

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ALGORITMO GENÉTICO ACOPLADO A UM MÉTODO  
MULTI-GRID E A TEORIA DOS GRAFOS PARA  
DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE EQUILÍBRIO DE  
AGLOMERADOS ATÔMICOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Raisi Natalia Lenz Baldez**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2012**

**ALGORITMO GENÉTICO ACOPLADO A UM MÉTODO  
MULTI-GRID E A TEORIA DOS GRAFOS PARA  
DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE EQUILÍBRIO DE  
AGLOMERADOS ATÔMICOS**

**Raisi Natalia Lenz Baldez**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

**Orientador: Prof. Paulo Cesar Piquini**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2012**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**ALGORITMO GENÉTICO ACOPLADO A UM MÉTODO MULTI-GRID E  
A TEORIA DOS GRAFOS PARA DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE  
EQUILÍBRIO DE AGLOMERADOS ATÔMICOS**

elaborada por  
**Raisi Natalia Lenz Baldez**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Física**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Paulo Cesar Piquini, Dr.**  
(Presidente/orientador)

**Pedro Paulo de Mello Venezuela, Dr. (IF-UFF)**

**Leandro Barros da Silva, Dr. (UFMS)**

Santa Maria, 14 de dezembro de 2012.

*"Há homens que lutam um dia e  
são bons.*

*Há outros que lutam um ano e são  
melhores.*

*Há os que lutam muitos anos e são  
muito bons.*

*Porém, há os que lutam toda a vida.  
Esses são os imprescindíveis."*

*(Bertolt Brecht)*

A todos que amo.

## AGRADECIMENTOS

- Gostaria de agradecer a todas as pessoas que sempre me apoiaram nesta empreitada. Pessoas que guardo no meu coração e que sem elas, esta dissertação seria impossível.

- Agradeço ao prezado professor Dr. Paulo Cesar Piquini pela orientação, paciência, confiança e pelas ricas discussões realizadas ao longo deste trabalho e que muito contribuíram para minha formação pessoal e profissional. Agradeço também a oportunidade pela convivência, amizade e por compartilhar seu conhecimento.

- Agradeço aos professores Dr. Rogério José Baierle e Dr. Leandro Barros da Silva pelos ensinamentos e pela grande admiração que se firmou ao longo destes anos.

- Agradeço à minha mãe e a minha avó, pelos valores, confiança e exemplos de superação.

- Agradeço ao Carlos Eduardo e a Inah, pelos valores, amor, respeito, incentivo, enfim, por me considerarem um membro da família e sentirem tanto orgulho de mim.

- Aos meus amigos, pelos momentos de descontração.

- Ao meu namorado pelos bons momentos, constante motivação e principalmente pelas valiosas discussões que muito contribuem para o meu crescimento profissional. Obrigada por ser uma grande motivação em minha vida.

- Agradeço ao professor Dr. Alex André Schmidt, pela relevante contribuição em meu trabalho.

- Agradeço aos colegas, ex-colegas e amigos de trabalho do LeelMat pelo constante apoio, motivação e companheirismo. A admiração que possuo por alguns de vocês é indescritível.

- Também agradeço a todos meus professores que de certa forma contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

- Ao Programa de Pós Graduação em Física da UFSM, em especial à Saionara.

- Ao Centro de Processamento de Alto Desempenho (CPAD) da UFSM, pelo suporte computacional.

- Por fim, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Obrigada a todos!

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### **ALGORITMO GENÉTICO ACOPLADO A UM MÉTODO MULTI-GRID E A TEORIA DOS GRAFOS PARA DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE EQUILÍBRIO DE AGLOMERADOS ATÔMICOS**

AUTORA: RAISI NATALIA LENZ BALDEZ

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 14 de dezembro de 2012.

Neste trabalho apresentamos uma proposta de melhoria do método do Algoritmo Genético (AG) em que se acopla a este método as técnicas de discretização do espaço configuracional via métodos de multi-grid e emprega-se uma seleção topológica dos indivíduos que compõem a população via métodos extraídos da teoria dos grafos. Testes realizados para os aglomerados de alumínio de 13 e 19 átomos mostram que as técnicas de multi-grid podem aumentar a eficiência do AG, principalmente quando emprega-se esquemas de discretização em que se realiza uma busca mais refinada nos estágios iniciais do processo de busca, em que a malha (*grid*) de pontos no espaço configuracional é mais esparso. Nosso estudo também mostrou que um ganho ainda mais significativo de eficiência do AG é obtido quando selecionamos as configurações das seguidas gerações de indivíduos, de modo a que sejam topologicamente distintas uma das outras.

**Palavras-chave:** Algoritmos Genéticos; multi-grid; teoria dos grafos; aglomerados atômicos.



## **ABSTRACT**

MASTER'S DISSERTATION  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### **GENETIC ALGORITHM COUPLED TO A MULTI-GRID METHOD AND THE GRAPH THEORY TO THE DETERMINATION OF THE EQUILIBRIUM STRUCTURE OF ATOMIC CLUSTERS**

AUTHOR: RAISI NATALIA LENZ BALDEZ

ADVISOR: PAULO CESAR PIQUINI

Date and place: Santa Maria, December 14th 2012.

In this work we present a proposal to improve Genetic Algorithm method by coupling it to the techniques of discretization of the configurational space via the multi-grid methodology, and by employing a topological selection of the offsprings via graph theory. The best performance for clusters of 13 and 19 aluminum atoms shows that the multi-grid techniques can increase the efficiency of the genetic algorithm, mainly when a more extensive search is performed in an initially sparse grid of points. We also show that a greater improvement in the efficiency of the genetic algorithm can be obtained when we select the offsprings of the successive generations in order to be topologically distinct from each other.

**Keywords:** Genetic Algorithm, multi-grid, graph theory, atomic clusters.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação das estruturas mais estáveis dos aglomerados de $Al_n$ . a) $Al_3$ (linha); b) $Al_3$ (triângulo); c) $Al_4$ (losango); d) $Al_4$ (tetraedro); e) $Al_6$ (paralelograma); f) $Al_6$ (octaedro); g) $Al_{13}$ (icosaedro); h) $Al_{13}$ (decaedro); i) $Al_{13}$ (cuboctaedro) j) $Al_{19}$ (octaedro) k) $Al_{19}$ (duplo-icosaedro). Adaptado de (PING et al., 2006). . . . .	14
Figura 2 – Imagens das diversas geometrias otimizadas do $Si_{16}$ , adaptado de (PIETRUCCI; ANDREONI, 2011). . . . .	15
Figura 3 – Representação de isômeros estruturais de $Al_{13}$ utilizando os potenciais EAM, adaptado de (BUDI et al., 2009). . . . .	16
Figura 4 – Representação do princípio do método <b>basin-hopping</b> adaptado de (GEHRKE, 2008). . . . .	19
Figura 5 – Representação de cruzamento de pais na geração de filhos. . . . .	21
Figura 6 – Representação de mutação. . . . .	21
Figura 2.1 – Representação esquemática do código binário aleatório de cada átomo (genoma). . . . .	47
Figura 2.2 – Representação da discretização do <i>grid</i> utilizada em nosso trabalho. . . . .	49
Figura 2.3 – Exemplo de um grafo onde V representa os vértices e E as arestas. . . . .	49
Figura 2.4 – Representação de alguns tipos (formas) de grafos: a) completo; b) ciclo; c) roda; d) multigrafo; e) cubo; f) árvore; g) planar. . . . .	50
Figura 2.5 – Ilustração de exemplos de grafos com cada vértice rotulado pelas coordenadas topológicas $S_i$ da equação 2.2, adaptado de (PIETRUCCI; ANDREONI, 2011). . . . .	52
Figura 2.6 – Representação esquemática do programa AG utilizado inicialmente em nosso estudo. . . . .	54
Figura 2.7 – Médias das energias totais dos testes com $Al_{13}$ para escolha da taxa de aplicação do operador genético elitismo. . . . .	55
Figura 2.8 – Médias das energias totais dos testes com $Al_{13}$ para escolha da taxa de aplicação do operador genético <i>crossover</i> . . . . .	57
Figura 2.9 – Médias das energias totais dos testes com $Al_{13}$ para escolha da taxa de aplicação do operador genético mutação. . . . .	58
Figura 2.10 – Apresentação dos testes das funções analíticas para o multi-grid utilizando $Al_{13}$ . Na figura observamos o número de gerações pelas possíveis variações do <i>grid</i> $2^n$ , onde $n=2,3,4,5,6$ . . . . .	60
Figura 2.11 – Médias das energias totais dos testes com $Al_{13}$ para escolha do perfil de variação do <i>grid</i> nos testes de multi-grid. . . . .	61
Figura 2.12 – Comparação entre grid-fino (Grade Fina) e multi-grid para os aglomerados de Al com 13 átomos. Na figura, observamos o número de gerações pelas médias das energias em eV. . . . .	61
Figura 2.13 – Testes de comparação da eficiência do multi-grid e grid-fino (Grade Fina) para moléculas (hidrocarbonetos). Na figura, observamos o número de gerações pelas médias das energias em eV. a) $C_2H_4$ (Etileno); b) $C_6H_6$ (Benzeno); c) $CH_4$ (Metano); d) $C_2H_2$ (Acetileno). . . . .	63
Figura 2.14 – Médias de energias para os testes dos diferentes esquemas de multi-grid, utilizando $Al_{19}$ . As nomenclaturas apresentadas na figura como o multi-grid, representa o perfil cúbico, a grade fina, representa o grid-fino e o maior no começo, representa um multi-grid com uma busca maior no começo do cálculo. . . . .	64

Figura 2.15 – Apresentação dos resultados das médias de energias para os testes de diferentes esquemas de multi-grid utilizando as coordenadas SPRINT para $Al_{13}$ .	66
Figura 2.16 – Comparação do método AG acoplado ao esquema de seleção de configurações via coordenadas SPRINT e sem o acoplamento para diferentes esquemas de variações no <i>grid</i> para $Al_{13}$ .	67
Figura 2.17 – Aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos em ordem crescente de energia. 1.a) Aglomerado de $Al_{13}$ decaedro 1.b) Aglomerado de $Al_{13}$ cuboctaedro 1.c) Aglomerado de $Al_{13}$ icosaedro 2.a) Aglomerado de $Al_{19}$ duplo-icosaedro 2.b) Aglomerado de $Al_{19}$ octaedro. Aglomerados reproduzidos do artigo (PING et al., 2006).	70
Figura 2.18 – Aglomerados de mais baixa energia para o caso de $Al_{13}$ e $Al_{19}$ . As estruturas na figura estão em ordem crescente de energia para $Al_{13}$ em 1)a,b e c e para $Al_{19}$ em 2)a e b.	71
Figura 2.19 – Imagens das DOS e densidades de cargas para aglomerados de $Al_{13}$ .	73
Figura 2.20 – Imagens das DOS e densidades de cargas para aglomerados de $Al_{19}$ .	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resultados das médias de energias dos testes com $Al_{13}$ para escolha da taxa de aplicação do operador genético - Elitismo. ....	55
Tabela 2.2 – Resultados das médias de energias dos testes com $Al_{13}$ para escolha da taxa de aplicação do operador genético - <i>Crossover</i> . ....	56
Tabela 2.3 – Resultados das médias de energias dos testes com $Al_{13}$ para escolha da taxa de aplicação do operador genético - Mutação. ....	58
Tabela 2.4 – Resultados dos testes das funções analíticas para o multi-grid utilizando $Al_{13}$ . ....	59
Tabela 2.5 – Médias das energias totais e perfis de variações do <i>grid</i> para os testes do multi-grid utilizando $Al_{13}$ . ....	60
Tabela 2.6 – Resultados das médias de energias para os hidrocarbonetos nos testes de multi-grid e grid-fino. ....	62
Tabela 2.7 – Resultados das médias de energias para os testes dos diferentes esquemas de multi-grid utilizando $Al_{19}$ . ....	64
Tabela 2.8 – Resultados das médias de energias para os testes de diferentes esquemas de variações do <i>grid</i> utilizando as coordenadas SPRINT para $Al_{13}$ . ....	66
Tabela 2.9 – Resultados das médias de energias para esquemas de multi-grid com e sem coordenadas SPRINT para $Al_{13}$ . ....	67
Tabela 2.10 – Resultados da energia total obtidos através de esquemas de busca para aglomerados de 13 e 19 átomos. ....	68
Tabela 2.11 – Resultados obtidos para aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos reproduzidos do artigo de (PING et al., 2006). ....	69

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>1 METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
1.1 <b>A Mecânica Quântica</b> .....	23
1.2 <b>A equação de Schrödinger</b> .....	23
1.3 <b>Aproximação de Born-Oppenheimer</b> .....	25
1.4 <b>A Teoria do Funcional da Densidade</b> .....	26
1.4.1 <b>Fundamentos da DFT - Teoremas de Hohenberg e Kohn</b> .....	26
1.4.2 <b>As equações de Kohn-Sham</b> .....	29
1.4.2.1 <b>Processo de minimização de energia</b> .....	30
1.4.3 <b>As aproximações para o termo de troca e correlação: GGA e LDA</b> .....	32
1.5 <b>O Método das Ligações Fortes</b> .....	34
1.5.1 <b>O Programa DFTB+</b> .....	40
<b>2 RESULTADOS</b> .....	<b>46</b>
2.1 <b>Introdução</b> .....	46
2.2 <b>Funcionamento do método Algoritmo Genético</b> .....	46
2.2.1 <b>O genoma</b> .....	47
2.2.2 <b>Multi-Grid: Discretização do espaço configuracional</b> .....	47
2.2.3 <b>Teoria dos Grafos</b> .....	49
2.2.4 <b>Teoria Espectral dos Grafos</b> .....	50
2.2.5 <b>Coordenadas SPRINT</b> .....	51
2.2.6 <b>Implementação do esquema de busca no espaço configuracional</b> .....	53
2.2.7 <b>Testes dos parâmetros do Algoritmo Genético</b> .....	53
2.2.8 <b>Resultados da implementação: Algoritmo Genético + Multi-Grid</b> .....	57
2.3 <b>Algoritmo Genético acoplado ao método Multi-Grid e a seleção topológica via coordenadas SPRINT</b> .....	65
2.4 <b>Alguns resultados para aglomerados de Al13 e Al19</b> .....	67
<b>3 CONCLUSÃO</b> .....	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>77</b>

# INTRODUÇÃO

## Motivação

Uma classe de materiais que está recebendo grande atenção da comunidade científica são os pequenos aglomerados atômicos ou *clusters* como são chamados. Uma das características mais importantes dos aglomerados atômicos, ou simplesmente aglomerados, é o fato de possuírem uma forte dependência de suas propriedades físicas e químicas em relação ao seu tamanho. Em outras palavras, podemos dizer que as propriedades dos aglomerados são alteradas com a quantidade de átomos que os formam, devido aos efeitos de confinamento quântico e à razão superfície/volume. A quantidade abundante de átomos na superfície do aglomerado, em relação aos átomos no seu interior, faz com que a energia de superfície possua um relevante papel no que se refere a sua estrutura. Tais características particulares dos aglomerados possibilitam um grande potencial de aplicabilidade tecnológica.

Os nano *clusters* ou aglomerados são agregados de átomos ou moléculas de tamanho nanométrico. O prefixo nano (do grego: “anão”) é utilizado nas ciências para denotar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de um metro. O interesse na escala nanométrica é devido as propriedades químicas e físicas excepcionais que a matéria exibe nesta escala. Estas propriedades em geral diferem daquelas apresentadas em escala macroscópica do mesmo material. Alguns exemplos instigantes podem ser citados: Um material condutor de eletricidade pode tornar-se um isolante na escala nano; a cor de uma determinada partícula pode alterar-se devido a sua escala; a dureza do material em nanoescala pode diferir daquela em escala macroscópica; o exemplo do ouro que pode tornar-se reativo quando transformado em nanopartícula (MELO; PIMENTA, 2004).

A utilização prática destes aglomerados requer a existência de uma estrutura quimicamente estável. Por exemplo, Ping et al. (2006) apresentaram o mecanismo de formação e as características da evolução das configurações de *clusters* de  $Al_n$ , através de cálculos de primeiros princípios via pseudopotenciais e uma base de ondas planas. As estruturas mais estáveis de aglomerados de  $Al_3$ ,  $Al_4$ ,  $Al_6$ ,  $Al_{13}$  e  $Al_{19}$  foram determinadas, como mostra a figura 1.

Entretanto, o problema da determinação da estrutura de equilíbrio destes aglomerados é particularmente desafiador, pois a superfície de energia potencial, definida a partir das interações elementares entre os constituintes destes sistemas, pode apresentar um número astronômico grande de mínimos locais (WALLES, 1996). Dificuldades também surgem ao partir-se de um ponto aleatório em uma superfície de energia potencial e chegar-se em um mínimo global (DOYE; WALES, 1996). Contudo, as superfícies de

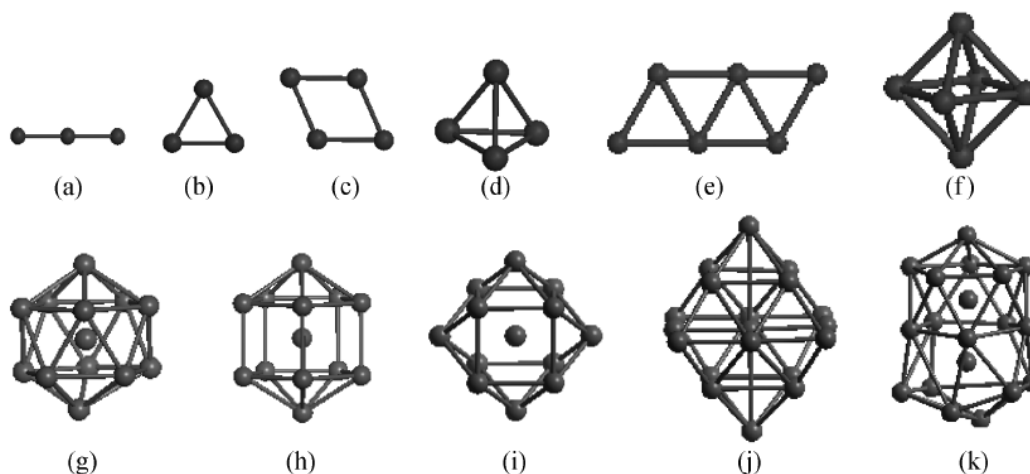


Figura 1 – Representação das estruturas mais estáveis dos aglomerados de  $Al_n$ . a)  $Al_3$  (linha); b)  $Al_3$  (triângulo); c)  $Al_4$  (losango); d)  $Al_4$  (tetraedro); e)  $Al_6$  (paralelograma); f)  $Al_6$  (octaedro); g)  $Al_{13}$  (icosaedro); h)  $Al_{13}$  (decaedro); i)  $Al_{13}$  (cuboctaedro) j)  $Al_{19}$  (octaedro) k)  $Al_{19}$  (duplo-icosaedro). Adaptado de (PING et al., 2006).

energia potencial são de interesse, pois nos ajudam a visualizar e compreender a relação entre a energia potencial e a geometria molecular, por exemplo.

O problema da determinação da configuração atômica de aglomerados contendo  $N$  átomos apresenta uma grande complexidade, pois estaremos tratando um espaço configuracional de  $3N$  graus de liberdade. A consequência direta disso é o surgimento um número abundante de mínimos locais na superfície de energia potencial. No entanto, seria razoável pensarmos, que ao calcular todos os mínimos locais, teremos sucesso na busca do mínimo global, entretanto, isso não é plausível devido ao custo computacional envolvido.

Experimentalmente, por outro lado, o mínimo global surge naturalmente como o resultado de um processo dinâmico que ocorre em uma escala de tempo de segundos ou até minutos, dependendo das condições experimentais (método). Espectros de massa de um feixe de aglomerados de metais de transição por exemplo, Sakurai et al. (1999), mostraram de uma maneira bastante clara, que para certos números de átomos (chamados números mágicos) há uma abundância relativa destacada, demonstrando a eficiência das técnicas experimentais em determinar os mínimos globais dentre a enormidade de possibilidades.

A determinação teórica das estruturas de mínima energia na superfície de energia potencial  $3N$ -dimensional das coordenadas atômicas, requer uma metodologia de busca dentro deste espaço que possibilite encontrar as configurações mais prováveis dentre aquelas acessíveis ao sistema.

Na próxima seção será apresentada uma breve revisão sobre aglomerados.

## Aglomerados

Os aglomerados são agregados de qualquer material de poucos a alguns milhares de átomos ou moléculas (LLOYD; JOHNSTON; SALHI, 2005). Estes geralmente possuem tamanho intermediário entre átomos individuais e grandes agregados, de forma que seu tamanho não seja suficiente para ser chamado de material *bulk* (cristal). Quando falamos de pequenos aglomerados, queremos dizer algo que contenha não mais que uma centena ou possivelmente milhares de partículas, já um aglomerado grande implica em algo que contenha bilhões de partículas. Aglomerados tipicamente grandes possuem dimensões da ordem de poucos nanômetros. Ao compararmos com as moléculas por exemplo, que são caracterizadas por terem composições definidas e em muitos casos estruturas definidas, muitos aglomerados podem assumir qualquer forma de estrutura, ou seja, as geometrias podem ser variadas. Como exemplo, a figura 2 do trabalho de Pietrucci e Andreoni (2011) mostra as diversas geometrias para o  $Si_{16}$  utilizando coordenadas SPRINT (do inglês- *Social Permutation Invariant Coordinates*) e dinâmica molecular Car-Parrinello na aproximação da densidade local.

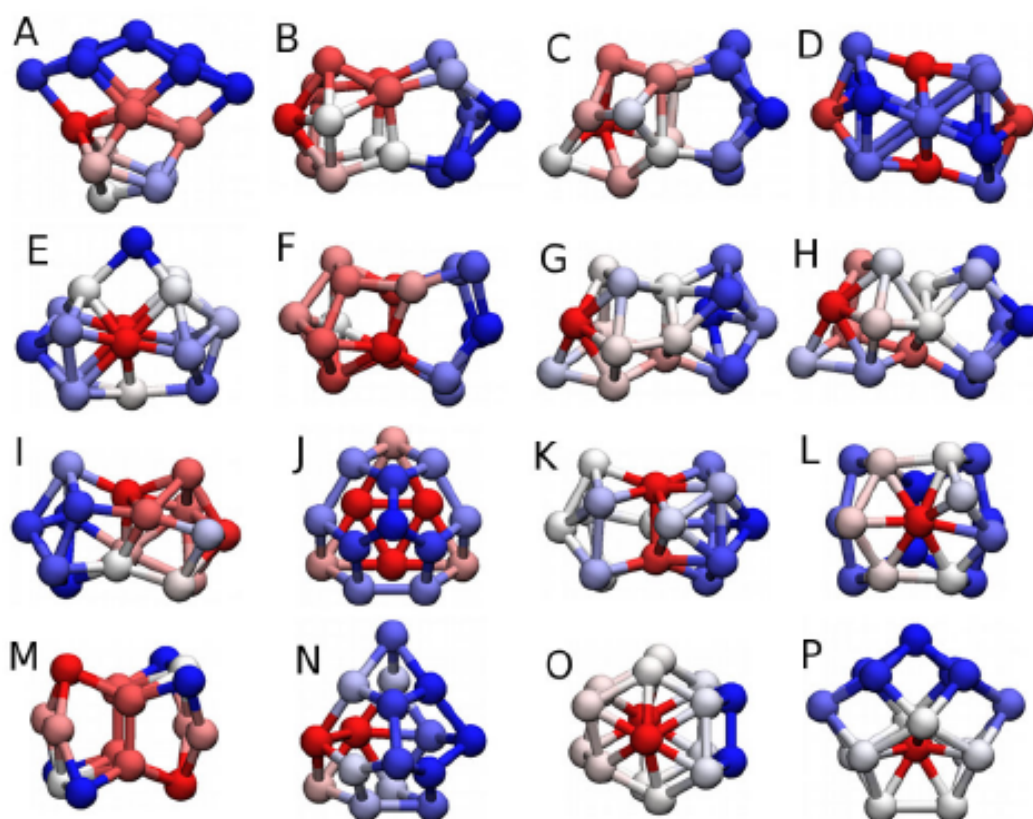


Figura 2 – Imagens das diversas geometrias otimizadas do  $Si_{16}$ , adaptado de (PIETRUCCI; ANDREONI, 2011).

Apesar de aglomerados de uma dada composição poderem exibir uma variedade de estruturas, geralmente não os distinguimos como espécies quimicamente diferentes.



Existe, entretanto, exceções a esta condição e algumas vezes é importante distinguirmos isômeros entre os aglomerados de uma mesma composição, como podemos ver na figura 3 do trabalho de Budi et al. (2009) onde mostra pequenos aglomerados de alumínio (isômeros) encontrados utilizando o método de potenciais EAM- (do inglês- *embedded atom method*).

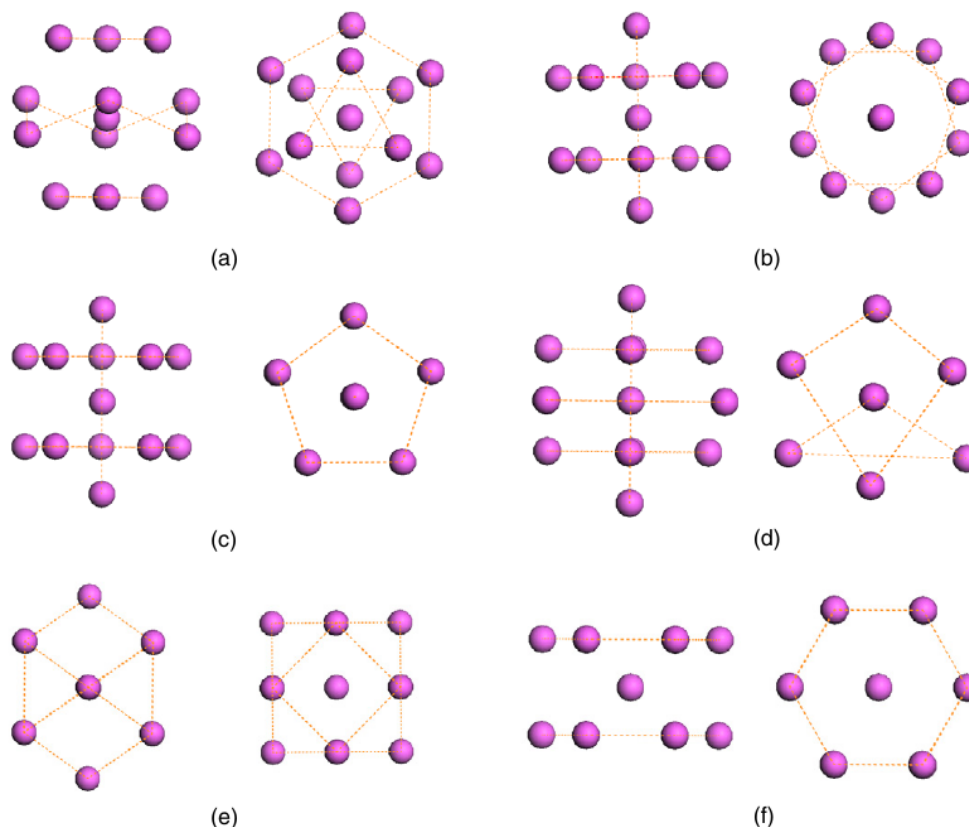


Figura 3 – Representação de isômeros estruturais de  $Al_{13}$  utilizando os potenciais EAM, adaptado de (BUDI et al., 2009).

Os aglomerados podem ser, quanto a sua composição: (I) Homogêneos, isto é, compostos de apenas um tipo de átomo ou molécula, ou (II) Heterogêneos, contituídos por mais de um tipo de átomo ou molécula. Ainda, quanto ao seu estado de carga os aglomerados podem ser neutros ou carregados. Alguns aglomerados são mantidos juntos por interações iônicas, por exemplo, o NaCl. Outros são mantidos juntos por ligações covalentes. E outros ainda por ligações metálicas, no caso de metais ou metais alcalinos. Chamamos os aglomerados de Van der Waals aqueles formados por átomos de gases nobres ou átomos de camadas eletrônicas preenchidas.

Uma alta dimensionalidade do espaço configuracional nuclear leva, em geral, a um grande número de mínimos e estados de transição na superfície de energia potencial. A energia de um mínimo local é definida como um ponto estacionário na superfície. Estes pontos são localmente estáveis, onde uma pequena mudança na estrutura conduz

a um aumento na energia do sistema. O número de mínimos estruturalmente distintos cresce de forma exponencial com o número de átomos no aglomerado (LAI; HUANG; XU, 2011). O estudo dos aglomerados é considerado uma tarefa difícil devido a este aumento exponencial do número de mínimos, além do provável tempo requerido para encontrarmos o mínimo global, como uma função do número de átomos. As pesquisas teóricas de aglomerados devem, inapelavelmente, enfrentar esta enorme dificuldade.

### Aglomerados de alumínio

Existe um interesse considerável nas estruturas e na reatividade de aglomerados metálicos e nanoestruturas, pois estes podem ser utilizados como “blocos de construção” de novos materiais, em especial os que possuem camadas fechadas, devido a sua alta estabilidade (HENRY; VARANO; YAROVSKY, 2008).

No estudo experimental de Bergeron et al. (2004), foram apresentadas evidências experimentais de um aglomerado muito estável, correspondente ao  $Al_{13}I^-$ . A conclusão foi que aglomerados altamente estáveis exibem características peculiares. Além disso, aglomerados contendo 13 átomos foram vistos comportarem-se como uma espécie de super-átomo. Os aglomerados altamente estáveis considerados super-átomos “imitam” o comportamento químico de elementos da tabela periódica (CASTLEMAN, 2009). Os aglomerados de alumínio com 13 átomos possuem 39 elétrons de valência e portanto, não possui camada fechada. Contudo, os estudos têm mostrado que o átomo de hidrogênio pode estabilizar o aglomerado de  $Al_{13}$  fornecendo o elétron adicional necessário para formar um agregado de camada fechada (HENRY; VARANO; YAROVSKY, 2008). Nas pesquisas sobre armazenagem de hidrogênio, os aglomerados de alumínio estão também sendo utilizados (BUDI et al., 2009). Além do mais, estes têm sido testados para a quebra de moléculas de água para produção de hidrogênio, o que poderia originar uma grande revolução energética, isto é, produção de hidrogênio com baixo custo usando água, por exemplo. Com isso, podemos observar as aplicações abrangentes dos aglomerados de alumínio.

Na próxima seção iremos falar sobre alguns métodos de busca pelo mínimo global para aglomerados.

### **Métodos de busca pelo mínimo global de aglomerados**

Existem diferentes métodos que podem ser usados para facilitar a busca entre o enorme número de possíveis mínimos na superfície de energia potencial.

Dentre as diversas alternativas que estão sendo desenvolvidas ao longo dos anos, podemos citar alguns algoritmos que possuem o objetivo de obter o mínimo global de aglomerados, utilizando um número bastante pequeno de configurações e reduzindo

desta forma, o custo computacional. São eles: Dinâmica Molecular de alta temperatura, Monte Carlo, *Basin Hopping* e Algoritmo Genético.

As principais características desses métodos são apresentadas abaixo.

### Dinâmica Molecular - Simulated Annealing

A técnica da Dinâmica Molecular (DM) explora o espaço configuracional acessível ao sistema de maneira causal, seguindo as configurações geradas pela solução das equações dinâmicas do movimento (geralmente as equações de Newton). Espera-se que o sistema possa “varrer” uma porção significativa do espaço configuracional em um tempo de simulação aceitável do ponto de vista operacional (algumas semanas de simulação, no máximo). Assim, seria possível determinar-se as configurações de mínima energia mais prováveis e desta forma resolver o problema. Entretanto, uma vez que o sistema se encontra em um mínimo local, o tempo de simulação necessário para que o sistema escape deste mínimo pode ser muito grande. Desta forma, recorre-se à técnica de DM acoplada ao método de *simulated annealing*.

O *simulated annealing* é um tipo de método de busca local, o qual recorre para métodos da mecânica estatística e é baseado no algoritmo de Metropolis (GEHRKE, 2008). Na técnica *simulated annealing* a temperatura do sistema é elevada para que os átomos movimentem-se (viajem) no espaço configuracional, superando as barreiras de potencial. A temperatura do sistema vai sendo lentamente reduzida de modo a permitir aos átomos buscarem as configurações que minimizem a energia do sistema. Quanto mais lento o resfriamento, maior o número de configurações visitadas pelo sistema e dessa forma maior a possibilidade de sucesso na busca pelo mínimo global.

### Monte Carlo

Monte Carlo (MC) é considerado um nome genérico para os métodos que obtêm as propriedades médias por meio de técnicas de amostragem (VIANNA; FAZZIO; CANNUTO, 2004). No MC as quantidades termodinâmicas são determinadas como médias no espaço configuracional do sistema. Com isso, as estimativas para as grandezas que possuem relevância no sistema podem ser obtidas sem precisar considerar todos os estados possíveis do sistema (ERKOC; SHALTAF, 1999).

Uma das características marcantes do método de Monte Carlo é a utilização de amostragens aleatórias, ou seja, randômicas para o estudo de problemas determinísticos. A implementação do algoritmo proposto por Metropolis et al. (1953) no método Monte Carlo, consiste de uma forma básica em escolher um conjunto de configurações do sistema, com a finalidade de calcular valores médios de observáveis mecânicos sem a necessidade de determinar a função partição. Isto é possível devido ao fato do algoritmo

selecionar as configurações de modo probabilístico mas com o peso estatístico correto. O método Monte Carlo gera aleatoriamente uma configuração inicial, em seguida, toma esta configuração como sendo uma referência e gera uma nova configuração. Se esta, possuir uma energia menor que a configuração de referência, a nova configuração é de forma imediata aceita e tomada como uma referência para a uma próxima iteração. Se a nova configuração gerada aleatoriamente tiver a energia mais alta que a que antecede, o critério de Metrópolis é utilizado para decidir se a nova configuração é ou não aceita. Este processo se repete até que o número de configurações desejado seja obtido. O critério de Metrópolis compara um número aleatório entre 0 e 1 com o fator de Boltzmann associado à probabilidade de aceitação da nova configuração gerada. Se este fator for maior que o número aleatório gerado, a nova configuração é então aceita ou rejeitada quando ocorre o oposto (MORGON; COUTINHO, 2007).

### Basin Hopping

O método *Basin Hopping* (BH) é empregado com o objetivo de identificar o mínimo global da superfície de energia potencial, isto é, a estrutura geométrica mais estável de aglomerados atômicos. De forma simplificada, o método *basin-hopping* é o método de *simulated annealing* aplicado a mínimos locais (GEHRKE; REUTER, 2011). Contrariamente aos métodos de modificação da superfície de energia potencial, os quais podem alterar a estrutura do mínimo global ou mesmo eliminar mínimos locais, o método *basin hopping* mantém a estrutura de mínimos locais inalterada, somente removendo as regiões relacionadas a estados de transição. Basicamente, após cada “salto” (hopping) é realizada uma minimização de energia que leva o sistema ao seu mínimo local. A cada novo salto, novos mínimos locais são obtidos e a estrutura final da superfície de energia potencial ganha então a aparência de uma “escadaria”, como ilustrado na figura 4. As superfícies transformadas, utilizando o método surgem com a aplicação de um procedimento de minimização local em cada ponto, dentro do espaço das configurações.

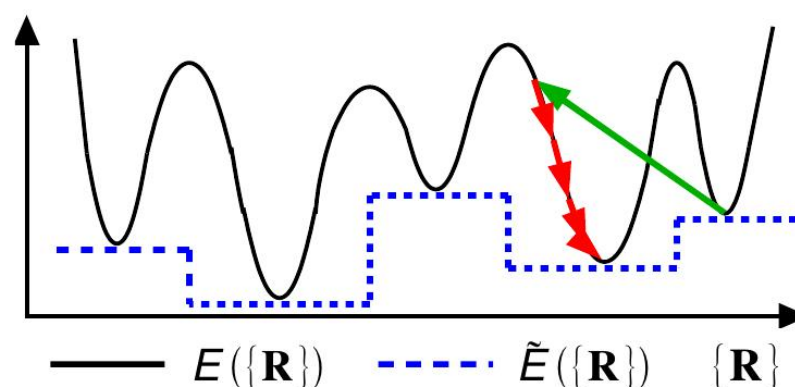


Figura 4 – Representação do princípio do método **basin-hopping** adaptado de (GEHRKE, 2008).

Por fim, este método explora o espaço configuracional por meio de uma sequência de saltos de um mínimo para outro na superfície de energia potencial (GEHRKE; REUTER, 2011).

### Algoritmos Genéticos

O Algoritmo genético (AG) é um método de busca baseado nas teorias da evolução. A conhecida teoria da seleção natural de Darwin, auxilia na compreensão da teoria dos AGs. Segundo Darwin, foi estabelecido que em uma população de indivíduos sobrevivem somente os mais aptos em um determinado ambiente, enquanto os outros, o que não se adaptaram, são extintos. A teoria da seleção natural propõe que as plantas e animais que existem hoje são o resultado de milhões de anos de adaptação à demanda do meio ambiente (SIVANANDAM; DEEPA, 2008). Os AGs solucionam os problemas a partir de um processo evolutivo que resulta na melhor ou mais adequada, solução. Esta solução, pode ser vista como população mais adaptada ou solução desenvolvida.

O inventor dos AGs foi John Holland em 1975. O método foi aprimorado e estendido por Goldberg em 1989. Desde então, os AGs têm sido aplicados com sucesso à problemas de busca e otimização em várias áreas do conhecimento (MORGON; COUTINHO, 2007).

Quando um AG é aplicado a um problema específico, inicia-se a busca a partir de uma população de estruturas iniciais (os pais). As estruturas de novos candidatos são gerados por meio do cruzamento entre os pais através da aplicação de alguns operadores básicos, são eles: (I) O *crossover*, o qual utiliza as estruturas dos pais com a finalidade de combinar as suas características estruturais em novos indivíduos, ver figura 5, e (II) A mutação, que altera as características de estruturas individuais de alguns espécimes da nova população, que possivelmente introduzem novas características estruturais para a população (WOODLEY; CATLOW, 2008), ver figura 6. Desta forma podemos entender como as populações de indivíduos no AG podem ser formadas.

De uma maneira geral, a busca por uma solução ao problema de obter-se a melhor estrutura (o espécime mais adaptado) utilizando o algoritmo pode iniciar com uma população totalmente aleatória. Aplica-se os operadores *crossover* e mutação para obter-se a nova geração *offsprings*. As melhores estruturas obtidas substituem os pais menos adaptados e formam a nova população. A ideia é que este processo seja repetido até que alguma condição seja satisfeita.

Chama-se de elitismo a preservação das estruturas mais adaptadas de uma geração para a seguinte. Assim, na passagem de uma geração para a outra, a parte da população (a mais adaptada) é preservada enquanto outra parte da população é substituída pelos espécimes mais adaptados da nova geração, obtidos via *crossover* e mutação. Pode-se ainda substituir-se parte da população original por novos indivíduos gerados de

## Cruzamento

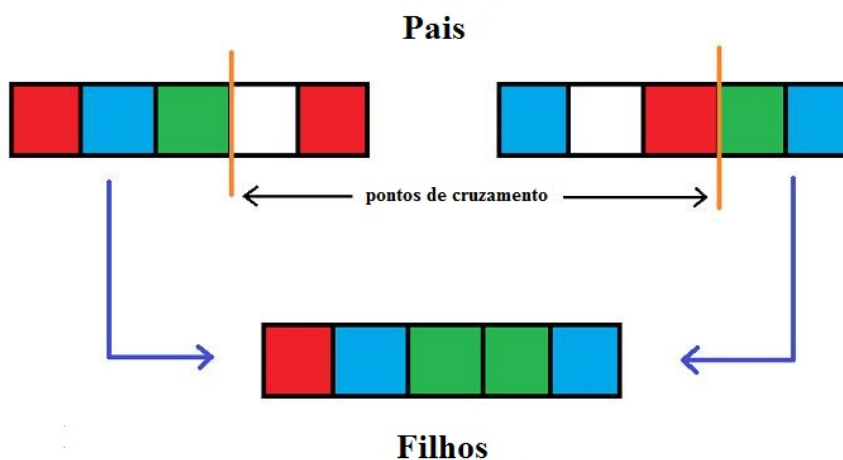


Figura 5 – Representação de cruzamento de pais na geração de filhos.

## Mutação

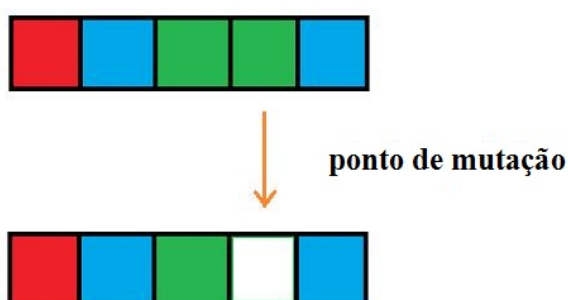


Figura 6 – Representação de mutação.

maneira completamente aleatória.

Existem diversos estudos que utilizam os AGs para as buscas de estruturas de menor energia de aglomerados atômicos, por exemplo. Podemos citar alguns:

- O estudo de Deaven e Ho (1995) apresenta uma maneira de determinar a estrutura de menor energia de um *cluster* atômico (fulerenos), utilizando o algoritmo genético. Os autores utilizam uma regra simples em que os filhos (indivíduos formados pelos melhores pais), devem ser energeticamente mais estáveis do que o pai a ser substituído. A diversidade da população é mantida introduzindo-se a restrição adi-

cional na qual a estrutura do filho deve ser suficientemente diferente de todos os membros da população. Os resultados apresentaram candidatos de baixa energia semelhantes aos encontrados utilizando *simulated annealing*;

- Chuang, Wang e Ho (2006) realizaram otimizações estruturais globais para aglomerados de alumínio  $Al_n$  (de  $n$  até 23), utilizando algoritmo genético acoplado a um método tight-binding. Os autores determinam as possíveis estruturas de menor energia para os aglomerados de alumínio de 2 a 23 átomos. Propõem ainda que a estrutura icosaédrica sirva como uma semente para o crescimento dos aglomerados de alumínio desde  $Al_{14}$  até  $Al_{18}$ ;
- Ling et al. (2002) utilizam um algoritmo genético acoplado à lógica *fuzzy* para determinação de parâmetros de redes neurais. Os autores propõem uma modificação do AG tradicional com o uso de operadores de *crossover* e mutação não-uniformes para aplicações biológicas. Os resultados indicam um melhor desempenho quando comparado com o AG tradicional;
- No trabalho de Sun et al. (2008) o AG é utilizado para a determinação das estruturas de aglomerados de alumínio de tamanho médio,  $Al_n$  ( $n=19-26$ ). Os resultados mostraram que o icosaédro duplo não é a estrutura mais estável para  $Al_{19}$  mas serve como núcleo para  $Al_{20}$  e  $Al_{21}$ ;

Estes são exemplos de estudos os quais utilizam o método do algoritmo genético nas pesquisas com aglomerados, em particular aglomerados de alumínio.

Em nosso trabalho, iremos testar a implementação de um algoritmo genético acoplado ao método de multi-grid, o qual utiliza ainda a teoria dos grafos para eliminar estruturas topologicamente redundantes. Os testes serão realizados utilizando-se os aglomerados de alumínio de 13 e 19 átomos como elementos de teste, com o código DFTB+.

Este trabalho organiza-se da seguinte maneira: No capítulo 1 será realizada uma discussão sobre os métodos utilizados para determinação da energia total e da estrutura eletrônica dos aglomerados de alumínio.

No capítulo 2 apresentaremos os resultados obtidos na implementação do método AG acoplado com multi-grid e grafos para aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos. Apresentaremos também os resultados obtidos para algumas moléculas (hidrocarbonetos) de  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $CH_4$  e  $C_2H_2$ . No capítulo 3 apresentaremos as conclusões para todas as situações abordadas neste trabalho.

# 1 METODOLOGIA

## 1.1 A Mecânica Quântica

Sabemos que a mecânica quântica é a teoria utilizada para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos sólidos, moléculas e átomos. Embora a mecânica quântica possibilite o cálculo das propriedades de qualquer molécula ou cristal partindo da equação de Schrödinger, conhecemos a dificuldade em obter uma solução exata desta equação para sistemas multieletrônicos, devido ao acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana. Para a solução deste problema apresentado, é fundamental a utilização de algumas aproximações ou simplificações.

O método proposto por Hohenberg e Kohn (1964), conhecido como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), soluciona o problema do acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana. Nesta teoria, a densidade eletrônica passa a ser a quantidade fundamental a partir da qual as propriedades do sistema podem ser determinadas, fazendo o papel da função de onda da mecânica ondulatória de Schrödinger.

A ideia de contruir-se uma teoria de sistemas multieletrônicos tendo a densidade eletrônica como quantidade fundamental surgiu na década de 20, a partir dos trabalhos de Thomas (1927) e de Fermi (1928), que deram origem a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF).

Na mecânica quântica não-relativística, resolver o problema eletrônico (e nuclear) significa determinar a solução da equação de Schrödinger. No decorrer do capítulo, discutiremos como isto pode ser feito.

## 1.2 A equação de Schrödinger

Neste trabalho iremos determinar a energia total e outras propriedades de aglomerados atômicos. Para isso, iremos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.1)$$

onde  $E$  é a energia total,  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  a função de onda do sistema,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano total não relativístico,  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  são as posições dos elétrons e dos núcleos que compõem o sistema em estudo, respectivamente.

Na mecânica quântica, os termos do Hamiltoniano de muitos corpos definem quais



as contribuições energéticas a serem consideradas. A forma do operador Hamiltoniano que depende dos graus de liberdade nucleares e eletrônicos, define o comportamento quântico de um sistema e suas interações.

O Hamiltoniano que descreve os sistemas que estaremos tratando pode ser escrito da seguinte forma,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (1.2)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (1.3)$$

é o operador energia cinética dos  $N$  elétrons,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2, \quad (1.4)$$

é o operador referente a energia cinética dos  $M$  núcleos do sistema,

$$\hat{V}_{e-N} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (1.5)$$

é o operador energia potencial de interação entre núcleos e elétrons,

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.6)$$

é o operador que se refere a interação elétron-elétron, e por fim,

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (1.7)$$

é o operador energia potencial de interação entre os núcleos (núcleo-núcleo).

A equação 1.2 descreve um sistema de  $N$  elétrons interagindo entre si com  $M$  núcleos, que também interagem entre si. Sabemos que uma solução exata para esse problema acoplado é inexistente, então, algumas aproximações são necessárias. No decorrer deste capítulo, serão discutidas algumas dessas aproximações fundamentais para os nossos cálculos.

### 1.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma importante aproximação que realiza o desacoplamento entre o movimento eletrônico e nuclear, é a aproximação de Born e Oppenheimer (1927). Esta aproximação baseia-se no fato dos núcleos possuírem massas muito maiores que os elétrons. A massa do elétron é cerca de 2000 vezes menor que a massa de um próton ou nêutron, que formam o núcleo. Assim, podemos supor que os elétrons possuem velocidade muito maior que os núcleos e que a cada instante do movimento nuclear os elétrons estarão sempre em seu estado de mais baixa energia, se adequando instantaneamente às novas configurações assumidas pelos núcleos em seu movimento. Desta forma, podemos considerar que para o movimento eletrônico os núcleos estão fixos e, do ponto de vista dos núcleos, os elétrons estarão sempre em seu estado fundamental. Considerando que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos, assume-se que o movimento dos dois subsistemas (elétrons e núcleos) é desacoplado.

Desta maneira, assumindo a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever a função de onda do sistema,  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ , como um produto de uma função que depende somente das coordenadas nucleares,  $\phi(\vec{R})$ , por uma função que depende somente das coordenadas eletrônicas,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ , (que traz uma dependência paramétrica nas coordenadas nucleares), da seguinte forma:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}). \quad (1.8)$$

Substituindo a expressão 1.8 na equação de Schrödinger 1.1, teremos:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}). \quad (1.9)$$

Ainda, assumindo que os elétrons movimentam-se em um campo de núcleos fixos, podemos escrever o Hamiltoniano total,  $\hat{H}$ , como a soma de um Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$ , e de um Hamiltoniano nuclear,  $\hat{H}_N$ ,

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N. \quad (1.10)$$

Com isso, a equação 1.9 pode ser separada em duas equações independentes, uma para a parte eletrônica e uma para a parte nuclear,

$$\hat{H}_e\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.11)$$

$$\hat{H}_N\phi(\vec{R}) = E_N\phi(\vec{R}). \quad (1.12)$$

onde o Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$ , é dado por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (1.13)$$

onde a energia de interação núcleo-núcleo  $\hat{V}_{N-N}$  é constante. Nesta expressão, assumimos que o termo  $\hat{V}_{e-N}$  é um potencial externo fixo que atua nos elétrons devido aos núcleos. Logo, podemos definir  $\hat{V}_{e-N}$  como um potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ . Com isso, o Hamiltoniano eletrônico é dado por,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}. \quad (1.14)$$

Substituindo este Hamiltoniano eletrônico na expressão 1.11, teremos a seguinte equação para a parte eletrônica:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}]\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.15)$$

Como mostramos, a aproximação de Born-Oppenheimer é de grande utilidade pois desacopla o movimento nuclear e eletrônico. Entretanto, o problema eletrônico continua sem uma solução exata pois o termo de interação elétron-elétron acopla os movimentos eletrônicos.

Daqui por diante iremos discutir somente a solução do problema eletrônico. Para tratar este problema, vamos utilizar a Teoria do Funcional da Densidade, que será apresentada na seção seguinte. A solução das equações eletrônicas resultantes da aplicação da Teoria do Funcional da Densidade será efetuada através do método *Tight-Binding*.

## 1.4 A Teoria do Funcional da Densidade

A DFT emprega como variável fundamental a densidade eletrônica, ao invés da função de onda, como nos métodos de química quântica tradicionais. Esta teoria baseia-se em dois teoremas demonstrados por Hohenberg e Kohn (1964). Sua aplicação às mais diferentes situações mostrou-se bastante bem sucedida, além de apresentar um custo computacional bem mais vantajoso quando comparado aos métodos pós-Hartree-Fock usualmente empregados em química quântica. Por essas razões, a DFT tornou-se uma ferramenta comum em cálculos de primeiros princípios, visando descrever ou até mesmo prever as propriedades de sistemas da matéria condensada e moleculares.

### 1.4.1 Fundamentos da DFT - Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT baseia-se em dois teoremas:

*Teorema 1:* O potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , sentido pelos elétrons é determinado de maneira unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ .

Este teorema tem uma demonstração por absurdo. Considera-se a existência de dois potenciais externos e diferentes, são eles  $V_{ext}(\vec{r})$  e  $V'_{ext}(\vec{r})$ , o primeiro correspondente a um Hamiltoniano  $H$  com função de onda do estado fundamental  $\phi$  e, o segundo potencial externo correspondente a um Hamiltoniano  $H'$  com a função de onda do estado fundamental  $\phi'$ . Ambos potenciais possuem a mesma densidade para o estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  e as energias do estado fundamental como sendo,  $E_0$  e  $E'_0$ , respectivamente, assim,

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 \quad (1.16)$$

e

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0. \quad (1.17)$$

Agora, podemos escrever,

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 < (\langle \phi' | H | \phi' \rangle) = \langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle \quad (1.18)$$

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle = E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (1.19)$$

resultando em,

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (1.20)$$

De uma maneira análoga, podemos escrever,

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0 < (\langle \phi | H' | \phi \rangle) = \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle \quad (1.21)$$

e

$$\langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle = E_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (1.22)$$

Logo,

$$E'_0 < E_0 - \int \rho_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (1.23)$$

Da adição da equação 1.20 e da equação 1.23, obtém-se,

$$(E_0 + E'_0) < (E'_0 + E_0), \quad (1.24)$$

o que é um absurdo.

Desta forma, podemos concluir que dois potenciais externos diferentes não podem levar a mesma densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$  para o estado fundamental. Ou seja, o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica.

*Teorema 2* : A energia do estado fundamental  $E_0[\rho(\vec{r})]$  é mínima para a densidade  $\rho_0(\vec{r})$  correta e obedece ao princípio variacional.

Segundo o teorema 2, temos, para uma densidade  $\hat{\rho}(\vec{r})$  diferente de  $\rho_0(\vec{r})$  que  $E[\hat{\rho}(\vec{r})] > E_0[\rho_0(\vec{r})]$ .

Para provarmos o teorema 2, partiremos de um sistema de N partículas, com o Hamiltoniano dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}, \quad (1.25)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{e-e}$  é o potencial de interação entre os elétrons e  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo. Agora, escrevendo a energia como um funcional de uma densidade  $\rho(\vec{r})$ , temos,

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (1.26)$$

A equação 1.26 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (1.27)$$

e

$$E(\rho) = F(\rho) + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (1.28)$$

sendo  $F(\rho)$  um funcional universal conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn, ou seja, ele é o mesmo para todos os sistemas de elétrons. O termo  $\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle$ , por outro lado, dependerá do sistema em análise.

Para o estado fundamental teremos,

$$E(\rho_0) = F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (1.29)$$

onde consideramos  $\psi_0$  a função de onda do estado fundamental.

O teorema de Hohenberg e Kohn fala que quando tivermos duas densidades eletrônicas, por exemplo,  $\rho_0$  e  $\rho$ , onde as mesmas determinam as funções de onda,  $\psi_0$  e  $\psi$ , teremos que para um determinado potencial externo,  $\hat{V}_{ext}$ , o funcional da energia irá atingir o seu menor valor somente para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental. Supondo que  $\rho_0$  seja a densidade do estado fundamental, temos que,

$$E(\psi_0) < E(\psi), \quad (1.30)$$

$$(\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle) < (\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle), \quad (1.31)$$

$$(F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle) < (F(\rho) + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle) \quad (1.32)$$

$$E(\rho_0) < E(\rho). \quad (1.33)$$

Observa-se que a energia calculada para qualquer densidade  $\rho$ , que não seja a densidade do estado fundamental, sempre será maior que a energia do estado fundamental. Assim, em um processo de minimização da energia em função da densidade eletrônica, iremos encontrar um mínimo para a energia somente para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental.

#### 1.4.2 As equações de Kohn-Sham

Vimos que os teoremas de Hohenberg e Kohn mostram ser possível escrever a energia total de um sistema eletrônico interagente como um funcional único da densidade eletrônica. Porém, estes teoremas, nos quais a DFT está fundamentada, não fornecem uma maneira prática de como podemos determinar a forma deste funcional.

Kohn e Sham, nos anos 60, propuseram uma forma de resolver o problema de elétrons interagentes a partir da substituição da sua energia cinética do sistema de elétrons interagentes pela energia cinética de um sistema correspondente de partículas não-interagentes. Este sistema ficou conhecido como sistema de Kohn-Sham (KS).

No formalismo de Kohn-Sham, um sistema de referência de elétrons não-interagentes é introduzido, o qual possui a mesma densidade eletrônica total do sistema real de elétrons interagentes. A energia cinética ( $T$ ) é dividida em duas partes: I) a energia cinética de um gás de partículas não-interagentes,  $T_s$  e, II) a parte que descreve a correlação cinética do gás de elétrons interagentes  $T_c$ .

O potencial de interação entre os elétrons ( $V_{e-e}$ ) é também dividido em duas partes: I) a descrição da interação coulombiana entre os elétrons,  $V_H$ , chamado potencial eletrostático de Hartree e, II) a parte que incorpora os efeitos de troca e correlação,  $V_x$ .

O funcional universal de Hohenberg-Kohn:

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{e-e} \quad (1.34)$$

pode agora ser escrito como:

$$F(\rho) = T_s(\rho) + T_c(\rho) + V_H(\rho) + V_x(\rho) \quad (1.35)$$

$$F(\rho) = T_s(\rho) + (T_c(\rho) + V_x(\rho)) + V_H(\rho) \quad (1.36)$$

$$F(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) + V_H(\rho) \quad (1.37)$$

No funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}(\rho)$ , estão os termos referentes aos efeitos de troca e correlação do potencial e os efeitos de correlação de energia cinética.

Agora, substituindo a expressão 1.37 na expressão 1.38, temos:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.38)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) + V_H(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.39)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho). \quad (1.40)$$

Na expressão 1.40 o funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}(\rho)$  inclui todas as contribuições energéticas não consideradas pelos outros termos, quais sejam: I) a energia de correlação entre os elétrons, II) a energia de troca entre os elétrons, III) uma parte da energia cinética e, IV) a correção para a auto-interação do potencial de Coulomb clássico. Sendo assim, o termo  $E_{xc}$  passa a ser a energia de interação, cuja a forma funcional (em termos da densidade) é a mais difícil de ser determinada.

Conhecendo as formas funcionais dos termos do funcional de energia, a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser encontrada por meio de um processo variacional de minimização da expressão 1.40 com relação a  $\rho$ , sujeito a um vínculo de conservação do número de partículas  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ , o qual pode ser escrito como:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[ E(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (1.41)$$

onde que  $\mu$  é definido como sendo o multiplicador de Lagrange, tendo a função de garantir a conservação do número de partículas.

#### 1.4.2.1 Processo de minimização de energia

Substituindo na expressão 1.41 a expressão 1.40, obtemos,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[ T_s(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int |\vec{r} - \vec{r}'| d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0. \quad (1.42)$$

Logo,

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \mu \right] d\vec{r} = 0. \quad (1.43)$$

Definindo o potencial efetivo,  $v_{ef}$ , como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (1.44)$$

e o potencial de exchange e correlação,  $v_{xc}$ :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}. \quad (1.45)$$

podemos identificar o integrando da equação 1.43 com uma equação efetiva tipo Schrödinger de uma partícula, para o sistema não interagente equivalente de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (1.46)$$

Agora, se resolvermos a equação 1.46 e escrevermos a densidade eletrônica como sendo,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2, \quad (1.47)$$

estaremos determinando a densidade que minimiza o funcional da energia.

As equações 1.47 e 1.46 são conhecidas como sendo as equações de Hohn-Sham.

O procedimento para resolver as equações de KS é auto-consistente e envolve alguns passos:

- Proposta inicial para densidade;
- Construção de um potencial efetivo;
- Determinação dos orbitais de KS, resolvendo a equação 1.46;
- Determinação de uma nova densidade através da equação 1.47;
- Comparação entre as densidades a nova e a inicial, levando-se e conta critérios de convergência;



- Se o critério de convergência é satisfeito, a densidade procurada é encontrada, caso contrário, repete-se o procedimento até que o critério de convergência seja satisfeito.

Uma vez que a densidade eletrônica correta seja obtida através do processo auto-consistente, conseguimos calcular a energia total do estado fundamental do sistema. E a energia total do sistema não será dada unicamente pela soma dos autovalores de Kohn-Sham. Isto porque o Hamiltoniano de Kohn-Sham não corresponde à expressão correta da energia total. Na verdade, comparando-se a expressão do funcional da energia com o Hamiltoniano de Kohn-Sham, pode-se mostrar que a energia total pode ser escrita como:

$$E(\rho_0) = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}(\rho_0). \quad (1.48)$$

A forma funcional do termo de troca e correlação  $E_{xc}(\rho_0)$  é desconhecida, logo, aproximações tornam-se essenciais neste termo. No que se segue, estaremos abordando as duas aproximações mais usadas para o termo de troca e correlação, quais sejam: a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

#### 1.4.3 As aproximações para o termo de troca e correlação: GGA e LDA

A aproximação mais utilizada para o tratamento do termo de troca e correlação  $E_{xc}(\rho_0)$  é a chamada aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*). Esta aproximação foi proposta por Kohn e Sham (1965), entretanto, sua filosofia básica já estava presente na teoria de Thomas-Fermi-Dirac.

Thomas (1927) e Fermi (1928) propuseram uma expressão para a energia eletrônica total onde, as contribuições de correlação, troca e energia cinética foram tomadas a partir das expressões para um gás de elétrons homogêneo, para o qual boas aproximações são conhecidas. A idéia foi utilizar estas aproximações para o caso de gás de elétrons não-homogêneos tomando a contribuição para cada um dos termos desconhecidos da forma:

$$E_\alpha[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_\alpha[\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (1.49)$$

onde  $\varepsilon_\alpha[\rho]$  é a densidade de energia da contribuição  $\alpha$  (cinética, troca e correlação), calculadas localmente considerando-se o valor assumido pela densidade em cada ponto do espaço.

A LDA descreve de uma forma satisfatória sistemas homogêneos, tendendo a su-

perestimar as energias de ionização em átomos e as de ligações em sólidos, por exemplo. Porém, se a densidade de carga do sistema for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação utilizando a densidade de um gás de elétrons uniforme, pode ser uma escolha não muito adequada. Nestes casos, pode-se considerar expressões que levem em conta não somente o valor da densidade eletrônica em cada ponto do espaço, mas sim expressões que considerem, além do valor da densidade no ponto, o valor do gradiente da densidade em cada ponto do espaço. Estas aproximações são chamadas de aproximações do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*).

Em geral, expressões para o funcional de exchange e correlação dentro da aproximação GGA podem ser escritas na forma:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] F_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots] d(\vec{r}) \quad (1.50)$$

É sabido que uma avaliação formal de  $F_{XC}\rho(\vec{r})$  em termos dos gradientes de  $\rho(\vec{r})$  é mal comportada, exibindo singularidades que se anulam apenas quando um número infinito de termos é re-somado. Desta maneira, aproximações de gradiente conhecidas como “generalizadas” são construídas, buscando-se manter a dependência funcional correta de cada termo da expansão do gradiente, adequando-se porém os coeficientes da expansão de modo a eliminar as divergências e satisfazer critérios físicos e/ou resultados experimentais.

Os coeficientes das expansões GGAs têm sido obtidos seguindo duas diferentes abordagens. Uma abordagem, consiste em derivar as expressões apropriadas por métodos teóricos, ou seja, satisfazendo critérios físicos bem estabelecidos para o comportamento da densidade em situações específicas (como por exemplo seu comportamento assintótico). A outra abordagem, determina as expressões dos coeficientes da expansão do funcional de modo a reproduzir um número de resultados experimentais em um conjunto de dados. Esta abordagem fornece bons resultados quando aplicada a sistemas que apresentam similaridade com aqueles que compõem o banco de dados utilizado para o ajuste dos coeficientes da expansão, porém, a transferibilidade para outros sistemas não é garantida.

Na próxima seção, iremos falar sobre o Método das ligação fortes, o qual corresponde a um tratamento aproximado das equações do problema eletrônico (equações de Kohn-Sham, no caso do nosso estudo) e que será o método que estaremos empregando na maioria de nossos cálculos.

## 1.5 O Método das Ligações Fortes

A importância do método das ligações fortes ou *tight-binding* (TB) pode ser observada por meio de um breve apanhado de artigos que mostram um pouco do desenvolvimento deste método tão amplamente utilizado.

- O método *tight-binding* ou LCAO (Combinação Linear de orbitais atômicos) foi inicialmente proposto por Bloch, no ano de 1928. Nesta aproximação, os estados estendidos de sistemas cristalinos eram descritos por meio de uma combinação linear de orbitais atômicos localizados sobre os vários átomos do cristal (BLOCH, 1928).
- No ano de 1946, Wallace investigou a condutividade do grafite por meio da aproximação *tight-binding* (WALLACE, 1947). O autor considerou somente os orbitais  $2p_z$  dos átomos de carbono, levando em conta as interações entre os átomos de carbono pertencentes a uma mesma subrede da rede hexagonal do grafite.
- Slater e Koster (1954) obtiveram avanços importantes no desenvolvimento do método *Tight-Binding*, através de uma discussão aprofundada sobre o método LCAO, propondo uma substituição das integrais do hamiltoniano por constantes ajustadas através de experimentos ou cálculos mais precisos. Nesta discussão, algumas importantes considerações foram feitas tais como: I) as aproximações usadas para determinação das interações entre as funções  $s, p$  e  $d$ , II) o cálculo das bandas de energia do diamante, além da comparação dos resultados obtidos com os métodos de ondas planas ortogonalizadas (OPW) e III) a apresentação de integrais de energia para as estruturas cúbicas simples, face centrada, cúbica de corpo centrado e diamante, em termos de integrais de dois centros.
- Leman e Friedel (1962) apresentaram um estudo da estrutura de bandas do diamante, do silício e do germânio, utilizando *tight-binding*, mostrando a boa concordância com dados obtidos experimentalmente para o gap de energia, além da discussão sobre a influência dos orbitais com hibridização  $sp$  e as interações de primeiros vizinhos.
- Em 1967, Re, Ladik e Biczó (1967) apresentaram um desenvolvimento do formalismo *tight-binding* de campo auto-consistente, com o objetivo de investigar polímeros em três dimensões, com vários átomos por célula unitária. Com isso, obtiveram as expressões para a dependência dos níveis de energia e também das funções de onda dos polímeros em relação ao vetor de onda.
- A proposta de uma modificação na combinação linear de orbitais atômicos para calcular funções de onda eletrônicas em cristais, foi apresentada por Halpern (1970).

Este fez uso de orbitais atômicos caracterizados por parâmetros internos os quais, além dos expoentes das funções de Slater atômicas, incluíam um fator de escala. A aplicação do método foi feita tanto para cristais que contêm defeitos como para materiais amorfos.

- Weaire e Thorpe (1971) empregaram de um hamiltoniano *tight-binding* com interação entre os estados  $s$  e  $p$  de primeiros vizinhos com intuito de investigar sólidos de Si e Ge amorfos com estrutura tetraédrica. Eles obtiveram a densidade de estados, além da determinação do gap entre os estados ocupados e desocupados.
- A obtenção de uma expressão analítica para densidade local de estados foi apresentada por Haydock, Volker e Kelly (1972). O estudo utilizou o formalismo *tight-binding* para o estudo de superfícies e impurezas, sem o uso do teorema de Bloch ou da estrutura de bandas.
- A análise das ligações químicas por meio do método *tight-binding* e a investigação dos sólidos de coordenação tetraédrica, através de um modelo de ligação entre orbitais híbridos, foi demonstrada por Harrison (1973).
- Parâmetros mais precisos foram redefinidos por Harrison e Ciraci (1974), como objetivo de determinar a energia de ligação e também a energia atômica dos estados  $s$  e  $p$ .
- O método *tight-binding* foi aplicado por Chadi e Cohen (1975) com o objetivo de calcular as bandas de valência do diamante e cristais com estrutura zincblend. Eles salientam a importância de se considerar segundos vizinhos para uma boa descrição do problema assim como investigam a influência de várias interações sobre a densidade de estados.
- Froyen e Harrison (1979) obtiveram uma nova expressão para o cálculo das interações entre os estados  $s$  e  $p$ , em que incluem os coeficientes ajustados obtidos por Chadi e Cohen (1975).
- Harrison (1981) apresenta novos coeficientes ajustados pelo método Hartree-Fock, utilizando orbitais  $s$  excitados adicionais à base de orbitais *tight-binding*.
- Tais parâmetros, mostrados por Harrison (1981), conhecidos como parâmetros universais, contribuíram com os resultados obtidos por Harrison (1983) para energia, o comprimento e outras propriedades da ligação.
- Harrison (1989) propôs uma série de parâmetros no trabalho publicado em 1989.

- O desenvolvimento de um novo método *tight-binding* foi apresentado por Mehl e Papaconstantopoulos (1995). Este, foi aplicado para os metais de transição com objetivo de obter o hamiltoniano, utilizando ideias com bases no método de Ondas Planas Aumentadas (APW) no cálculo da energia total. A aplicação particularmente foi para o elemento manganês. O resultado foi a obtenção da correta energia total das estruturas  $\alpha$ -Mn,  $\beta$ -Mn, FCC, BCC e HCP além da densidade de estados do manganês na fase  $\alpha$ .
- Goringe, Bowlert e Hernández (1997) publicam uma importante revisão do método *tight-Binding*.
- Outro importante artigo de revisão do método *tight-Binding* foi apresentado por Papaconstantopoulos e Mehl (2003). Em ambos artigos de revisão citados, os autores fazem uma revisão rica em detalhes sobre a implementação do método, junto com as possíveis adaptações.

É conhecida a dificuldade da obtenção dos parâmetros usados para o cálculo *tight-binding*. Devido a este fato, é que os valores das integrais são determinadas por meio de métodos baseados em primeiros princípios ou dados experimentais.

Com isso, podemos dizer que com o método *tight-binding* é possível obter uma redundante descrição aproximada não só das bandas eletrônicas, como da energia total com um custo computacional bastante menor que em cálculos de primeiros princípios. Esta redução no custo computacional permite ainda que o método TB possa ser aplicado a sistemas cujas dimensões excedem em muito aquelas acessíveis a cálculos mais precisos. No método TB podemos escolher a forma do Hamiltoniano e de seus elementos de matriz, não utilizando necessariamente informações específicas sobre os orbitais, com excessão de sua simetria.

Temos também que os valores dos elementos de matriz podem ser obtidos, de forma aproximada, por meio de expressões como as atribuídas nos estudos de Harrison (1981, 1983, 1989), ou podem ser ajustados através de resultados experimentais ou de outras teorias (métodos teóricos ab initio).

O método TB pode ser visto como uma abordagem similar aos métodos semi-empíricos, além de ser um dos métodos mais utilizados na física de materiais, pois permite tratar problemas envolvendo um grande número de átomos, como dito anteriormente, com efeitos quânticos significativos e onde a aplicação de métodos ab initio é impraticável (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Aproximações semi-empíricas fazem uso de dados experimentais ou provenientes de outras teorias (MARTIN, 2004), para determinação de quantidades difíceis de computar a priori. O método TB combina a transparência e a sofisticação da Mecânica Quântica com a alta velocidade computacional e surpreendente precisão (GORINGE; BOWLERT;

HERNÁNDEZ, 1997).

É importante entendermos que o método *tight-binding* padrão faz uma expansão dos auto-estados do Hamiltoniano em bases ortogonalizadas de orbitais atômicos. Estes, representam o operador Hamiltoniano de muitos-corpos através de uma matriz parametrizada, em que os elementos desta matriz estão de forma ajustada conforme o sistema em estudo.

Apresentamos a seguir uma breve descrição de uma abordagem *tight-binding* (KAXIRAS, 2003).

Vamos supor inicialmente que temos um conjunto de funções de onda atômicas,

$$\phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i) \quad (1.51)$$

onde  $\vec{t}_i$  é a posição do átomo  $i$  na célula unitária primitiva, e  $\phi_l(\vec{r})$  é um dos estados atômicos associados com o átomo. O índice  $l$  identifica o orbital atômico, isto é, determina o caráter s, p, d... do orbital. Assume-se que necessitamos de tantos orbitais quanto o número de estados de valência do átomo. Logo, a primeira tarefa é construir estados que podem ser usados como funções base para expansão das funções de onda do cristal. Esses estados estendidos devem obedecer o Teorema de Bloch. Chamando um destes estados  $\chi_{\vec{k}li}(\vec{r})$ , temos:

$$\chi_{\vec{k}li}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}'). \quad (1.52)$$

onde o somatório é feito sobre todas as células unitárias  $N$  do cristal. Pode-se mostrar que estes estados realmente satisfazem o Teorema de Bloch e podem ser usados como uma base em termos da qual os auto-estados cristalinos podem ser representados.

Assim, podemos expandir os auto-estados de uma partícula de um cristal,  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ , da seguinte forma:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{l,i} c_{\vec{k}li}^n \chi_{\vec{k}li}(\vec{r}). \quad (1.53)$$

restando-nos determinar os coeficientes  $c_{\vec{k}li}^n$ . Assumindo que a  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  são soluções para a apropriada equação de uma partícula, teremos:

$$H^{sp} \psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \Rightarrow \sum_{l,i} \left[ \langle \chi_{\vec{k}mj} | H^{sp} | \chi_{\vec{k}li} \rangle - \epsilon_{\vec{k}} \langle \chi_{\vec{k}mj} | \chi_{\vec{k}li} \rangle \right] c_{\vec{k}li}^n = 0. \quad (1.54)$$

Na equação 1.54, consideramos apenas os elementos de matriz dos estados com o mesmo índice  $\vec{k}$ , devido ao fato que,

$$\langle \psi_{\vec{k}}^n | \psi_{\vec{k}'}^{n'} \rangle \sim \delta(\vec{K} - \vec{K}'). \quad (1.55)$$

onde são restritos os valores de  $\vec{K}$ ,  $\vec{K}'$  para primeira zona de Brillouin.

Na equação 1.54 temos a equação secular de tamanho igual ao número total de orbitais atômicos de valência na célula primitiva: a soma é sobre o número de tipos diferentes de átomos e sobre o número de orbitais associados com cada tipo de átomo. Este é exatamente o número de soluções (bandas) que podemos esperar para cada ponto  $K$  na primeira Zona de Brillouin.

Para resolvermos este sistema de equações, precisamos ser capazes de avaliar as seguintes integrais:

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | \chi_{\vec{k}li} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}', \vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R}'')} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j - \vec{R}'') | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}') \rangle, \quad (1.56)$$

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | \chi_{\vec{k}li} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle. \quad (1.57)$$

onde usamos a definição  $\vec{R} = \vec{R}' - \vec{R}''$ , e eliminamos uma das somas sobre os vetores da rede juntamente com o fator  $1/N$ , pois esta transformação de variável elimina a dependência explícita em  $\vec{R}'$ . Os elementos da matriz de superposição entre os estados atômicos estão sendo representados por  $\langle \rangle$  na equação 1.57. De uma forma semelhante obtemos,

$$\langle \chi_{\vec{k}mj} | H^{sp} | \chi_{\vec{k}li} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | H^{sp} | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle. \quad (1.58)$$

A forma como são determinados os valores dos elementos das matrizes de sobreposição e Hamiltoniana, descrevem o tipo de aproximação TB que estamos estudando. Podemos ter abordagens TB ortogonais ou não ortogonais, dependendo dos valores assumidos pela matriz de sobreposição.

Chamamos de um modelo TB ortogonal quando os elementos da matriz de sobreposição são diferentes de zero, 1.57, apenas para os mesmos orbitais em um mesmo sítio atômico, isto é, apenas para  $m = l, j = i, \vec{R} = 0$ , o que resulta na relação,

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}). \quad (1.59)$$

Podemos separar os elementos de matriz do operador Hamiltoniano em contribuições *on-site* e de *hopping*.

Definimos as contribuições *on-site* como sendo aquelas que estão no mesmo átomo, para  $j = i, \vec{R} = 0$ , ou seja:

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | H^{sp} | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \epsilon_l. \quad (1.60)$$

enquanto que a contribuição de *hopping* ocorre entre orbitais que estão em átomos diferentes, mas situados em sítios que são vizinhos mais próximos (e representados genericamente por  $\vec{d}_{nm}$ ), ou seja,

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | H^{sp} | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle = \delta((\vec{t}_j - \vec{t}_i - \vec{R}) - \vec{d}_{nm}) V_{lm,ij}, \quad (1.61)$$

onde os termos  $V_{lm,ij}$  são denominados os elementos de matriz de *hopping*.

Dependendo da implementação do método TB, as contribuições de *hopping* podem ser devidas às interações entre sítios de primeiros vizinhos, podendo ser estendida para primeiros e segundos vizinhos ou ainda para primeiros, segundos e terceiros vizinhos e assim por diante.

As equações que definem o modelo da aproximação TB são:

$$\chi_{kli} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}), \quad (1.62)$$

para as funções de Bloch em termos dos orbitais atômicos,

$$\psi_{\vec{k}}^n = \sum_{l,i} c_{kli}^n \chi_{kli}(\vec{r}), \quad (1.63)$$

para estados cristalinos estendidos,

$$\sum_{l,i} \left[ \langle \chi_{\vec{k}m,j} | H^{sp} | \chi_{\vec{k}l,i} \rangle - \epsilon_{\vec{k}}^n \langle \chi_{\vec{k}m,j} | \chi_{\vec{k}l,i} \rangle \right] c_{kli}^n = 0, \quad (1.64)$$

para a equação secular,

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}), \quad (1.65)$$

para orbitais ortogonais,

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | H^{sp} | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \epsilon_l, \quad (1.66)$$

para elementos *on-site* e, para elementos *hopping*,

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{t}_j) | H^{sp} | \phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}) \rangle = \delta((\vec{t}_j - \vec{t}_i - \vec{R}) - \vec{d}_{nm}) V_{lm,ij}. \quad (1.67)$$

As equações 1.62, 1.63, e 1.64 são gerais, baseadas nos orbitais atômicos  $\phi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R})$  do tipo  $l$  centrados em um átomo situado na posição  $\vec{t}_i$  da célula unitária com vetor da rede  $\vec{R}$ . As equações 1.65, 1.66 e 1.67, correspondem a implementações com uma



base ortogonal de orbitais e interações dos vizinhos mais próximos.

Considerando uma aproximação *Tight-Binding* ortogonal e interações com vizinhos mais próximos, precisamos ainda calcular os elementos de matriz resultantes. Isto faz com que o custo computacional aumente grandemente. Dessa forma, parametrizações são feitas para estes termos, contornando tais dificuldades. Logo, podemos dizer que o método *Tight-Binding* é bastante rápido, quando comparado com método *ab-initio*, por exemplo.

Estudos de sistemas complexos requerem que os parâmetros *Tight-Binding* sejam “transferíveis”, isto é, sejam capazes de descrever com precisão as estruturas eletrônicas e energias totais de materiais em diferentes ambientes (LU et al., 2005).

Após compreendermos o método das ligações fortes, podemos apresentar uma implementação específica, que é aquela realizada dentro do programa DFTB+, o qual utilizamos em nossos cálculos.

### 1.5.1 O Programa DFTB+

Sabemos que as implementações comuns do método *Tight-Binding*, tratam a equação secular de forma não auto-consistente. Todavia, uma descrição detalhada das ligações químicas entre os variados tipos de átomos necessita que uma redistribuição de carga através de um determinado procedimento autoconsistente seja considerada mantendo-se, no entanto, a eficiência e a velocidade do método será perdida.

A implementação do método TB iniciada por Porezag et al. (1995) foi sendo constantemente aprimorada por Elstner et al. (1998), Frauenheim et al. (2000), até sua implementação mais recente por Aradi, Hourahine e Frauenheim (2007) e Hourahine et al. (2007), resultando no código conhecido como DFTB+.

O DFTB+ incorpora um cálculo auto-consistente da distribuição de carga (SCC-DFTB) durante a solução da equação secular. Este método aproxima o funcional da energia de Kohn-Sham pela expansão de segunda ordem nas flutuações da densidade de carga em torno de uma densidade de referência.

A energia total na aproximação SCC-DFTB pode ser escrita como,

$$E = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \Delta_{q\alpha} \Delta_{q\beta} + E_{rep} + E_{dis} \quad (1.68)$$

Onde  $\langle H_0 \rangle$  é o cálculo efetivo da energia de Kohn-Sham na densidade de referência. O termo  $\Delta_q$  são as cargas de Mulliken no sítio  $x$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}$  é uma função dependente nas distâncias entre átomos  $\alpha$  e  $\beta$ , e  $E_{rep}$  representa os termos de ordem mais alta da expansão nas flutuações da densidade de carga, ajustados para os cálculos DFT.  $E_{dis}$

representa as interações de van der Waals.

As equações de carga auto-consistente são obtidas aplicando o princípio variacional na equação 1.68, onde os orbitais de Kohn-Sham,  $\psi_i$ , são escritos em termos dos orbitais atômicos localizados (ANVERSA; PIQUINI, 2011).

Para que possamos descrever o método *Tight-Binding* como implementado no código DFTB+, iniciamos considerando os orbitais de Kohn-Sham da equação 1.46,  $\phi_i$ , como uma combinação de orbitais atômicos,

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_v^{occ} c_{vi} \varphi_v(\vec{r} - \vec{R}_\alpha). \quad (1.69)$$

A energia total do sistema será escrita como:

$$E_0^{LF} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle + E_{rep} \quad (1.70)$$

onde  $\hat{H}_0$  é dado por,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho_0) \quad (1.71)$$

e o termo  $E_{rep}$  pode ser escrito como:

$$E_{rep} = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc} - \int v_{xc}(\rho_0)\rho_0 + V_{NN}. \quad (1.72)$$

O potencial de interação núcleo-núcleo,  $V_{NN}$ , é tratado como uma constante, conforme a aproximação de Born-Oppenheimer.

Conforme Foulkes e Haydock (1989), para uma expansão até segunda ordem da energia total de Kohn-Sham em relação a flutuações na densidade de carga  $\delta_\rho = \rho - \rho_0$ , a energia total pode ser escrita como:

$$E = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc} + \int v_{xc}(\rho_0)\rho_0 + V_{NN} + \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta_\rho \delta_{\rho'}} \right) \delta_\rho \delta_{\rho'} \quad (1.73)$$

Com isso, a 1.70 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$E_0^{LF} = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + E_{rep} + E_2(\delta_\rho, \rho_0), \quad (1.74)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger para um átomo neutro livre com um cálculo de campo auto-consistente e, utilizando para o termo de troca e correlação a aproxima-

ção LDA, conseguimos determinar os orbitais atômicos da equação 1.69. A partir dos orbitais atômicos dos átomos isolados, pode-se construir a densidade de carga inicial do sistema interagente a partir da superposição das densidades de carga de cada átomo e em função desta densidade obter o potencial efetivo de Kohn-Sham. Deste ponto em diante inicia-se o processo iterativo de solução das equações de Kohn-Sham que, através da autoconsistência na distribuição de cargas (*self-consistent charges* - SCC) determina a densidade do estado fundamental do sistema em estudo.

Uma outra alternativa computacionalmente mais simples, porém menos precisa, seria proceder a solução das equações de Kohn-Sham não auto-consistentemente (NON-SCC), ou seja, realiza-se somente uma diagonalização da matriz Hamiltoniana e determina-se os autovalores e autofunções e em função destas últimas a densidade do estado fundamental.

A energia total em um cálculo não auto-consistentemente pode ser obtida aplicando-se o princípio variacional à equação 1.70 (desconsiderando-se os termos de segunda ordem da expansão da energia), onde:

$$\sum_v^M c_{vi} (H_{uv}^0 - \epsilon_i S_{\mu v}) = 0, \quad (1.75)$$

sendo,

$$H_{\mu v}^0 = \langle \varphi_\mu | \hat{H}_0 | \varphi_v \rangle, \quad (1.76)$$

e o termo  $S_{\mu v}$ ,

$$S_{\mu v} = \langle \varphi_\mu | \varphi_v \rangle \quad (1.77)$$

Com isso, podemos escrever o termo  $H_{\mu v}^0$ ,

$$H_{\mu v}^0 = \epsilon_\mu^{neutro} \quad (1.78)$$

Se  $\mu = v$

$$H_{\mu v}^0 = \langle \varphi_\mu | \hat{T} + v_{ef}[\rho_\alpha^0 + \rho_\beta^0] | \varphi_v \rangle \quad (1.79)$$

se  $\alpha \neq \beta$  e,

$$H_{\mu v}^0 = 0, \quad (1.80)$$

para outros.

Os índices  $\alpha$  e  $\beta$  indicam os átomos onde a função de onda e o potencial estão centrados.

Os elementos de dois centros do Hamiltoniano e da matriz de superposição são determinados explicitamente e o potencial efetivo de Kohn-Sham, é dado por,

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (1.81)$$

onde o potencial de troca e correlação  $v_{xc}$  é dado por,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}. \quad (1.82)$$

Ao resolvermos o problema de autovalores da equação 1.75, o termo que apresenta-se primeiro na equação 1.70, será um somatório sobre todos os orbitais de Kohn-Sham que estão ocupados,  $\epsilon_i$ , tendo o número de ocupação  $n_i$ , e  $E_{rep}$  sendo determinado em função da distância pela diferença entre a aproximação LDA para o termo de troca-correlação (SCF-LDA) e energia correspondente LF em um sistema adotado como sendo a referência. Com isso teremos,

$$E_{rep}(\vec{r}) = E_{LDA}^{SCF}(\vec{r}) - \sum_i^{occ} n_i \epsilon_i(\vec{r}). \quad (1.83)$$

As ligações químicas que dependem do balanço de carga entre os diferentes átomos, podem ser melhores descritas pelo método auto-consistente na carga, SCC-DFTB+. Este método leva em conta a expansão até segunda ordem da energia total e a flutuação na densidade de carga é escrita como sendo um somatório de contribuições centradas nos átomos,

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \delta\rho_{\alpha}(\vec{r}). \quad (1.84)$$

O termo  $\delta\rho_{\alpha}(\vec{r})$ , sendo o termo das contribuições atômicas, apresenta um decaimento rápido em função da distância em relação ao centro do átomo. Com isso, o termo  $E_{2nd}(\delta\rho, \rho_0)$  da expressão 1.74, é tal que,

$$E_2(\rho, \rho_0) = \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \int \int' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \delta\rho_{\alpha}(\vec{r}) \delta\rho_{\beta}(\vec{r}'). \quad (1.85)$$

agora fazendo uma expansão para  $\delta\rho_{\alpha}$  em séries de funções radiais e angulares,

$$\delta\rho_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{lm} K_{ml} F_{ml}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) Y_{lm} \left( \frac{\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \right) \approx \Delta q_{\alpha} F_{00}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) Y_{00}, \quad (1.86)$$

Onde  $F_{ml}^{\alpha}$  mostra a dependência radial normalizada da flutuação da densidade do átomo  $\alpha$  para o correspondente momento angular  $l$ .

Após o termo de monopolo  $Y_{00}$ , que possui as contribuições mais importantes, a expansão é truncada. E a carga total do sistema será preservada, desde que,

$$\sum \alpha \Delta q_\alpha = \int \delta \rho(\vec{r}), \quad (1.87)$$

Agora, substituindo a equação 1.86 na 1.85, iremos obter tal equação:

$$E_2(\rho, \rho_0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta}, \quad (1.88)$$

onde o termo  $\gamma_{\alpha\beta}$  pode ser escrito como sendo:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho \delta \rho'} \right) \frac{F_{00}^\alpha(|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|) F_{00}^\beta(|\vec{r}' - \vec{R}_\beta|)}{4\pi} \quad (1.89)$$

Podemos dizer que no limite para grandes distâncias interatômicas, o termo de troca e correlação se anula e o termo  $E_2(\rho, \rho_0)$  é uma interação puramente Coulombiana entre as duas cargas,  $\Delta q_\alpha$  e  $\Delta q_\beta$ . Quando as cargas estão localizadas em um mesmo átomo, a determinação com a precisão de  $\gamma_{\alpha\alpha}$  vai requerer o conhecimento da distribuição de carga real, o que pode ser conseguido expandindo-se a densidade de carga em um conjunto de base localizada apropriada. No entanto, para evitarmos o esforço numérico que está associado à expansão de  $\delta \rho$  em um conjunto de bases, é feita uma aproximação para  $\gamma_{\alpha\alpha}$ .

O termo  $\gamma_{\alpha\alpha}$  pode ser aproximado pela diferença entre o potencial de ionização atômica e a afinidade eletrônica, o que está relacionado ao conceito de dureza química, conforme Parr e Pearson (1983), ou seja,  $\gamma_{\alpha\alpha} \approx I_\alpha - A_\alpha \approx 2\eta_\alpha \approx U_\alpha$ .

O termo de Hubbard  $U_\alpha$ , pode ser calculado como sendo a segunda derivada da energia total do átomo  $\alpha$  com respeito a sua carga atômica. Logo, podemos escrever:

$$E_2(\rho, \rho_0) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E^\alpha}{\partial^2 q_\alpha} \Delta q_\alpha^2 = \frac{1}{2} U_\alpha \Delta q_\alpha^2, \quad (1.90)$$

Assumimos agora uma aproximação analítica para o funcional  $\gamma_{\alpha\beta}$ , com intuito de obtermos uma expressão aplicável para todos os sistemas. Assumimos então,

$$\rho_\alpha(\vec{r}) = \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|}, \quad (1.91)$$

conforme a forma dos orbitais do tipo Slater.

Agora, desprezando a contribuição de segunda ordem de  $E_{xc}$  dada na equação 1.85, podemos fazer a seguinte identificação para  $\gamma_{\alpha\beta}$ ,

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |\vec{r}' - \vec{R}_\alpha|} \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} e^{-\tau_\beta |\vec{r} - \vec{R}_\beta|}. \quad (1.92)$$

Integramos em  $r'$  e obtemos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \left[ \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{R}|} - \left( \frac{\tau_\alpha}{2} + \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{R}|} \right) e^{-\tau_\alpha |\vec{r}' - \vec{R}_\alpha|} \right] \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} e^{-\tau_\beta |\vec{r}' - \vec{R}_\beta|}. \quad (1.93)$$

Assim, a energia total DFT, é convenientemente transformada em uma forma transparente,

$$E_{2nd}^{LF} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep}, \quad (1.94)$$

Aplicando o princípio variacional ao funcional da energia da equação 1.94, obtemos as equações de Kohn-Sham.

No capítulo seguinte, os resultados obtidos utilizando esta metodologia são apresentados.

## 2 RESULTADOS

### 2.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados da busca pelo valor ótimo de uma função objetivo obtidos utilizando o método do Algoritmo Genético (AG) acoplado a teoria dos grafos e ao método multi-grid. O código usado é o DFTB+.

Algumas ideias básicas sobre os métodos adotados neste trabalho serão brevemente apresentadas. Iremos mostrar os testes realizados para a determinação dos parâmetros de nossa implementação do AG, e sua aplicação na determinação das estruturas de equilíbrio de aglomerados de alumínio (Al) de 13 e 19 átomos. Estas buscas foram realizadas com o objetivo de compararmos a eficiência da implementação da discretização do espaço configuracional, via o método de multi-grid, com a abordagem tradicional do espaço de configurações contínuo. A este esquema de discretização do espaço configuracional foi ainda adicionada uma seleção topológica das configurações geradas durante a evolução da população de aglomerados, utilizando-se para isso a teoria dos grafos. Comparações foram feitas entre os resultados obtidos pelos diferentes níveis de abordagens e, no final, serão apresentados algumas propriedades eletrônicas dos aglomerados obtidos.

### 2.2 Funcionamento do método Algoritmo Genético

O método do Algoritmo Genético baseia-se na seleção dos indivíduos mais adaptados de uma população, gerados durante um processo evolucionário. A evolução se dá através da geração de novos indivíduos por meio da ação de alguns operadores como: Elitismo, *crossover* e mutação. Para cada indivíduo de uma população no caso particular que estudamos, a função objetivo a ser otimizada é a energia total de aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos. A energia total de um dado indivíduo do programa, um aglomerados de Al, será determinada através de cálculos de estrutura eletrônica, via método tight-binding, e será avaliada com base na distribuição espacial dos átomos que o compõem. A informação relativa a esta distribuição atômica dentro do espaço configuracional do sistema, será codificada em um “genoma” formada por uma sequência de zeros (0's) e uns (1's). A evolução da população será efetuada através da aplicação dos operadores de evolução sobre os indivíduos representados por sequência de zeros e uns. Uma discussão sobre o que são e como atuam estes operados foi apresentada na introdução.

### 2.2.1 O genoma

Como dito anteriormente, cada indivíduo da população será representado por um genoma específico, formado por uma sequência de zeros e uns. A cada trecho deste genoma associa-se o valor de uma coordenada cartesiana de um dado átomo presente no aglomerado, conforme figura 2.1:

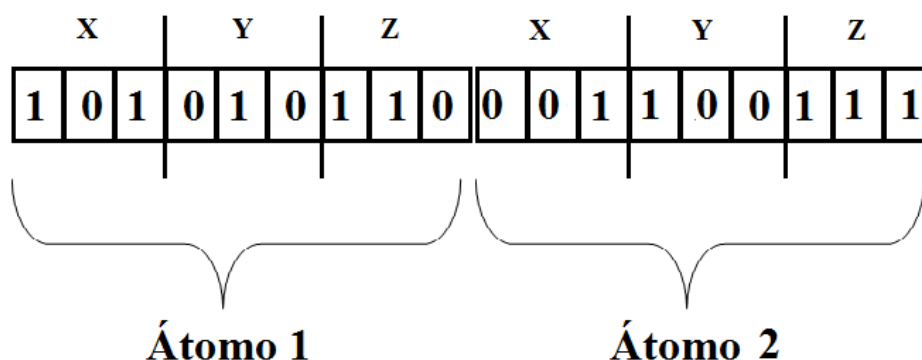


Figura 2.1 – Representação esquemática do código binário aleatório de cada átomo (genoma).

### 2.2.2 Multi-Grid: Discretização do espaço configuracional

Um dos diferenciais de nossa implementação do AG é o uso da técnica de multi-grid. Nesta técnica, o espaço amostral (no nosso caso o espaço configuracional) é discretizado em uma malha (*grid* - como chamaremos neste trabalho) de pontos. A densidade de pontos é inicialmente bastante esparsa, mas torna-se mais e mais densa conforme o estudo evolui, aproximando-se, ao final, da densidade real de pontos amostrais do problema, o que é na maioria das vezes infinito.

A aplicação da técnica de multi-grid ao nosso problema de determinação das estruturas de equilíbrio de aglomerados de Al de 13 e 19 átomos, baseia-se na ideia de se poder ter acesso aos principais poços de atração da superfície de energia potencial mesmo com uma amostragem de pontos que é uma pequena fração dos pontos existentes. Em um primeiro momento, em um *grid* de pontos  $P$  bastante esparsa, o número de possíveis configurações acessíveis para um aglomerado de  $N$  átomos no *grid* é dado por,

$$\frac{P!}{(P - N)!}$$

onde  $P > N$ . Embora possa ainda ser um número bastante grande de configurações a



ser explorado é infinitamente menor que o espaço amostral original (espaço configuracional contínuo). Uma busca neste espaço inicial discreto, utilizando-se um método eficiente para exploração de superfícies de energia potencial com diversos poços de atração, como é o caso do AG, selecionará uma população inicial que, espera-se, represente de forma bastante significativa os principais poços de atração da superfície, dentre todos existentes na superfície de energia potencial original. Isso seria equivalente ao que em textos em inglês costuma-se chamar de “birds eyes view” da superfície de energia potencial acessível ao problema.

Encerrada a busca neste *grid* inicial bastante esparso, aumenta-se o número de pontos do *grid* e procede-se novamente a uma busca por aquelas configurações que sejam mais representativas (menor energia total do aglomerado). A diferença, neste ponto, é que a busca anterior em um espaço configuracional mais restrito, leva a uma população já adaptada à topologia da superfície de energia potencial e, dessa forma, mais próxima a uma possível solução do problema.

O esquema implementado segue por várias etapas, em cada uma delas aumentando-se o número de pontos do *grid*, até uma densidade de pontos finais estabelecidos que são suficientes para a precisão que se deseja.

Espera-se que, ao reduzir a complexidade do espaço configuracional, o método de busca implementado, no caso o AG, possa mais eficientemente encontrar as configurações mais “adaptadas” ao problema a ser solucionado e chegar mais rapidamente (menor número de passos) à solução.

Em nossa implementação, inicia-se a busca estabelecendo-se como espaço configuracional um cubo de lado  $L$ , tal que as configurações espaciais esperadas para o aglomerado em estudo caibam dentro deste cubo. Cada dimensão deste cubo é então discretizada em  $2^n$  pontos ( $n=1,2,\dots$ ), de modo a termos o espaço configuracional formado pelos  $(2^n)^3$  pontos deste *grid*. Procede-se então a busca neste *grid* por um certo número de passos. Terminado este número de passos, o número de pontos no *grid* aumenta de  $(2^n)^3$  para  $(2^{n+1})^3$ , ou seja, duplica-se o número de pontos em cada uma das dimensões do cubo. Repete-se este procedimento até que a separação entre os pontos do *grid* seja menor ( $2^6 = 64$ ) que a menor separação interatômica esperada (ver representação na figura 2.2). A menor separação interatômica é aproximadamente  $2,5 \text{ \AA}$ .

Procedimentos de busca utilizando abordagens multi-grid já têm sido implementados na literatura e seus resultados mostram que há um aumento na eficiência destes algoritmos (KIM; JUNG; KIM, 2008).

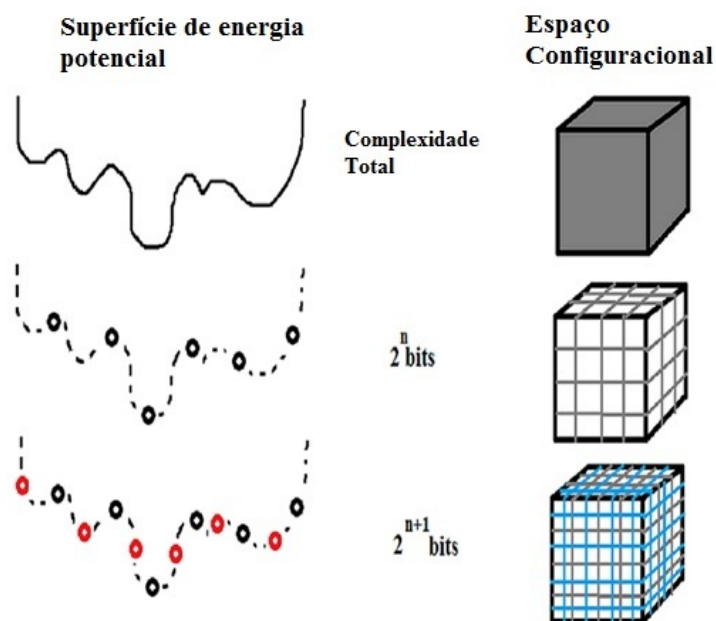


Figura 2.2 – Representação da discretização do *grid* utilizada em nosso trabalho.

### 2.2.3 Teoria dos Grafos

Um outro ingrediente de nossa implementação é a seleção de indivíduos das novas populações na teoria dos grafos. Discutiremos agora as ideias básicas desta teoria.

A representação de um grafo  $G$ , o qual consiste em um conjunto finito  $V$  de vértices, pontos ou nós e conjuntos de elementos  $E$  chamados arestas, linhas ou arcos que ligam estes pontos, como pode ser visto na figura 2.3. Na figura 2.4 estão apresentados alguns tipos de grafos existentes.

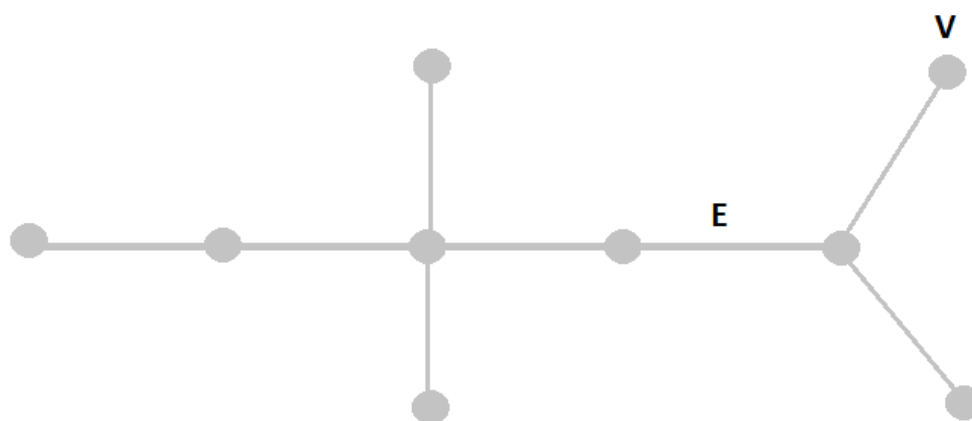


Figura 2.3 – Exemplo de um grafo onde V representa os vértices e E as arestas.

Quando duas linhas possuem uma extremidade em comum, estas são reconhecidas como sendo adjacentes. E se o vértice for uma das extremidades da linha, esta é conhecida como sendo incidente. De uma maneira simples, a relação de incidência é

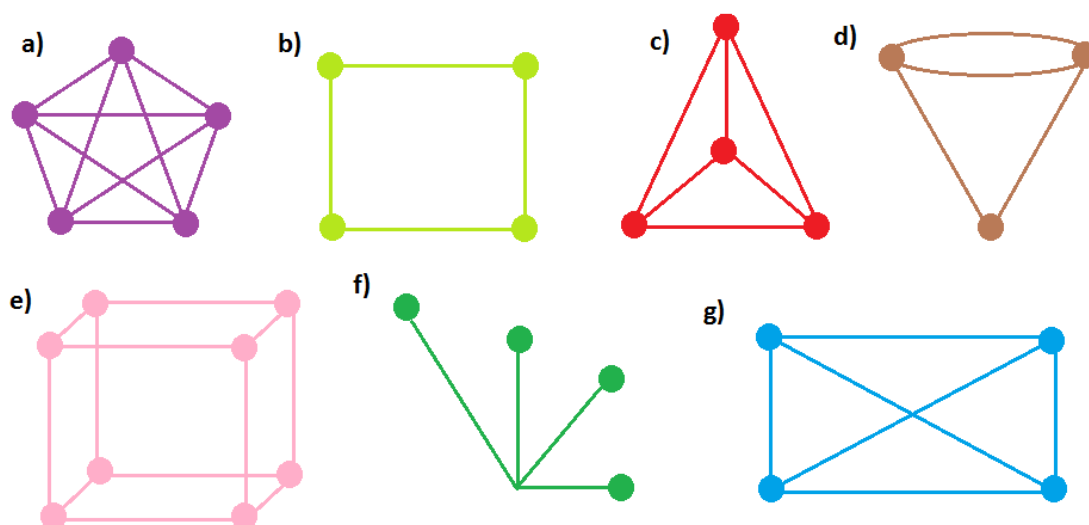


Figura 2.4 – Representação de alguns tipos (formas) de grafos: a) completo; b) ciclo; c) roda; d) multigrafo; e) cubo; f) árvore; g) planar.

definida entre um vértice e uma linha (FURTADO, 1973).

As maneiras de representar grafos são diversas, uma delas é através de matrizes. Assim, um grafo pode representar uma estrutura dada por  $G=(V,E)$ , sendo o número de vértices  $V$  e o número de arestas  $E$  dos grafos indicados por  $n=|V|$  e  $m=|E|$ . Uma matriz  $A_{m \times n}$  é definida como sendo uma tabela de números dispostos em linhas e colunas,  $a_{ij}$ . A matriz de adjacência  $A=a_{ij}$  é tal que:

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } v_i \text{ e } v_j \text{ são adjacentes;} \\ 0, & \text{se caso contrário.} \end{cases}$$

A matriz de adjacência é definida como sendo a matriz de zeros e uns, construída naturalmente a partir das relações de adjacência entre os vértices do grafo (de ABREU; DEL-VECCHIO; STEVANOVIĆ, 2012). Com isso, uma série de propriedades de um grafo podem ser deduzidas através do espectro de matrizes. Este ramo da teoria dos grafos é conhecido como a teoria espectral dos grafos, a qual será abordada na próxima seção.

#### 2.2.4 Teoria Espectral dos Grafos

A teoria espectral dos grafos faz parte do ramo da matemática discreta, a qual estuda as propriedades de um grafo por meio de informações fornecidas pelo espectro da matriz agregada a este grafo, como exemplo, a matriz de adjacência, a Laplaciana, etc (HOGBEN, 2009). Um exemplo prático disto, é a determinação das propriedades das estruturas dos grafos que pode ser feita pelo espectro laplaciano, ou seja, pelo conjunto

de autovalores da matriz laplaciana do grafo, sendo possível verificarmos o número de componentes conexas de um grafo (FRITSCHER, 2011). O estudo desta teoria além de ser caracterizado pela relação entre as propriedades algébricas do espectro de certas matrizes associadas a um grafo, é caracterizado também pelas propriedades topológicas desse grafo.

A teoria dos grafos aplicada ao estudo desta dissertação considera os átomos como sendo os vértices e suas ligações as arestas. Esta teoria é utilizada acoplada ao algoritmo genético e a ideia principal deste acoplamento é eliminar estruturas topologicamente redundantes, utilizando as coordenadas SPRINT, discutidas na próxima seção.

### 2.2.5 Coordenadas SPRINT

Na implementação do nosso programa utilizamos o método da Permutação Social de Coordenadas Invariantes (SPRINT- *Social Permutation Invariant Coordinates*-do inglês). As coordenadas SPRINT possuem a função de descrever a rede de ligações em torno de um dado átomo. Um atributo especial das coordenadas SPRINT é que elas são invariantes sob permutação de átomos simetricamente equivalentes, evitando assim uma gama de isômeros equivalentes que são normalmente encontrados em outros métodos. O uso destas coordenadas mostrou-se uma ferramenta poderosa para a descoberta de estruturas de mais baixa energia de isômeros (PIETRUCCI; ANDREONI, 2011).

Para a implementação em nosso código, consideramos a teoria espectral dos grafos apresentada no trabalho de Bollobás (1998), consideramos um grafo (*cluster* atômico) e sua matriz de adjacência  $a_{ij}$  onde  $ij$  são todos os pares de vértices dos átomos:  $a_{ij} = 1$  se  $i$  e  $j$  estão conectados (ligados), ou seja, são adjacentes e 0 caso contrário. Desta forma,  $a_{ij}$  é simétrico, não-negativo e irredutível quando este representa um grafo conexo, isto é, se qualquer par de vértices está conectado através de um caminho.

Pode-se mostrar que a matriz de adjacência de um grafo conexo satisfaz o teorema de Perron-Frobenius: O autovalor de maior módulo,  $\lambda_{max}$ , é real, positivo e não-degenerado e seu autovetor correspondente,  $v_i^{max}$ , tem todas as componentes não-zero com mesmo sinal.

Algumas propriedades podem ainda ser mostradas: I)  $\lambda_{max}$  carrega informações globais sobre o grafo. Ele cresce com o número de ligações e tem valor entre a média e o máximo número de coordenação; II)  $v_i^{max}$  carrega a informação sobre a topologia de curto e longo alcance da rede de átomos circundando o átomo  $i$ , para qualquer inteiro positivo  $M$ ;

$$v_i^{max} = \frac{1}{(\lambda_{max})^M} \sum_j a_{ij}^M v_j^{max}, \quad (2.1)$$

onde  $a_{ij}^M$  representa o número de trajetórias de comprimento M conectando i e j.

Estas considerações levaram Pietrucci e Andreoni (2011) a definirem as coordenadas topológicas (as coordenadas SPRINT) como,

$$S_i = \sqrt{N} \lambda_i^{\max, \text{ordenado}}, \quad (2.2)$$

onde N é o número de átomos e a i-ésima componente é obtida depois de ordenar o autovetor de sua menor para sua maior componente.

Esta é a operação de classificação que faz o conjunto  $S_i$  ser invariante com relação às N! permutações entre átomos idênticos. Por evitar a degenerescência de permutação, as coordenadas SPRINT são consideradas uma grande melhora sobre os métodos tradicionais existentes. E a vantagem adicional é a redução dimensional dos  $N(N - 1)/2$  elementos da matriz de adjacência para somente N elementos. Um exemplo de como as coordenadas SPRINT trabalham é ilustrada na figura 2.5 abaixo:

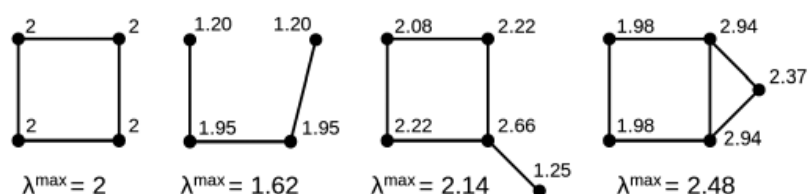


Figura 2.5 – Ilustração de exemplos de grafos com cada vértice rotulado pelas coordenadas topológicas  $S_i$  da equação 2.2, adaptado de (PIETRUCCI; ANDREONI, 2011).

Pietrucci e Andreoni (2011) foram os pioneiros na aplicação da teoria dos grafos para a ampla área de dinâmica das simulações atomísticas e em particular para abordagens Ab-initio. Uma das motivações do trabalho de Pietrucci e Andreoni (2011) surge da preocupação apresentada no estudo de Oganov, Lyakhov e Valle (2011) no qual se coloca que se os pesquisadores pudessem prever a estrutura cristalina de um material, antes de ser sintetizada, eles poderiam acelerar significativamente a descoberta de novos materiais. Outra ideia, seria encontrar o arranjo mais estável de átomos dado apenas a composição química. Parte do nosso trabalho foi motivado por estes estudos.

Como dito nas seções anteriormente apresentadas, a teoria dos grafos foi usada em nosso algoritmo, via coordenadas SPRINT, de modo a eliminar configurações redundantes geradas durante o processo evolutivo, mesmo antes de sua função objetivo ser avaliada evitando assim, cálculos desnecessários.

### 2.2.6 Implementação do esquema de busca no espaço configuracional

O método de busca de configurações atômicas de aglomerados por nós implementado <sup>1</sup>, tem portanto os seguintes ingredientes básicos: I) Algoritmo Genético; II) Método de multi-grid; III) Teoria dos grafos (via coordenadas SPRINT).

Sua utilização prática segue, de modo geral, os seguintes passos:

1- Escolhe-se o esquema do algoritmo genético: tamanho da população, taxas de *crossover*, mutação e elitismo.

2- Escolhe-se o esquema de multi-grid: densidade de pontos do *grid* inicial e subsequentes até a densidade de pontos do *grid* final e o número de passos de busca em cada *grid*.

3- Escolhe-se os parâmetros das coordenadas SPRINT: distâncias definidoras de primeiros, segundos e terceiros vizinhos e o valor da diferença entre índices topológicos ( $\lambda^{max}$ ) que caracteriza uma configuração como topologia distinta.

4- Para a escolha do método de cálculo da função objetivo: Para o cálculo da energia total de uma dada configuração atômica, o código está implementado com os seguintes métodos: a) Tight-Binding (DFTB+); b) Ab-initio (SIESTA) e c) Empírico (Lennard-Jones). Utilizamos o Tight-Binding (DFTB+) para os nossos cálculos.

5- Escolhe-se a quantidade de informação a ser mostrada nas saídas do programa: energia e coordenadas das configurações, valores das coordenadas SPRINT, etc.

Para todos os testes apresentados nesta seção utilizamos como espaço configuracional uma caixa cúbica de  $(6\text{Å})^3$ . A técnica de multi-grid, embora presente, praticamente não se diferencia efetivamente de uma abordagem em que o espaço de configurações é contínuo, visto que o número de pontos em cada eixo coordenado da caixa cúbica de simulação é  $2^6$ , ou seja, a separação entre os pontos será de  $6/64 = 0,09375 \text{ Å}$ . O esquema de seleção topológica dos indivíduos gerados no processo evolutivo (coordenadas SPRINT) não foi utilizado nestes testes.

O programa inicialmente utilizado na nossa abordagem funciona conforme a representação esquemática a seguir (figura 2.6).

### 2.2.7 Testes dos parâmetros do Algoritmo Genético

O primeiro passo de nosso código deve ser a escolha das taxas de aplicação dos operadores genéticos. Devemos escolher a porcentagem de indivíduos das gerações futuras que serão obtidos via *crossover*, mutação e quantos por cento serão mantidos dentre os mais adaptados das gerações anteriores. Para isso, usamos como sistema teste o aglomerado de 13 átomos de Al. Para cada escolha dos parâmetros genéticos,

<sup>1</sup>O método foi implementado pelos professores Dr. Alex André Schmidt e Dr. Paulo Cesar Piquini

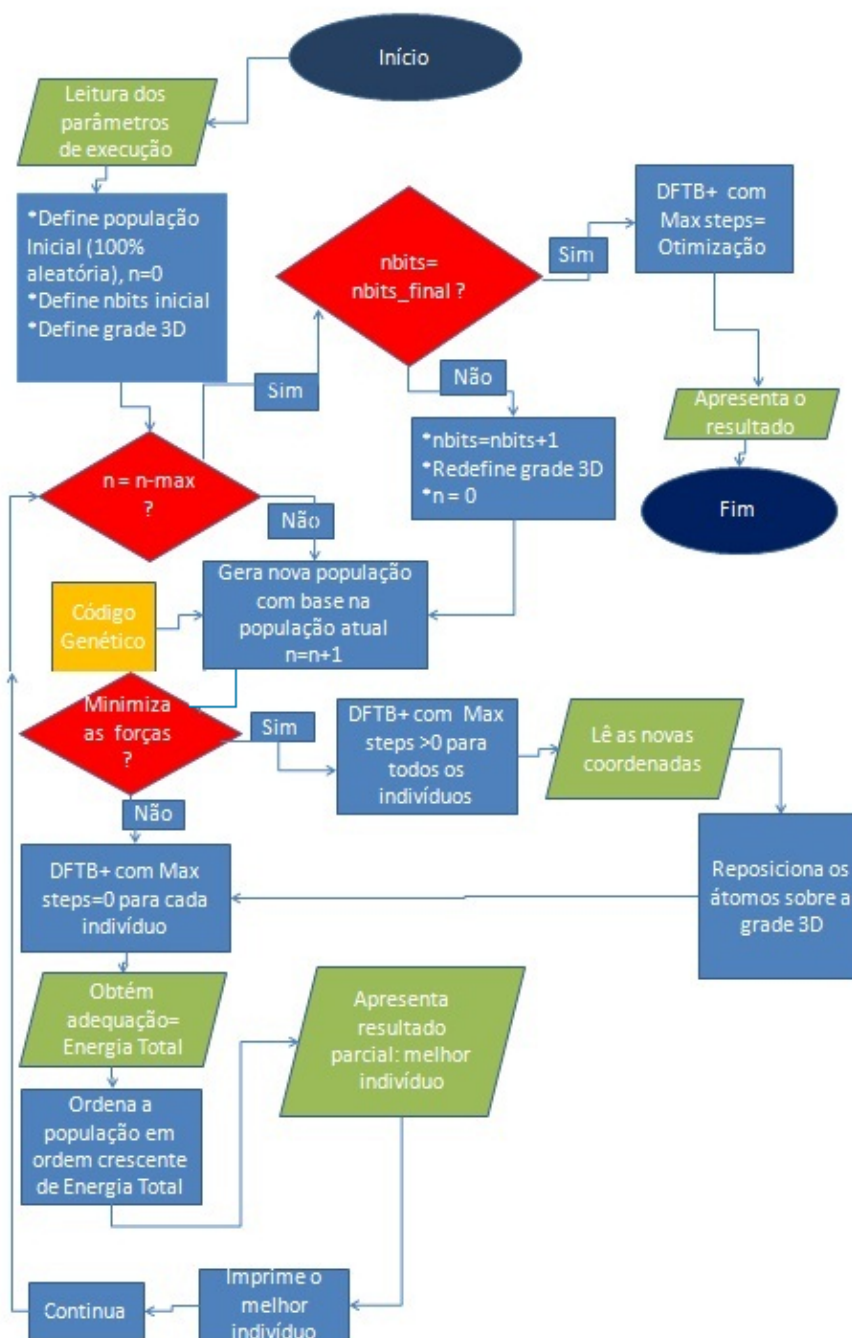


Figura 2.6 – Representação esquemática do programa AG utilizado inicialmente em nosso estudo.

foram feitas 5 rodadas com 1000 passos cada. Os valores finais para cada escolha de parâmetro genético foi tomado como uma média aritmética sobre estas cinco rodadas independentes.

Testamos inicialmente a porcentagem de elitismo, mantendo fixos o *crossover* (50%) e a mutação (2%). A porcentagem da população que não é gerada por nenhum destes operadores foi tomada como aleatória. Os resultados são mostrados na figura 2.7. As médias das energias finais obtidas variando as porcentagens de elitismo, estão apresentadas na tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Resultados das médias de energias dos testes com  $Al_{13}$  para escolha da taxa de aplicação do operador genético - Elitismo.

Porcentagens	5%	10%	20%	30%
Médias das energias(eV)	-250.0174	-252.5853	-253.7760	-253.7256

A figura 2.7 apresenta um gráfico da energia total da melhor configuração de cada geração em função do número de gerações (1000). Observamos que o melhor resultado obtido neste teste, tanto no tocante ao valor final da energia quanto para o comportamento desta energia durante o processo evolutivo, foi quando utilizamos 20% de elitismo.

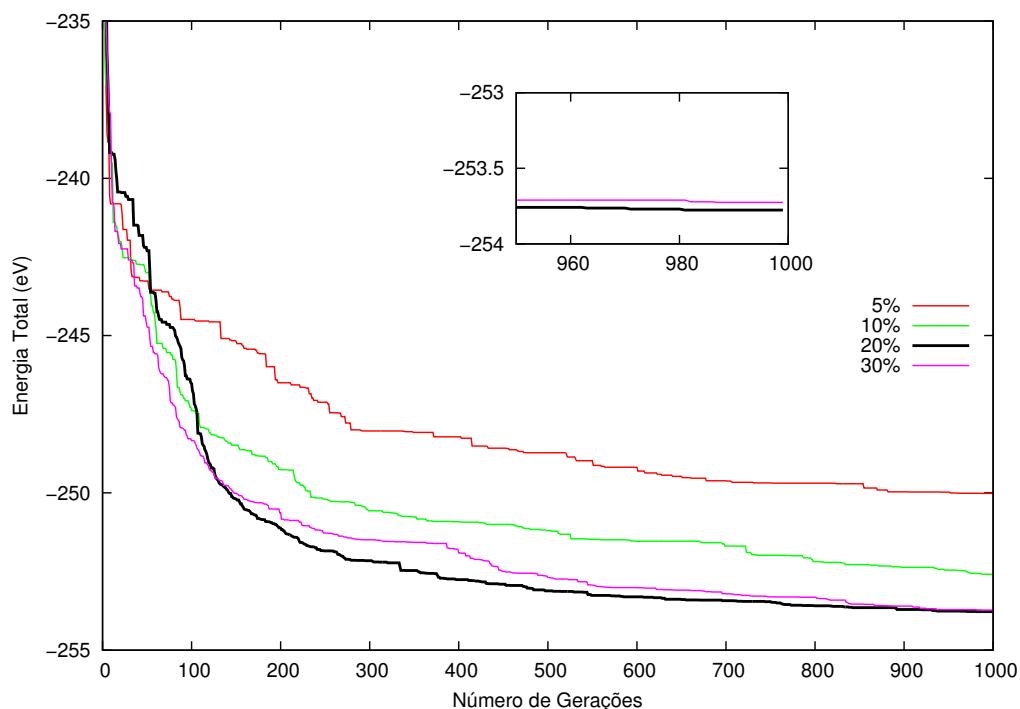


Figura 2.7 – Médias das energias totais dos testes com  $Al_{13}$  para escolha da taxa de aplicação do operador genético elitismo.



Desta maneira, fixamos o valor da taxa de elitismo em 20%. Vale aqui uma consideração de ordem geral. Obviamente, a forma ideal de obtenção destes parâmetros seria uma varredura completa no espaço de parâmetros (*crossover*, mutação, elitismo). Esta busca, entretanto, seria extremamente custosa. Além disso, sabe-se, de um modo geral, que as taxas ótimas destes operadores varia de caso a caso e, embora haja uma variação nestes valores, encontram-se geralmente dentro de alguns limites. Por exemplo, taxas de elitismo superiores a 20% ou 30% tendem a eliminar a variabilidade genética da população muito rapidamente, prendendo a busca em um mínimo local da superfície de energia potencial. Por outro lado, taxas de mutação maiores que 10% tendem a tornar a busca via Algoritmo Genético mais e mais próxima a uma busca aleatória. O operador com maior variabilidade operacional é o de *crossover*. A população restante, ou seja, aquela que deve ser adicionada para que se complete 100% da população, será gerada de forma aleatória (BIELZA et al., 2010).

A figura 2.8 apresenta o teste para o *crossover*. Utilizando 20% de elitismo, 2% de mutação, encontramos a melhor porcentagem para o *crossover* sendo de 70%. Novamente com esta porcentagem de *crossover* tanto a energia total final quanto o comportamento desta energia ao longo do processo evolutivo foram mais favoráveis, ou seja, menores. A tabela 2.2 apresenta as médias das energias em eV em função das porcentagens de *crossover*.

Tabela 2.2 – Resultados das médias de energias dos testes com  $Al_{13}$  para escolha da taxa de aplicação do operador genético - *Crossover*.

Porcentagens	Médias das energias (eV)
20%	-250.3441
30%	-251.1592
40%	-252.5142
50%	-254.3036
60%	-254.4736
70%	-254.5028
80%	-254.0699

A tabela 2.3 apresenta as médias das energias totais finais dos processos de busca em função da variação das porcentagens para mutação. Para este caso, a porcentagem de elitismo usada é de 20% e de *crossover* 70%, conforme valores obtidos nos

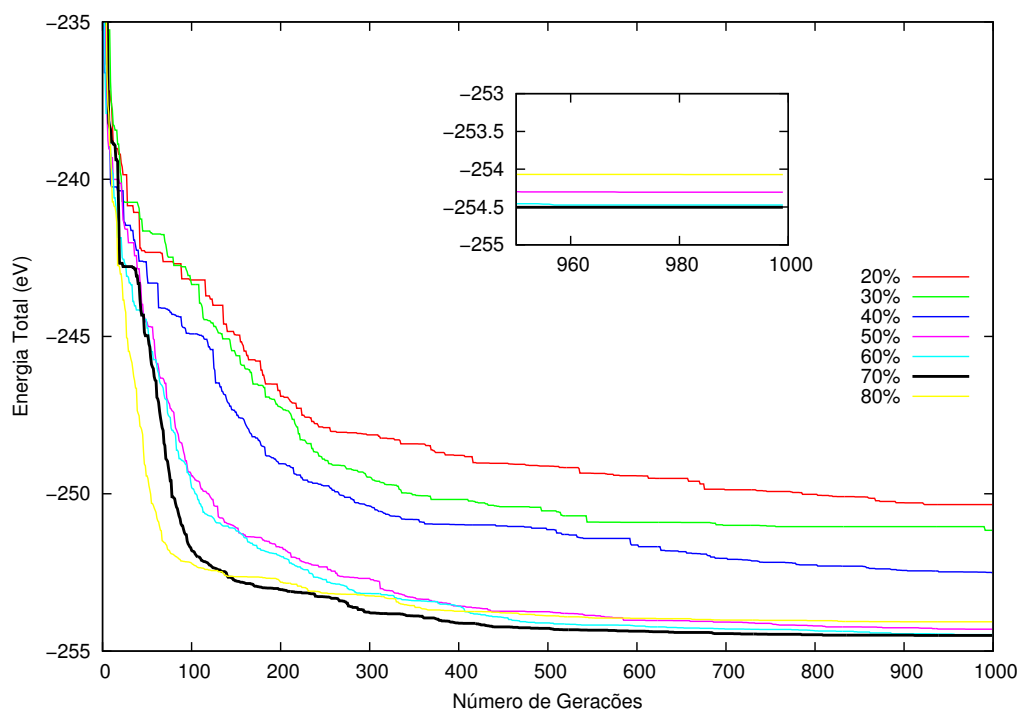


Figura 2.8 – Médias das energias totais dos testes com  $Al_{13}$  para escolha da taxa de aplicação do operador genético *crossover*.

testes anteriores. Utilizando 2% de mutação encontramos uma média de energia mais baixa, como podemos observar na figura 2.9. Não descartamos a hipótese de que este valor pode ter sido obtido como um resultado dos processos de otimização do elitismo e *crossover* anteriores, onde vinculamos a mutação a 2%.

Por outro lado, a taxa de mutação deve ser baixa se comparada com a porcentagem dos outros parâmetros. Se não houver mutação, a descendência é gerada de forma imediata logo após o *crossover* ou copiada sem nenhuma alteração. Quando ocorre mutação, uma ou mais partes dos indivíduos da população é alterado. Com isso, podemos dizer que a mutação evita que o AG caia em um extremo, máximo ou mínimo, local. Porém esta, não pode ocorrer frequentemente, pois o AG tornaria-se uma busca aleatória.

### 2.2.8 Resultados da implementação: Algoritmo Genético + Multi-Grid

Uma vez determinados os valores para as taxas de aplicação dos operadores genéticos, passaremos agora aos testes referentes a estratégia de multi-grid implementada em nosso código de AG.

Nosso objetivo é verificar o eventual ganho de eficiência da estratégia empregando o método de multi-grid em relação às abordagens convencionais de espaço contínuo. Uma das primeiras questões a serem colocadas é: Qual deve ser o esquema de multi-grid empregado? Em outras palavras, assumindo-se que partindo de um *grid* esparsos

Tabela 2.3 – Resultados das médias de energias dos testes com  $Al_{13}$  para escolha da taxa de aplicação do operador genético - Mutação

Porcentagens	Médias das energias (eV)
1%	-253.1195
1,5%	-254.4349
2%	-254.8465
3%	-254.6920
4%	-254.2525
5%	-254.2990

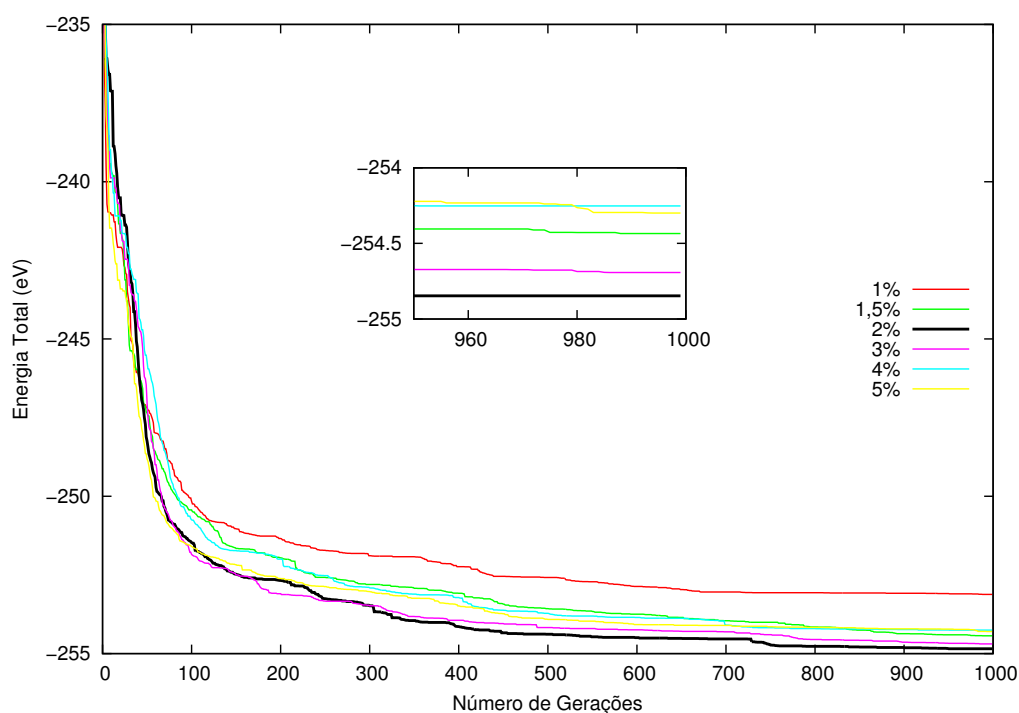


Figura 2.9 – Médias das energias totais dos testes com  $Al_{13}$  para escolha da taxa de aplicação do operador genético mutação.

e aumentando progressivamente o número de pontos no *grid* até o *grid* final (próximo ao contínuo), qual será o número de gerações em cada estágio de *grid* que otimiza o processo de busca?

Iniciamos definindo nosso *grid* inicial com  $2^3$  pontos em cada eixo coordenado, resultando em  $8^3=512$  pontos no espaço configuracional. O espaçamento entre estes pontos em cada eixo coordenado do cubo de simulação é de  $6/8=0,75\text{\AA}$ . O número de

possíveis configurações distintas para um aglomerado de 13 átomos será  $\frac{512!}{(512-13)!} \approx 1,42 \times 10^{35}$ .

Vê-se que, mesmo para este *grid* bastante esparsos, o número de configurações possíveis é imenso. Embora imenso, este número é infinitamente menor que o número de possibilidades em um espaço contínuo. Nossa hipótese é que o AG possa buscar as melhores soluções dentro deste espaço configuracional e que a discretização deste espaço possa simplificar o problema.

Para testar esta hipótese, utilizamos diferentes esquemas de multi-grid. Testamos inicialmente esquemas em que o número de gerações fosse uma função analítica de  $n$ , onde  $n$  é a potência de 2 ( $2^n$ ) que define o número de pontos do *grid* em cada eixo coordenado do cubo de simulação. O número total de gerações, desde o início até o fim do processo de busca, foi restrito a 1000. As funções analíticas testadas têm perfis I) linear, II) quadrática, III) cúbica, IV) exponencial e V) logarítmica em  $n$ , conforme mostrado na figura 2.10. O número de gerações para cada *grid* e cada função analítica é mostrado na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Resultados dos testes das funções analíticas para o multi-grid utilizando  $Al_{13}$ .

Variação do <i>grid</i> $2^n$	n=3	n=4	n=5	n=6	Total
$y=an-b$	y=250	y=250	y=250	y=250	y=1000
$y=an^2-b$	y=156	y=219	y=281	y=344	y=1000
$y=an^3-b$	y=92	y=177	y=293	y=438	y=1000
$y=aexp^n-b$	y=32	y=88	y=236	y=644	y=1000
$y=alnn-b$	y=369	y=261	y=204	y=166	y=1000

As performances do método multi-grid com os perfis de gerações, como anteriormente citados, foram comparadas com simulações em que se utilizou um *grid* com  $2^6$  pontos em cada eixo coordenado do cubo de simulação durante todas as gerações. Chamaremos este caso de grid-fino.

Assim como no caso dos testes dos parâmetros do AG, os resultados mostrados na figura 2.11 são uma média aritmética obtida a partir de cinco rodadas independentes. Os resultados das médias de energias totais para os perfis de variações do multi-grid, foram apresentados na tabela 2.5.

Dos resultados mostrados na figura 2.11, depreende-se que a estratégia de multi-grid em que o número de gerações segue uma função cúbica do número de pontos em cada eixo coordenado do cubo de simulação ( $f(n) = an^3 + b$ ) é a que otimiza a busca por

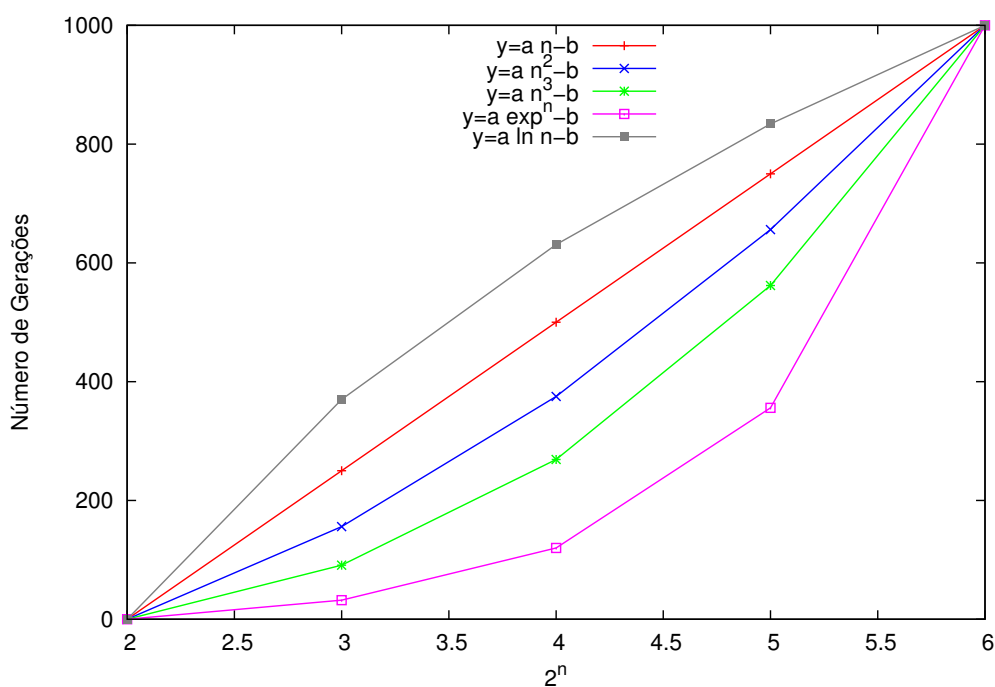


Figura 2.10 – Apresentação dos testes das funções analíticas para o multi-grid utilizando  $Al_{13}$ . Na figura observamos o número de gerações pelas possíveis variações do *grid*  $2^n$ , onde  $n=2,3,4,5,6$ .

Tabela 2.5 – Médias das energias totais e perfis de variações do *grid* para os testes do multi-grid utilizando  $Al_{13}$ .

Variação no <i>grid</i>	Lin	Qua	Cúb	Exp	Log
<b>Médias das energias(eV)</b>	-255.3781	-254.5461	-255.4180	-254.9014	-254.7223

uma configuração de energia mínima para o aglomerado  $Al_{13}$ . Entretanto, esta vantagem do perfil cúbico não é conclusiva, uma vez que o número de gerações é aparentemente pequeno e os resultados finais dos vários perfis estudados são bastante próximos uns dos outros, mostrando uma relativa equivalência entre as diferentes abordagens. Como novamente podemos observar na tabela 2.5.

Uma comparação da performance do *grid* de perfil cúbico com aquela para o *grid*-fino é mostrada na figura 2.12. Neste caso é clara a vantagem final da abordagem que emprega o multi-grid. Esta melhor performance, entretanto, não é evidenciada durante os passos iniciais da busca evolutiva. Na figura 2.12 podemos ver que até aproximadamente a geração de número 200 a abordagem com *grid*-fino apresenta configurações com baixas energias. A partir deste ponto a abordagem multi-grid supera as predições daquela com *grid*-fino e assim permanece até o final das 1000 gerações da simulação.

Estes testes com aglomerados de alumínio de 13 átomos mostram-nos que é pos-

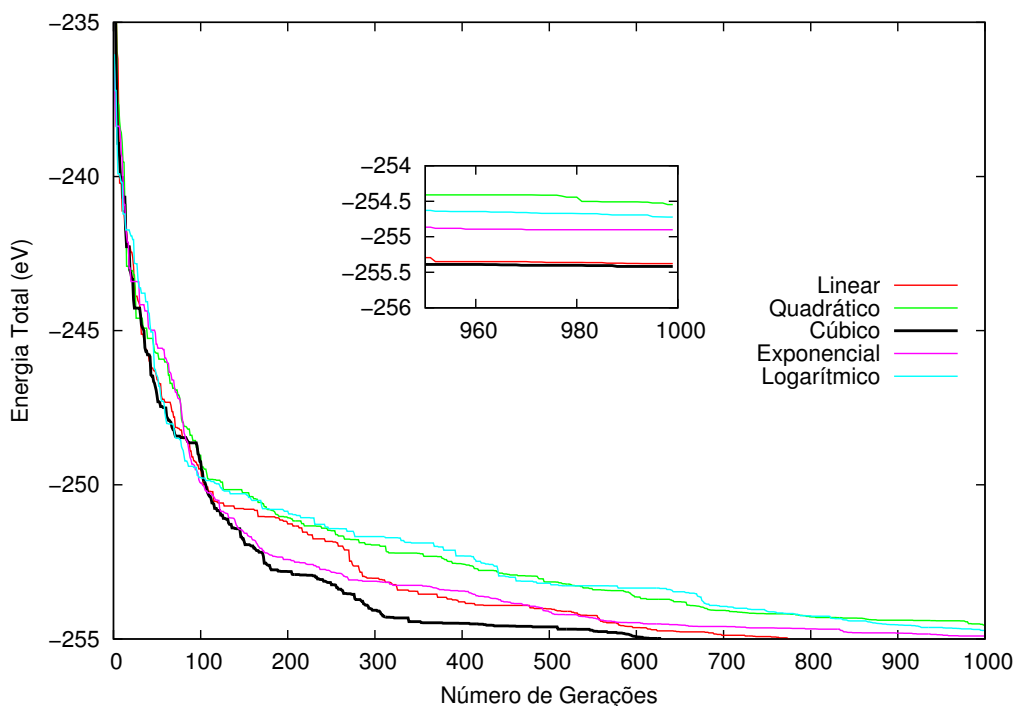


Figura 2.11 – Médias das energias totais dos testes com  $\text{Al}_{13}$  para escolha do perfil de variação do *grid* nos testes de multi-grid.

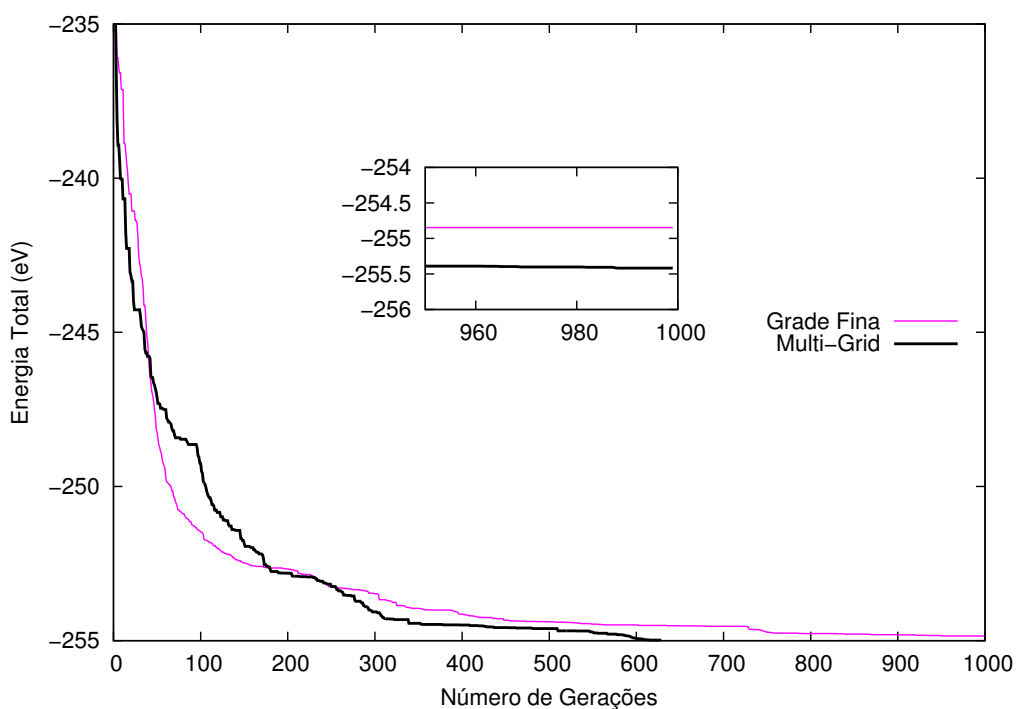


Figura 2.12 – Comparação entre grid-fino (Grade Fina) e multi-grid para os aglomerados de Al com 13 átomos. Na figura, observamos o número de gerações pelas médias das energias em eV.

sível que um Algoritmo Genético o qual utiliza conjuntamente com os operadores genéticos durante a busca evolutiva, uma discretização do espaço de configurações que segue de um *grid* bastante esparsa até um *grid* que se aproxima do contínuo, pode apresentar

ganhos de eficiência.

Uma questão que se coloca neste ponto de nossa discussão é: A diferença de eficiência nos AGs com e sem multi-grid depende da complexidade do espaço de configurações do sistema em estudo?

Para responder a esta questão, realizamos sobre alguns sistemas com menor número de átomos, quais foram: Os hidrocarbonetos -  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  e  $C_6H_6$ , assim como para um sistema com um maior número de átomos, o aglomerado de Al com 19 átomos. A ideia de escolhermos hidrocarbonetos é devido ao fato destes, possuírem estruturas e composições bem conhecidas.

Dois tipos de buscas foram realizados: uma usando multi-grid chamado grid-fino e outra usando o multi-grid com perfil cúbico para o número de geração de cada *grid*. Os parâmetros do AG, a caixa de simulação etc, permanecem idênticos aos testes anteriores.

Os resultados destes testes para pequenas moléculas contendo C's e H's são mostradas na figura 2.13 e na tabela 2.6. Fica claro, nestes casos, que o método de multi-grid não traz vantagem alguma ao processo evolutivo, muito pelo contrário, apresenta resultados inferiores aos obtidos utilizando-se um *grid* próximo ao contínuo desde o início da simulação. Por outro lado, os testes realizados para o aglomerado de Al19, conforme figura 2.14, mostram que a abordagem empregando o método de multi-grid tem melhor desempenho.

Tabela 2.6 – Resultados das médias de energias para os hidrocarbonetos nos testes de multi-grid e grid-fino.

<b>Moléculas</b>	$C_2H_4$	$C_6H_6$	$CH_4$	$C_2H_2$
<b>Médias das energias(eV)(Multi-Grid)</b>	-130.6292	-331.7916	-87.6673	-111.1761
<b>Médias das energias(eV)(Grid-Fino)</b>	-132.6361	-334.3971	-87.7143	-111.4107

Dessa forma, ao menos deste pequeno conjunto de testes, observamos que quanto maior a complexidade do espaço configuracional, mais provável será a vantagem de empregar-se o método do AG acoplado a um esquema de multi-grid.

Estes resultados levam-nos a conjectura que a possível vantagem da metodologia empregada ao multi-grid possa ser advinda de uma seleção da população inicial que seja mais eficiente em descobrir configurações no espaço configuracional que estejam dentro dos poços de atração mais estáveis da superfície de energia potencial acessível ao sistema. Em outras palavras, a eficiência do método de busca estaria diretamente relacionada à uma escolha ótima da população inicial. A redução do espaço configuracional, através de um *grid* esparso de pontos, facilitaria a tarefa do AG em descobrir estas confi-

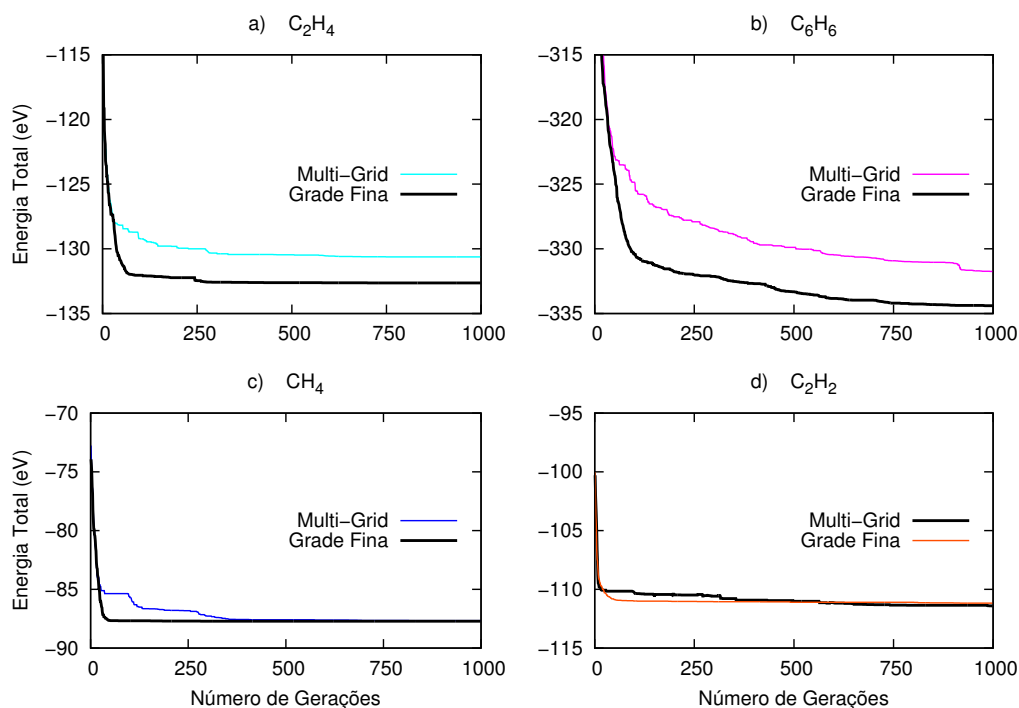


Figura 2.13 – Testes de comparação da eficiência do multi-grid e grid-fino (Grade Fina) para moléculas (hidrocarbonetos). Na figura, observamos o número de gerações pelas médias das energias em eV. a)  $C_2H_4$  (Etileno); b)  $C_6H_6$  (Benzeno); c)  $CH_4$  (Metano); d)  $C_2H_2$  (Acetileno).

gurações ótimas. O refinamento das soluções adquiridas seria obtido com o aumento do número de pontos no *grid* com o passar do processo evolutivo. Para sistemas em que o espaço configuracional não apresenta grande complexidade, como no caso de hidrocarbonetos, a abordagem empregada ao multi-grid retardaria a busca pela melhor solução. Com esta ideia em mente, e guiados pelos resultados anteriores, empregamos ainda outro esquema de multi-grid, adicionalmente àqueles em que o número de gerações em cada *grid* segue uma função analítica do número de pontos do espaço configuracional.

Este esquema adicional deve fazer uma varredura mais extensa do espaço configuracional, onde o *grid* é bastante esparsa, de maneira a buscar as configurações que estejam em regiões da superfície de energia potencial mais próximas dos poços de atração e que, dessa maneira, possam gerar descendentes com maior probabilidade de ocuparem seus mínimos locais e eventualmente seu mínimo global.

O esquema que usamos procede a busca evolutiva para a configuração de menor energia de aglomerados de Al com 19 átomos com 500 gerações em um *grid* com  $2^3$  pontos em cada eixo coordenado, que corresponde ao *grid* mais esparsa por nós utilizado. A busca procede então, por outras 250 gerações com um *grid* de  $2^4$  pontos por eixo, seguidos por 150 gerações em um *grid* de  $2^5$  pontos por eixo e finaliza com outras 100 gerações em um *grid* com  $2^6$  pontos por eixo coordenado do cubo de simulação de lado 6Å.

Os resultados desta busca, que chamamos de “maior no começo”, e são também



mostrados na figura 2.14 e na tabela 2.7, conjuntamente com os resultados obtidos com o grid-fino e o *grid* com perfil cúbico (obtidos anteriormente). Estes resultados mostram que uma busca inicial mais extensa leva a melhores resultados finais, o que corrobora com os argumentos apresentados de que uma população inicial gerada através de uma busca mais rigorosa em um espaço configuracional esparsa, pode melhorar o desempenho do AG.

Tabela 2.7 – Resultados das médias de energias para os testes dos diferentes esquemas de multi-grid utilizando  $Al_{19}$ .

Variação do <i>grid</i>	Maior no começo	Multi-Grid	Grid-Fino
Médias das energias(eV)	-378.5664	-377.9635	-377.5398

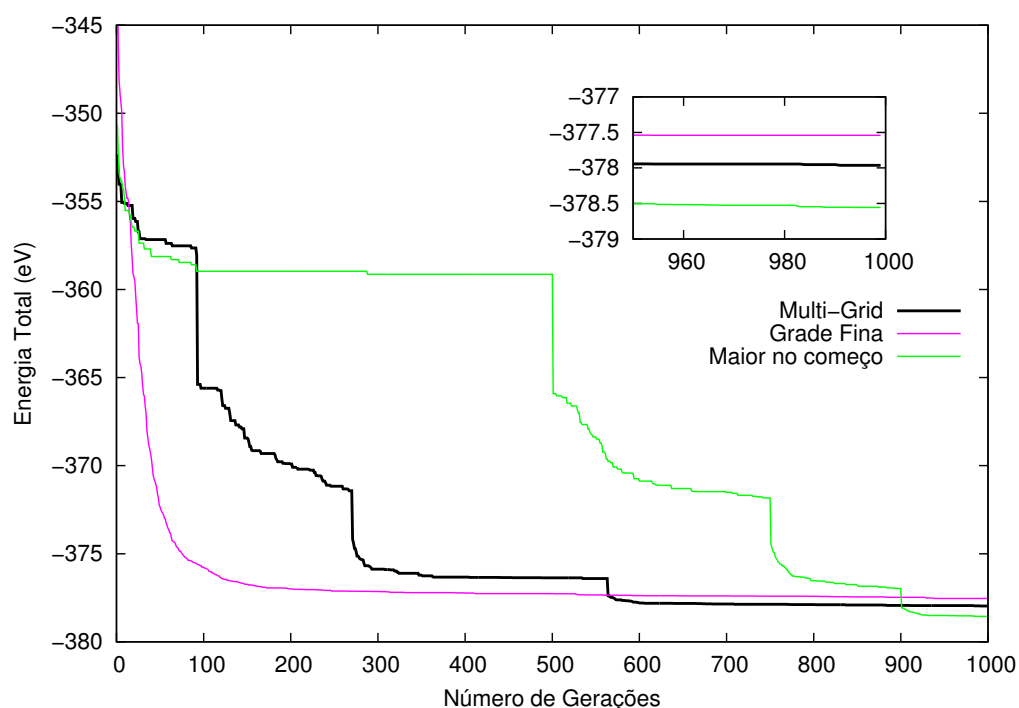


Figura 2.14 – Médias de energias para os testes dos diferentes esquemas de multi-grid, utilizando  $Al_{19}$ . As nomenclaturas apresentadas na figura como o multi-grid, representa o perfil cúbico, a grade fina, representa o grid-fino e o maior no começo, representa um multi-grid com uma busca maior no começo do cálculo.

A partir dos testes realizados nesta seção, relativos à eficiência do método do AG acoplado ao método de multi-grid, comparativamente ao método do AG usual em um espaço contínuo (simulado por um *grid* bastante denso), podemos extrair as seguintes conclusões: I) Para problemas em que o espaço configuracional não apresente grandes complexidades (caso de pequenas moléculas), o método AG + multi-grid não é vantajoso;

II) Métodos de multi-grid que exploram de maneira extensa *grids* iniciais mais esparsos, podem sim acelerar a busca por soluções da função objetivo do problema.

Na seção seguinte são apresentados os resultados obtidos quando utilizamos AG com o método de multi-grid e a teoria dos grafos no processo de busca no espaço configuracional.

### **2.3 Algoritmo Genético acoplado ao método Multi-Grid e a seleção topológica via coordenadas SPRINT**

Durante o processo evolutivo de busca do AG, é comum observarmos uma redução da variabilidade genética da população conforme as gerações se sucedem. Isto pode levar a uma estagnação evolutiva, uma vez que toda população pode ser reduzida a um ou poucos espécimes. Esta é certamente uma situação indesejável.

Uma maneira de contornar-se esta situação é eliminando das gerações futuras, configurações que sejam topologicamente equivalentes às aquelas já existentes, quais sejam, aquelas que seguem de uma geração a outra via elitismo e aquelas já geradas na nova configuração via operador de *crossover* e mutação.

Esta seleção de configurações topologicamente distintas durante a formação dos indivíduos de uma nova geração foi implementada em nosso código via coordenadas SPRINT, discutidas anteriormente neste capítulo. Basicamente, ao gerar um indivíduo de uma nova geração, determina-se seu valor de coordenadas SPRINT e compara-se aos valores de coordenadas SPRINT dos indivíduos já existentes na população. Se seu valor de coordenadas SPRINT for equivalente ao de um indivíduo já existente, este indivíduo é descartado e um novo indivíduo é gerado pelos operadores genéticos. Isto é feito antes de determinar-se o valor da função objetivo associada aos indivíduos da nova população, de maneira a evitar cálculos desnecessários. Há ainda a possibilidade de gerar-se um número muito grande de indivíduos sem que nenhum deles seja topologicamente distintos dos indivíduos já existentes. Isso pode levar nosso código a ficar “armadilhado”, preso nesta etapa de geração de indivíduos de uma nova população. Assim, buscando evitar situações deste tipo, estabelecemos que se após um certo número de tentativas de gerar-se um indivíduo topologicamente distinto não obtivermos sucesso, então este indivíduo não é aceito na tentativa seguinte.

Como os valores das coordenadas SPRINT são números reais, há a necessidade de se estabelecer qual a diferença entre estes valores que caracterizará um indivíduo como topologicamente distinto. Este valor não está definido a priori. Desta forma realizamos testes com o aglomerado de A13 para determinar seu valor ótimo. Estes testes seguem o mesmo esquema daqueles realizados usando o esquema de *grid* “maior no começo”,

da seção anterior, só que agora utilizando a seleção de configuração via coordenadas SPRINT. Devemos aqui notar, que na definição das coordenadas SPRINT é necessário estabelecermos critérios para dizermos se um dado átomo é primeiro, segundo ou ainda terceiro vizinho de um dado centro atômico. Os valores adotados para este parâmetro foram: 3.0, 3.5 e 4.0, respectivamente.

Uma vez determinados os parâmetros do esquema de seleção de configurações via coordenadas SPRINT, realizamos cinco buscas independentes para a configuração de menor energia dos aglomerados de Al com 13 átomos, comparando o AG acoplado ao esquema de multi-grid (cúbico e maior no começo) e grid-fino, ambos acoplados a seleção topológica de configurações, ver figura 2.15 e tabela 2.8. Afim de compararmos a eficiência do AG acoplado a seleção topológica de configurações, com o método AG sem este acoplamento, porém, utilizando o multi-grid com perfil cúbico, obtido anteriormente, comprovamos sua eficiência como mostra a figura 2.16. A média aritmética destes resultados é mostrada na tabela 2.9.

Tabela 2.8 – Resultados das médias de energias para os testes de diferentes esquemas de variações do *grid* utilizando as coordenadas SPRINT para  $Al_{13}$ .

Variação do <i>grid</i>	Maior no começo	Multi-Grid	Grid-Fino
Médias das energias(eV)	-257.4363	-257.0966	-257.0526

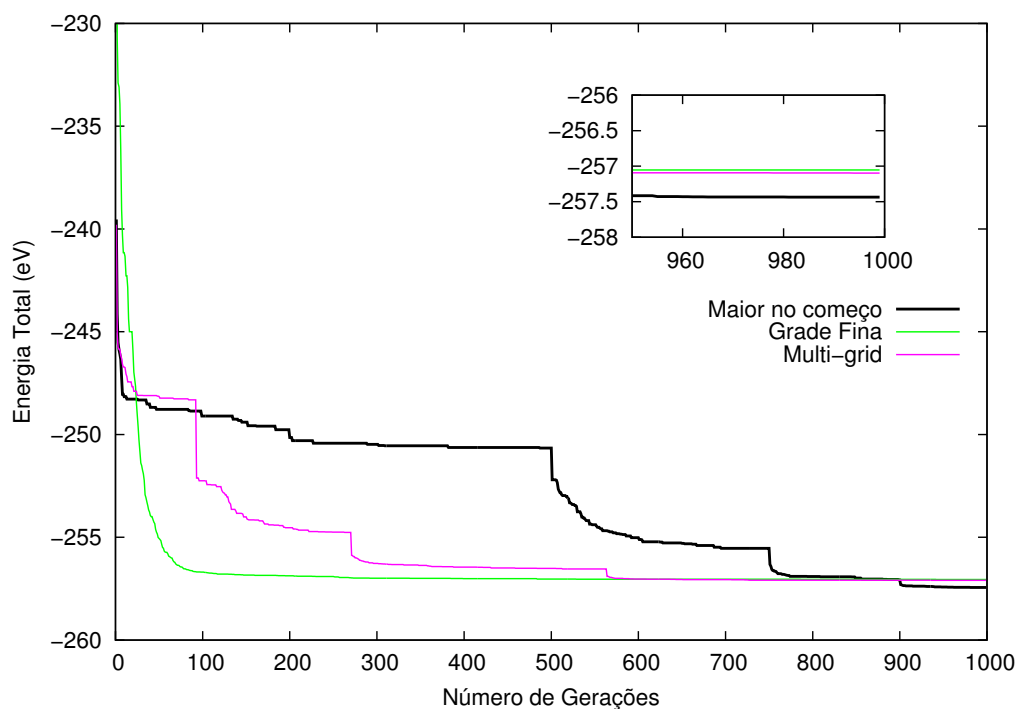


Figura 2.15 – Apresentação dos resultados das médias de energias para os testes de diferentes esquemas de multi-grid utilizando as coordenadas SPRINT para  $Al_{13}$ .

Tabela 2.9 – Resultados das médias de energias para esquemas de multi-grid com e sem coordenadas SPRINT para  $Al_{13}$ .

Varição do <i>grid</i>	Multi-Grid	Grid-Fino
Médias das energias (eV)(Grafos)	-257.0966	-257.0526
Médias das energias (eV)(Sem Grafos)	-255.4180	-254.8465

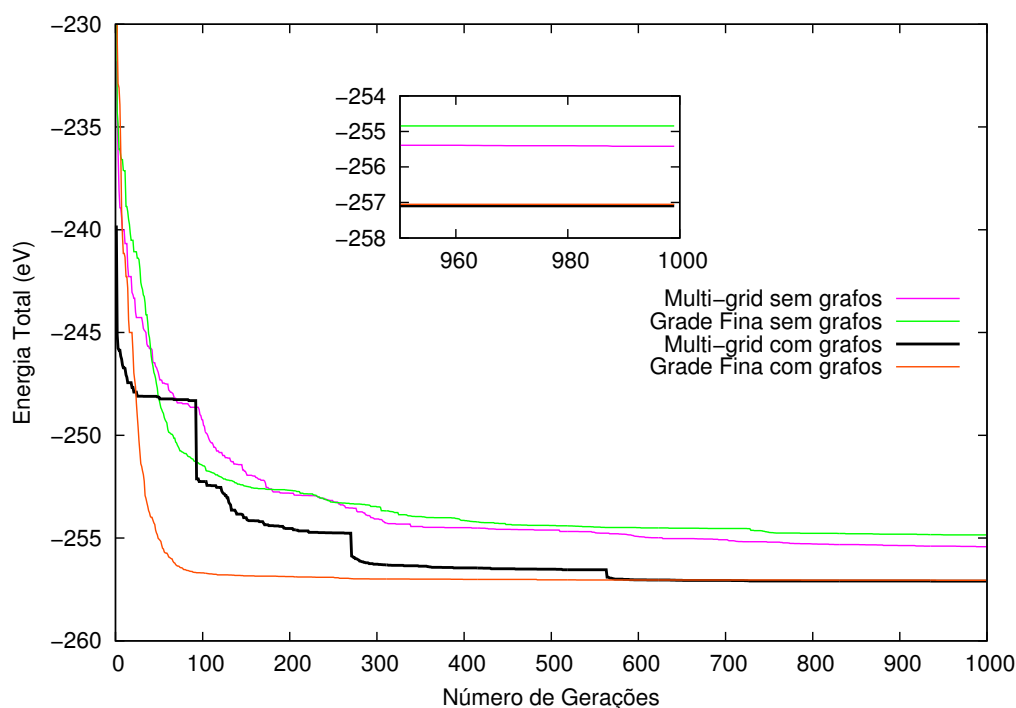


Figura 2.16 – Comparação do método AG acoplado ao esquema de seleção de configurações via coordenadas SPRINT e sem o acoplamento para diferentes esquemas de variações no *grid* para  $Al_{13}$ .

Os resultados mostraram, sem dúvida, a vantagem comparativa do emprego da seleção topológica das configurações na eficiência do método do AG. É interessante ainda notar que o ganho relativo com o uso da seleção topológica é maior que o obtido unicamente via multi-grid.

## 2.4 Alguns resultados para aglomerados de $Al_{13}$ e $Al_{19}$

Embora não tivéssemos como foco principal neste estudo a determinação efetiva das estruturas de menor energia dos aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos, apresentamos aqui, por completeza, alguns resultados provenientes de nossos cálculos

e os comparamos com os obtidos por Ping et al. (2006).

Como a metodologia de cálculo utilizada no trabalho de Ping et al. (2006) é diferente daquela que empregamos nesta dissertação, iremos otimizar as estruturas propostas no trabalho destes autores usando o método DFTB+ (empregado em nossos cálculos), de modo a ser possível compararmos as energias totais das diferentes estruturas dos aglomerados.

Todas as configurações de menor energia obtidas por Ping et al. (2006) apresentam alguma simetria, de modo que reproduzir seus modelos estruturais não é uma tarefa que leve a ambiguidades.

Na tabela 2.10 apresentamos os valores de energia total em (eV) para aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos calculados utilizando o programa DFTB+. A nomenclatura apresentada na tabela 2.10 refere-se as seguintes situações: Al<sub>19</sub>\_maior é o resultado obtido utilizando o método do AG acoplado ao multi-grid com um esquema de busca que chamamos “maior no começo”; Al<sub>19</sub>\_multi é o resultado obtido utilizando AG acoplado ao multi-grid cúbico; Al<sub>19</sub>\_fino é o resultado obtido quando utilizamos AG com um grid-fino. A mesma nomenclatura será utilizada para os aglomerados com 13 átomos de alumínio, com a diferença de que o resultado apresentado na tabela 2.10 para os aglomerados de 13 átomos, foram obtidos utilizando a seleção topológica via coordenadas SPRINT.

Tabela 2.10 – Resultados da energia total obtidos através de esquemas de busca para aglomerados de 13 e 19 átomos.

<b>Aglomerados</b>	<b>Energia Total (eV)</b>
Al <sub>19</sub> _maior	-13.9495
Al <sub>19</sub> _multi	-13.9455
Al <sub>19</sub> _fino	-13.9311
Al <sub>13</sub> _maior	-9.4800
Al <sub>13</sub> _multi	-9.4850
Al <sub>13</sub> _fino	-9.4756

Na tabela abaixo 2.11 apresentamos os valores da energia total em (eV) para as estruturas reproduzidas do artigo de Ping et al. (2006), otimizadas utilizando o programa DFTB+:

A comparação dos valores apresentados nas tabelas 2.10 e 2.11 mostra a seguinte ordem de energia para os aglomerados obtidos pelas diferentes estratégias de busca:

Tabela 2.11 – Resultados obtidos para aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos reproduzidos do artigo de (PING et al., 2006).

<b>Aglomerados</b>	<b>Energia Total (eV)</b>
$Al_{13\_ico}$	-9.423925
$Al_{13\_deca}$	-9.4817
$Al_{13\_cubo}$	-9.4602
$Al_{19\_octa}$	-13.9203
$Al_{19\_ico}$	-13.9542

$Al_{13\_multi}(0.00) < Al_{13\_deca}(0.0033) < Al_{13\_maior}(0.0050) < Al_{13\_fino}(0.0094) < Al_{13\_cubo}(0.0248) < Al_{13\_ico}(0.0611)$

para o  $Al_{19}$ ,

$Al_{19\_ico}(0.00) < Al_{19\_maior}(0.0047) < Al_{19\_multi}(0.0087) < Al_{19\_fino}(0.0231) < Al_{19\_octa}(0.0339)$

Um dos primeiros pontos a ser ressaltado é o fato de que cálculos utilizando o código DFTB+, não reproduzem a ordem de estabilidade obtida pelos cálculos Ab-initio de Ping et al. (2006), para aglomerados de  $Al_{13}$ , qual seja (da mais estável para o menos estável)  $Al_{13\_ico} - Al_{13\_deca} - Al_{13\_cubo}$ . Vimos que a estrutura com simetria icosaédrica passa de mais estável (nos cálculos ab-initio) para a menos estável (nos cálculos DFTB+) entre os três aglomerados. Isso indica que o potencial para átomos de Al no código DFTB+ pode não ser totalmente adequado ao estudo de aglomerados atômicos, visto que sua parametrização é realizada tornando-se como base de dados resultados obtidos principalmente para as fases cristalinas envolvendo o átomo de Al.

Nota-se que embora a estratégia que denominamos maior-no-começo tenha um comportamento médio mais eficiente (menor energia média para as cinco rodadas independentes), a estrutura de menor energia dentre todos os esquemas empregados, foi obtido em uma das rodadas realizadas utilizando o esquema de multi-grid cúbico. Entretanto, as diferenças de energia entre os aglomerados é muito pequena, o que nos leva a sugerir que estas estruturas possam coexistir em porcentagens distintas dentro de uma amostragem destes aglomerados. Este fato demonstra a complexidade do problema para determinação das estruturas de mínima energia de pequenos aglomerados atômicos.

Na figura 2.17 são mostrados os aglomerados obtidos otimizando as estruturas propostas no artigo de Ping et al. (2006) com o método DFTB+. As estruturas otimizadas

das, de um modo geral, mantém a simetria inicial, conforme propostas por Ping et al. (2006). Contudo, a estrutura proposta como a de mínima energia para o aglomerado de Al<sub>19</sub> no trabalho dos autores, é vista perder a simetria inicial (duplo-icosaédro) durante a otimização com o código DFTB+, conforme pode ser visto na figura 2.17. Esta diferença entre os resultados Ab-initio e semi-empírico (DFTB+) passa novamente a ser atribuída à inadequação do potencial semi-empírico empregado no método DFTB+.

Devemos enfatizar neste ponto o fato de que esta deficiência do potencial para os átomos de Al no DFTB+ em reproduzir corretamente resultados de cálculos mais precisos, não era conhecido a priori.

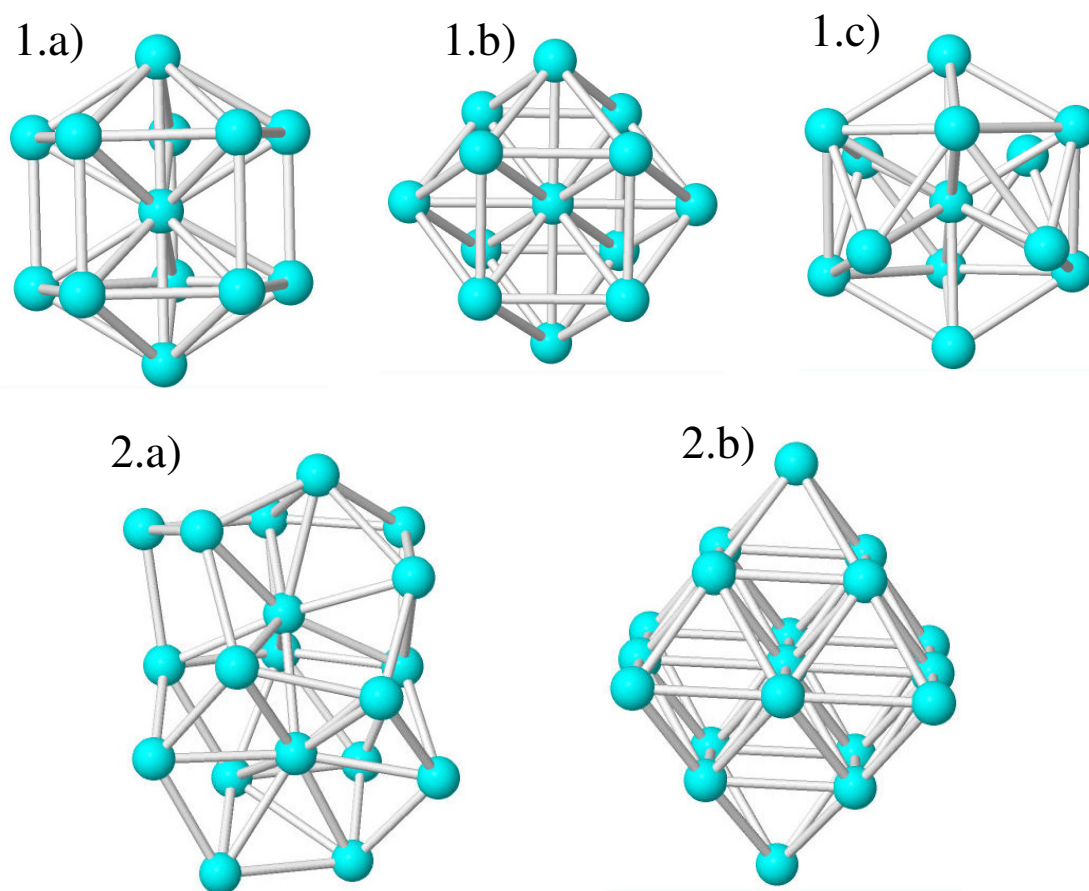


Figura 2.17 – Aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos em ordem crescente de energia. 1.a) Aglomerado de Al<sub>13</sub> decaedro 1.b) Aglomerado de Al<sub>13</sub> cuboctaedro 1.c) Aglomerado de Al<sub>13</sub> icosaedro 2.a) Aglomerado de Al<sub>19</sub> duplo-icosaedro 2.b) Aglomerado de Al<sub>19</sub> octaedro. Aglomerados reproduzidos do artigo (PING et al., 2006).

Da figura 2.18, observamos que o aglomerado de mais baixa energia para o caso de Al<sub>13</sub> (1.a) apresenta uma estrutura com um átomo central multiplamente conectado a 11 (onze) primeiros vizinhos. Somente um dos átomos de Al na camada exterior não se conecta ao átomo central. A estrutura apresenta faces triangulares e (quase-)quadrada. Além do mais, não há uma simetria pontual evidente. A estrutura (1.b), por outro lado,

apresenta uma simetria pontual  $C_s$ , um átomo central multiplamente conectado aos átomos de camada exterior. Esta estrutura apresenta 3 faces quadradas e 4 faces pentagonais. A estrutura (1.c) não apresenta simetria pontual e esta não possui nenhum átomo central multiplamente conectado, com o conjunto de átomos formando uma estrutura de pirâmide distorcida.

Nenhuma das estruturas de menor energia para o aglomerado Al<sub>19</sub> apresenta simetria pontual definida. A estrutura de mais baixa energia (2.c), têm um átomo central multiplamente conectado à camada externa. De outro modo, os outros dois aglomerados mostrados da figura em questão, apresentaram estruturas em camadas atômicas superpostas.

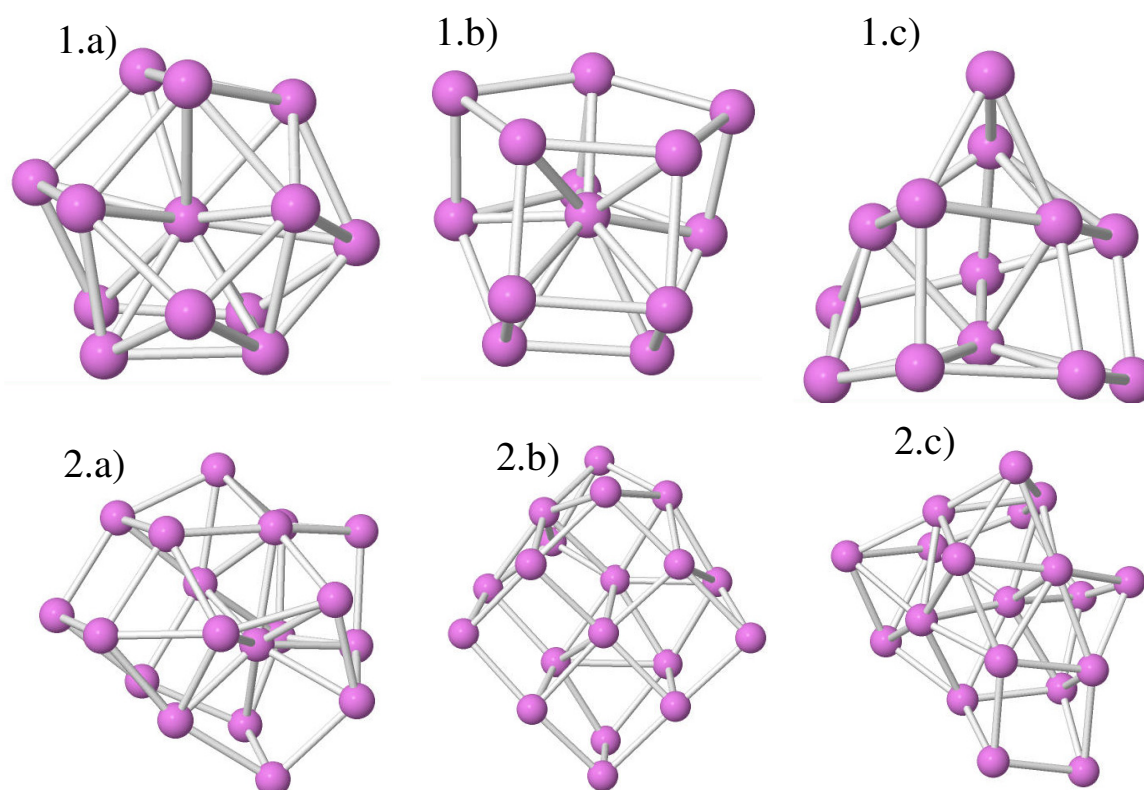


Figura 2.18 – Aglomerados de mais baixa energia para o caso de Al<sub>13</sub> e Al<sub>19</sub>. As estruturas na figura estão em ordem crescente de energia para Al<sub>13</sub> em 1)a,b e c e para Al<sub>19</sub> em 2)a e b.

Nas figuras 2.19 e 2.20 são mostradas as densidades de estados (DOS) e as densidades de carga para os níveis situados a  $\pm 1,0$  eV em relação ao nível de Fermi, para aglomerados de Al de 13 e 19 átomos, respectivamente.

Uma característica comum nos gráficos de DOS é que há uma diminuição no mínimo de estados na energia de Fermi, embora os sistemas permaneçam com caráter metálico. Isto reproduz nos aglomerados uma característica marcante do cristal de Al, que é a deste material ser um metal “pobre” (poucos elétrons disponíveis na energia de Fermi). É interessante notar que o aglomerado Al<sub>19</sub> apresenta um pico da DOS na ener-



gia de Fermi e é o menos estável dentre todos apresentados na figura 2.20.

As densidades de carga nas figuras 2.19 e 2.20 mostram uma grande semelhança entre as distribuições de carga para os estados ocupados e desocupados próximos ao nível de Fermi. Outra característica observada nas densidades de carga, embora não muito evidente, é que as distribuições de carga para os aglomerados com maior estabilidade apresentam uma maior delocalização espacial, ou seja, maior presença de carga nas regiões interatômicas. Por outro lado, nos aglomerados mais estáveis, observou-se uma maior concentração de carga sobre os átomos, ou seja, há um maior grau de localização de carga. Novamente, uma exceção a este comportamento é observada para o caso do aglomerado  $Al_{19\_octa}$ , que embora sendo o menos estável dentre aqueles apresentados, mostra uma delocalização de cargas ao menos para seus estados ocupados.

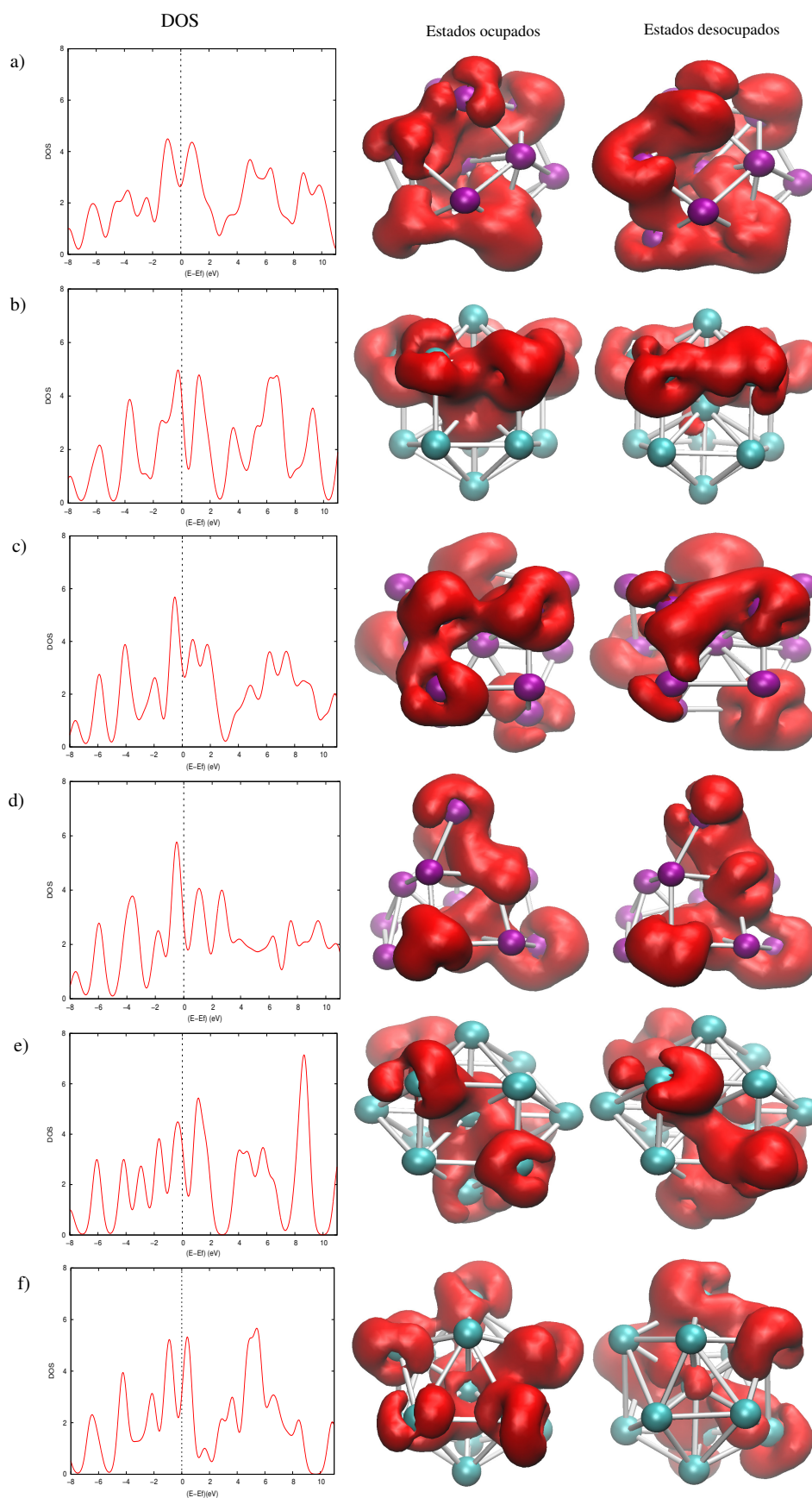


Figura 2.19 – Imagens das DOS e densidades de cargas para aglomerados de Al<sub>13</sub>.

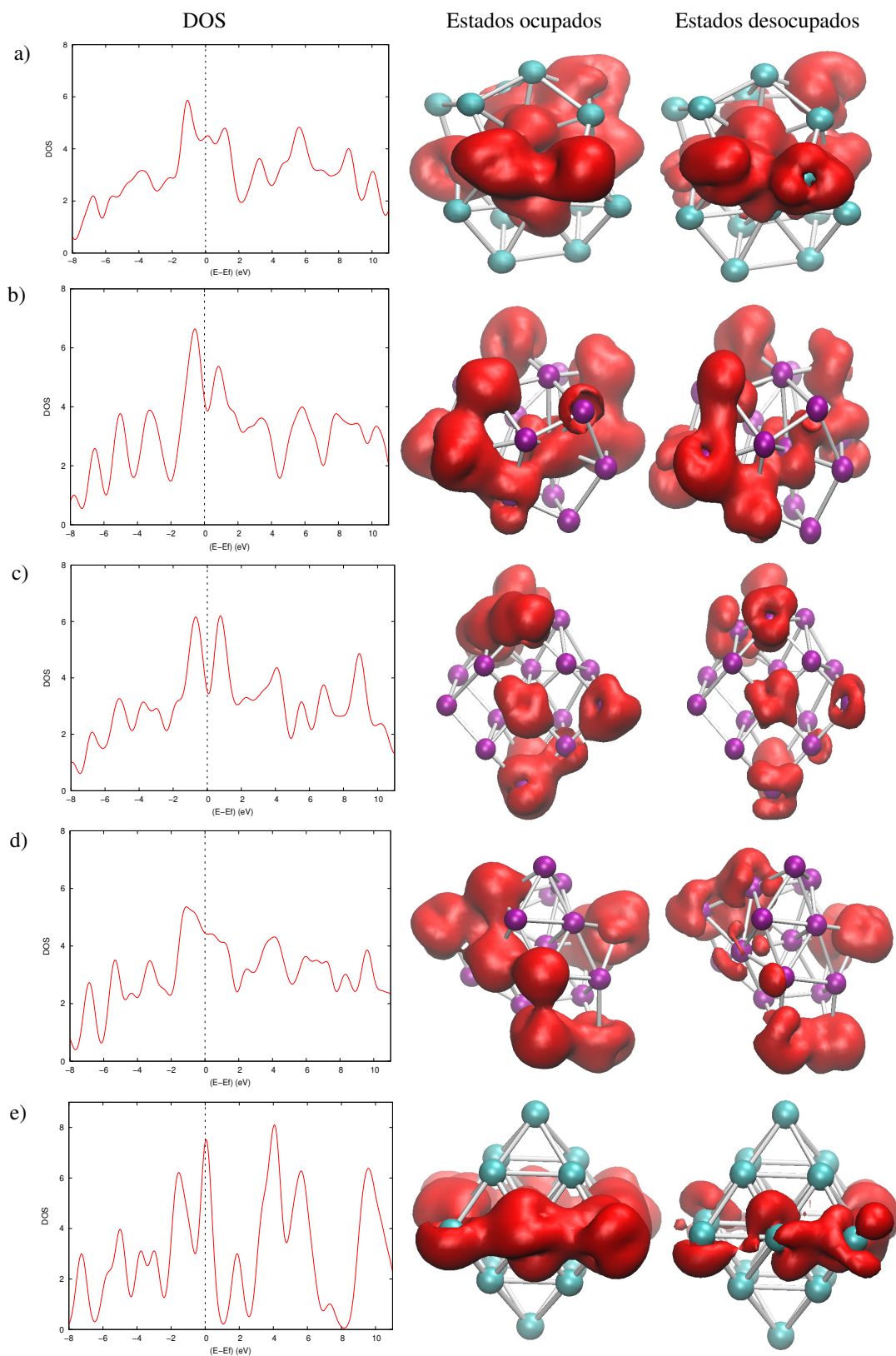


Figura 2.20 – Imagens das DOS e densidades de cargas para aglomerados de Al<sub>19</sub>.

### 3 CONCLUSÃO

Neste trabalho procuramos explorar possíveis melhorias ao método do Algoritmo Genético para a busca de soluções ao problema de otimização de uma função objetivo em um espaço de parâmetros bastante grande.

As alternativas estudadas foram: I) A discretização do espaço configuracional acessível ao sistema em estudo, usando para isso as técnicas conhecidas pelo nome genérico de multi-grid, e II) A seleção dos indivíduos gerados durante as sucessivas gerações de acordo com a sua topologia, mantendo aqueles que se mostraram topologicamente distintos dos já existentes, usando para esta finalidade o conceito de teoria dos grafos.

Os cálculos foram realizados preferencialmente para aglomerados de alumínio com 13 e 19 átomos, utilizando como espaço configuracional uma caixa cúbica de lado 6Å. Os cálculos de energia total de todos os aglomerados durante o processo evolutivo do AG foram realizados usando aproximações tight-binding, da teoria do funcional da densidade implementada no código DFTB+. Os parâmetros definidos do AG foram testados e otimizados, o que resulta em taxas de elitismo, *crossover* e mutação de 20%, 70% e 2%, respectivamente. Todos os testes foram realizados para uma população de 100 indivíduos e um número de 1000 gerações. As populações iniciais são sempre completamente aleatórias. Para cada situação estudada, foram realizadas cinco rodadas independentes, das quais extrai-se uma média aritmética.

O método do AG acoplado à metodologia de multi-grid foi testado utilizando-se vários esquemas de discretização que variavam entre si pelo mínimo de gerações em cada *grid*.

Em todos os casos estudados o *grid* inicial continha  $2^3$  pontos em cada eixo coordenado do cubo de simulação. Os *grids* subsequentes continham  $2^4$ ,  $2^5$  e finalmente  $2^6$  pontos no *grid* em cada eixo coordenado. Como dito anteriormente os vários testes diferiam apenas no mínimo de gerações em cada *grid*.

Dentre os vários esquemas estudados, o que apresentou o melhor resultado foi aquele em que se priorizou um maior número de configurações no *grid* mais esparsas. As comparações evoluíram de uma simulação em que o número de pontos no *grid* era  $2^6$  durante o processo evolutivo.

Estes testes resultaram que o esquema de multi-grid pode forçar o método do AG a ser mais eficiente. Entretanto, testes posteriores com moléculas de hidrocarbonetos mostraram que esta melhoria introduzida pelo método multi-grid é restrita a sistemas cujo espaço configuracional é complexo, ao menos mais complexo que aquele de pequenas moléculas.

A implementação da seleção topológica dos indivíduos nas sucessivas gerações

do processo evolutivo, se deu através do uso de coordenadas topológicas especiais, chamada de coordenadas SPRINT, as quais foram introduzidas por Pietrucci e Andreoni (2011).

O uso prático destas coordenadas requer a otimização de parâmetros caracterizando primeiros, segundos e terceiros vizinhos, assim como de um sistema para diferenciação entre aglomerados que são topologicamente parecidos. Empregamos os valores de 3.0, 3.5 e 4.0 para caracterização de 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> vizinhos e otimizamos o parâmetro de diferenciação entre aglomerados quase-equivalentes através de simulações sobre os aglomerados de 13 átomos de Al.

Realizamos um segundo teste do AG + seleção via grafos, AG + multi-grid e AG + grafos + multi-grid.

Os resultados mostraram que a seleção de indivíduos topologicamente distintos, torna o método do AG preferencialmente mais eficiente.

Embora nossa atenção esteja focada no desempenho da metodologia, vimos que os resultados obtidos para as estruturas dos aglomerados de 13 e 19 átomos são bastante competitivos com os existentes na literatura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVERSA, J.; PIQUINI, P. The effects of an explicit water environment on the interaction of a single wall carbon nanotube with amino acids: A theoretical study. **Chemical Physics Letters**, v. 518, p. 81–86, 2011.

ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, T. Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. **Journal Physical Chemistry A**, v. 111, p. 5678–5684, 2007.

BERGERON, D.; CASTLEMAN, A.; MORISATO, T.; KHANNA, S. Formation of  $Al_{13}I^-$ : Evidence for the superhalogen character of  $Al_{13}$ . **Science**, v. 304, p. 84–87, 2004.

BIELZA, C.; FERNÁNDEZ, J.; LARRANAGA, P.; BENGOTXEA, E. Multidimensional statistical analysis of the parameterization of a genetic algorithm for the optimal ordering of tables. **Expert Systems with Applications**, v. 37, n. 111, p. 804–815, 2010.

BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, v. 52, p. 555–600, 1928.

BOLLOBÁS. **Modern Graph Theory**. New York: Springer-Verlag, 1998. 387 p.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457–484, 1927.

BUDI, A.; HENRY, D.; GALE, J.; YAROVSKY, I. Comparison of embedded atom method potentials for small aluminium cluster simulations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 14, p. 1–12, 2009.

CASTLEMAN, A. J. Clusters, superatoms, and building blocks of new materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 2664–2675, 2009.

CHADI, D.; COHEN, M. Tight-binding calculations of the valence bands of diamond and zincblende crystals. **Physics State Solid B**, v. 68, n. 405, p. 405–419, 1975.

CHUANG, F.; WANG, C.; HO, K. Structure of neutral aluminum clusters  $al_n$  ( $n \leq 23$ ): Genetic algorithm tight-binding calculations. **Physical Review B**, n. 73, p. 1254311–1254317, 2006.

de ABREU, N. M. M.; DEL-VECCHIO, R. D.; STEVANOVIĆ, D. **Introdução à Teoria espectral de Grafos com aplicações**. São Carlos: Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional, 2012. 129 p.

DEAVEN, D.; HO, K. Molecular geometry optimization with a genetic algorithm. **Physical Review Letters**, v. 75, n. 2, p. 288–291, 1995.

DOYE, J.; WALES, D. On potential energy surfaces and relaxation to the global minimum. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, p. 8428–8445, 1996.

ELSTNER, M.; POREZAG, D.; JUNGNICHEL, G.; ELSNER, J.; HAUGK, M.; FRAUENHEIM T. AND SUHAI, S.; SEIFERT, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. **Physical Review B**, v. 58, n. 11, p. 7260–7268, 1998.

ERKOC, S.; SHALTAF, R. Monte carlo computer simulation of copper clusters. **Physical Review A**, v. 60, n. 4, p. 3053–3057, 1999.

FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, v. 48, p. 73–79, 1928.

FOULKES, W.; HAYDOCK, R. Tight-binding models and density-functional theory. **Physical Review B**, v. 39, n. 17, p. 12520–12536, 1989.

FRAUENHEIM, T.; SEIFERT, G.; ELSTNER, M.; HAJNAL, Z.; JUNGNICHEL, G.; POREZAG, D.; SUHAI, S.; SCHOLZ, R. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. **Physics States Solids B**, v. 217, p. 41–62, 2000.

FRITSCHER, E. **Propriedades espectrais de um grafo**. 2011. 116 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FROYEN, S.; HARRISON, W. Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements. **Physical Review B**, v. 20, n. 6, p. 2420–2422, 1979.

FURTADO, A. **Teoria dos Grafos Algoritmos**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S.A., 1973. 155 p.

GEHRKE, R. **First-Principles Basin-Hopping for the Structure Determination of Atomic Clusters**. 2008. Tese (Doutorado em Física) — Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, Berlin, 2008.

GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. **(to be submitted to Physical Review B)**, p. –, 2011.

GORINGE, C.; BOWLERT, D.; HERNÁNDEZ, E. Tight-binding modelling of materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 60, p. 1447–1512, 1997.

HALPERN, V. An optimized lcao method for crystals. **Journal Physics C: Solid State Physics**, v. 3, p. 1900–1911, 1970.

HARRISON, W. Bond-orbital model and the properties of tetrahedrally coordinated solids. **Physical Review B**, v. 8, n. 10, p. 4487–4498, 1973.

\_\_\_\_\_. New tight-binding parameters for covalent solids obtained using low-lying peripheral states. **Physical Review B**, v. 24, n. 10, p. 5835–5843, 1981.

\_\_\_\_\_. Theory of the two-center bond. **Physical Review B**, v. 27, n. 6, p. 3592–3604, 1983.

\_\_\_\_\_. Tight-binding theory of molecules and solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 12, p. 2161–2169, 1989.

HARRISON, W.; CIRACI, S. Bond-orbital model. ii. **Physical Review B**, v. 10, n. 4, p. 1516–1527, 1974.

HAYDOCK, R.; VOLKER, H.; KELLY, M. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. **Journal Physics C : Solid State Physics**, v. 5, p. 2845–2858, 1972.

HENRY, D.; VARANO, A.; YAROVSKY, I. Performance of numerical basis set dft for aluminum clusters. **Jornal of Physical Chemistry A**, n. 112, p. 9835–9844, 2008.

HOGBEN, L. Spectral graph theory and the inverse eigenvalue problem of a graph. **Chamchuri Journal of Mathematics**, v. 1, n. 1, p. 51–72, 2009.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, p. 864–871, 1964.

HOURAHINE, B.; SANNA, S.; ARADI, B.; KOHLER, C.; NIEHAUS, T.; FRAUENHEIM, T. Self-interaction and strong correlation in dftb. **Journal of Physical Chemistry A**, n. 111, p. 5671–5677, 2007.

KAXIRAS, E. **Atomic and Electronic Structure of Solids**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. 676 p.

KIM, D.; JUNG, D.; KIM, Y. Multiscale multiresolution genetic algorithm with a golden sectioned population composition. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 74, p. 349–367, 2008.

KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

LAI, X.; HUANG, W.; XU, R. Geometry optimization of atomic clusters using a heuristic method with dynamic lattice searching. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 5021–5026, 2011.

LEMAN, G.; FRIEDEL, J. On the description of covalent bonds in diamond lattice structures by a simplified tight-binding approximation. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 1, p. 281–285, 1962.

LING, S.; LAM, H.; LEUNG, F.; TAM, P. Learning of neural network parameters using a fuzzy genetic algorithm. **Centre for Multimedia Signal Processing. Department of Electronic and Information Engineering**, p. 1928–1933, 2002.

LLOYD, L.; JOHNSTON, R.; SALHI, S. Strategies for increasing the efficiency of a genetic algorithm for the structural optimization of nanoalloy clusters. **Journal of Computational Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1069–1078, 2005.

LU, W.; WANG, C.; RUEDENBERG, K.; HO, K. Transferability of the slater-koster tight-binding scheme from an environment-dependent minimal-basis perspective. **Physical Review B**, v. 72, p. 205123–1–205123–8, 2005.

MARTIN, R. **Electronics Structure: Basic Theory and Practical Methods**. New York: Cambridge, 2004. 624 p.



MEHL, M.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. Application of a new tight-binding method for transition metals: Manganese. **Europhysics Letters**, v. 31, n. 9, p. 537–541, 1995.

MELO, C.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, n. 18, p. 1–248, 2004.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A. Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.

MORGON, N.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 539 p.

OGANOV, A.; LYAKHOV, A.; VALLE, M. How evolutionary crystal structure prediction works - and why. **Accounts of chemical research**, v. 44, n. 3, p. 227–237, 2011.

PAPACONSTANTOPOULOS, D.; MEHL, M. The slater–koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 413–440, 2003.

PARR, R.; PEARSON, R. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, p. 7512–7516, 1983.

PIETRUCCI, F.; ANDREONI, w. Graph theory meets ab initio molecular dynamics: Atomic structures and transformations at the nanoscale. **Physical Review Letters**, v. 107, p. 085504–1–085504–4, 2011.

PING, P.; GUIFA, L.; CAIXING, Z.; SHAOCHANG, H.; RANGSU, L. Structure stability and configuration evolution of  $al_n$  ( $n= 3, 4, 6, 13, 19$ ) clusters. **Science in China Series E: Technological Sciences**, v. 49, n. 4, p. 385–392, 2006.

POREZAG, D.; FRAUENHEIM, T.; KÖHLER, T.; SEIFERT, G.; KASCHNER, R. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p. 12947–12957, 1995.

RE, D.; LADIK, J.; BICZÓ, G. Self-consistent-field tight-binding treatment of polymers. i. infinite three-dimensional case. **Physical Review**, v. 155, n. 3, p. 997–1003, 1967.

SAKURAI, M.; WATANABE, K.; SUMIYAMA, K.; SUZUKI, K. Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 1, p. 235–238, 1999.

SIVANANDAM, S.; DEEPA, S. **Introduction to Genetic Algorithms**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 442 p.

SLATER, J.; KOSTER, G. Simplified lcao method for the periodic potential problem. **Physical Review**, v. 94, n. 6, p. 1498–1524, 1954.

SUN, J.; LU, W.; LI, Z.; WANG, C.; HO, K. Appearance of the bulk motif in al clusters. **The Journal of Chemical Physics**, n. 129, p. 014707–1–014707–6, 2008.

THOMAS, L. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542–548, 1927.

VIANNA, J.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. São Paulo: Editora livraria da Física, 2004. 401 p.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.

WALLES, D. J. Structure, dynamics, and thermodynamics of clusters: Tales from topographic potential surfaces. **Science**, v. 271, p. 925–929, 1996.

WEAIRE, D.; THORPE, M. F. Electronic properties of an amorphous solid. i. a simple tight-binding theory. **Physical Review B**, v. 4, n. 8, p. 2508–2520, 1971.

WOODLEY, S.; CATLOW, R. Crystal structure prediction from first principles. **Nature Materials**, v. 7, p. 937–946, 2008.