

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

Raisi Natalia Lenz Baldez

**UTILIZAÇÃO DE ALGORITMO GENÉTICO PARA A  
DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AGLOMERADOS  
ATÔMICOS E AS APLICAÇÕES DESTES COM GRAFENO**

Santa Maria, RS  
2017



**Raisi Natalia Lenz Baldez**

**UTILIZAÇÃO DE ALGORITMO GENÉTICO PARA A DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AGLOMERADOS ATÔMICOS E AS APLICAÇÕES DESTES COM GRAFENO**

Tese de Doutorado 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 **Doutor em Física.**

ORIENTADOR: Prof. Paulo Cesar Piquini

COORIENTADOR: Prof. Marcelo Alejandro Kuroda

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lenz Baldez, Raisi Natalia

Utilização de Algoritmo Genético para a determinação da estabilidade de aglomerados atômicos e as aplicações destes com grafeno / Raisi Natalia Lenz Baldez.- 2017.

125 p. ; 30 cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini

Coorientador: Marcelo Alejandro Kuroda

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2017

1. Algoritmo Genético 2. Clusters 3. Grafeno I. Piquini, Paulo Cesar II. Kuroda, Marcelo Alejandro III. Título.

---

©2017

Todos os direitos autorais reservados a Raisi Natalia Lenz Baldez. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: raisibaldez@gmail.com





**Raisi Natalia Lenz Baldez**

**UTILIZAÇÃO DE ALGORITMO GENÉTICO PARA A DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AGLOMERADOS ATÔMICOS E AS APLICAÇÕES DESTES COM GRAFENO**

Tese de Doutorado 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 **Doutor em Física.**

**Aprovado em 31 de janeiro de 2017:**

---

**Paulo Cesar Piquini, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Jonas Anversa, Dr. (IMED)**

---

**Jussane Rossato, Dr. (UNIFRA)**

---

**Eleonir Calegari, Dr. (UFSM)**

---

**Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, RS  
2017



## DEDICATÓRIA

*A minha mãe e avó, com amor*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço à *Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)* e ao *Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS)* pela oportunidade de realizar este trabalho. Agradeço também a todas as pessoas que contribuíram para a minha formação e para a realização desta tese de doutorado. Agradeço em especial:

Ao professor **Paulo Cesar Piquini**, pela oportunidade, paciência, confiança, amizade e sobretudo pela orientação nestes longos anos de trabalho;

Ao professor **Marcelo Alejandro Kuroda** da Universidade de Auburn (Auburn University) nos EUA pela co-orientação e dedicação à este trabalho;

Ao professor **Alex André Schmidt** da Universidade Federal de Santa Maria do departamento de matemática, pela colaboração à este trabalho;

Aos professores **Rogério José Baierle** e **Aline Luciana Schoenhalz** pelo trabalho de revisão desta tese;

Aos professores do Leelmat **Leandro Barros**, **Paulo Piquini** e **Rogério Baierle** pelos ensinamentos para a vida;

Aos colegas e ex-colegas de trabalho do LeelMat, em especial a **Jaciéli Figueiredo**, **Ana Kipper**, **Mailing Berwanger**, **Guilherme Lorensen**, **Aline Schoenhalz**, **Andressa Bevilacqua**, **Luiz Felipe**, **khayth Nagata**, **Ivi Lara**, **Caroline Rupp**, **Jonas Anversa**, **Eduardo Rosso**, **Ernesto Wrasse**, **Cláudia Lange**, **Larissa Sihe**, **Luianne dos Santos**, **Sandro Cunha**, **Mateus Köhler** e **Bruno Vendrusculo** pelo constante apoio, motivação e companheirismo;

Aos meus familiares, **Carlos Eduardo**, **Inah Flores**, **Vinicius Motta**, **Lúcia Helena**, **Ana Paula**, **Júlia Link**, **Sabrina Baldez** e **Carlos Caubi** que sempre estiveram por perto me apoiando e acreditando em mim. Agradeço em especial à minha mãe **Angelita** e a minha avó **Solange**, que são o alicerce da minha vida;

Aos amigos, em especial a **Carla Segatto**, **Veronica Rossato**, **Felipe Denardin**, **Alinne Lima**, **Luana Ozelin**, **Karine Bonato**, **Hilton Outi**, **Thomas Jones**, **Thomas Andrade** e **Derek Caver**, agradeço pela amizade e momentos de descontração;

Ao **Lucas Langner** pela paciência e constante motivação;

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pelo apoio financeiro durante o período de doutorado sanduíche no exterior e à **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, pelo apoio financeiro no Brasil;



## RESUMO

# UTILIZAÇÃO DE ALGORITMO GENÉTICO PARA A DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AGLOMERADOS ATÔMICOS E AS APLICAÇÕES DESTES COM GRAFENO

AUTORA: Raisi Natalia Lenz Baldez

ORIENTADOR: Paulo Cesar Piquini

COORIENTADOR: Marcelo Alejandro Kuroda

Nesta tese é apresentada inicialmente uma proposta para a melhoria do método do Algoritmo Genético (AG) que é utilizado para encontrar a geometria de estabilidade de *clusters* atômicos. As melhorias propostas consistem em introduzir dois novos operadores: o índice topológico e a discretização do espaço configuracional via técnica de multi-grid. Este estudo utilizando um potencial semi-empírico *Tight-Binding* para o *cluster* de Ti com 19 átomos mostrou que a técnica de multi-grid aplicada aos passos iniciais da busca via AG seleciona regiões na superfície de energia potencial acessível ao problema, porém não há garantias de que as regiões selecionadas sejam aquelas associadas ao mínimo global. Já a utilização do índice topológico resulta numa maior taxa de sucesso em relação ao não uso deste índice, ou seja, um maior número de trajetórias independentes no espaço configuracional apresenta energias mais próximas da melhor solução encontrada. Esta implementação do AG com índice topológico foi aplicada ao estudo de *clusters* de Ti, Pd, Pt e Au com até 6 (seis) átomos. Nossos resultados estruturais para estes aglomerados de seis átomos demonstram boa concordância com a literatura. Em seguida estudamos a interação destes *clusters* de 6 e 13 átomos de Ti, Pd, Pt e Au com uma camada de grafeno pristina e contendo um defeito do tipo Stone-Wales (SW). Mostramos que a presença do defeito aumenta a energia de ligação dos *clusters* metálicos de 6 átomos com a camada de grafeno, mesmo quando estes *clusters* são depositados fora da região do defeito. Mostramos ainda que a magnitude das interações *cluster*-camada de grafeno obedecem o modelo da banda d. Finalmente, utilizando a configuração de menor energia para o sistema interagente Pt<sub>13</sub>-grafeno (com defeito SW), estudamos (i) a oxidação do *cluster* de Pt<sub>13</sub> e (ii) iniciamos o estudo do processo de transformação da molécula de CO em CO<sub>2</sub> quando da interação da molécula de CO com o *cluster* Pt<sub>13</sub> oxidado sobre a camada de grafeno.

**Palavras-chave:** Algoritmo Genético. *Clusters*. Grafeno.





## ABSTRACT

# USE OF GENETIC ALGORITHM TO DETERMINE THE STABILIZATION OF ATOMIC CLUSTERS AND THEIR APPLICATIONS WITH GRAPHENE

AUTHOR: Raisi Natalia Lenz Baldez

ADVISOR: Paulo Cesar Piquini

CO-ADVISOR: Marcelo Alejandro Kuroda

In this thesis we propose a improvement of the Genetic Algorithm (GA) method that is used to search the stability of geometry of atomic clusters. The proposed improvements consist by introducing two new operators: the topological index and the discretization of the configurational space via multi-grid technique. This study using a semi-empirical Tight-Binding potential for the 19-atom Ti cluster showed that the multi-grid technique applied in the initial steps of the AG search selects regions on the potential energy surface accessible to the problem, however, there is no guarantee that the selected regions will be those associated with the global minimum. The use of the topological index results in a higher success rate in relation to the non use of this index, that is, a greater number of independent trajectories in the configurational space presents energies closer to the best solution found. This implementation of AG with topological index was applied to the study of Ti, Pd, Pt and Au clusters with up to 6 (six) atoms. Our structural results for these six-atom clusters demonstrate good agreement with the literature. Then We study the interaction of these 6 and 13 Ti, Pd, Pt and Au clusters with a pristine graphene sheet and containing a Stone-Wales (SW) defect. We show that the presence of the defect increases the binding energy of the six-metal clusters with the graphene sheet even when these clusters are deposited outside from the defect region. We also show that the magnitude of the cluster-graphene interactions obey the d-band model. Finally, using the lower energy configuration for the  $Pt_{13}$ -graphene interacting system (with SW defect), we studied (i) the cluster oxidation of  $Pt_{13}$  and (ii) we started the study of the process of transforming the CO molecule into  $CO_2$  when the interaction of the CO molecule with the oxidized  $Pt_{13}$  cluster on the graphene sheet.

**Keywords:** Genetic Algorithm. Clusters. Graphene.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação de isômeros estruturais formados por 4, 5 e 6 átomos de Pd. Adaptado de (FUTSCHEK; MARSMAN; HAFNER, 2005). . . . .	18
Figura 1.2 – Representação de uma PES, na qual o mínimo local pode estar apresentado no ponto -2 na coordenada x e o mínimo global no ponto 8, nesta mesma coordenada. . . . .	20
Figura 1.3 – A cada novo salto, novos mínimos locais são obtidos e a estrutura final da PES ganha a aparência de uma “escadaria”. Representação do princípio do método <i>basin-hopping</i> adaptado Gehrke e Reuter (2009). . . . .	21
Figura 1.4 – Representação do operador <i>crossover</i> usado no AG. A figura representa os pais, o ponto de corte escolhido aleatoriamente e o filho gerado a partir das configurações dos pais. . . . .	22
Figura 1.5 – Representação do operador mutação utilizado no AG. A figura representa a configuração mutada de um indivíduo para gerar a nova população. . . . .	22
Figura 2.1 – Representação de um operador <i>crossover</i> do tipo <i>cut-and-splice</i> . Os pais, $V_{i,G}$ e $X_{i,G}$ , são representados pelas esferas azuis e laranjas. Podemos observar o corte realizado no plano e após o indivíduo gerado com a combinação dos pais. Adaptado de Johnston (2003). . . . .	27
Figura 2.2 – Estruturas otimizadas formadas por átomos de cobalto obtidos através do AG modificado. <i>Clusters</i> de a) $Co_{113}$ , b) $Co_{140}$ , c) $Co_{141}$ , d) $Co_{142}$ e e) $Co_{148}$ . Adaptado de Chen et al. (2013). . . . .	28
Figura 2.3 – Representação de grafos $G$ com seus respectivos conjuntos de elementos $E$ e vértices $V$ . . . . .	30
Figura 2.4 – Fluxograma do programa AG. . . . .	34
Figura 5.1 – Geometrias iniciais para todos os casos onde o $O_2$ pode ser depositado. a)-g) demonstram as posições de 1 - 7 para a molécula de $O_2$ . . . . .	88
Figura 5.2 – a) átomos de C fixados para a relaxação do sistema; b) distância interatômica entre a molécula de CO e $O_2$ . . . . .	88
Figura 5.3 – a) Catalisador para a oxidação do CO ; b) Configuração triangular do sistema. . . . .	89
Figura A.1 – Arquivo de entrada ag_04.inf (parte 1). . . . .	105
Figura A.2 – Arquivo de entrada ag_04.inf (parte 2). . . . .	107
Figura A.3 – Arquivo de entrada ag_04.par (parte 1). . . . .	108
Figura A.4 – Arquivo de entrada ag_04.par (parte 2). . . . .	110
Figura A.5 – Parâmetros do Potencial Lennard-Jones. . . . .	112
Figura A.6 – Parâmetros do Potencial de Gupta. . . . .	113
Figura A.7 – Arquivo de saída .xyz (exemplo para o selênio) . . . . .	116
Figura A.8 – Arquivo de saída _stats.dat. . . . .	116
Figura A.9 – Arquivo de saída .dat (parte 1) . . . . .	117
Figura A.10 – Arquivo de saída .dat (parte 2) . . . . .	118
Figura B.1 – <i>Clusters</i> atômicos com 3 até 10 átomos de Au, Pd, Pt e com até 7 átomos de Ti obtidos através do AG e código Siesta. . . . .	119



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>DFT</i>	<i>Density Funcional Theory</i>
<i>PES</i>	<i>Potential Energy Surface</i>
<i>GM</i>	<i>Global minimum</i>
<i>AG</i>	Algoritmo Genético
<i>DE</i>	Evolução Diferencial
<i>EAs</i>	Algoritmos Evolucionários
<i>MA</i>	Matriz de adjacência
<i>VA</i>	Vetor de adjacência
<i>DM</i>	Distância média
<i>DVMA</i>	Distância média do vetor adjacência
<i>LDA</i>	<i>Local Density Approximation</i>
<i>GGA</i>	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
<i>SIESTA</i>	<i>Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atmos</i>
<i>LCAO</i>	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
<i>QE</i>	<i>Quantum ESPRESSO stands for opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization</i>
<i>TB</i>	<i>Tight-Binding</i>
<i>DFTB</i>	<i>Density Functional Tight Binding</i>



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1	OS <i>CLUSTERS</i> .....	18
1.2	O ALGORITMO GENÉTICO E OUTROS MÉTODOS DE BUSCA .....	19
1.3	APLICAÇÕES DE <i>CLUSTERS</i> DEPOSITADOS EM CAMADAS DE GRAFENO	23
<b>1.3.1</b>	<b><i>Clusters</i> metálicos depositados em camadas de grafeno</b> .....	<b>23</b>
<b>1.3.2</b>	<b>A oxidação de CO por catalisadores metálicos depositados em grafeno</b> .....	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>AS IMPLEMENTAÇÕES AO ALGORITMO GENÉTICO</b> .....	<b>25</b>
2.1	MUTAÇÃO DIFERENCIAL E TRIGONOMÉTRICA .....	25
<b>2.1.1</b>	<b>Sub-populações e o operador migração</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1.2</b>	<b><i>Crossover cut-and-splice</i></b> .....	<b>27</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Operador caos</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Operador epidemia</b> .....	<b>28</b>
<b>2.1.5</b>	<b><i>Death rate</i></b> .....	<b>28</b>
2.2	ÍNDICE TOPOLÓGICO E MULTI-GRID NO ALGORITMO GENÉTICO .....	29
2.2.0.1	<i>A origem do índice topológico e sua implementação no AG</i> .....	29
2.2.0.2	<i>A técnica de multi-grid</i> .....	32
2.3	FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA ALGORITMO GENÉTICO .....	33
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>35</b>
3.1	A MECÂNICA QUÂNTICA E A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER .....	35
3.2	A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER .....	36
3.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT .....	38
<b>3.3.1</b>	<b>Fundamentos da DFT - Teoremas de Hohenberg e Kohn</b> .....	<b>38</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Equações de Kohn-Sham</b> .....	<b>40</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Aproximações para o termo de troca e correlação</b> .....	<b>44</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Pseudopotenciais</b> .....	<b>45</b>
3.4	CÓDIGO COMPUTACIONAL SIESTA .....	47
3.5	CÓDIGO COMPUTACIONAL QUANTUM ESPRESSO .....	48
3.6	MÉTODO <i>TIGHT-BINDING</i> .....	49
3.7	CÓDIGO COMPUTACIONAL DFTB+ .....	50
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>86</b>
5.1	OXIDAÇÃO DE CO POR <i>CLUSTERS</i> DE $Pt_{13}$ DEPOSITADOS EM GRAFENO	86
<b>5.1.1</b>	<b>Estudo da interação do <i>cluster</i> de <math>Pt_{13}</math> depositado em grafeno com uma molécula de <math>O_2</math></b> .....	<b>87</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Estudo do processo de oxidação do CO pela ação catalítica do <i>cluster</i> de Pt</b> ...	<b>87</b>
<b>5.1.3</b>	<b>A influência do suporte na atividade catalítica</b> .....	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO</b> .....	<b>90</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE A – MANUAL</b> .....	<b>101</b>
	<b>APÊNDICE B – RESULTADOS OBTIDOS PARA OS <i>CLUSTERS</i> ATÔMICOS COM ATÉ 10 ÁTOMOS</b> .....	<b>119</b>
	<b>APÊNDICE C – MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO 2</b> .....	<b>120</b>





## 1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais produzidos a partir dos elementos da tabela periódica faz parte de um dos temas mais discutidos na ciência dos materiais (CERQUEIRA et al., 2015). O interesse na síntese destes materiais tem se tornado cada vez mais amplo. Entretanto, a dificuldade de explorar um espaço de possibilidades tão abundante faz com que este processo seja bastante desafiador. Os estudos teóricos desempenham um papel auxiliar importante na busca por materiais com estruturas e propriedades específicas, contribuindo fortemente com os trabalhos experimentais (CURTAROLO et al., 2013). Estes estudos teóricos necessitam de métodos computacionais (algoritmos) rápidos e eficientes. Contudo, o conhecimento detalhado sobre a física e a química envolvidas no processo de formação dos novos materiais é de extrema relevância. Dessa forma faz-se necessário um compromisso entre a eficácia (tempo computacional) e a precisão dos cálculos utilizados nas diferentes abordagens teóricas empregadas, de modo a termos um método que leve a soluções ao mesmo tempo confiáveis e factíveis (POTYRAILO et al., 2011).

Os Algoritmos evolucionários são bastante usados nas áreas da ciências e tecnologia para diversas aplicações (LE; WINKLER, 2016). Na área da ciências dos materiais, os algoritmos evolucionários, dos quais os algoritmos genéticos fazem parte, são dominantes (LE; WINKLER, 2016). Estes são algoritmos inspirados na evolução Darwiniana, em que a população sobrevivente é a mais adaptada. Além disso, são conhecidos como sendo técnicas heurísticas de otimização global, portanto, raramente ficam presos em mínimos locais (FORREST et al., 1993). A energia de um mínimo local é definida como sendo um ponto estacionário em uma superfície de energia potencial. Estes pontos são localmente estáveis. Uma pequena mudança em uma dada estrutura correspondente a um mínimo local conduz a um aumento na energia do sistema. Uma das possíveis aplicações de algoritmos genéticos é a busca pelo mínimo global de aglomerados moleculares ou aglomerados atômicos.

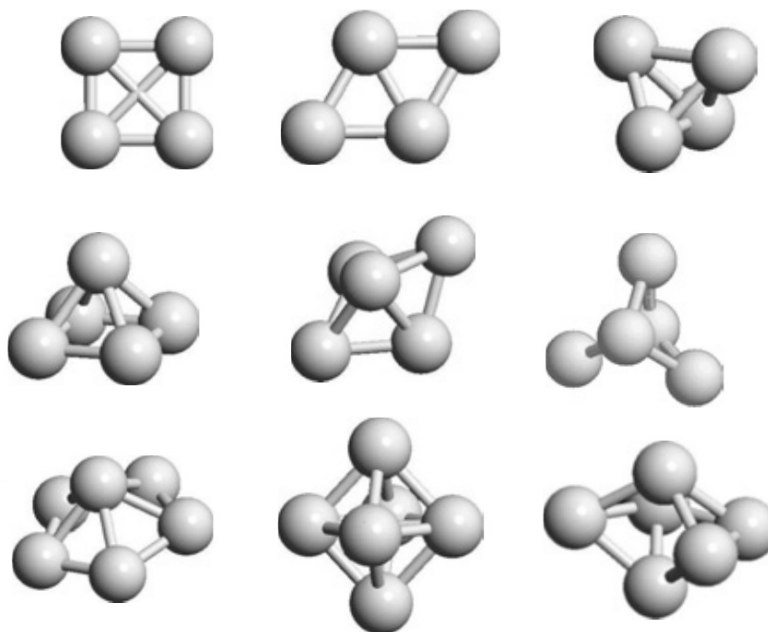
Aglomerados, do inglês - *clusters* (como iremos chamar a partir de agora), são conjuntos atômicos compactos e estáveis, os quais têm atraído uma considerável atenção devido as suas possíveis aplicações em catálise (RAMOS-SANCHEZ; BALBUENA, 2013), nanoeletrônica (MLINAR, 2015) e de propriedades físico-químicas, eletrônicas e estruturais de materiais conhecidos (KILIMIS; PAPAGEORGIOU, 2010). Além disso, existe um interesse no domínio da ciência em nanoescala, onde os *clusters*, oferecem uma perspectiva animadora de servir como blocos de construção para novos materiais (VILHELMSSEN; HAMMER, 2014). Uma grande dificuldade no estudo teórico de *clusters* é que o número de mínimos aumenta exponencialmente com o número de átomos que formam o *cluster* e do provável acréscimo no tempo requerido para encontrarmos o mínimo global, que em geral depende de  $N^3$  ( $N$  é o número de mínimos) (COX; JOHNSTON; MURRELL, 1999; WOODLEY; CATLOW, 2008; LAI; HUANG; XU, 2011). Portanto, o sucesso nos estudos teóricos de *clusters* está intimamente relacionado a

eficiência dos métodos de busca do mínimo global.

### 1.1 OS *CLUSTERS*

*Clusters* são definidos como sendo agregados de átomos ou moléculas de tamanhos nanométricos. Estes podem apresentar propriedades que diferem da fase cristalina do material formado a partir da mesma composição atômica do *cluster*. Diferente das moléculas, que são caracterizadas por suas composições e estruturas bem definidas, os *clusters*, podem exibir diferentes formas estruturais estáveis ou meta-estáveis para uma mesma composição (JOHNSTON, 2003). Como exemplo, a figura 1.1 mostra que as geometrias de *clusters* (4, 5 e 6 átomos) podem ser variadas para um mesmo conjunto de átomos.

Figura 1.1 – Representação de isômeros estruturais formados por 4, 5 e 6 átomos de Pd. Adaptado de (FUTSCHEK; MARSMAN; HAFNER, 2005).



As propriedades dos clusters (eletrônicas, estruturais, magnéticas, etc) dependem do tamanho e da composição do *cluster* (VILHELMOSEN; HAMMER, 2014). Estas propriedades são alteradas com a quantidade de átomos que os compõem. Isso se deve a efeitos de confinamento quântico e à razão superfície/volume. Comparados ao cristal, *clusters* apresentam uma quantidade maior de átomos na superfície, em relação aos átomos no seu interior, fazendo com que a energia de superfície possua um papel relevante no que se refere à sua estrutura. As características físico-químicas particulares destes materiais possibilitam um grande potencial de aplicabilidade tecnológica em diferentes áreas, que vão desde a tecnológica, no desenvolvimento de dispositivos, até o estudo de fármacos (DU et al., 2014).

A tarefa de determinação da configuração atômica de *clusters* é bastante complexa, pois trata-se de um espaço configuracional de  $3N$  graus de liberdade ( $N$  é o número de átomos), com um número abundante de mínimos locais na superfície de energia potencial PES (do inglês - *potential energy surface*) (HEER, 1993). Em estudos experimentais de Sakurai et al. (1999), os autores mostraram que o mínimo global surge naturalmente e é o resultado de um processo dinâmico. Este processo ocorre em uma escala de tempo de segundos ou até minutos, dependendo das condições experimentais.

Do ponto de vista teórico, calcular todos os mínimos locais não é plausível, devido ao elevado custo computacional. Assim, o objetivo é encontrar configurações de mínimos dentro de uma janela de energia. Estudos teóricos buscam encontrar o ponto estacionário mais baixo em energia na PES, definido como sendo o mínimo global GM (do inglês - *Global minimum*). Isto é uma tarefa que envolve um grande conhecimento de propriedades físico-química de materiais e deve contar com algoritmos rápidos e eficientes do ponto de vista computacional. Desta maneira, um ramo que envolve o estudo teórico de *clusters* deve desenvolver métodos para enfrentar estas dificuldades.

## 1.2 O ALGORITMO GENÉTICO E OUTROS MÉTODOS DE BUSCA

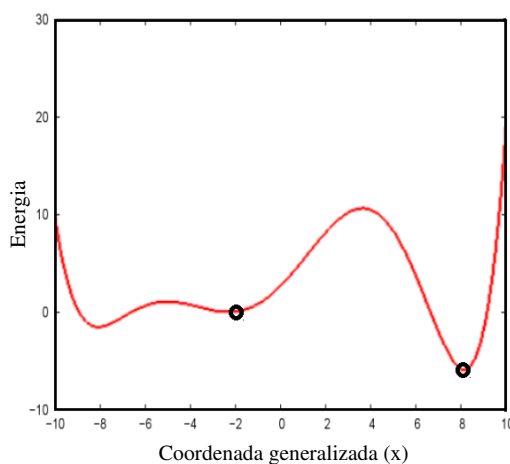
Uma busca aleatória no espaço de configurações associado a um sistema atômico dificilmente leva à determinação do GM desse sistema, dada a complexidade do problema. Ao longo dos anos, diferentes métodos foram desenvolvidos para a busca do GM. Estes métodos podem ser combinados com cálculos de estrutura eletrônica, levando a uma avaliação das propriedades físico-químicas das inúmeras configurações geradas ao longo do processo de busca. Quanto maior a precisão destes cálculos de estrutura eletrônica maior será o custo computacional associado a cada um desses cálculos. Desta maneira, faz-se necessário que o método de busca utilizado possa, com uma grande probabilidade, determinar o GM dentro de um número enorme de possibilidades, avaliando somente uma porção extremamente reduzida do número de configurações acessíveis ao sistema (JOHNSTON, 2003).

Algumas estratégias têm sido empregadas para a determinação do GM em sistemas atômicos. Dentre elas destacamos: Dinâmica molecular, Monte Carlo, *Basin Hopping* e o Algoritmo Genético.

(i) Na dinâmica molecular, o espaço configuracional é explorado considerando que o movimento nuclear das partes constituintes do sistema em estudo obedecem as leis da mecânica clássica. Um dos problemas deste método está na possibilidade do sistema ficar preso em mínimos locais. Uma maneira de contornar este problema é o uso do método de recozimento simulado (do inglês - *simulated annealing*). Neste método inicialmente a temperatura é elevada de modo a permitir que o sistema vença as barreiras da superfície de energia potencial (ver figura 1.2) e que ocorra uma varredura mais completa do espaço configuracional. Depois

de um certo tempo de evolução da dinâmica molecular a temperatura é gradualmente reduzida permitindo que os átomos busquem as configurações de mínima energia do sistema, dentre elas o mínimo global (KIRKPATRICK et al., 1983).

Figura 1.2 – Representação de uma PES, na qual o mínimo local pode estar apresentado no ponto -2 na coordenada  $x$  e o mínimo global no ponto 8, nesta mesma coordenada.

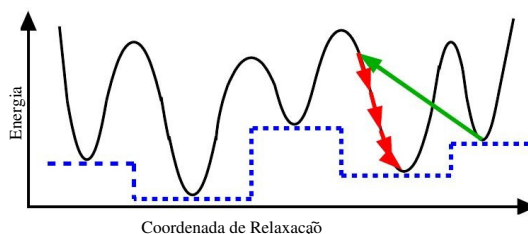


(ii) O método de Monte Carlo, partindo-se de uma configuração inicial novas configurações são geradas através de movimentos aleatórios nos átomos do sistema. Essas novas configurações serão aceitas se sua energia total for menor que a energia da configuração anterior. Caso a energia da nova configuração seja maior que a da configuração anterior, esta nova configuração poderá ainda ser aceita. A aceitação ou não desta nova configuração de energia menor será dada a partir da comparação entre a taxa de aceitação desta nova configuração e o número aleatório. A taxa de aceitação de uma dada configuração é dada por um peso probabilístico que segue a distribuição de Boltzmann, onde leva-se em conta a diferença de energia entre as configurações nova e anterior e a temperatura do sistema. Se a taxa de aceitação for maior que o número aleatório gerado a nova configuração é aceita, caso contrário não. Esse processo acima descrito corresponde a uma micro evolução do sistema. Um passo do método de Monte Carlo é usualmente considerado constituir-se de  $N$  micro evoluções, onde  $N$  é o número de átomos do sistema. O sistema evoluirá por  $M$  passos de Monte Carlo, com a temperatura podendo variar passo a passo (BINDER, 1997).

(iii) Outra metodologia de busca bastante utilizada é o método *Basin Hopping*. Neste método, o espaço configuracional é explorado executando saltos consecutivos de um mínimo local da superfície de energia potencial para outro, como ilustrado na figura 1.3. Para conseguir isso, as posições do(s) átomo(s) no *cluster* são perturbadas aleatoriamente em um chamado movimento de tentativa, muito semelhante neste aspecto ao método de Monte Carlo. Esta perturbação é seguida por uma otimização de geometria local que traz o sistema novamente para um mínimo da PES. Em sua forma clássica, este método de busca emprega um dado critério baseado em uma temperatura efetiva para aceitar ou rejeitar o salto para o mínimo da PES

(GEHRKE; REUTER, 2009).

Figura 1.3 – A cada novo salto, novos mínimos locais são obtidos e a estrutura final da PES ganha a aparência de uma “escadaria”. Representação do princípio do método *basin-hopping* adaptado Gehrke e Reuter (2009).



É sabido que o sucesso de cada uma das metodologias apresentadas depende das aplicações específicas onde são empregadas. Não iremos apresentar uma comparação crítica sobre cada um dos métodos de busca, o leitor interessado pode utilizar bibliografias conhecidas na literatura, por exemplo (FERRENBURG; SWENDSEN, 1989; CAR; PARRINELLO, 1985; GOEDECKER, 2004). Neste trabalho, iremos focar no método do Algoritmo Genético.

(iv) O Algoritmo Genético (AG) é uma técnica de busca inspirada nos princípios da evolução natural. A conhecida Teoria de Darwin sobre o evolucionismo contribui para a compreensão dos fundamentos do AG. Segundo Darwin, em uma população de indivíduos somente sobreviverão aqueles mais adaptados ao ambiente. Os não adaptados perecem.

No caso do AGs aplicados à busca pelo mínimo global de um *cluster* atômico ou molecular, a população de indivíduos é constituída de configurações acessíveis a um sistema. Essa população evolui segundo as regras da seleção natural, com os indivíduos mais adaptados (menor energia total) sobrevivendo ao longo das sucessivas gerações. A solução do problema será dada pelo indivíduo mais adaptado após um certo número de gerações (MITCHELL, 1998).

John Holland (1975) fundamentou os AGs e este método foi aprimorado e estendido a diversos sistemas por Goldberg em 1989. Desde então, os AGs têm sido aplicados com sucesso à diferentes problemas de busca e otimização em várias áreas de conhecimento (MORGON; COUTINHO, 2007). De uma maneira geral, a busca por uma solução ao problema de obter o indivíduo mais adaptado utilizando o AG, pode iniciar com uma população totalmente aleatória. A esta população aplica-se os operadores como *crossover* (Ver figura 1.4) e mutação (ver figura 1.5), entre outros, a fim de se obter uma nova geração de indivíduos.

Cada indivíduo na população é descrito por um cromossomo. Um cromossomo é formado por um sequência ordenada de gens. O conteúdo de cada gen é chamado de alelo. O operador *crossover* forma novos indivíduos a partir dos cromossomos de dois ou mais pais. Um *crossover* simples (múltiplo) formará um novo indivíduo a partir de partes complementares dos cromossomos de dois (vários) pais diferentes. O indivíduo gerado a partir do operador *crossover* terá características de seus pais. O operador mutação, por sua vez, gera um novo indivíduo através da modificação do alelo de um ou mais gens de um cromossomo. Indivíduos gerados a partir

desses dois operadores podem ser melhores ou piores adaptados que seus pais. Estes são os operadores básicos de AGs (DEAVEN; HO, 1995; SUN et al., 2008; CHUANG; WANG; HO, 2006).

A população evolui estabelecendo-se uma nova geração, a qual é obtida substituindo a parte da população de pais pior adaptada pelos novos indivíduos melhor adaptados. Vários critérios podem ser utilizados para a seleção dos indivíduos que comporão a nova geração. Uma dessas regras é dada pelo operador elitismo, o qual mantém um certo percentual da geração anterior na nova geração.

Figura 1.4 – Representação do operador *crossover* usado no AG. A figura representa os pais, o ponto de corte escolhido aleatoriamente e o filho gerado a partir das configurações dos pais.

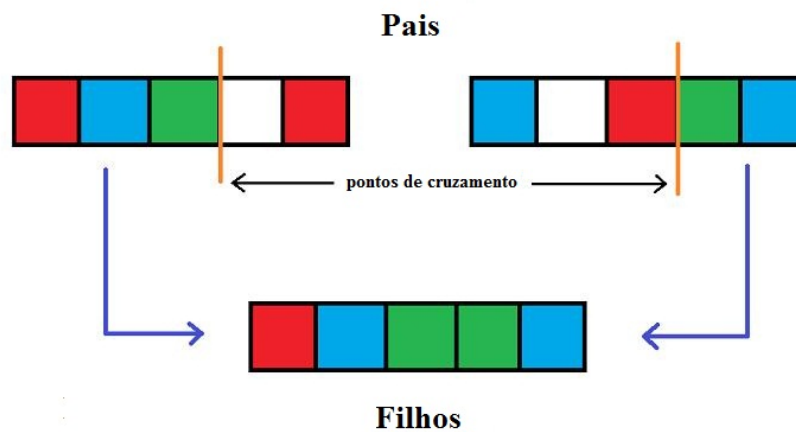
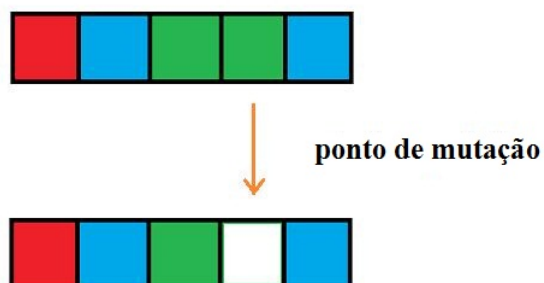


Figura 1.5 – Representação do operador mutação utilizado no AG. A figura representa a configuração mutada de um indivíduo para gerar a nova população.



### 1.3 APLICAÇÕES DE *CLUSTERS* DEPOSITADOS EM CAMADAS DE GRAFENO

Desde a sua descoberta por Novoselov et al. (2004), o grafeno, vem sendo extensivamente estudado (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2005). O grafeno é conhecido como sendo um material promissor tanto para a ciência fundamental como para o uso tecnológico. Isto se deve a sua dimensionalidade reduzida, sendo um material puramente bidimensional 2D, o que lhe confere propriedades únicas (NETO et al., 2009). O grafeno possui módulo de Young da ordem de 1 TPa (1 TPa =  $10^{12}$  Pa), próximo ao do diamante e muito superior ao do silício  $\simeq 150$  GPa (HOPCROFT; NIX; KENNY, 2010). Possui propriedades elétricas excepcionais e ótima condutividade térmica (5300 W/(m·K)) (BALANDIN et al., 2008), de uma ordem de grandeza superior àquela do cobre (400 W/(m·K)). Tais propriedades, tornam este material atrativo para aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores químicos/biológicos, catalises e armazenamento de energia (SCHEDIN et al., 2007; STOLLER et al., 2008; PUMERA, 2009; GEIM, 2009). Para tais aplicações, a interação entre o grafeno e materiais metálicos é a chave para: (i) o melhoramento da resistência de contato em dispositivos, (ii) performance em sensores ou (iii) aplicações de energia (OKAMOTO, 2006). No entanto, a química inerte do grafeno requer um entendimento aprofundado da interação entre os sistemas atômicos de *clusters* metálicos e o grafeno.

#### 1.3.1 *Clusters* metálicos depositados em camadas de grafeno

O uso do AG acoplado a cálculos de primeiros princípios é uma ferramenta bastante apropriada para o estudo de *clusters*. Neste caso o AG é utilizado para a busca das estruturas de mais baixa energia (estado fundamental) dos *clusters* atômicos e uma vez que, o estado fundamental dos *clusters* é encontrado, a deposição destes, em camadas do grafeno é simulada para encontrar a melhor configuração do *cluster* sobre o grafeno. Em seguida, as propriedades de interesse do sistema *cluster*/grafeno são possíveis de serem determinadas através de métodos de primeiros princípios.

Estudamos a interação de *clusters* de 6 e 13 átomos de Ti, Pd, Pt e Au com uma camada de grafeno pristina e contendo um defeito do tipo Stone-Wales (SW). Os resultados e conclusões deste estudo serão abordados no capítulo de resultados (capítulo 4), artigo 2.

#### 1.3.2 A oxidação de CO por catalisadores metálicos depositados em grafeno

A poluição atmosférica é uma das maiores preocupações quando se trata dos problemas globais existentes. Sabemos que o monóxido de carbono (CO) é um gás poluente e altamente tóxico para humanos e animais. Este, em geral é emitido a partir de automóveis e processos in-



dustriais, onde combustíveis fósseis são utilizados. O uso de diversas formas de “captura” deste gás vem sendo o objeto de muitos estudos. Dentre estes, a oxidação a baixa temperatura do CO tem desempenhado um papel importante para resolver os problemas ambientais causados pela emissão deste gás (XIE et al., 2009). Alguns metais nobres também estão sendo usados para a catálise do CO de maneira eficiente, porém, utilizando altíssimas temperaturas. Desta forma, os cientistas procuram continuamente por catalisadores adequados para realizar a oxidação do CO a baixa temperatura (XIE et al., 2009).

O grafeno é um candidato promissor para atuar como suporte de átomos e *clusters* metálicos, que podem ser usados como catalisadores de reação, apresentando uma maior eficiência no processo catalítico, segundo estudos de Okamoto (2006). As pesquisas demonstraram experimentalmente que *clusters* de Pt depositados em camadas de grafeno, exibem uma alta atividade catalítica para a oxidação de CO (KING et al., 2008; YOO et al., 2009).

Realizamos cálculos de primeiros princípios para explorar a atividade catalítica de *clusters* de Pt, depositados em uma camada de grafeno. Consideramos a camada de grafeno com defeitos do tipo Stone-Wales para melhorar a interação do *cluster* com o grafeno. A ideia principal deste estudo é fazer a análise de como a presença de defeitos estruturais no grafeno influencia a estabilidade dos *clusters* suportados e como estes defeitos alteram a reação catalítica dos *clusters* de Pt com o CO. Esta etapa do trabalho está em processo de conclusão, por esta razão iremos apresentar como perspectivas para o trabalho.

Este trabalho foi parcialmente desenvolvido no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria, sob a orientação do prof. Dr. Paulo Cesar Piquini, e entre os anos de 2014 a 2015 no Departamento de Física da Universidade de Auburn (*Auburn University*) nos EUA, por meio do programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (SWE), sob a orientação do prof. Dr. Marcelo A. Kuroda (Co-orientador deste trabalho).

O conteúdo e organização desta tese seguem o formato de artigos científicos integrados. No capítulo 2 serão descritas as implementações e as contribuições introduzidas neste trabalho ao AG. No capítulo 3 será apresentada a metodologia (referencial teórico) que foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Os resultados principais obtidos usando esta metodologia serão apresentados no capítulo 4 em formato de artigos (artigo 1 e 2) e no capítulo 5 as perspectivas. Ao final, as discussões e conclusões dos estudos realizados neste trabalho, que serão abordadas nos capítulos 6 e 7.

## 2 AS IMPLEMENTAÇÕES AO ALGORITMO GENÉTICO

O Algoritmo Genético (AG) utilizado neste estudo tem como referência o trabalho de Chen et al. (2013). Nesse trabalho os autores introduzem os operadores de mutação chamados de: (i) diferencial ou (ii) trigonométrico. Além disso, utiliza-se o particionamento da população em sub-populações, com cada sub-população evoluindo em um nó computacional isolado, e o operador migração.

Além da implementação das mutações de Chen et al. (2013) e do operador migração, vários outros operadores e técnicas estão implementados no AG, os quais são descritos neste capítulo. Em particular, as contribuições introduzidas neste trabalho são aquelas referentes a um índice topológico que caracteriza as estruturas dos *clusters* e o uso de técnicas de multi-grid para a discretização da superfície de energia potencial (PES).

### 2.1 MUTAÇÃO DIFERENCIAL E TRIGONOMÉTRICA

O processo de mutação diferencial inicia selecionando aleatoriamente três indivíduos na população. Um indivíduo perturbado,  $V_{i,G+1}$ , é gerado a partir desses três outros indivíduos escolhidos aleatoriamente na população, da seguinte forma:

$$V_{i,G+1} = X_{r_3,G} + F(X_{r_1,G} - X_{r_2,G}), \quad (2.1)$$

onde  $G$  é a geração atual e  $X$  é um vetor cujas componentes são os genes dos cromossomos que representam os indivíduos na população. Os índices  $r_1$ ,  $r_2$  e  $r_3$  representam indivíduos selecionados aleatoriamente e devem ser  $\neq$  entre si e  $\neq$  de  $i$ .  $F$  é um fator de escala, variando de 0 a 1, sendo usado como parâmetro de controle no algoritmo.

Em seguida é feito um *crossover* entre o indivíduo perturbado,  $V_{i,G+1}$ , e o indivíduo não perturbado na população atual,  $X_{i,G}$ , que gera um indivíduo candidato,  $U_{i,G+1} = (u_{1,i,G+1}, u_{2,i,G+1}, \dots, u_{n,i,G+1})$ , com  $u_{j,i,G+1}$  representado a  $j$ -ésima componente do  $i$ -ésimo dos candidatos. Os valores de  $u_{j,i,G+1}$  são dados por,

$$u_{j,i,G+1} = \begin{cases} v_{j,i,G+1}, & \text{se } j \leq C_r \vee j = k \\ x_{j,i,G}, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

onde  $C_r$  é um fator de *crossover*,  $C_r \in [0,1]$ ,  $j = 1, \dots, n$ ,  $k$  é um número inteiro aleatório definido uma única vez para cada  $i$  na população, variando de 1 até  $n$ , onde  $n$  é o número de genes no cromossomo.

A aceitação ou não dos indivíduos candidatos mutados é feita através do seguinte esquema de seleção:

$$X_{i,G+1} = \begin{cases} U_{i,G+1}, & \text{se } f(U_{i,G+1}) \leq f(X_{i,G}) \\ X_{i,G}, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

onde a função  $f$  representa a função objetivo, que no caso da determinação do GM dos *clusters* é a energia total.

Na operação de mutação trigonométrica o indivíduo perturbado,  $V_{i,G+1}$ , composto por um termo que é o ponto central de um triângulo hipergeométrico formado por três indivíduos selecionados aleatoriamente na população,  $(X_{r1,G}, X_{r2,G}, X_{r3,G})$ , mais a soma ponderada das diferenças dois a dois entre os três indivíduos aleatórios usados para formar o triângulo hipergeométrico, ou seja:

$$\begin{aligned} V_{i,G+1} = & (X_{r1,G} + X_{r2,G} + X_{r3,G})/3 + (p_2 - p_1)(X_{r1,G} - X_{r2,G}) \\ & + (p_3 - p_2)(X_{r2,G} - X_{r3,G}) + (p_1 - p_3)(X_{r3,G} - X_{r1,G}), \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde,

$$p' = |f(X_{r1,G})| + |f(X_{r2,G})| + |f(X_{r3,G})|, \quad (2.3)$$

e,

$$\begin{aligned} p_1 &= |f(X_{r1,G})|/p', \\ p_2 &= |f(X_{r2,G})|/p', \\ p_3 &= |f(X_{r3,G})|/p'. \end{aligned}$$

A partir desse ponto os indivíduos candidatos e o esquema de seleção são os mesmos que aqueles usados na mutação diferencial.

### 2.1.1 Sub-populações e o operador migração

Durante o processo de evolução de uma população no AG vários indivíduos apresentarão uma adequação pobre ao problema estudado. No caso da minimização de energia de *clusters* atômicos esses indivíduos teriam valores de energia total muito altos. Uma maneira de minimizar as possíveis influências negativas desses indivíduos mal adaptados é dividir a população total em sub-populações, cada uma delas evoluindo independentemente. Isso pode ser facilmente realizado através de uma esquema de programação em paralelo. Ao final de uma geração, utiliza-se o operador de migração para substituir o pior indivíduo de uma dada sub-população pelo melhor indivíduo de uma das outras sub-populações que compõem a população total. Essa estratégia minimiza a influência de possíveis maus resultados advindos de uma sub-população qualquer e aumenta a possibilidade de que a evolução, como um todo, ocorra na direção da

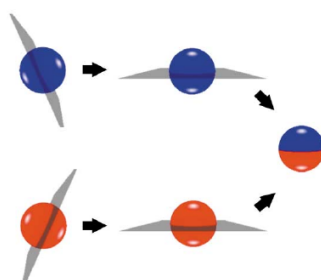
solução.

Além das mutações diferencial e trigonométrica e do operador migração, estão implementados em nosso algoritmo os esquemas de *crossover cut-and-splice*, operador caos, operador epidemia e operador *death rate*. Descrevemos de uma maneira sucinta os operadores implementados no programa AG, os quais estão apresentados no manual do AG. (Ver o apêndice A).

### 2.1.2 *Crossover cut-and-splice*

O operador *crossover* anteriormente descrito na mutação diferencial, usado como um critério de seleção, é do tipo *crossover* múltiplo e não leva em conta as características geométricas dos indivíduos. Por outro lado, o *crossover* do tipo *cut-and-splice* (ver figura 2.1), inicialmente seleciona os pais,  $V_{i,G}$  e  $X_{i,G}$ , e os movimenta para que tenham o mesmo centro de massa. Em seguida escolhe-se um plano de direção aleatório passando pelo centro de massa dos pais. Os indivíduos então são separados em duas partes (com o mesmo número de átomos cada) pelo plano central e trocam as partes complementares entre si para formar os novos indivíduos. Caso o plano escolhido não permita separar duas partes com o mesmo número de átomos, uma nova direção do plano que passa pelo centro de massa é escolhida.

Figura 2.1 – Representação de um operador *crossover* do tipo *cut-and-splice*. Os pais,  $V_{i,G}$  e  $X_{i,G}$ , são representados pelas esferas azuis e laranjas. Podemos observar o corte realizado no plano e após o indivíduo gerado com a combinação dos pais. Adaptado de Johnston (2003).



### 2.1.3 Operador caos

O operador caos gera novos indivíduos em uma população utilizando para isso uma equação não linear. Desse modo pequenas variações no genótipo dos indivíduos de uma população pode dar lugar a variações significativas nas futuras gerações. Este operador pode ser usado no início do cálculo para aumentar a diversidade de uma população (CHENG et al., 2008). O operador caos implementado é dado pela relação:

$$X_{i,G} = \mu \cdot X_{i-1,G}(1 - X_{i-1,G}), \quad (2.4)$$

onde  $\mu$  é um parâmetro de controle do cálculo.

#### 2.1.4 Operador epidemia

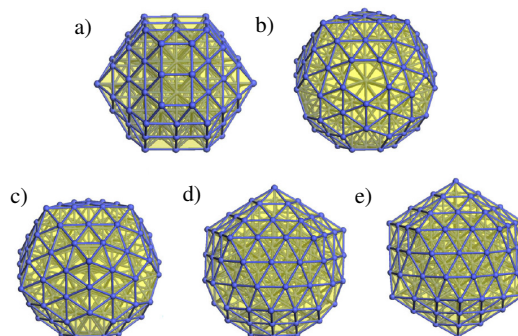
O operador epidemia é aplicado quando se detecta pouca ou nenhuma evolução em alguma sub-população. Este operador executa a substituição da maioria dos indivíduos por novos, gerados aleatoriamente (aniquilando a sub-população corrente), preservando apenas os de melhor adequação (mais adaptados). O parâmetro de controle desse operador é o número de gerações que deve ser observado para sua aplicação, ou seja, quantas gerações o sistema evolui sem que haja mudanças significativas no genótipo do indivíduo melhor adaptado.

#### 2.1.5 Death rate

O operador *death rate* considera um percentual de novos cromossomos gerados aleatoriamente em cada nova geração do processo evolutivo.

Dentre as aplicações das implementações realizadas por Chen et al. (2013), esses obtiveram resultados para os *clusters* de Pt e Co, usando o AG com potencial de Lennard-Jones (JONES, 1924) e Gupta (GUPTA, 1981). Na figura 2.2 os resultados são para *clusters* do Co. Eles mostram que estas implementações no AG apresentaram resultados satisfatórios em comparação com outras metodologias existentes na literatura, em termos de taxa de sucesso, velocidade de convergência e habilidade de busca global.

Figura 2.2 – Estruturas otimizadas formadas por átomos de cobalto obtidos através do AG modificado. *Clusters* de a)  $Co_{113}$ , b)  $Co_{140}$ , c)  $Co_{141}$ , d)  $Co_{142}$  e e)  $Co_{148}$ . Adaptado de Chen et al. (2013).



## 2.2 ÍNDICE TOPOLÓGICO E MULTI-GRID NO ALGORITMO GENÉTICO

Dois dos problemas enfrentados em buscas do GM utilizando-se o AG são: (i) a tendência do AG a perda de variabilidade genética da população após várias gerações e (ii) a enorme complexidade da superfície de energia potencial. Para contornar estes problemas foram implementados dois métodos em nosso AG: A técnica de multi-grid para discretização do espaço configuracional nos primeiros passos da evolução e o índice topológico associado a cada indivíduo que permite comparar suas características geométricas antes mesmo do cálculo da função objetivo.

### 2.2.0.1 A origem do índice topológico e sua implementação no AG

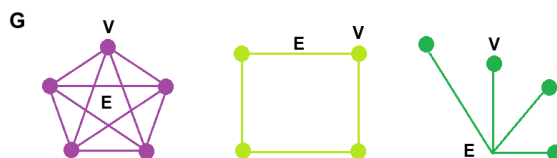
Durante um processo evolutivo de busca usando o AG, pode-se frequentemente observar uma redução na variabilidade genética da população a medida que o número de gerações aumenta. Isto pode levar a uma estagnação evolutiva, pois toda população se reduz a um ou poucos indivíduos. Há casos em que este tipo de situação perdura mesmo quando utiliza-se diferentes esquemas de mutação ou mesmo o operador epidemia. Uma forma de contornar este problema é eliminar as configurações que sejam topologicamente equivalentes às aquelas já existentes na população. Esta seleção de configurações topologicamente distintas geradas durante o processo evolutivo, foi implementada no AG, via coordenadas SPRINT (PIETRUCCHI; ANDREONI, 2011).

O método da Permutação Social de Coordenadas Invariantes SPRINT (do inglês - *Social Permutation Invariant Coordinates*) descreve a rede de ligações em torno de um dado átomo. Uma particularidade das coordenadas SPRINT é que essas são capazes de identificar isômeros equivalentes, pois são invariantes sob a permutação de átomos simetricamente equivalentes. O uso dessas coordenadas requer a construção de matrizes e seus resultados são fornecidos através da determinação dos autovalores e autovetores dessas matrizes. Isto faz com que, o custo computacional envolvido no uso das coordenadas SPRINT torne-se grande.

A alternativa definida como a substituta das coordenadas SPRINT foi o uso de um índice topológico que satisfaça as seguintes condições: (i) permita diferenciar a estrutura geométrica dos novos indivíduos da geração,  $X_{G+1}$ , com aqueles já presentes na população,  $X_G$ ; (ii) não envolva a diagonalização de matrizes e (iii) possa ser determinado sem que a função objetivo (energia total dos *clusters*) tenha que ser calculada.

A implementação do índice topológico utilizado no AG é inspirada nas ideias da teoria dos grafos, em especial a teoria espectral dos grafos Bollobás (1998). Um grafo  $G$  é uma representação que consiste em um conjunto finito  $V$  de vértices, pontos ou nós e também conjuntos de elementos  $A$  chamados arestas, linhas ou arcos que ligam estes pontos. A figura 2.3 é a representação simplificada de um grafo  $G$ .

Figura 2.3 – Representação de grafos  $G$  com seus respectivos conjuntos de elementos  $E$  e vértices  $V$ .



Segundo a teoria dos grafos, se duas linhas de um dado grafo possuem uma extremidade em comum, então uma relação de adjacência é estabelecida. Temos ainda que se o vértice for uma das extremidades da linha, então uma relação de incidência é definida (FURTADO, 1973). Existem formas de representarmos os grafos. Uma delas é por meio de matrizes.

Um grafo  $G$  de  $V$  vértices e  $E$  arestas, com  $n=|V|$  e  $m=|E|$ , pode ser associado a uma matriz  $A_{m \times n}$ . Uma dessas matrizes representativas de um grafo  $G$  é a matriz de adjacência  $A$ , com elementos  $a_{ij}$  definidos por (de ABREU; DEL-VECCHIO; STEVANOVIĆ, 2012):

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

Uma série de propriedades de um grafo podem ser entendidas por meio do espectro de suas matrizes representativas. Este ramo da teoria dos grafos é conhecido como teoria espectral dos grafos. Uma aplicação desta teoria, estuda as propriedades de um grafo por meio de informações fornecidas pelo espectro de autovalores da matriz de adjacência ou da matriz Laplaciana (HOGBEN, 2009; FRITSCHER, 2011). A teoria dos grafos aplicada ao nosso estudo, considera os átomos como sendo os vértices e suas ligações as arestas, na representação de um *cluster* atômico.

Alguns dos índices mais conhecidos e utilizados são o de Schultz (1989), Hosoya (1971), Randić (1975) Kier e Hall (1976), Wiener (1947) e Balaban (1985), os quais apresentam métodos de cálculos de índices topológicos moleculares. Todos esses índices topológicos utilizam a matriz de adjacência e a matriz distância em suas formulações. A aplicação desses índices em diferentes situações revelam que eles são adequados para a descrição de hidrocarbonetos simples, porém falham na distinção de moléculas mais complexas. Há ainda a preocupação de alguns desses autores em estabelecer uma conexão entre o grafo associado a estrutura molecular, e conseqüentemente seus índices topológicos, e as propriedades físico-químicas das moléculas descritas por estes grafos.

Em nosso caso, o principal interesse é distinguir os *clusters* estruturalmente. Para isso elaboramos um índice topológico que associa cada *cluster* a um vetor em um espaço multi-dimensional, de dimensão igual ao número de átomos que compõem o *cluster*. Para construir este vetor multi-dimensional partimos de uma matriz de adjacência cujos elementos não serão

dados simplesmente por zeros e uns, como no caso usual. Os valores de cada elemento de matriz serão números reais, dados em unidades da distância média efetiva  $d_{av}$ , que é uma quantidade definida para cada *cluster* da seguinte forma (PIOTROWSKI, 2012):

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}, \quad (2.5)$$

onde que,  $d_{av}^i$  é obtido de maneira auto-consistente. O valor médio do  $d_{av}$  para uma configuração particular é tal que:

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (2.6)$$

onde N é o número total de átomos no *cluster*.

Essa descrição dos elementos da matriz de adjacência dados em unidades da distância média efetiva enfatiza o caráter topológico do índice, uma vez que a dependência no tamanho do *cluster* é eliminada, restando somente a dependência na distribuição espacial dos átomos que formam o *cluster*. Uma comparação direta entre as matrizes de adjacência assim contruídas seria bastante complicada, pois exigiria uma comparação um a um entre os elementos das matrizes de adjacência que representam diferentes *clusters*. Uma maneira de contornar essa dificuldade é gerar um vetor de adjacência,  $V_{ad}$ , a partir da soma dos elementos que formam as diferentes colunas da matriz de adjacência:

$$(V_{ad})_j = \sum_i a_{ij} \quad (2.7)$$

onde

$$a_{ij} = d_{ij}/d_{av}. \quad (2.8)$$

Cada coluna da matriz de adjacência resultará em um único número, que representará uma componente deste vetor multi-dimensional. O ordenamento das diferentes componentes deste vetor multi-dimensional segue uma ordem crescente, ou seja, supondo-se que após a soma dos valores nas diferentes colunas o vetor multi-dimensional  $V$  seja dado por  $V = (0,32; 0,47; 0,24; 0,18 \dots 0,12)$ , um reordenamento de suas componentes é realizado de modo a termos  $V = (0,12; 0,18; 0,24; 0,32; 0,47; \dots)$ . Esse vetor terá então um módulo, direção e um sentido no correspondente espaço multi-dimensional. Dessa forma, a similaridade estrutural entre dois *clusters* será dada pela comparação direta entre os vetores multi-dimensionais que os representam. Dois *clusters* serão considerados topologicamente semelhantes se a diferença entre os seus dois vetores representativos for menor que um certo critério estabelecido.

Este índice topológico pode então ser usado para determinar a similaridade estrutural entre dois *clusters* sem que suas matrizes representativas tenham que ser diagonalizadas. Além disso,



este índice topológico permite a eliminação de indivíduos cujo vetor topológico seja semelhante aos da população corrente, sem que o cálculo da função objetivo seja realizado. Dessa maneira o índice topológico implementado no AG deve acelerar a convergência do cálculo, pois evita cálculos desnecessários eliminando os indivíduos topologicamente semelhantes e aumenta a variabilidade genética da população.

### 2.2.0.2 A técnica de multi-grid

Nos cálculos de dinâmica molecular, Monte Carlo, *Basin-Hopping* e *simulated-annealing*, novas configurações geradas ao longo da evolução do sistema guardam uma relação bastante próxima com as configurações imediatamente anteriores, o que significa que a exploração da PES se dá de forma restrita, ou seja, dificilmente consegue-se explorar amplas regiões da PES em um tempo computacional exequível. Por outro lado, nos AGs os novos indivíduos podem resultar bastante diferentes das configurações (no caso de *clusters*) de seus pais. Dessa forma os AGs permitem explorar regiões muito mais amplas da PES do problema. Essa característica do AG traz em si, além da vantagem de uma ampla exploração da PES, a dificuldade de que essa mesma PES agora acessível ao problema é muito mais complexa.

De uma maneira simplificada, a topografia de uma PES é composta de poços de atração separados por barreiras de potencial. Cada poço de atração ocupará uma certa região dessa PES. De todos os pontos dentro de um poço de atração na PES somente um corresponderá ao valor mínimo naquele poço. Dessa forma, torna-se necessário determinar somente um ponto representativo dentro de cada poço de atração para que, utilizando técnicas de otimização (minimização de forças no caso de *clusters*), possa-se determinar a posição de mínimo de cada um desses poços. Assim sendo, não é necessário considerar-se toda a complexidade de uma PES, ou seja, todos os pontos que a compõem. Uma amostragem representativa de uma dada PES seria suficiente para que se pudesse determinar os mínimos locais mais significativos.

Uma maneira de criar-se uma amostragem representativa da PES acessível ao sistema em cálculos utilizando AG é o uso de técnicas de multi-grid.

Da mesma maneira que o índice topológico, a técnica de multi-grid implementada no AG, também passou por diversos testes e diferentes implementações até alcançarmos sua forma atual.

Procedimentos de busca utilizando abordagens multi-grid já têm sido implementados na literatura e seus resultados mostram que há um aumento na eficiência do cálculo em comparação com os algoritmos sem o uso de multi-grid (KIM; JUNG; KIM, 2008). Além disso, existem várias versões dos métodos de multi-grid (HACKBUSCH, 1982; BRIGGS, 1987; SCOTT; ZHANG, 1992).

Inicialmente, a ideia para o uso da técnica de multi-grid era discretizar o espaço configuracional e criar um espaço amostral através de uma malha de pontos ou *grid*. A densidade de

pontos inicial do *grid* é bastante esparsa. A medida que o sistema evolui a densidade de pontos no *grid* torna-se cada vez mais densa. Nesta primeira implementação esperava-se que o sistema evoluísse de tal forma a gerar uma população que fosse a mais adaptada a topografia da PES acessível com a densidade de pontos disponível do *grid*. A densidade de pontos do *grid* era então aumentada gradualmente após um certo número de gerações. Isso levaria a configurações do *cluster* que se aproximariam sucessivamente da melhor solução. Nesta primeira implementação, o espaço configuracional foi representado por um cubo de aresta  $L$ . Cada dimensão do cubo era discretizada em  $2^n$  pontos ( $n=1,2,\dots$ ), de maneira que o espaço configuracional fosse formado por  $(2^n)^3$  pontos deste *grid*, com  $n$  variando de um certo valor após um certo número de gerações pré-determinado. O uso desta técnica mostrou que o esquema de multi-grid pode melhorar a eficiência do AG. Entretanto, esta melhoria é restrita a sistemas cujo espaço configuracional é complexo. Em sistemas simples, como para o caso de moléculas, a técnica não apresenta melhorias significativas (BALDEZ, 2012).

Uma implementação alternativa da técnica de multi-grid também introduzida no AG é utilizar o *grid* somente no início do cálculo, quando as configurações dos indivíduos que compõem a população são geradas de forma aleatória. Espera-se que isso seja suficiente para que uma amostragem significativa da PES seja construída, eliminando o uso de *grids* sucessivos com densidades de pontos crescentes. Observou-se que o uso do *grid* por um número muito grande de gerações aumentava o número de gerações necessárias para se obter a melhor solução.

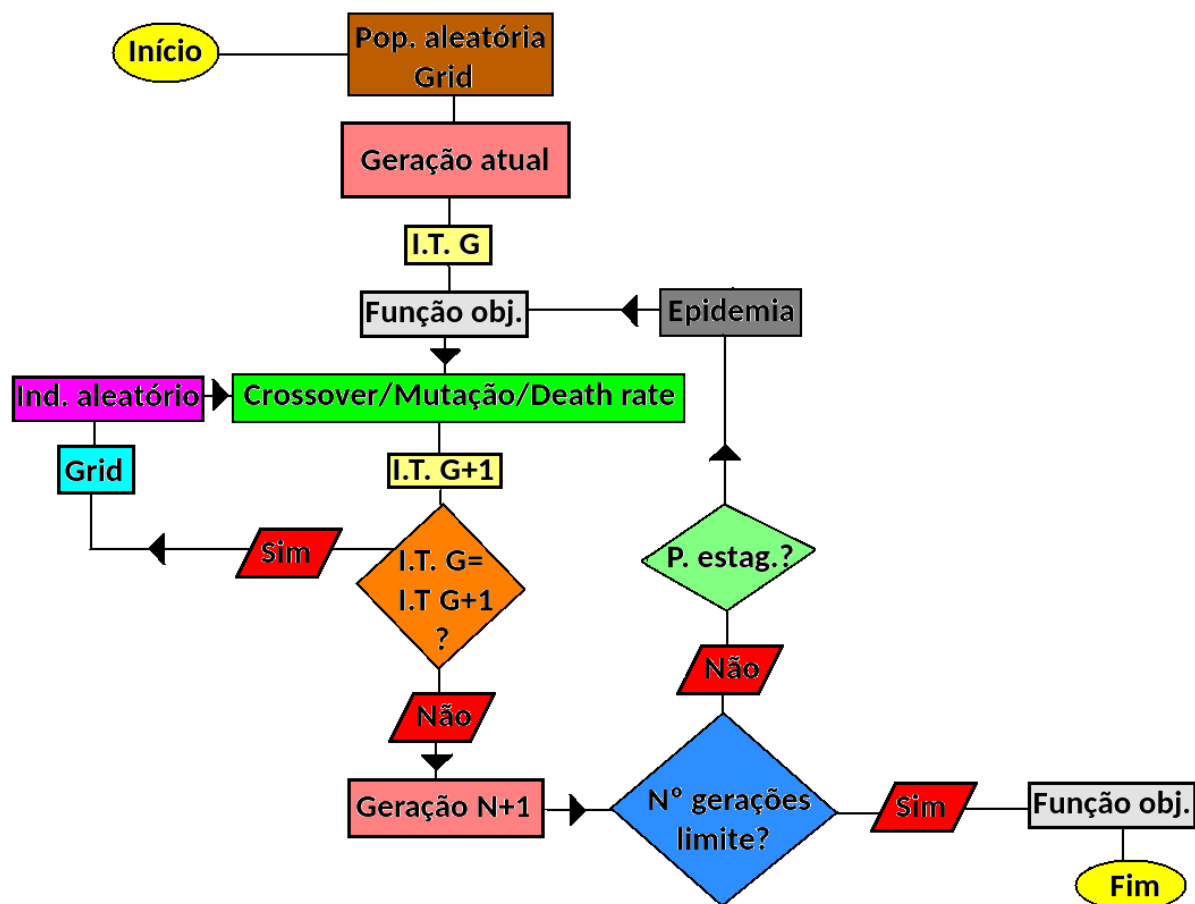
Uma análise da performance de índice topológico e da técnica de multi-grid no desempenho do AG foi realizada no estudo na configuração de menor energia do *cluster* de Ti com 19 átomos, utilizando o método de *Tight-Binding*, conforme mostrado no artigo 1, na parte de resultados.

### 2.3 FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA ALGORITMO GENÉTICO

O funcionamento do programa AG está representado conforme o fluxograma na figura 2.4.

Como demonstrado no fluxograma o programa AG inicia-se com uma população de indivíduos totalmente aleatória alocadas no *grid* de pontos formando a chamada geração atual (**G**). Em seguida, calcula-se o índice topológico (**I.T.**) da geração atual e o cálculo da função objetivo (energia total dos *clusters*) (**Função obj.**) é realizada. Utiliza-se os operadores genéticos (*crossover*, mutação e *death rate*) para formar a geração (**G+1**) e após calcula-se o I.T. da geração G+1. É feito uma comparação entre o I.T. da geração G e da geração G+1, se o I.T. da geração G for igual ao da geração G+1, aloca-se um indivíduo novamente no *grid* de pontos e utiliza-se os operadores genéticos para formar um novo indivíduo, caso contrário, o indivíduo com o I.T. diferente da geração G é armazenado para compor a nova geração chamada de **Geração N+1**. Se o número de gerações realizadas no cálculo for o número de gerações limite, então o cálculo da função objetivo é realizado e concluído, caso contrário, verifica-se se há uma estagnação na

Figura 2.4 – Fluxograma do programa AG.



população para considerar o uso do operador epidemia e assim um *loop* no programa repete-se até que o objetivo seja atingido.

Para o cálculo da função objetivo, ou seja, a energia total dos *clusters* pode-se utilizar métodos *ab-initio* (Siesta), empíricos (Gupta, Lennard-Jones, potencial para o Se) ou semi-empíricos (DFTB+), que estão acoplados ao programa AG. Os métodos *ab-initio* e semi-empíricos estão fundamentados na DFT (Teoria do funcional da densidade) e fazem o uso da mecânica quântica para realizar os cálculos de estrutura eletrônica. Portanto, no próximo capítulo desta tese iremos abordar o referencial teórico utilizado nesses cálculos de estrutura eletrônica via métodos *ab-initio* e semi-empíricos.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo iremos descrever a partir da teoria da Mecânica Quântica, a metodologia empregada para os cálculos de estrutura eletrônica dos materiais. A metodologia que será descrita a seguir é utilizada nos métodos *ab-initio* e semi-empírico nos códigos Siesta, Quantum-Espresso e DFTB+. Esses códigos estão acoplados ao programa Algoritmo Genético e são utilizados para o cálculo da função objetivo dos *clusters* e sistema *cluster/grafeno*.

#### 3.1 A MECÂNICA QUÂNTICA E A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A mecânica quântica possibilita o cálculo de propriedades como energias de ligação e estados eletrônicos de qualquer molécula ou cristal, tendo como ponto de partida a equação de Schrödinger. Porém sabemos que a solução exata desta equação para sistemas com mais de um elétron é impraticável, devido ao acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana. Para o tratamento desse problema vários métodos e aproximações foram desenvolvidos, visando tornar o problema menos complexo, os quais discutiremos nas seções seguintes.

A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

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

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  para um sistema atômico ou molecular é conhecido, devido ao fato das interações serem de origem eletromagnéticas. Assim, o Hamiltoniano pode ser descrito da seguinte forma,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e}, \quad (3.2)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2, \quad (3.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (3.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_{\alpha, \beta: \alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (3.5)$$

é o operador de interação núcleo-núcleo,

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_\alpha e^2}{|R_\alpha - r_i|}, \quad (3.6)$$

é a interação elétron-núcleo, e por fim,

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i, j: i < j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (3.7)$$

é o operador de interação elétron-elétron. Onde  $r$  representa as coordenadas eletrônicas e  $R$ , as coordenadas nucleares.

A solução exata da equação de Schrödinger (3.1) torna-se impraticável quando tratamos de sistemas com mais de um elétron. Logo, as aproximações que explicitaremos à seguir tornam-se muitas vezes necessárias e levam a resultados satisfatórios se comparados a dados experimentais.

### 3.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática tem como objetivo a separação da eq. de Schrödinger (3.1) em duas partes, sendo dividida em uma equação eletrônica e uma equação para o movimento dos núcleos. Essa aproximação baseia-se no fato dos núcleos possuírem massas muito maiores que os elétrons. Dessa forma, os núcleos movem-se mais lentamente que os elétrons, fazendo com que esses, adaptem suas coordenadas de forma instantânea a cada movimento nuclear, ou seja, o movimento de elétrons e núcleos não estão correlacionados (movimento desacoplado).

Matematicamente a aproximação de Born-Oppenheimer permite rescrever a função de onda como um produto das funções de onda nuclear  $\phi$  pela função de onda eletrônica  $\psi$  da seguinte maneira:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}). \quad (3.8)$$

Substituindo a expressão 3.8 em 3.1, obteremos:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}). \quad (3.9)$$

Assumindo que os elétrons movimentam-se em um campo de núcleos fixos podemos escrever o Hamiltoniano total desta forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N, \quad (3.10)$$

sendo o  $\hat{H}$ , a soma do Hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_e$  e do Hamiltoniano nuclear  $\hat{H}_N$ .

A expressão 3.10 pode ser separada em uma equação para a parte eletrônica:

$$\hat{H}_e \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.11)$$

e, uma para a parte nuclear:

$$\hat{H}_N \phi(\vec{R}) = E_N \phi(\vec{R}), \quad (3.12)$$

O Hamiltoniano eletrônico é decomposto da seguinte forma:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (3.13)$$

onde a energia de interação núcleo-núcleo  $\hat{V}_{N-N}$  é uma constante e foi desprezada pois o potencial é sempre definido a termos de uma constante. Na expressão 3.13, podemos assumir que o termo  $\hat{V}_{e-N}$  é um potencial externo fixo que atua nos elétrons devido aos núcleos. Assim, definimos  $\hat{V}_{e-N}$  como um potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ , e o Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}. \quad (3.14)$$

Fazendo a substituição da equação 3.14 em 3.11, obteremos:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.15)$$

onde essa é a equação de Schrödinger para a parte eletrônica. O conhecimento da estrutura eletrônica de um sistema possibilita o acesso a todas as propriedades físicas e químicas do sistema. O estado fundamental eletrônico determina a estrutura atômica, estabilidade relativa, propriedades estruturais, entre outras.

Em suma, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer obtém-se um problema quântico de muitos corpos mais simples que o inicial. Entretanto, o problema eletrônico continua sem uma solução exata devido ao termo de interação elétron-elétron. Este termo de interação acopla os movimentos eletrônicos e continua sendo um problema de N corpos.

Para o tratamento do problema eletrônico, utilizaremos a Teoria do Funcional da Densidade DFT (do inglês - *Density Functional Theory*) estabelecida por Hohenberg e Kohn (1964) e Kohn e Sham (1965). Embora o ponto de partida da DFT tenha surgido a partir dos estudos de Fermi (1927) e Thomas (1927). A DFT é o método mais utilizado para cálculos de estrutura eletrônica. Isto se deve a baixa complexidade computacional associado com os excelentes resultados obtidos para diversos sistemas que são desde átomos e moléculas até sólidos e *clusters*.

### 3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT

Os métodos de química tradicionais como o de Hartree-Fock (HF), utilizavam a função de onda como objeto fundamental para o cálculo das propriedades de um sistema. Na DFT, a variável fundamental é a densidade eletrônica do sistema. Enquanto que a função de onda requer  $3N$  variáveis para a sua descrição, a densidade eletrônica pode ser obtida através de 3 variáveis espaciais. A DFT é uma teoria que baseia-se em dois teoremas demonstrados por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965).

A aplicação da DFT as mais diferentes situações mostrou-se bem sucedida, pois apresenta 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 valiosa em cálculos de primeiros princípios, descrevendo ou até mesmo prevendo as propriedades de materiais.

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

A DFT baseia-se em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, que podem ser provados de maneira simples:

O *Teorema 1*:  $V_{ext}(\vec{r})$  é o potencial externo “sentido” pelos elétrons, o qual é determinado de maneira unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ . Neste teorema, considera-se a existência de dois potenciais externos diferentes, sendo 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 os 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. Desta maneira,

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 \quad (3.16)$$

e

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0. \quad (3.17)$$

Podemos escrever:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 < (\langle \phi' | H | \phi' \rangle - \langle \phi' | H' | \phi' \rangle) = \langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle, \quad (3.18)$$

agora,

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle = E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.19)$$

resultando em

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.20)$$

Analogamente, podemos escrever:

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0 < (\langle \phi | H' | \phi \rangle) = \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle, \quad (3.21)$$

e como anteriormente fizemos,

$$\langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle = E_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.22)$$

Logo,

$$E'_0 < E_0 - \int \rho_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.23)$$

Da adição da equação 3.20 à equação 3.23, obtém-se:

$$(E_0 + E'_0) < (E'_0 + E_0), \quad (3.24)$$

sendo o teorema 1 uma demonstração por absurdo.

Assim, concluímos que dois potenciais externos diferentes não podem levar a mesma densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$  para o estado fundamental. Isto é, o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica.

*Teorema 2:*  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$  é a energia do estado fundamental. Esta energia 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  $E[\hat{\rho}(\vec{r})] > E_0[\rho_0(\vec{r})]$ .

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}, \quad (3.25)$$

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. Escrevendo a energia como um funcional de uma densidade  $\rho(\vec{r})$ , temos,

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (3.26)$$

A equação 3.26 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.27)$$



e

$$E(\rho) = F(\rho) + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.28)$$

onde  $F(\rho)$  é um funcional universal conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn, ou seja, 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,

$$E(\rho_0) = F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (3.29)$$

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

Pelo teorema de Hohenberg e Kohn, quando tivermos duas densidades eletrônicas, por exemplo,  $\rho_0$  e  $\rho$ , que determinam as funções de onda,  $\psi_0$  e  $\psi$ . 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:

$$E(\psi_0) < E(\psi), \quad (3.30)$$

$$(\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle) < (\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle), \quad (3.31)$$

$$(F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle) < (F(\rho) + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle), \quad (3.32)$$

$$E(\rho_0) < E(\rho). \quad (3.33)$$

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, encontraremos um mínimo para a energia somente para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental.

### 3.3.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn mostram que é possível escrever a energia total de um sistema eletrônico interagente como um funcional único da densidade eletrônica. No entanto, esses teoremas nos quais a DFT está fundamentada não fornecem uma maneira prática de como podemos determinar a forma desse funcional.

Um meio de resolver o problema de elétrons interagentes foi proposto por Kohn e Sham, a

partir da substituição da energia cinética do sistema de elétrons interagentes pela energia cinética de um sistema correspondente de partículas não-interagentes com a mesma densidade. 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: a energia cinética de um gás de partículas não-interagentes,  $T_s$  e a correlação cinética do gás de elétrons interagentes,  $T_c$ .

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

Para um sistema formado por um gás de elétrons na presença de um potencial externo, temos que a energia pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{e-e}(\rho) + V_{ext}(\rho), \quad (3.34)$$

onde  $T(\rho)$  é a energia cinética,  $V_{e-e}$  é o potencial de interação entre os elétrons e  $V_{ext}$  é o potencial de interação núcleo-elétron ou potencial externo.

Analogamente, a expressão 3.34 é reescrita como:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.35)$$

sendo  $F(\rho)$  definido como um funcional universal para sistemas de elétrons.

Levando em conta as aproximações de Kohn-Sham, a energia cinética pode ser separada em duas componentes: a energia de elétrons não-interagentes  $T_s$  e a parte que envolve a diferença entre a energia cinética total do sistema interagente e este não interagente que é a parte da correlação na energia cinética. Assim, o funcional  $F(\rho)$  universal de Hohenberg-Kohn, pode ser reescrito como:

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{e-e}(\rho), \quad (3.36)$$

$$F(\rho) = T_s(\rho) + T_c(\rho) + V_H(\rho) + V_x(\rho), \quad (3.37)$$

$$F(\rho) = T_s(\rho) + (T_c(\rho) + V_x(\rho)) + V_H(\rho), \quad (3.38)$$

$$F(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) + V_H(\rho), \quad (3.39)$$

Os termos referentes aos efeitos de troca, energia de correlação do potencial e a diferença entre as energias cinéticas de um sistema de elétrons interagentes e não interagentes estão agrupadas no funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}(\rho)$ . Desta forma, substituindo a expressão 3.39 na expressão 3.35, temos:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.40)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) + V_H(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.41)$$

Evidenciando o potencial de Hartree,  $V_H(\rho)$ , na expressão 3.41, pela expressão 3.7, escrita em termos da densidade eletrônica, teremos:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.42)$$

Rearranjando, teremos:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho). \quad (3.43)$$

O funcional energia de troca e correlação  $E_{xc}(\rho)$ , na expressão 3.43, inclui todas as contribuições energéticas não consideradas pelos outros termos, como: I) a energia de troca e correlação entre os elétrons e II) uma parte da energia cinética; Desta maneira, o termo  $E_{xc}$  passa a ser a energia de interação, cuja a forma funcional em termos da densidade, é a mais complexa 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 3.43 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:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[ E(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (3.44)$$

em que  $\mu$  é definido como sendo o multiplicador de Lagrange, no qual possui a função de garantir a conservação do número de partículas.  $\mu$  é interpretado, na equação 3.44, como sendo o potencial químico do sistema.

Para o processo de minimização de energia, substituímos na expressão 3.44 a expressão 3.43, e obtemos,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[ T_s(\rho) + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0. \quad (3.45)$$

Assim temos,

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \mu \right] d\vec{r} = 0, \quad (3.46)$$

onde,

$$\mu = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho} [T_s(\rho) + E_{xc}(\rho)]. \quad (3.47)$$

Definindo o potencial efetivo de Kohn-Sham,  $v_{ef}$ , como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (3.48)$$

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

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}. \quad (3.49)$$

Logo,

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + v_{ef}(\vec{r}) - \mu \right] d\vec{r}. \quad (3.50)$$

Podemos identificar que a solução para a expressão 3.50 pode ser obtida usando o fato que os termos entre colchetes na expressão, é equivalente a uma equação de Schrödinger de uma única partícula. Por analogia, temos que:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (3.51)$$

onde, as funções  $\phi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham e  $\epsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham.

Desta maneira, a solução da equação 3.51 fornece as funções de onda  $\phi_i$  que reproduzem a densidade eletrônica do sistema através da seguinte relação:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2, \quad (3.52)$$

onde a soma em  $\sigma$  refere-se as duas possíveis configurações de spin (up e down).

As equações 3.48, 3.51 e 3.52 são conhecidas como sendo as equações de Kohn-Sham. O procedimento para resolver estas equações é auto-consistente e envolve alguns passos:

- Escolha de um valor inicial para densidade eletrônica do estado fundamental;
- Construção de um potencial efetivo;
- Determinação dos orbitais de Kohn-Sham, resolvendo a equação 3.51;
- Determinação de uma nova densidade  $\rho_{i+1}(\vec{r})$  com as funções  $\phi_i$  ;
- Comparação entre as densidades (nova e inicial), levando-se em 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.

Assim que a densidade eletrônica correta for obtida através do processo auto-consistente, conseguiremos calcular a energia total do estado fundamental do sistema. A energia total do sistema não será dada unicamente pela soma dos autovalores de Kohn-Sham. O motivo é que o Hamiltoniano de Kohn-Sham não corresponde à expressão real da energia total. 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:

$$E(\rho_0) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}(\rho_0). \quad (3.53)$$

Por fim, a forma funcional do termo de troca e correlação  $E_{xc}(\rho_0)$  é desconhecida, logo, aproximações tornam-se essenciais neste termo. A seguir, estaremos abordando duas aproximações amplamente usadas para o termo de troca e correlação, quais sejam: a aproximação da densidade local LDA (do inglês- *Local Density Approximation*) (CEPERLEY; ALDER, 1980) e a aproximação do gradiente generalizado GGA (do inglês- *Generalized Gradient Approximation*) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

### 3.3.3 Aproximações para o termo de troca e correlação

A LDA é uma das primeiras aproximações usadas para o funcional energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  e é considerada a mais simples. Na LDA considera-se que para um gás de elétrons interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$ , a região ao redor da posição  $\vec{r}$  é aceita como sendo igual a  $E_{xc}[\rho]$  de um gás de elétrons homogêneos com a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . A expressão que descreve esta aproximação leva em conta a contribuição para cada um dos termos desconhecidos, da seguinte forma:

$$E_{\alpha}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{\alpha}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (3.54)$$

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

A LDA fornece resultados satisfatórios em sistemas nos quais a densidade da partícula pode variar de maneira lenta, conforme a sua posição. Essa aproximação, descreve adequadamente sistemas homogêneos, tendendo a superestimar as energias de ionização em átomos e as de ligações em sólidos (ZIESCHE; KURTH; PERDEW, 1998). Em sistemas reais a densidade é não homogênea. Onde a densidade é não uniforme, a LDA não é considerada um boa aproximação. 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. A aproximação do gradiente generalizado GGA é utilizada para o caso em questão.

Dentro dessa aproximação, a expressão para o funcional de troca e correlação pode ser

escrita de maneira genérica da seguinte forma:

$$E_{xc}[\vec{\rho}] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}, \quad (3.55)$$

Entre as parametrizações mais utilizadas estão os métodos de Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), conhecido como funcional PBE. Para os nossos cálculos, foram utilizados as duas aproximações descritas nesta seção. Note contudo que ambas as aproximações “sofrem” do problema de auto-interação. Assim, métodos mais complexos incluem um termo adicional em  $V_{xc}$  de maneira a eliminar a auto-interação.

### 3.3.4 Pseudopotenciais

Da mesma maneira que a aproximação de Born-Oppenheimer e a DFT, o método do pseudopotencial é também usado com o propósito de resolver a complexidade do problema eletrônico. Esse método, introduzido por Herring (1940), embasa-se na ideia de substituir o potencial real, sentido pelos elétrons devido aos núcleos, por um potencial suave. Para isso, os elétrons são divididos em elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de caroço estão ligados ao núcleo formando o caroço iônico. Já os elétrons de valência, responsáveis pelas propriedades físicas e químicas de um sólido, encontram-se na região mais externa da camada eletrônica. As fortes interações entre os elétrons de valência e do caroço são substituídos por um pseudopotencial suave (pseudofunção), o qual reproduz o potencial coulombiano real a partir de um dado raio, chamado raio de corte.

Para a construção do pseudopotencial, a escolha de certos critérios pode ser considerada, a fim de que a pseudofunção apresente as características desejadas. Podemos destacar dois métodos para a construção:

- Construção de pseudopotenciais empíricos;
- Construção de pseudopotenciais *ab-initio*.

Os pseudopotenciais empíricos envolvem um conjunto de parâmetros ajustáveis, capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais. Os pseudopotenciais *ab-initio* são construídos por meio da resolução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Nesta construção temos os pseudopotenciais de norma conservada (HAMANN; SCHLÜLER; CHIANG, 1979). Para a construção desses pseudopotenciais algumas condições devem ser satisfeitas:

- Os autovalores dos orbitais de valência obtidos com o uso do pseudopotencial devem ser iguais aos obtidos considerando-se todos os elétrons;
- Pseudofunção de onda deve ser idêntica a função de todos os elétrons além do raio de caroço iônico;

- O pseudopotencial continua a ser aplicável mesmo em situações diferentes do caso atômico, garantindo a transferibilidade;
- A densidade de carga contida em uma esfera de raio  $r_c$  (raio de corte) deve ser igual usando a pseudofunção de onda (PS) ou a função de onda real (AE):

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}|^2 r^2 dr. \quad (3.56)$$

De acordo com as condições acima descritas, podemos obter o pseudopotencial de norma conservada. Onde cada pseudofunção de onda deve coincidir com a função de onda correspondente, além do raio do caroço. Para gerar e parametrizar pseudopotenciais de norma conservada, Kerker (1980) introduziu o esquema do pseudopotencial, em que inicia-se considerando a pseudofunção de onda dentro do raio de corte ( $r_c$ ), de maneira que ela seja uma função analítica que se comporta como  $r^l$ , quando  $r$  é pequeno e não possui nós. A pseudofunção de onda pode ser escrita de tal maneira que:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}, & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)}, & \text{se } r \leq r_c, \end{cases}$$

onde  $p(r)$  é um polinômio de ordem  $n=4$ , dado por:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (3.57)$$

O coeficiente  $c_1$  é omitido a fim de evitar singularidade do pseudopotencial gerado em  $r = 0$ . Os outros coeficientes ímpares, também são considerados como sendo igual a zero, isso facilita a obtenção de pseudopotenciais suaves. Os demais coeficientes são determinados a partir da imposição de algumas condições: conservação de carga dentro de um raio de corte, continuidade da função de onda e das derivadas no raio de corte.

O pseudopotencial blindado (pseudopotencial não iônico) é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger e é dado por:

$$V_{b,l}^{PS}(r) = \begin{cases} V^{AE}(r), & \text{se } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)p'(r)}{2r} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2}, & \text{se } r \leq r_c. \end{cases}$$

Com isso, obteremos uma pseudofunção de onda  $[R_l^{PS}(r)]$  e um pseudopotencial blindado como funções analíticas dentro do raio de corte,  $r_c$ .

Troullier e Martins (1991) apresentaram um pseudopotencial definido como sendo mais suave, onde o grau do polinômio foi aumentado e somente os expoentes pares descrito na equação 3.57 foram mantidos. Assim,  $p(r)$  é dado por:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (3.58)$$

Após a escolha do tipo de pseudopotencial a ser utilizado, deve-se ajustar alguns parâmetros, tais como: os raios de corte,  $r_c$ , para cada orbital de valência do elemento em questão e a escolha das funções base, para então serem expandidos os orbitais de Kohn-Sham.

### 3.4 CÓDIGO COMPUTACIONAL SIESTA

Introduzido por Soler et al. (2002), o código computacional SIESTA (do inglês - *Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atmos*) é um programa de simulação computacional amplamente usado para cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica de materiais. O programa resolve de maneira auto-consistente a equação de Kohn-Sham e utiliza as aproximações, descritas anteriormente, LDA e a GGA para o termo de troca e correlação. Utiliza também, o método de combinação linear de orbitais atômicos numéricos LCAO (do inglês - *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Além do mais, o método substitui os elétrons do caroço por um pseudopotencial de norma conservada, estabelecido na forma de Kleinman e Bylander (1982) (KB).

Nos cálculos de estrutura eletrônica, as funções de bases tornam-se necessárias quando estamos tratando de sistemas cristalinos ou moleculares (ARTACHO et al., 1999). O código SIESTA utiliza bases localizadas construídas como uma LCAO, as quais têm dois parâmetros relevantes: número de orbitais por átomo e o alcance destes orbitais, dado pelo raio de corte. O objetivo de escolher essas bases é porque as mesmas permitem um custo relativamente baixo computacionalmente e geram resultados precisos. Sua desvantagem é em relação a convergência, logo, a necessidade de uma atenção especial ao ajuste das bases para cada tipo de cálculo são cruciais. Os orbitais atômicos numéricos (NAO- *Numerical Atomic Orbital*) usados no programa SIESTA, podem ser do tipo *single- $\zeta$*  (SZ), *double- $\zeta$*  (DZ) ou *multiple- $\zeta$*  (MZ).

A base SZ ou base mínima, usa apenas uma função radial por momento angular para estados de valência do átomo isolado. Esta base é utilizada para cálculos complexos, com muitos átomos, fornecendo as tendências qualitativas das ligações químicas, além de uma boa descrição da banda de valência. Enquanto que a base DZ utiliza duas funções radiais por momento angular. Isto é realizado, por meio da soma de um segundo orbital numérico de modo a reproduzir a função de onda partindo de um certo raio suave na origem, com comportamento igual a  $r^l(a - br^2)$ , quando o r tende a zero.

Matematicamente, o Hamiltoniano eletrônico resolvido usando o código SIESTA é tal que:

$$\hat{H} = \left[ \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \right], \quad (3.59)$$

onde I é o índice atômico,  $\hat{T}$  é a energia cinética, o segundo e o terceiro termo são as contribuições local e não local do pseudopotencial do átomo I,  $V^H(\vec{r})$  é o potencial de Hartree e  $V^{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação. KB é referente aos autores Kleinman e Bylander. Em suma,



o SIESTA resolve esse Hamiltoniano eletrônico utilizando as equações de Kohn-Sham anteriormente demonstradas, e obtendo desta forma a densidade eletrônica do sistema em questão.

Essa metodologia foi utilizada no nosso estudo para o cálculo da energia total do sistema de *clusters* atômicos formados por diversos metais, tais como Au, Ti, Pd e Pt. O código Siesta está acoplado ao programa AG. Para cálculos usando o Siesta junto ao AG, fizemos o uso da base DZ e polarização de spin.

### 3.5 CÓDIGO COMPUTACIONAL QUANTUM ESPRESSO

Desenvolvido por Giannozzi et al. (2009) o código computacional Quantum ESPRESSO (do inglês - *ESPRESSO stands for opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*) (QE) é um *software* livre, formado por um conjunto de rotinas em FORTRAN 90 e C, usado para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais. Esse pode ser usado para o cálculo de qualquer estrutura cristalina ou supercélula, para metais ou isolantes. Fundamentado na DFT, o código utiliza uma base de ondas planas para expandir os orbitais de Kohn-Sham e pseudopotenciais para a descrição da interação elétron-íon. Os pseudopotenciais utilizados, podem ser de norma-conservada, *ultrasoft* e ondas planas aumentadas (do inglês - *projector-augmented wave*).

A solução das equações de Kohn-Sham pode ser encontrada através de um procedimento iterativo. O cálculo scf (do inglês - *self consistency functional*) requer uma estimativa inicial para a densidade de carga, a fim de inicializar o algoritmo iterativo. Essa primeira suposição é geralmente construída a partir de uma superposição de cargas atômicas, construída a partir de dados dos pseudopotenciais. Devido a dificuldade de expandir com precisão em PWs (do inglês - *Plane Waves Program*) algum erro será sempre introduzido e irá desaparecendo na convergência. Desta forma, a norma scf é uma medida do erro da auto-consistência na energia total. Em uma dada iteração temos que:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V^{(in)}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (3.60)$$

onde  $\varepsilon_i$  são as energias e  $\psi_i$  os orbitais de kohn-Sham,  $i$  são os estados ocupados,  $V_{ext}$  é a soma dos pseudopotenciais dos núcleos atômicos e  $V^{(in)} = V_{Hxc}[\rho^{(in)}(\vec{r})]$  é um funcional da densidade de carga  $\rho^{(in)}$ . A densidade de carga é dada por:

$$\rho^{(out)}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.61)$$

Comparando com o cálculo da energia na DFT, temos que:

$$E = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) d(\vec{r}) + E_{Hxc}[\rho^{(out)}], \quad (3.62)$$

onde  $E_{Hxc}$  é a energia de Hartree e de troca e correlação, com a forma funcional de Harris-Weinert-Foulkes (HARRIS, 1985; FOULKES; HAYDOCK, 1989), no qual não utiliza o  $\rho^{(out)}$ , teremos:

$$E' = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V^{(in)}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) d(\vec{r}) - \int \rho^{(in)} V^{(in)}(\vec{r}) + E_{Hxc}[\rho^{(in)}]. \quad (3.63)$$

Ambas as expressões 3.62 e 3.63 são variacionais, ou seja, a variação de primeira ordem em relação à densidade de carga desaparece e ambas convergem para o mesmo resultado quando a auto-consistência é alcançada. A diferença pode ser aproximada pela seguinte expressão, em que apenas o termo de Hartree dominante é considerado:

$$E - E' \simeq \frac{e^2}{2} \int \frac{\Delta\rho(\vec{r})\Delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' = \frac{1}{2} \int \Delta\rho(\vec{r})\Delta V_H(\vec{r}') d\vec{r}, \quad (3.64)$$

onde  $\Delta\rho = \rho^{(out)} - \rho^{(in)}$  e  $\Delta V_H$  é a distribuição de energia do potencial de Hartree gerado por  $\Delta\rho$ . Esta equação 3.64, demonstra que quando as contribuições de troca e correlação para o cálculo eletrônico não dominam sobre as contribuições eletrostáticas, esta quantidade é dada como sendo um limite superior ao erro da auto-consistência envolvido, quando se utiliza a forma padrão para a energia na DFT. Sendo assim, este termo é facilmente calculado no espaço recíproco, é tomado como:

$$\|\rho^{(out)} - \rho^{(in)}\|^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \frac{|\Delta\rho(\vec{G})|^2}{G^2}, \quad (3.65)$$

onde  $\vec{G}$  são os vetores no espaço recíproco e  $\Omega$  é o volume da célula unitária. Uma vez que a combinação linear ideal de  $\rho^{(in)}$  a partir de iterações prévias é determinada, um passo é adicionado na nova busca, que neste caso é uma fração de  $\Delta\rho$ .

Utilizamos a metodologia do QE para os cálculos de *clusters* metálicos depositados sobre o grafeno e para o estudo da oxidação de CO no sistema *cluster/grafeno*. Para esses cálculos utilizamos a aproximação GGA na parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) e LDA na parametrização Perdew-Zunger (LDA-PZ). A interação entre o caroço e os elétrons de valência foi descrita por pseudopotenciais de norma-conservada e *ultrasoft*.

### 3.6 MÉTODO TIGHT-BINDING

O método *tight-binding* (TB) pode ser visto como uma abordagem similar aos métodos semi-empíricos. É amplamente utilizado na física de materiais, pois permite tratar problemas envolvendo um grande número de átomos e com efeitos quânticos significativos, onde a aplicação de métodos *ab initio* é impraticável (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Essas

aproximações denominadas semi-empíricas, fazem uso de dados experimentais ou provenientes de outras teorias, para determinação de quantidades difíceis de computar a priori (MARTIN, 2004).

A abordagem TB faz uma expansão dos auto-estados do Hamiltoniano em bases ortogonalizadas de orbitais atômicos. O operador Hamiltoniano de muitos-corpos é representado através de uma matriz parametrizada, em que os elementos estão de forma ajustada conforme o sistema em estudo. Com esse método é possível obter uma descrição aproximada não só das bandas eletrônicas, como da energia total com um custo computacional bem menor do 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.

A forma do Hamiltoniano e de seus elementos de matriz, não utilizam necessariamente informações específicas sobre os orbitais, com exceção de sua simetria. E 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 é uma implementação abordada dentro do programa DFTB+, o qual utilizamos em nossos cálculos e que será descrito na seção seguinte.

### 3.7 CÓDIGO COMPUTACIONAL DFTB+

Implementado por Porezag et al. (1995) e aprimorado por Elstner et al. (1998) e Frauenheim et al. (2000), o código DFTB (do inglês - *Density Functional Tight Binding*) é uma implementação do Funcional da Densidade baseado no método TB. As implementações mais recentes, foram realizadas por Aradi, Hourahine e Frauenheim (2007) e Hourahine et al. (2007), resultando no código conhecido como DFTB+. Essa extensão no código, adiciona a diagonalização e/ou sistemas de criação de matrizes de densidade na implementação. Para os cálculos utilizando esse código é necessário o uso de um conjunto adequado de parâmetros, conhecidos como parâmetros de Slater-Koster. A utilização de algumas aproximações em conexão com alguns parâmetros empíricos torna o esquema computacional extremamente rápido (SEIFERT; POREZAG; FRAUENHEIM, 1996).

Iremos demonstrar as equações do método TB, conforme descrito no trabalho de Anversa (2010), fundamentado nos trabalhos de (CHADI, 1979; ELSTNER et al., 1998; POREZAG et al., 1995).

No método TB (descrito por Chadi (1979)), a energia total pode ser escrita como uma função de todas as coordenadas atômicas de um sistema, da seguinte maneira:

$$E_{total} = E_{bs} + E_{rep}, \quad (3.66)$$

onde  $E_{bs}$  é a soma sobre as energias dos orbitais ocupados derivados do Hamiltoniano eletrônico.  $E_{rep}$  é a interação repulsiva entre duas partículas de curto alcance. Com essas definições, Elstner et al. (1998) descreveram uma extensão do formalismo TB e do esquema DFTB, o qual iremos descrever agora.

Neste método, a energia total do sistema é dado por:

$$E_0^{TB} = \sum_i \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + E_{rep}, \quad (3.67)$$

onde  $\hat{H}_0$  é dado por,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\Delta}{2} + v_{ext} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho_0), \quad (3.68)$$

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

$$E_{rep} = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc} - \int v_{xc}(\rho_0)\rho_0 d\vec{r} + E_{ii}. \quad (3.69)$$

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

Segundo 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:

$$E = \sum_i \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc} - \int v_{xc}(\rho_0)\rho_0 + V_{NN} + \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \delta\rho\delta\rho'. \quad (3.70)$$

Resolvendo as equações de Kohn-Sham, as funções de onda de uma partícula são expandidas dentro de um conjunto de orbitais atômicos localizados  $\phi_v$  dado por:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_v c_{vi} \phi_v(\vec{r} - \vec{R}_\alpha). \quad (3.71)$$

Para determinação dos orbitais atômicos é necessário resolver a equação de Schrödinger para um pseudoátomo neutro utilizando a aproximação LDA para o termo de troca e correlação.

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 3.67, teremos que:

$$\sum_v c_{vi}(H_{\mu v}^0 - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0, \quad (3.72)$$

sendo,

$$H_{\mu v}^0 = \langle \phi_\mu | \hat{H}_0 | \phi_v \rangle, \quad (3.73)$$

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

$$S_{\mu v} = \langle \phi_\mu | \phi_v \rangle. \quad (3.74)$$

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

$$H_{\mu v}^0 = \varepsilon_\mu^{neutro}, \quad (3.75)$$

se  $\mu = v$ ,

$$H_{\mu v}^0 = \langle \phi_\mu | \hat{T} + v_{ef}[\rho_\alpha^0 + \rho_\beta^0] | \phi_v \rangle \quad (3.76)$$

se  $\alpha \neq \beta$  ou,

$$H_{\mu v}^0 = 0. \quad (3.77)$$

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 sobreposição são determinados explicitamente e o potencial efetivo de Kohn-Sham, é determinado pelas equações 3.48 e 3.49.

Ao resolvermos o problema de autovalores da equação 3.72, o termo que apresenta-se primeiro na equação 3.67, será um somatório sobre todos os orbitais de Kohn-Sham que estão ocupados,  $\varepsilon_i$ , 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 a energia correspondente em um sistema adotado como sendo a referência. Com isso teremos,

$$E_{rep}(\vec{r}) = E_{LDA}^{SCF}(\vec{r}) - \sum_i n_i \varepsilon_i(\vec{r}). \quad (3.78)$$

O método apresentado é adequado quando a densidade eletrônica para uma estrutura com muitos átomos precisa ser adequadamente representada como uma superposição das densidades atômicas.

A abordagem DFTB foi estendida a fim de melhorar a descrição dos cálculos das energias de ligação, forças e transferibilidade na presença das interações de Coulomb. 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,

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \delta\rho_{\alpha}(\vec{r}). \quad (3.79)$$

No cálculo DFTB, o termo das contribuições atômicas  $\delta\rho_{\alpha}(\vec{r})$ , apresenta um decaimento rápido em função da distância em relação ao centro do átomo. Para o termo de segunda ordem,  $E_2(\delta\rho, \rho_0)$ , temos que:

$$E_2(\rho, \rho_0) = \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \int \int' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \delta\rho_{\alpha}(\vec{r}) \delta\rho_{\beta}(\vec{r}'), \quad (3.80)$$

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

$$\delta\rho_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{lm} K_{ml} F_{ml}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) Y_{lm} \left( \frac{\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \right) \approx \Delta q_{\alpha} F_{00}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) Y_{00}. \quad (3.81)$$

Onde  $F_{ml}^{\alpha}$  mostra a dependência radial normalizada da flutuação da densidade do átomo  $\alpha$  para o correspondente momento angular  $l$ . O termo de monopolo  $Y_{00}$  possui as contribuições mais importantes do sistema. A carga total do sistema será preservada, desde que,

$$\sum_{\alpha} \alpha \Delta q_{\alpha} = \int \delta\rho(\vec{r}). \quad (3.82)$$

Agora, substituindo a equação 3.81 na 3.80, iremos obter:

$$E_2(\rho, \rho_0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}, \quad (3.83)$$

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

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \frac{F_{00}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) F_{00}^{\beta}(|\vec{r}' - \vec{R}_{\beta}|)}{4\pi}. \quad (3.84)$$

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 a densidade de carga em um conjunto de base localizada apropriado. 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 atômico 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 escrito tal que:

$$\frac{1}{2} \Delta q_{\alpha}^2 \gamma_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} U_{\alpha} \Delta q_{\alpha}^2. \quad (3.85)$$

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

$$\rho_{\alpha}(\vec{r}) = \frac{\tau_{\alpha}^3}{8\pi} e^{-\tau_{\alpha}|\vec{r}-\vec{R}_{\alpha}|}, \quad (3.86)$$

conforme a forma dos orbitais do tipo Slater.

Agora, desprezando a contribuição de segunda ordem de  $E_{xc}$  dada na equação 3.80, podemos fazer a seguinte identificação para  $\gamma_{\alpha\beta}$ ,

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \frac{\tau_{\alpha}^3}{8\pi} e^{-\tau_{\alpha}|\vec{r}'-\vec{R}_{\alpha}|} \frac{\tau_{\beta}^3}{8\pi} e^{-\tau_{\beta}|\vec{r}-\vec{R}_{\beta}|}. \quad (3.87)$$

Integramos em  $r'$ , obtemos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \left[ \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} - \left( \frac{\tau_{\alpha}}{2} + \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \right) e^{-\tau_{\alpha}|\vec{r}-\vec{R}_{\alpha}|} \right] \frac{\tau_{\beta}^3}{8\pi} e^{-\tau_{\beta}|\vec{r}-\vec{R}_{\beta}|}. \quad (3.88)$$

Finalmente, temos que a energia total descrita pela equação 3.70 e a equação 3.83, na aproximação SCC-DFTB pode ser escrita como:

$$E_2^{TB} = \sum_i \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} + E_{rep}, \quad (3.89)$$

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 das distâncias entre átomos  $\alpha$  e  $\beta$ , e  $E_{rep}$  representam os termos de ordem mais alta da expansão nas flutuações da densidade de carga, ajustados para os cálculos DFT. Aplicando-se o princípio variacional para o funcional da energia 3.89 obteremos as equações de Kohn-Sham.

O código computacional DFTB+ está acoplado ao programa AG e foi utilizado para os cálculos de energia dos *clusters* de Ti com 19 átomos. Com o propósito de realizarmos uma série de cálculos (diversas rodadas) para testarmos as implementações do AG, a escolha do método semi-empírico DFTB+ tornou-se uma ferramenta ideal para tal propósito, devido ao baixo custo computacional envolvido nos cálculos.

## **4 RESULTADOS**

### **Artigo 1: Genetic algorithm with topological index and multi-grid technique**

O artigo será submetido à publicação e apresenta a descrição do método do Algoritmo Genético e suas aplicações.



## Genetic algorithm with topological index and multi-grid technique

Raisi N. Lenz Baldez<sup>a,b</sup>, Marcelo A. Kuroda<sup>a</sup>, Alex A. Schmidt<sup>c</sup>, Paulo Piquini<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>*Department of Physics, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS 97105-900, Brazil*

<sup>b</sup>*Department of Physics, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA*

<sup>c</sup>*Department of Mathematics, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS 97105-900, Brazil*

---

### Abstract

Genetic algorithm methods have for long been applied to find the global minimum of several kinds of atomic and molecular clusters. Two main challenges in these searches are the complexity of the potential energy surfaces, even for the simplest systems, and the tendency to the homogenization, or loose of diversity, of the evolving population. Here it is proposed the implementation of two strategies that try to circumvent or minimize these problems. First, a discretization of the configurational space in the initial steps of the search, which intends to locate the deepest attraction wells in the potential energy surface and guide the search. Second, an adjacency vector that is used as a topological index in order to evaluate the structural similarities between the offsprings of a generation and the individuals composing the current population. As an example, the genetic algorithm is applied to study the 19-atom Ti clusters using a semiempirical tight binding method. The results show that the multi-grid technique selects regions of the configurational space, reducing the number of trajectories. The topological index, on the other hand, increases the successful rate of the GA search, and leads to a very fast convergence to solutions that are close to the best solution found. A combination of the discretization of the configurational space, via multi-grid technique, with the topological index lead to results of the GA searches which present characteristics of both the multi-grid and the topological index alone.

*Keywords:* genetic algorithm, topological index, multi-grid

---

### 1. Introduction

Exploring the details of multi-dimensional potential energy surfaces (PES) of complex atomic systems is a very challenging task [1, 2]. There are, in general, many local minima that impose

---

\*Corresponding author

*Email address:* ppiquini@gmail.com (Paulo Piquini )

difficulties to traditional methods as molecular dynamics [3], Monte Carlo [4] and basin hopping  
5 [5]. Evolutionary methods are capable of escaping from these traps in the PES because their rules  
to generate new atomic configurations do not follow the usual dynamics and thermodynamics laws  
[6, 7].

Evolutionary methods such as genetic algorithm (GA) approaches [7], however, also need to  
confront the complexity of PES of multi-atom systems, since the number of possible stable struc-  
10 tural possibilities is estimated to grows exponentially with the number of atoms. Actually, the  
landscape of a PES is composed of several maxima, minima and saddle points that, in a simplified  
form, can be thought as being composed by potential wells separated by energy barriers. Any  
point inside a specific potential well in the PES will belong to the same energy local minimum.  
Hence, when considering searches for the energy minima in the PES, the plethora of points in  
15 the continuous PES could be equally well represented by a discrete sample of points that have at  
least one of its points inside each one of the potential wells in the PES. This representation leads  
naturally the to idea of discretization of the PES, which in turn results in an enormous reduction  
of complexity of the PES[8].

Another problem commonly found in GA searches applied to clusters is the tendency of the  
20 evolving population to converge to individuals that have similar structural features, resulting in a  
reduction in the genomic variability of the population. A small variability diminishes the probab-  
ility to generate new individuals with improved characteristics, resulting in the stack of the search  
in a genomic trap. Although the mutation operator could, in principle, introduce variability in the  
population, it is sometimes not enough to assure that the system will scape from the genomic trap  
25 in a reasonable number of generations. Further, one of the bottlenecks of GA approaches in the  
search of best individuals of multi-atom systems is the computational time required to the actual  
calculation of the objective function [9]. It turns even worse for approaches using accurate *ab initio*  
electronic structure methods, where each calculation requires a considerable amount of computa-  
tional time. Hence, an operator that could evaluate the structural (and hence genomic) similarity  
30 between a offspring (including the mutation operator) and the individuals in the current popula-  
tion, without the need to calculate the objective function, would be of great value. It would allow  
to select new individuals only when they are structurally not similar, within a certain criterion,  
to the individuals in the current population, with a small computational effort. One possibility

to achieve this goal is to have a topological index that reflects the main structural features of the  
 35 atomic system, and can be easily calculated from the atomic coordinates only.

This work presents the results of a GA algorithm which implements both (i) a multi-grid  
 technique to discretize the PES in the first steps of the GA search, and (ii) a topological index,  
 based on the spectral theory of graphs, which allows to characterize and compare the structure  
 of the individuals in the population. The GA code that incorporates these two strategies has been  
 40 applied to study the 19 atoms Ti cluster, using a semi-empirical potential. The application of  
 the multi-grid technique leads the system to evolve along selected regions of the PES, while the  
 topological index increases the success rate of the search and dramatically reduces the number of  
 generations necessary to achieve configurations close to the best solutions. When the multi-grid  
 and the topological index are simultaneously applied, the evolution of the GA search shows both  
 45 an evolution through selected regions of the PES and an increasing success rate, revealing that  
 both the multi-grid and the topological index influence the GA searches.

The details of the employed methodology are described in section II. The main results obtained  
 for the studied case are shown in section III. The conclusions are outlined in section IV.

## 2. Methodology

### 50 2.1. The basic genetic algorithm

The parallel (OpenMPI) genetic algorithm code was implemented in FORTRAN language  
 from scratch. The GA algorithm can perform searches using: (i) multi-point and cut-and-splice  
 crossover[10]; (ii) differential and trigonometric mutation[11]; (iii) epidemic operator[12]; (iv) chaos  
 operator[13]; (v) migration operator[11]; (vi) death rate operator.

55 The multi-grid technique is implemented in the GA code by creating a mesh of points in  
 the simulation box. The number of points in the grid is given by  $n_x \times n_y \times n_z$  where  $n_x$ ,  $n_y$ ,  
 and  $n_z$  are integers specified for each cartesian direction. Initially the atomic position of each  
 individual is randomly distributed among these mesh points. The restriction of having the atomic  
 position constrained to the mesh points can be continued in the next generations until a structural  
 60 optimization of the individuals in the population is done. After that, the grid is not used anymore.

## 2.2. Multi-grid and topological index

The implementation of the topological index used in the GA code is inspired by the ideas of graph theory[14]. Atoms in the cluster are considered as the vertices and their connections as the edges of a graph. Important information of a graph can be obtained by the spectrum of its adjacency matrix[15]. Some of the well known topological indexes [16, 17, 18, 19, 20, 21] use the adjacency and the distance matrices in their formulations. Recently [22], the eigenvalues and eigenvectors of the adjacency matrix were employed to successfully define the topology of clusters in a molecular dynamics study [14, 22].

Here we are interested in defining a topological index that: (i) allows to distinguish the geometric structure of an offspring from those of the individuals in the previous generation; (ii) avoids matrix diagonalization, and (iii) can be determined with no need to calculate the objective function (total energy of the cluster). The fulfillment of these requirements guarantees the genomic variability of the population with minimal computational effort. In order to do this, each cluster is associated with a vector whose dimension is equal to the number of atoms in the cluster. To construct this multi-dimensional vector we start from its adjacency matrix. However, instead of having the elements of the adjacency matrix as 0 and 1, as usual, they will be given in units of an average effective distance,  $d_{av}$ , which is self-consistently defined for each cluster as[23]:

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (1)$$

where

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}} \right)^6 \right]}. \quad (2)$$

From this renormalized adjacency matrix, a multi-dimensional adjacency vector is defined whose components,  $(V_{ad})_j$ , are given by the sum of the elements in each column of the matrix, as:

$$(V_{ad})_j = \sum_i a_{ij}, \quad (3)$$

where

$$a_{ij} = \frac{d_{ij}}{d_{av}}. \quad (4)$$

Finally, the components of  $V_{ad}$  are ordered from the lower to the higher value. The adjacency vector,  $V_{ad}$ , defines a vectorial topological index. Each cluster will be characterized by its own multi-dimensional adjacency vector. Two clusters are considered structurally similar if their adjacency  
 85 vectors have directions closer than a given criterion, i.e., their angular difference is smaller than a certain angle previously defined.

### 3. Results

The performance of multi-grid technique and the vectorial topological index implemented in the GA code is analyzed by searching, as an example, for the minimum energy structure of the 19-atom  
 90 Ti cluster. Genetic algorithm searches generally require hundreds of total energy calculations, and the use of *ab initio* methods would imply in a considerable amount of computational effort. Hence, the total energies of the Ti<sub>19</sub> clusters have been evaluated using a semi-empirical tight-binding approach, for all GA searches.

The structural optimization and the electronic structure calculations have been done using the  
 95 DFTB+ code [24]. The DFTB+ performs tight-binding calculations, using the Slater-Koster(SK) parameterizations of the interatomic interactions.[25].

For all calculations the following set of GA parameters was used: (i) total population - 200 individuals (20 sub-population - 10 individuals each); (ii) migration operator - 80% probability; (iii) single-point crossover - 80% probability; (iv) differential and trigonometric mutation (50% each);  
 100 - 20% probability (v) death rate - 5% probability; (vi) epidemic operator - after 10 generations. The simulation box used was 20x20x20 Å<sup>3</sup> in size.

The multigrid used in our simulations had initially 20 grid points in each cartesian direction. The number of points in the cartesian directions increased by 10 after 25 generations, until a total number of 200 points in each direction. At the end the system evolves through 475 generations.

105 The vectorial topological index is used to compare the structural similarity between the offsprings and the current population. If no new genome is found after generating 30 offsprings, the topological index criterion is turned off, and the evolution continues. Two different clusters were

considered topologically similar when the angle between their topological adjacency vectors was lesser than 10 rad.

110 In order to investigate the consequences of the multi-grid and the topological index in the performance of the GA searches, four types of calculations have been done: (i) a reference set, with neither multi-grid nor topological index; (ii) a multi-grid set, with no topological index; (iii) a topological index set, with no multi-grid; and (iv) a multi-grid and topological index set. A series of 30 independent runs along 475 generations was performed for each set of calculations. The  
115 fitness function to be calculated is the total energy of the clusters. In all GA searches a Darwinian approach was used, i.e., no structural optimization is performed.

### 3.1. GA with multi-grid

In Fig. 1 the results for two series of runs are shown. The blue curves show the evolution of the fitness function without using the multi-grid technique, while the red curves show the results  
120 using the multi-grid. As can be seen from the initial steps of these runs (top line in the Fig. 1), the use of the multi-grid technique reduces the number of different solutions found in the search, showing that the discretization of the configurational space really selects regions in the potential energy surface accessible to the problem. Unfortunately, however, the solutions that are not in the set of those select by the multi-grid technique are those with the best fitness.

125 As the system evolves (see the bottom line in Fig. 1) the solutions using the multi-grid technique gradually approaches those found without the multi-grid. After 400 generations it is seen that both sets of runs lead to almost the same succesful rate, although the set without the multi-grid technique still find the best solutions.

### 3.2. GA with topological index – adjacency vector

130 The effects of the use of the vectorial topological index defined in Eqs. (3 and 4) in the GA searches is show in Fig.2. As can be seen for this figure, the consequences of this topological index is dramatic. The system approaches the best solutions already at the second generation. After a solution was found at the second generation, only minimal improvements at the fitness is observed at the step  $\sim 300$ .

135 Although the best solution found in the set that do not use the topological index is as good aas the one found using the topological index, the success rate of the set using the topological index

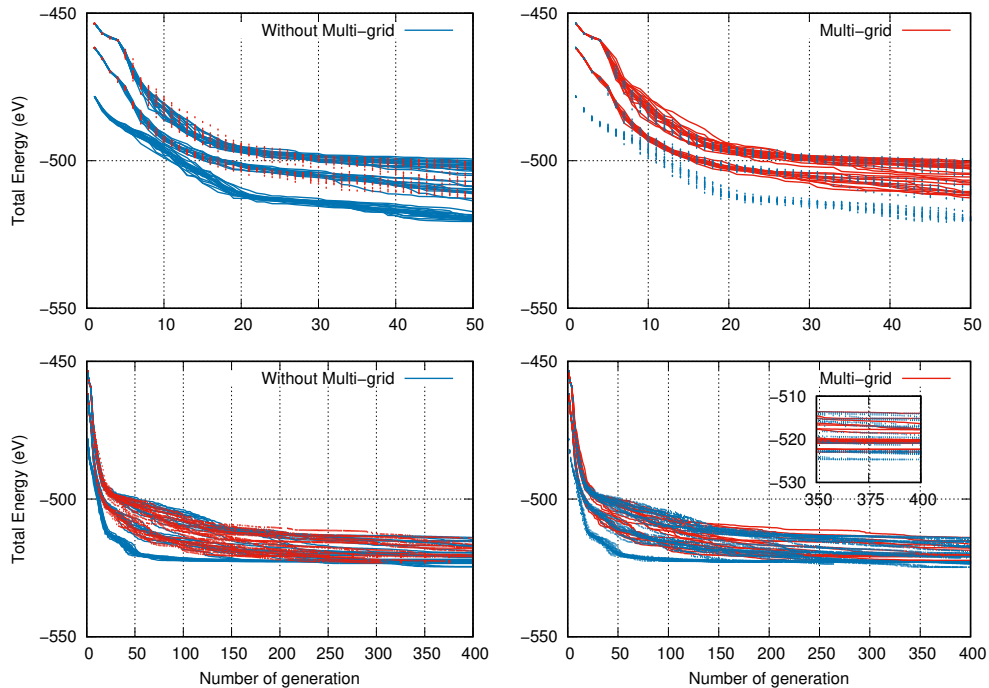


Figure 1: Evolution of the total energy for the most fitted individual in the population as a function of the number of generations. The red and blue curves represent the runs with and without the multi-grid technique.

is much higher, i.e., almost all searches using the topological index leads to the best solution or close to it, while only a small fraction of the searches that do not use the topological index have a fitness close to the best solution.

### 140 3.3. GA with multi-grid and topological index

Finally, we analyze the evolution of the GA search when using both the multi-grid and the topological index. Fig. 3 shows the evolution of the total energy of the best fittest individual in the population for the first 50 steps (top line), and for 400 steps (bottom line). The behavior of the searches using both multi-grid and topological index show features that combine the characteristics  
 145 observed when the multi-grid and the topological index are used alone. For the first steps in the search (top line in Fig. 3), similarly to the searches using the multi-grid only, it is clearly seen that there is a selection of specific regions, corresponding to specific potential wells in the potential

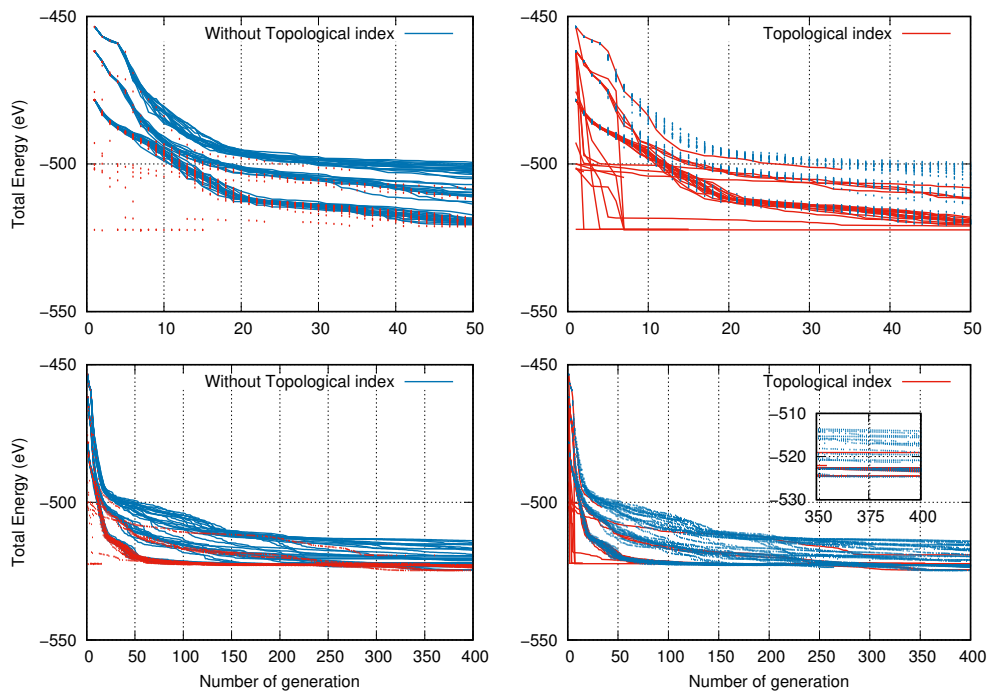


Figure 2: Evolution of the total energy for the most fitted individual in the population as a function of the number of generations. The red and blue curves represent the runs with and without the topological index.



energy surface. However, differently from the multi-grid only searches, the worst fitted solutions (highest total energies) do not appear when the multi-grid is combined with the topological index. Actually, the selection of the best fitted solutions was one of the characteristic features of the GA searches using only the topological index.

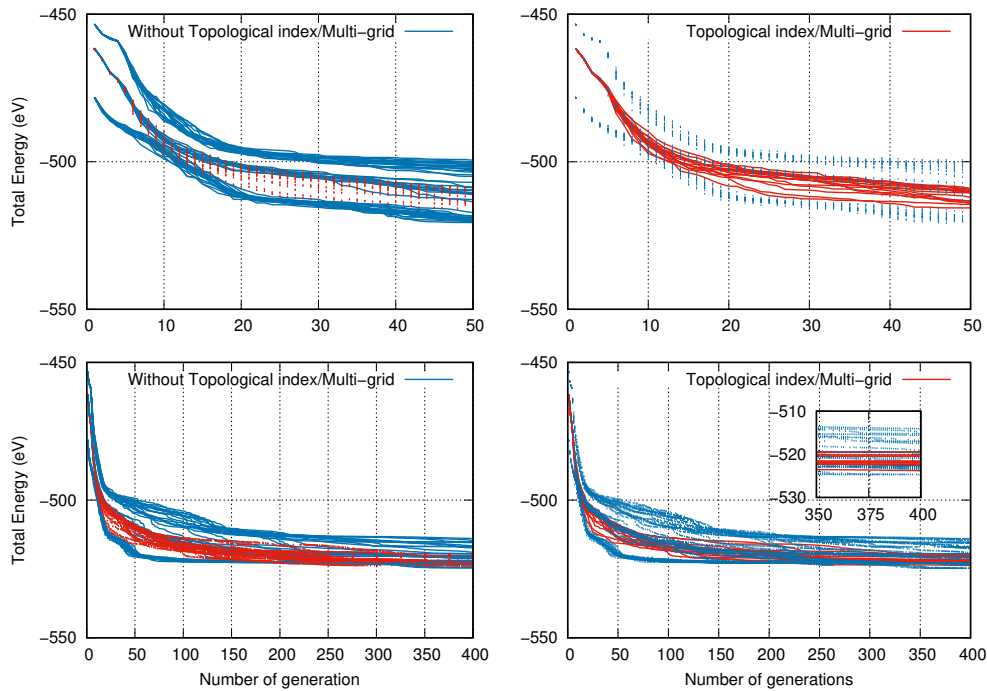


Figure 3: Evolution of the total energy for the most fitted individual in the population as a function of the number of generations. The red and blue curves represent the runs with and without the multi-grid and topological index.

Comparing the behavior of the longer runs (bottom line in Fig. 3) using multi-grid and topological index with the longer runs using multi-grid only (bottom line in Fig. 1), two things can be seen. First, the best solutions in both cases have similar behaviors of their total energies along the evolution, although there is an improvement in the fitness when the topological index is used, see Fig. 4. Second, there is an increase in the successful rate of the set of GA searches using multi-grid together with the topological index. Again, these results show that both the multi-grid and the topological index contribute to the general behavior of the set of runs, with the multi-grid selecting out specific regions in the potential energy surface, and the topological index extracting the worst

160 solutions from those selected by the multi-grid, and improving the fitnesses the population.

The minimum energy structures found for  $Ti_{19}$  in each set of calculations are shown in Fig. 4. The runs using neither topological index nor multi-grid, and using topological index only found the same minimum energy structure, Fig.4a. This structure, that resembles an hcp packing. The set using both multi-grid and topological index leads to a solution that is almost degenerate in energy, 0.003 eV higher in energy, with the best solution found. The one using the multi-grid only results 0.16 eV higher in energy than the best solution.

Although it has no importance for the conclusions of this work, none of these solutions for the  $Ti_{19}$  have an icosahedral structure, which has been proposed as ground state structure for this cluster[26].

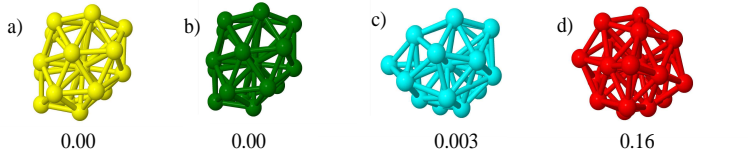


Figure 4: The structures found in the GA searches using (a) neither multi-grid nor topological index (yellow), (b) the topological index (green), (c) multi-grid and topological index (cyan), and (d) the multigrid (red). The values below the ball and stick structures are the relative energies of the structures, in eV.

#### 170 4. Conclusions

We presented a proposal for the improvement of the Genetic Algorithm (GA) method that is used to search of the stability geometry of atomic clusters. The propose improvements consist of introducing (i) a topological index to characterize the structures of the individuals in the population, and increase the genomic variability in the populations, and (ii) a discretization of the configurational space via multi-grid technique to reduce the complexity of the potential energy surface accessible to the problem. A GA study using a semi-empirical Tight-Binding potential in order to find the ground state structure of the  $Ti_{19}$  cluster shows that the multi-grid technique selects out regions on the potential energy surface accessible to the problem, with no guarantee that the selected regions will be those associated with the global minimum. The use of the topological index is seen to significantly increase the succesful rate of the GA search, and leads to a very fast convergence to individuals that are close to the best solutions of the problem. A combination

of the multi-grid and topological index leads to solutions that combine features of searches using multi-grid or topological index only.

### Acknowledgements

185 R.L.B. and P.P. gratefully acknowledge the support from Brazilian agencies CAPES and CNPq (Award 201842/2014-9). M.A.K. is thankful for startup funds at Auburn University. The authors would like to acknowledge the computational resources provided by the Alabama Supercomputing Center, the Hopper HPC (Auburn University), CENAPAD/UNICAMP, and the CPAD/UFSM.

### References

- 190 [1] G. C. Schatz, The analytical representation of electronic potential-energy surfaces, *Reviews of Modern Physics* 61 (3) (1989) 669.
- [2] J. Li, B. Jiang, H. Guo, Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. ii. four-atom systems, *The Journal of chemical physics* 139 (20) (2013) 204103.
- [3] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, et al., Optimization by simulated annealing, *science* 220 (4598) (1983) 671–680.
- 195 [4] K. Binder, Applications of monte carlo methods to statistical physics, *Reports on Progress in Physics* 60 (5) (1997) 487.
- [5] R. Gehrke, K. Reuter, Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling, (to be submitted to *Physical Review B*) (2011) –.
- 200 [6] J. Morris, D. Deaven, K. Ho, Genetic-algorithm energy minimization for point charges on a sphere, *Physical Review B* 53 (4) (1996) R1740.
- [7] T. C. Le, D. A. Winkler, Discovery and optimization of materials using evolutionary approaches, *Chemical reviews*.
- [8] S. Forrest, et al., Genetic algorithms- principles of natural selection applied to computation, *Science* 261 (5123) (1993) 872–878.
- 205 [9] R. L. Johnston, Evolving better nanoparticles: genetic algorithms for optimising cluster geometries, *Dalton Transactions* (22) (2003) 4193–4207.
- [10] D. M. Deaven, K.-M. Ho, Molecular geometry optimization with a genetic algorithm, *Physical review letters* 75 (2) (1995) 288.
- 210 [11] Z. Chen, X. Jiang, J. Li, S. Li, L. Wang, Pdeco: Parallel differential evolution for clusters optimization, *Journal of Computational Chemistry* 000 (2013) 1–14.
- [12] D. A. Ashlock, F. Jafarholi, Evolving extremal epidemic networks, in: *Computational Intelligence and Bioinformatics and Computational Biology, 2007. CIBCB'07. IEEE Symposium on*, IEEE, 2007, pp. 338–345.

- [13] J. Liu, Z.-x. Cai, J.-q. Liu, A novel genetic algorithm preventing premature convergence by chaos operator, *Journal of Central South University of Technology* 7 (2) (2000) 100–103.
- [14] Bollobas, *Modern Graph Theory*, Springer-Verlag, New York, 1998.
- [15] L. Hogben, Spectral graph theory and the inverse eigenvalue problem of a graph, *Chamchuri Journal of Mathematics* 1 (1) (2009) 51–72.
- [16] H. Wiener, Structural determination of paraffin boiling points, *Contribution from Department of chemistry, Brooklyn College* 69 (1947) 17–20.
- [17] H. Hosoya, Topological index. a newly proposed quantity characterizing the topological nature of structural isomers of saturated hydrocarbons, *Bulletin of the chemical society of Japan* 44 (1971) 2332–2339.
- [18] M. Randic, Characterization of molecular branching, *Journal of the American Chemical Society* 97 (23) (1975) 6609–6615.
- [19] A. T. Balaban, Applications of graph theory in chemistry, *J.Chem.Inf.Comput.Sci.* 25 (1985) 334–343.
- [20] L. Kier, L. Hall, *Molecular connectivity in chemistry and drug research*, medicinal chemistry Edition, Academic Press, New York, 1976.
- [21] H. P. Schultz, Topological organic chemistry. 1. graph theory and topological indices of alkanes, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 29 (3) (1989) 227–228.
- [22] F. Pietrucci, W. Andreoni, Graph theory meets *Ab Initio* molecular dynamics: Atomic structures and transformations at the nanoscale, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 085504.
- [23] M. Piotrowski, P. Piquini, J. Da Silva, Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters, *Physical Review B* 81 (2010) 155446–1–155446–14.
- [24] B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (26) (2007) 5678–5684.
- [25] G. Zheng, H. A. Witek, P. Bobadova-Parvanova, S. Irle, D. G. Musaev, R. Prabhakar, K. Morokuma, M. Lundberg, M. Elstner, C. Köhler, et al., Parameter calibration of transition-metal elements for the spin-polarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (dftb) method: Sc, ti, fe, co, and ni, *Journal of chemical theory and computation* 3 (4) (2007) 1349–1367.
- [26] S.-Y. Wanga, J.-Z. Yu, H. Mizuseki, J.-A. Yan, Y. Kawazoe, C.-Y. Wang, First-principles study of the electronic structures of icosahedral tin  $n\text{ä}13$ , 19, 43, 55 clusters, *Journal of Chemical Physics* 120 (18).

## **Artigo 2: Tunable interaction between metal clusters and graphene**

Artigo submetido à publicação que apresenta a análise da interação entre *clusters* de metais de transição e grafeno, usando cálculos de primeiros princípios.

## Tunable interaction between metal clusters and graphene

Raisi N. Lenz Baldez<sup>1,2</sup>, Paulo Piquini<sup>1</sup>, Alex A. Schmidt<sup>3</sup>, Marcelo A. Kuroda<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> *Department of Physics, Santa Maria, RS 97105-900, Brazil*

<sup>2</sup> *Department of Physics, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA*

<sup>3</sup> *Department of Mathematics, Universidade Federal de Santa Maria,  
Santa Maria, RS 97105-900, Brazil*

(Dated: February 27, 2017)

### Abstract

We describe the interaction between small transition metal clusters and pristine as well as defective graphene using first principles calculations. The coupling is quantified and analyzed through different features of the system: binding energy, decomposition on atomic orbitals, and both the band and geometrical structures. The binding strength follows the *d*-band model, previously used to characterize the interaction between molecules and metallic surfaces. Therefore, the higher the position of the cluster *d*-band centers relative to their own chemical potentials, the stronger their bindings to the graphene layer. These findings are verified for 6-atom and 13-atom transition metal clusters (Ti, Pd, Pt, and Au) and considering different types of defects. The adhesion of the TM clusters is substantially larger on defective graphene layers than on pristine ones. Buckling of the graphene layers may arise from the presence of defects but it does not necessarily imply in stronger binding energies. We show that size and composition of transition metal clusters change the cluster-graphene interactions, offering mechanisms to tailor the electronic properties of the combined system.

Keywords: graphene, graphene defects, metal clusters, d-band model

---

\* mkuroda@auburn.edu

Since its discovery in 2004 [1], graphene has attracted a great amount of attention due to its unique properties and potential for diverse applications [1–3]. Owing to its peculiar electronic structure, graphene is a promising platform for nanoelectronics [4, 5], efficient harvesting of light over a wide range of wavelengths [6], detection of molecules [7], supercapacitors [8], and transparent conducting electrodes [9]. For several of these applications, the interaction between graphene and atoms or clusters defines the electronic, optical, magnetic, and catalytic properties. The latter are crucial to obtaining the desired functionalities. Of particular interest is the interaction between graphene and transition metal (TM) clusters, as they form the largest block of the periodic table and exhibit a great variety of physico-chemical properties. In fact, several studies on metal-graphene structures have opened highly promising perspectives for applications in hydrogen storage and electronic devices [10–13]. Further, TM clusters deposited on graphene show enhanced catalytic activity [14–16].

The detailed understanding of the interplay between the energetics and electronic properties of graphene-TM interacting systems is decisive for their effective application. First principles calculations give detailed atomistic-level information on the coupling mechanisms between clusters and graphene. For instance, they have been employed to describe the chemical activities of TM clusters on different carbon supports [15] or their magnetic properties when deposited on graphene [17]. In addition, they can describe the graphene-TM interaction in the presence of structural defects appearing during the graphene growth process [18]. Defect sites have been reported to act as pinning centers for magnetic clusters resulting in energetically more stable locations than pristine portions of graphene [17]. However, while there has been a considerable effort to understand the interactions between graphene and TM atoms, a comprehensive description of the interaction between (pristine or defective) graphene and small clusters is still missing.

Here we characterize the interaction between small transition metal (Au, Ti, Pt and Pd) clusters and graphene using first principles calculations. We consider both pristine (defect-free) graphene and layers containing a Stone-Wales defect (SWD) [18]. The differences arising from the cluster chemical composition and the graphene crystalline quality are evaluated from the comparison of their corresponding binding energies, the atomic-orbital decomposition of the cluster, the electronic structure and the geometrical structure of the combined system. We find that the strength of the bonding between clusters and graphene is correlated to the energy position  $d$ -band center of the clusters relative to their own chemical

potentials.

The enhanced affinity is explained in terms of a stronger hybridization of the TM/C orbitals with higher  $d$ -band centers. Among the TM clusters considered here, Ti gives the highest binding energy. We also find that the  $d$ -band center of these small clusters can be tuned through composition and size. Thereby, the results presented here shed light on mechanisms to tailor the electronic properties of the combined cluster/graphene system. Interestingly, the magnitude of the interaction is not necessarily related to the local buckling of the flat graphene surface sometimes enhanced in the presence of defects.

This manuscript is organized as follows. The methodology used in our study is presented in Section II. Section III analyzes the interaction of the 6-atom and 13-atom TM clusters with pristine and defective graphene in terms of: (*i*) the binding energy and the  $d$ -band model, (*ii*) the electronic structure of the combined system, and (*iii*) the geometrical structure. Section IV summarizes our results and findings.

## I. METHODOLOGY

Characterization of the interaction between clusters and graphene is complex due to (*i*) the difficulty in finding the global geometric configurations of different clusters and (*ii*) the number of possibilities of connecting reactive sites in the cluster with the non-equivalent geometric regions on the graphene layer. This study was therefore pursued in two steps. We first looked for the lowest energy structures (most stable configurations) for the 6-atom clusters of Au, Ti, Pt and Pd. Subsequently, we proceeded to analyze the interaction between obtained clusters and graphene layers. All calculations were performed within the Density Functional Theory (DFT).

The search for the minimum energy structures of the 6-atom TM clusters was carried out using the genetic algorithm (GA) method. The total energies of the different cluster configurations generated along the GA searches were determined via DFT calculations, using the SIESTA code [19]. We have validated our GA approach by determining the configurations of several kinds of clusters (Si, Ti, Pd, Pt, Au) with 3 to 5 atoms, and comparing the results with those previously reported in literature [20–23]. Results were obtained using both the Local Density (LDA)[24] and the Generalized Gradient (GGA) [25] approximations to the exchange-correlation functional. A double-zeta quality basis set



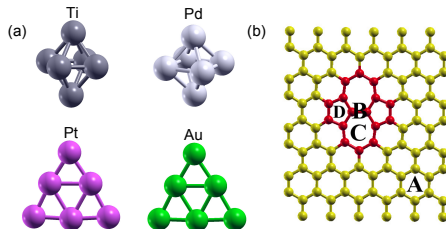


FIG. 1. (a) 6-atom TM clusters obtained using the Genetic Algorithm method: Ti and Pd (top) exhibit square bipyramid ( $D_{4h}$ ) structures, while Pt and Au present planar triangular ( $D_{3h}$ ) structures. (b) Sketch of the SWD graphene supercell used in this work. The carbon atoms near the defect have been colored differently to ease visualization. The different positions in the graphene layers at which the TM clusters were placed in order to characterize the graphene-metal interaction are indicated by the letters A, B, C and D.

augmented with a polarization function (DZP) was used to describe the atomic basis set. A  $10 \text{ \AA}$  side cubic cell was used in these  $\Gamma$ -point calculations.

The obtained configurations for the different (Au, Ti, Pt and Pd) clusters are in very good agreement with previous results [20–23] for both the LDA and the GGA calculations. The equilibrium structures found for the 6-atoms TM clusters are depicted in Fig. 1(a). We obtained square bipyramid ( $D_{4h}$ ) structures for the  $\text{Ti}_6$  and  $\text{Pd}_6$  clusters, and planar triangular ( $D_{3h}$ ) structures for the  $\text{Pt}_6$  and  $\text{Au}_6$ .

The interactions between graphene and the TM clusters were evaluated using the spin polarized GGA (PBE) parameterization of the exchange-correlation functional, and included dispersive forces [26–29]. All calculations were carried out using the Quantum Espresso suite [30]. A rectangular 2D-supercell with lateral sizes of  $17.0 \text{ \AA}$  by  $14.8 \text{ \AA}$ , containing 96 C atoms, was used in most of the calculations. Negligible size effects were found in supercells twice as large (192 C atoms), as discussed later. A vacuum layer of  $16 \text{ \AA}$  was employed to prevent the interactions between images at neighboring cells. Cutoff energies of 40 Ry and 400 Ry were used to evaluate the Kohn-Sham wave functions and densities, respectively. A  $3 \times 3 \times 1$  Monkhorst-Pack  $k$ -point mesh [31] was used for the Brillouin zone integration. Ultrasoft pseudopotentials were used to describe the interactions between the ionic cores and the valence electrons. The geometries of the TM clusters have been re-optimized in order to eliminate any residual forces emerging from differences in the implementations of DFT in

SIESTA and Quantum Espresso codes. No significant structural changes were observed.

In most of our work, the defective graphene was modeled by a single Stone-Wales defect (SWD) [18], where two carbon atoms are rotated  $90^\circ$ . The calculated formation energy of the SWD, 5.4 eV, is in good agreement with previous calculations [32, 33]. We considered the interaction of the TM-clusters with four different sites in the graphene sheet, labeled from *A* to *D*, as illustrated in Fig. 1(b). To further validate our claims we also carried out calculations using the 555-777 defect, formed by three heptagons and three pentagons [18, 34, 35], and considering 13-atom TM clusters, starting from structures obtained in previous studies [36].

## II. RESULTS

Analysis of the interaction between the TM clusters and (pristine or defective) graphene was produced in terms of the binding energies, the electronic structures, and the geometries, as presented below. As we show next, the cluster-graphene binding strength can be inferred from the electronic properties of the isolated cluster as well as from the analysis of the band structure of the interacting system. In contrast, buckling that may appear when nanoparticles interact with defective layers does not provide a gauge of the cluster-graphene interaction.

### A. Binding energies

The binding energies  $E_b$  between the TM clusters and the graphene sheet were calculated using:

$$E_b = E_{tot}[M] + E_{tot}[G] - E_{tot}[G + M], \quad (1)$$

where  $E_{tot}[M]$ ,  $E_{tot}[G]$  and  $E_{tot}[G + M]$  represent total energy of the isolated metal cluster, isolated graphene layer and combined cluster-graphene system, respectively. These energies were computed for TM clusters of different sizes and compositions arranged in various configurations on pristine/defective graphene layers.

The analysis for 6-atom clusters are presented first. As can be seen from the results presented in Table I, among the different TM clusters considered in this work, the Ti ones presented the highest binding energy, followed by Pd, Pt, and Au. When comparing the

binding energy of the same cluster to defect-free graphene (DFG) and layers containing a SWD (Table I), we obtained that, regardless of the transition metal element, the presence of the SWD enhances the interaction between the cluster and the layer despite the absence of localized defect states (see discussion in Section II B). In agreement with previous studies for Pt clusters [12], our results show that defects stand as the preferred anchor sites for all metal clusters.

TABLE I. Binding energies ( $E_b$ ) between 6-atom TM clusters and graphene layers (Eq. 1). The different columns correspond to the cases of defect-free (DFG), and the different positions on a graphene layer containing a SWD [see Fig. 1(b) and text for details].

Cluster	$\epsilon_d$	Binding energy $E_b$ (eV)				
		DFG	SWD-A	SWD-B	SWD-C	SWD-D
Ti <sub>6</sub>	1.0	4.8	5.0	5.6	6.1	6.3
Pd <sub>6</sub>	-1.6	2.4	2.8	3.3	3.3	3.3
Pt <sub>6</sub>	-1.8	2.5	3.3	4.0	3.4	3.8
Au <sub>6</sub>	-3.6	1.4	1.3	1.7	1.5	1.7
Ti <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub>	-0.6	4.4	4.6	6.3	–	–
Ti <sub>2</sub> Pd <sub>4</sub>	-1.6	2.3	2.9	3.3	–	–

The obtained results can be interpreted in terms of the  $d$ -band model, which has been proposed in order to describe the interactions of molecules with metallic surfaces [37]. According to the  $d$ -band model, the reactivity of different TM surfaces is related to the energy position of  $d$ -levels of atoms near the binding site of the surface relative to the energy of the adsorbate states. In our case, we find that the energy position of the  $d$ -band center of the cluster relative to its chemical potential serves as a descriptor of the binding strength between the cluster and the graphene layer. The  $d$ -band center  $\epsilon_d$  of the cluster is defined as the first moment of the projected density of states (PDOS) of  $d$ -levels ( $n_d$ ) near the cluster chemical potential:

$$\epsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E n_d(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} n_d(E) dE}. \quad (2)$$

In this equation, the energy of the  $d$ -levels is measured relative to the chemical potential (the energy average between the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals eigenvalues) of the cluster.

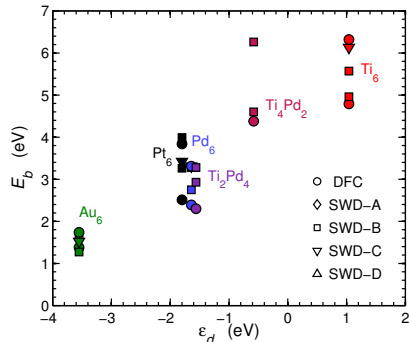


FIG. 2. Binding energies ( $E_b$ ) of the TM clusters at different positions on the graphene layer as a function of the  $d$ -band center of the cluster  $\varepsilon_d$ . The different symbols correspond to the cases of DFG and the various positions in layers containing a SWD, as illustrated in Fig. 1(b).

A direct (almost linear) relationship between binding energies and the  $d$ -band center of the TM cluster is clearly observed in Fig. 2. The trend extracted from a linear fit gives an increase of about 1 eV in binding energy for each 1 eV displacement of the  $\varepsilon_d$  center. Contained in this figure are results for pristine and defective graphene. Furthermore, results for 6-atom alloy clusters formed using different fractions Ti and Pd are also included. These 6-atom alloy clusters comprise  $\text{Ti}_n\text{Pd}_{6-n}$  with  $n = 0, 2, 4$  and 6. The ground state structures of these cluster alloys were found using the GA method [35] and we analyze them in more detail next.

In Fig. 3 we compare the  $d$ -band center of these isolated alloy clusters in terms of the contributions to the  $d$ -band PDOS from different elements (Pd and Ti). The position of the alloy cluster's  $d$ -band center moves up (down) as the fraction of Ti (Pd) increases. The  $\varepsilon_d$  position, however, follows a nonlinear convex behavior with increasing Ti content. Contributions to the PDOS from  $d$ -orbitals of each element were split in Figs. 2(b)-(e) showing the origin of this trend. This nonlinear dependence of the  $d$ -band center with alloy composition resembles the band gap behavior in some bulk semiconductor alloys [38], which deviates from the linear predictions of the Vegard's law [39].

Very similar trends were also found for other systems where either larger (13-atom) TM clusters or different graphene defect (555-777) [18] were considered as shown in Figs. 4(a) and 4(b). For these two cases, three different adsorption conditions were studied: defect-free

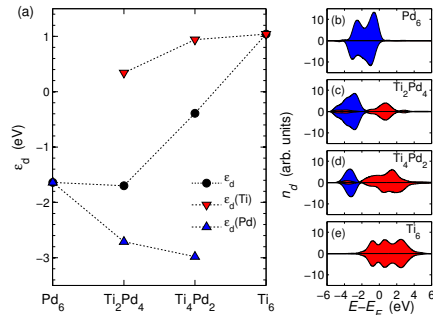


FIG. 3. (a) Analysis of the  $d$ -band center  $\epsilon_d$  for  $\text{Ti}_n\text{Pd}_{6-n}$  clusters. The energy is measured relative to the cluster chemical potential. (b-e) Decomposition of the  $d$ -band PDOS for  $x = 0, 2, 4$  and  $6$ . The contributions to the  $d$ -band PDOS are separated according to the spin (top/bottom) and the atomic element - Ti (red) and Pd (blue). (A broadening, that has no impact on  $\epsilon_d$ , has been used in the plots to ease visualization.)

TABLE II. Graphene-TM<sub>13</sub> cluster results:  $d$ -band energy and binding energy ( $E_b$ ) and graphene layers (Eq. 1). The different cases correspond to the case of defect-free (DFG) and different positions on a graphene layer containing a SWD (see Fig. 1(b) and text for details). Results correspond to graphene supercells containing 96 (192) C atoms.

Cluster	$\epsilon_d$ (eV)	$E_b^{\text{DFG}}$ (eV)	$E_b^{\text{top}}$ (eV)	$E_b^{\text{side}}$ (eV)
Ti <sub>13</sub>	1.65	5.5 (5.6)	5.6 (5.6)	8.3 (8.0)
Pd <sub>13</sub>	-1.63	3.6 (3.5)	3.7 (3.5)	4.9 (4.4)
Pt <sub>13</sub>	-2.21	3.2 (3.3)	3.2 (3.3)	4.5 (4.5)
Au <sub>13</sub>	-2.80	1.8 (1.9)	1.8 (1.9)	2.1 (2.4)

graphene (DFG), away from the defect (SWD-A), and on the top of the defect (SWD-B). Moreover, calculations with two graphene supercells (96 and 192 C atoms, respectively) were performed in order to analyze the possible size effects of the periodic supercell. As in the cases reported in Fig. 2, the clusters exhibited the strongest binding when located on top of the defect. The binding energies for 13-atom clusters away from the defect are similar to those for the pristine (DFG) case. Besides confirming the trend in binding energies observed

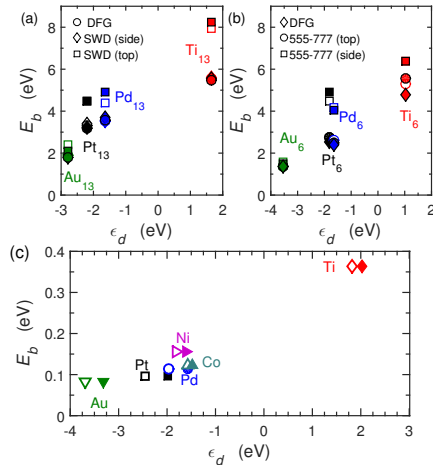


FIG. 4. Binding energies ( $E_b$ ) as a function of the moment  $\epsilon_d$  for: (a) 13-atom TM-clusters on graphene. Solid (empty) symbols correspond to the 96-C (192-C) atom graphene supercell. Symbols denote different positions within the graphene layer as described in the text. (b) 6-atom TM clusters on graphene containing an 555-777 defect for different positions. As a reference, the case of DFG is also plotted. (c) Graphene on metal surfaces as a function of the  $d$ -band center of the surface atoms (solid symbols) and bulk (empty symbols),  $\epsilon_d^s$  and  $\epsilon_d^b$ , respectively.

for the 6-atom clusters, i.e. an increase of about 1 eV in binding energy per eV change in the  $d$ -band position, the results presented in Table II show that size effects in the supercells considered in this work were negligible.

The strong affinity observed for Ti is consistent with theoretical results obtained for TM adatoms on pristine graphene [40]. Furthermore, the same energetic ordering is attained when graphene is adsorbed on metal surfaces as for the TM clusters on graphene (Ti, Pd, Pt and Au). In Fig. 4(c) we compare the binding energy of graphene layers onto metal substrates, modeled as 6-atom thick slabs. The binding energies are normalized by the number of C atoms in the supercell. Our calculations (Table III and Fig. 4) employed epitaxial relationships used in previous studies using LDA parameterizations of the exchange-correlation potential [41, 42]. Despite the different parameterizations compared to that of previous work [41, 42], calculations yielded similar results [41–43] where Ti and Au binding are the strongest and weakest, respectively. This feature has also been observed experimentally for

TABLE III. Results from graphene adsorption on metal surfaces.  $d$ -band center and binding energy ( $E_b$ ) per carbon atom of graphene layers (Eq. 1), average distance between surface and graphene layer ( $d_0$ ),  $d$ -band center of the surface atoms ( $\epsilon_d^s$ ) and bulk metal ( $\epsilon_d^b$ ).

Metal	$E_b$ (eV)	$d_0$ (Å)	$\epsilon_d^s$ (eV)	$\epsilon_d^b$ (eV)
Ti	0.36	2.1	2.0	1.8
Pd	0.11	2.4	-1.6	-1.9
Pt	0.10	3.2	-2.0	-2.5
Au	0.08	3.3	-3.3	-3.7
Co	0.12	2.1	-1.5	-1.6
Ni	0.16	2.0	-1.5	-1.8

carbon nanotubes [44].

The results presented here suggest that the adsorption of clusters onto graphene layers (with or without defects) may be engineered by properly tuning the position of the cluster's  $d$ -band center. By changing the size and composition of the TM cluster the resulting physical properties of the combined graphene-TM cluster system will be modified. Therefore, tuning the position of the cluster  $d$ -band center may prove useful in graphene-based applications such as electro-catalysis [45] and molecular sensors [7, 46, 47].

### B. Electronic Structure of $\text{TM}_6$ -Graphene

The band structures of different combined systems are analyzed to gain further insight on the interaction between the metal clusters and graphene. The cases of 6-atom clusters placed in different positions of the layer are presented in rows of Fig. 5 (from top to bottom): defect-free graphene (DFG), away from the defect (SWD-A) and on the pentagon site of the defect (SWD-B). The decomposition of the Bloch states onto the  $s$  (red) and  $d$  (blue) atomic orbitals of the TM cluster is plotted in the figure. The band structures of interacting systems revealed spin-polarization for  $\text{Ti}_6$ ,  $\text{Pd}_6$  and  $\text{Pt}_6$  on graphene layers, which is absent for the  $\text{Au}_6$ /graphene case.

For the case of the  $\text{Ti}_6$  cluster, most of the states formed by the Ti  $4d$ -bands reside above

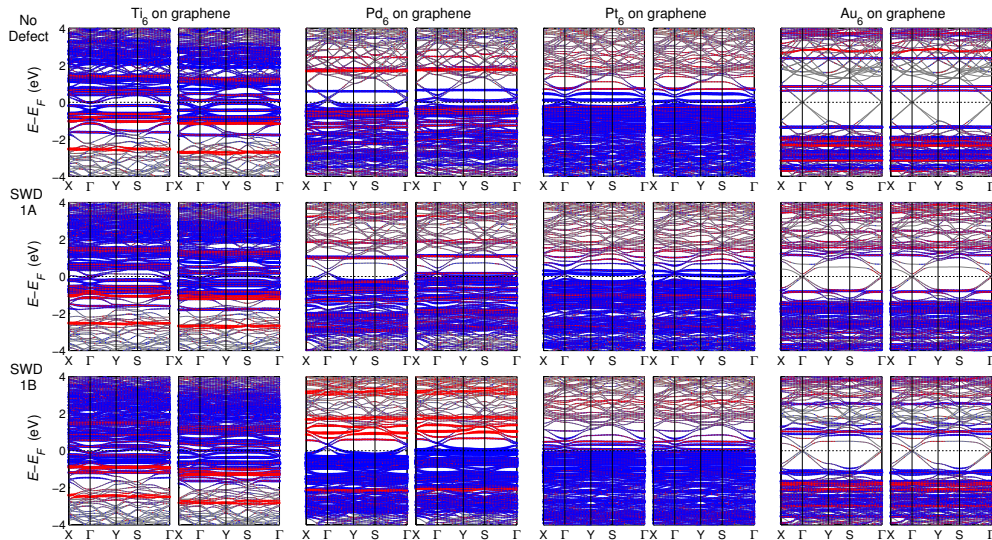


FIG. 5. Band structure (grey lines) of different TM cluster at various positions of the graphene layers (from left to right):  $\text{Ti}_6$ ,  $\text{Pd}_6$ ,  $\text{Pt}_6$ , and  $\text{Au}_6$ . Different rows correspond to pristine graphene (top), away from the SWD (middle), and on top of the SWD (bottom). The blue and red colored bands correspond to projections onto localized atomic  $d$ -orbitals and  $s$ -orbitals of the TM atoms, respectively.

the Fermi level. In these band structures, the conical dispersion of graphene near the Fermi level (Fig. 5) is barely noticeable due to the strong mixing between states in the layer and those from the transition metal cluster. The tip of the Dirac cone appears to reside below the Fermi level, suggesting electron transfer from the cluster to graphene. In agreement with the  $d$ -band model, we find that the interaction is mainly governed by the strong hybridization between the Ti  $d$ -orbitals and the  $sp^2$  orbitals on the carbon layer.

For Pd and Pt, which have an electron less than Au in the valence band, only a few of the Bloch states with significant contributions from the TM  $d$ -orbitals are located slightly above the Fermi level. The interaction between these clusters and the graphene layer (both for the pristine and the defective cases) still shows considerable orbital mixing, which produces small distortions to the linear dispersion in graphene near the Fermi level. A small charge transfer results in the  $p$ -doping of the graphene layer.



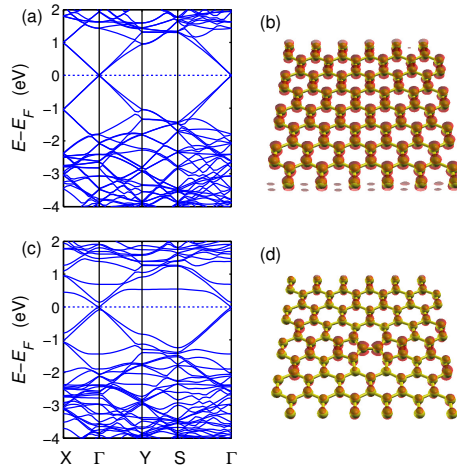


FIG. 6. Pristine graphene: (a) Band structure of the 96-atom supercell and (b) local density of states at the Fermi level. Graphene containing the SWD: (c) Band structure of the 96-atom supercell and (d) local density of states at the Fermi level. Note that because of the supercell employed here, the Dirac cone resides at the  $\Gamma$  point.

In contrast, the Au-cluster interacted very weakly with graphene layers (pristine or defective), giving band structures similar to those of the isolated systems (Fig. 6). The majority of the  $5d$  states reside 1 eV or more below the Fermi level while the  $s$ -states remain above the Fermi level. In these systems, the graphene dispersion can be easily identified (Fig. 5), where the Fermi level crosses the Dirac point. Therefore, this electronic configuration, which prevents any charge transfer between the cluster and graphene, results in a weak cluster adsorption on the graphene layer.

The enhanced absorption of TM clusters on defective layers occurs despite the fact that the SWD does not result in a localized state (i.e. no flat band appears near the Fermi level). In Fig. 6 we show the band structure and corresponding local Fermi level density of states of DFG and SWD graphene in 96 C atoms supercells. Except for the C atoms on the outer parts of the heptagonal site, the local Fermi level density of states is still large away from the SWD.

### C. Geometric Structure of TM<sub>6</sub>-Graphene

Finally we analyze the relaxed geometrical structures of the TM-cluster adsorbed on graphene layers. In particular, we find that structural distortions neither yield large binding energies nor are responsible for changes in the electronic structure. These points are illustrated using the cases of Ti<sub>6</sub> and Au<sub>6</sub> as examples.

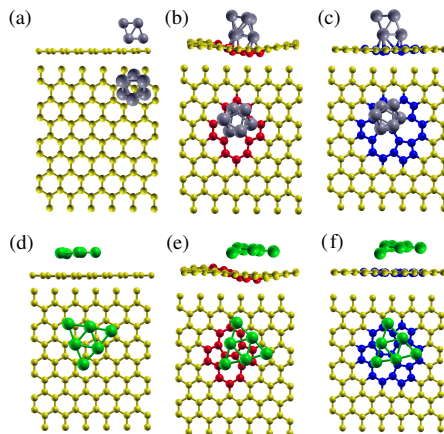


FIG. 7. Top and side view of relaxed structures corresponding to: (a) Ti<sub>6</sub> on pristine graphene; (b) Ti<sub>6</sub> on graphene with SWD; (c) Ti<sub>6</sub> on graphene with 555-777 defect; (d) Au<sub>6</sub> on pristine graphene; (e) Au<sub>6</sub> on graphene with SWD; (f) Au<sub>6</sub> on graphene with 555-777 defect. Carbon atoms forming the defects have been colored differently to ease visualization.

We begin by comparing the relaxed geometries Ti<sub>6</sub> on DFG and in the presence of SWD and 555-777 defect (Fig. 7). The graphene layer stays flat in the case of DFG or when the cluster is on the 555-777 defect. In contrast, the Ti cluster on top of SWD exhibits a significant bending of the layer. The analysis of the Au<sub>6</sub> cluster on graphene leads to similar structural features although layer bending in the presence of the SWD is less pronounced due to its weak interaction. Albeit the absence of any induced distortion, the interaction between the Ti<sub>6</sub> cluster and graphene produces large binding energy (Table I) and a strong hybridization (Fig. 5). On the other hand, the prominent bending observed in the Au<sub>6</sub> cluster on top of the SWD did not result in a strong binding.

The rearrangements resulting from structural relaxations between metal clusters and

(pristine or defective) graphene exemplified in Fig. 7 were also observed for the other metal clusters of this study [35]. We thus conclude that buckling of the geometrical structure is not a good gauge to determine the binding between clusters and graphene. As can be observed in Fig. 7(b), the shape of the adsorbed cluster can present significant changes from the highly symmetrical structure (Fig. 1). This behavior was also observed in Pt<sub>6</sub> and Pd<sub>6</sub> clusters and has been previously reported for Pt<sub>*n*</sub> clusters ( $n = 1 - 4$  and 13).

### III. CONCLUSIONS

In summary, we used first-principles calculations within DFT to characterize the interaction between small TM clusters (Au, Ti, Pd and Pt) and graphene layers. We found that the strength of the interaction follows the predictions of the *d*-band model applied to the TM clusters, and that the coupling strength is correlated to the degree of orbital hybridization near the Fermi energy. Buckling of the graphene layer stemming from the presence of clusters is not a good descriptor of the cluster-graphene interaction. Similar trends are observed for graphene pristine and defective graphene, different size of clusters (6 and 13 atoms) and alloyed clusters giving support to our findings. It is shown that the *d*-band center of the cluster changes with size and composition, providing mechanisms to tune the properties of clusters and therefore enabling to control their binding to graphene layers.

### ACKNOWLEDGEMENTS

R.L.B. and P.P. gratefully acknowledge the support from Brazilian agencies CAPES and CNPq (Award 201842/2014-9). M.A.K. is thankful for startup funds at Auburn University. The authors would like to acknowledge the computational resources provided by the Alabama Supercomputing Center, the Hopper HPC (Auburn University), CENAPAD/UNICAMP, and the CPAD/UFSM.

- 
- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
  - [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature materials* **6**, 183 (2007).

- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [4] P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, *Nat. Nano.* **2**, 605 (2007).
- [5] F. Xia, T. Mueller, Y.-m. Lin, A. Valdes-Garcia, and P. Avouris, *Nat. Nano.* **4**, 839 (2009).
- [6] K. J. Tielrooij, J. C. W. Song, S. A. Jensen, A. Centeno, A. Pesquera, A. Z. Elorza, M. Bonn, L. S. Levitov, and F. H. L. Koppens, *Nature Physics* **9**, 248 (2013).
- [7] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 652 (2007).
- [8] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Letters* **8**, 3498 (2008), PMID: 18788793.
- [9] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature* **15**, 706 (2009).
- [10] T. Zoberbier, T. W. Chamberlain, J. Biskupek, N. Kuganathan, S. Eychen, E. Bichoutskaia, U. Kaiser, and A. N. Khlobystov, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3073 (2012).
- [11] C. Ramos-Castillo, J. Reveles, R. Zope, and R. de Coss, *J. Phys. Chem. C* **119**, 8402 (2015).
- [12] I. Fampiou and A. Ramasubramaniam, *J. Phys. Chem. C* **116**, 65436555 (2012).
- [13] E. J. G. Santos, A. Ayuela, and D. Sanchez-Portal, *New Journal of Physics* **12**, 053012 (2010).
- [14] E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, and I. Honma, *Nano Letters* **9**, 2255 (2009).
- [15] M. Zhou, A. Zhang, Z. Dai, C. Zhang, and Y. P. Feng, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 194704 (2010).
- [16] E. H. Song, Z. Wen, and Q. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 3678 (2011).
- [17] S. Sahoo, M. E. Gruner, S. N. Khanna, and P. Entel, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 074707 (2014).
- [18] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **5**, 26 (2011).
- [19] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejn, and D. Sanchez-Portal, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [20] J. Wang, G. Wang, and J. Zhao, *Phys. Rev. B* **66**, 035418 (2002).
- [21] P. Nava, M. Sierka, and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3372 (2003).
- [22] K. Bhattacharyya and C. Majumder, *Chemical Physics Letters* **446**, 374 (2007).

- [23] J. Zhao, Q. Qiu, B. Wang, J. Wang, and G. Wang, *Solid State Communications* **118**, 157 (2001).
- [24] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **58**, 1200 (1980).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [26] D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Käck, V. R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P. G. Moses, E. Murray, A. Puzder, H. Rydberg, E. Schröder, and T. Thonhauser, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 084203 (2009).
- [27] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, and D. C. Langreth, *Physical Review B* **76**, 125112 (2007).
- [28] T. Thonhauser, S. Zuluaga, C. A. Arter, K. Berland, E. Schröder, and P. Hyldgaard, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 136402 (2015).
- [29] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist, *Reports on Progress in Physics* **78**, 066501 (2015).
- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sciauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [31] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [32] E. Ertekin, D. C. Chrzan, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **79**, 155421 (2009).
- [33] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, and E. Wang, *Phys. Rev. B* **80**, 033407 (2009).
- [34] G.-D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 205501 (2005).
- [35] See Supplemental Information.
- [36] M. J. Piotrowski, P. Piquini, and J. L. F. Da Silva, *Physical Review B* **81**, 155446 (2010).
- [37] T. Bligaard and J. Nørskov, *Electrochimica Acta* **52**, 5512 (2007).
- [38] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **36**, 3199 (1987).
- [39] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).
- [40] H. Sevinçli, M. Topsakal, E. Durgun, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **77**, 195434 (2008).

- [41] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008).
- [42] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
- [43] M. A. Kuroda, J. Tersoff, D. M. Newns, and G. J. Martyna, *Nano Lett.* **11**, 3629 (2011).
- [44] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, and H. Dai, *Chemical Physics Letters* **331**, 35 (2000).
- [45] B. F. Machado and P. Serp, *Catal. Sci. Technol.* **2**, 54 (2012).
- [46] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and A. I. Lichtenstein, *Nano Letters*, *Nano Letters* **8**, 173 (2008).
- [47] A. J. M. Mackus, M. J. Weber, N. F. W. Thissen, D. Garcia-Alonso, R. J. Vervuurt, S. Assali, A. A. Bol, M. A. Verheijen, and W. M. M. Kessels, *Nanotechnology* **27**, 034001 (2016).

## 5 RESULTADOS E PERSPECTIVAS

Nesta parte da tese estão apresentados os resultados dos cálculos de primeiros princípios utilizados para explorar a atividade catalítica de *clusters* de Pt, depositados em uma camada de grafeno. Esta etapa do trabalho está em processo de conclusão, por esta razão iremos apresentar como perspectivas para o trabalho.

### 5.1 OXIDAÇÃO DE CO POR *CLUSTERS* DE $Pt_{13}$ DEPOSITADOS EM GRAFENO

Outra aplicação para *clusters* de metais de transição, é o estudo do processo de oxidação de CO usando um *cluster* de 13 átomos de Pt depositado sobre a camada de grafeno. É sabido que os metais de transição são altamente empregados como catalisadores para diversas reações químicas. Vários catalisadores têm sido utilizados como óxidos de metais de transição (ROYER; DUPREZ, 2011) e superfície de platina (HENDRIKSEN; FRENKEN, 2002). Mais recentemente passou-se a estudar a ação nanopartículas de metais nobres depositados sobre um suporte adequado como catalisadores (GODOI et al., 2016).

A platina é o catalisador mais comumente usado (GODOI et al., 2016; TANG; YANG; DAI, 2012; KOIZUMI; NOBUSADA; BOERO, 2016), porém seu alto custo limita uma aplicação em larga escala. Desta forma, seria interessante ser capaz de reduzir a quantidade de platina utilizada no processo catalítico e ainda manter ou aumentar a eficiência da catálise. A alternativa de se utilizar nanopartículas de Pt depositadas sobre um substrato apropriado, desde que mantendo a eficiência catalítica, seria bastante vantajosa. Yoo et al. (2009) mostraram que as propriedades catalíticas de *clusters* de Pt são bastante melhoradas quando estes *clusters* estão depositadas sobre uma folha de grafeno, ou seja, o grafeno mostra-se promissor como material de suporte para catálise. É nosso interesse estudar a capacidade catalítica de nanopartícula de Pt depositadas sobre o grafeno no processo de oxidação do CO.

Sabe-se que o tamanho das partículas de metal é um dos fatores mais importantes que ditam o desempenho de um catalisador (TANG; YANG; DAI, 2012; LIU et al., 2014), e que nanopartículas ou nanoclusters apresentam diversos isômeros e que cada isômero exibe uma propriedade catalítica diferente. Para os *clusters* de Pt, aqueles com 13 átomos constituem um de seus números mágicos, ou seja, *clusters* de Pt de 13 átomos têm maior estabilidade relativa, e dessa forma são gerados com maior probabilidade do que pequenos *clusters* de Pt com diferentes números de átomos (YUAN et al., 2006). Assim, direcionamos o nosso estudo para a atividade catalítica de *cluster* com 13 átomos de Pt suportados por uma camada de grafeno.

Nosso estudo está organizado da seguinte maneira: (i) o estudo da deposição de  $Pt_{13}$  cluster sobre o grafeno com defeito Stone-Wales (SW)); (ii) adsorção da molécula de  $O_2$  sobre o *cluster* de Pt depositado no grafeno; (iii) estudo da interação da molécula de CO com o *cluster* de Pt

oxidado; (iv) a influência do suporte na atividade catalítica do *cluster* de  $Pt_{13}$  (grafeno com e sem defeito);

### 5.1.1 Estudo da interação do *cluster* de $Pt_{13}$ depositado em grafeno com uma molécula de $O_2$

Para este estudo utilizamos o sistema já otimizado de  $Pt_{13}$ /grafeno, como mostrado no artigo 2 na parte de resultados. Cálculos dentro da DFT com polarização de spin foram realizados usando o código computacional Quantum Espresso (QE) para o estudo da interação entre as moléculas e o sistema *clusters*/grafeno. Utilizamos uma supercélula retangular 2D com tamanhos laterais de 17 Å por 14 Å, contendo 96 átomos de carbono, 13 átomos de Pt, molécula de  $O_2$  e a molécula de CO. Utilizamos uma camada de vácuo de 16 Å afim de evitar as interações entre as imagens de células vizinhas. A energia do *cutoff* de 40 Ry e 400 Ry para funções de onda e densidades de Kohn-Sham. Utilizamos pseudopotenciais Ultrasoft para interação elétron-carço e a zona de Brillouin foi representada por um conjunto de pontos conforme o esquema de Monkhorst-Pack com grid de pontos k  $3 \times 3 \times 1$ .

Os seguintes mecanismos de reação que estão sendo considerados no estudo são: (i) de Langmuir-Hinshelwood (LH) onde ( $CO + O_2 \rightarrow OOCO \rightarrow CO_2 + O_{ads}$ ) e; (ii) a reação de Eley-Rideal (ER) em que ( $CO + O_{ads} \rightarrow CO_2$ ).

Iniciamos os cálculos de deposição da molécula de  $O_2$  no sistema, como representado na figura 5.1. As 7 posições escolhidas consideram algumas das possibilidades mais prováveis de oxidação do sistema. As distâncias de ligação entre os oxigênios na molécula de  $O_2$  e entre o *cluster* de Pt (átomo em que o  $O_2$  irá se ligar) é  $\approx 1.21\text{Å}$  e  $1.5\text{Å}$ , respectivamente. Estes comprimentos de ligação estão de acordo com a literatura (OUTKA et al., 1987).

Uma vez escolhidas as diferentes possibilidades de oxidação do *cluster* de Pt, otimizamos a estrutura do sistema ( $O_2 + Pt_{13} + C_{96}$ ) para todos os casos abordados (posições do  $O_2$ ).

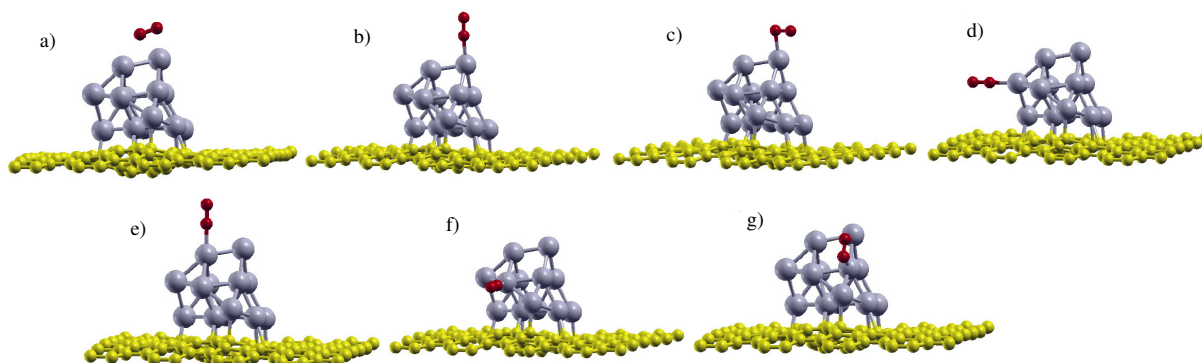
A ordem das energias totais obtidas para as diferentes configurações estudadas, conforme a figura 5.1 é: (e)(0.00) < (a)(0.02) < (f)(0.04) < (g)(0.16) < (b)(0.17) < (c)(0.18) < (d)(0.18). Temos que a configuração mais estável como sendo a estrutura (e) na figura 5.1.

### 5.1.2 Estudo do processo de oxidação do CO pela ação catalítica do *cluster* de Pt

Usando a geometria mais estável encontrada anteriormente a partir da análise das posições estudamos duas situações: (i) determinamos a energética e eletrônica do sistema para diferentes distâncias entre a molécula de CO e o *cluster* oxidado. Com isso, pretendemos determinar possíveis barreiras de energia que caracterizam o processo dinâmico de aproximação da molécula de CO; (ii) otimizamos o sistema CO + *cluster* oxidado quando a molécula de CO está próxima



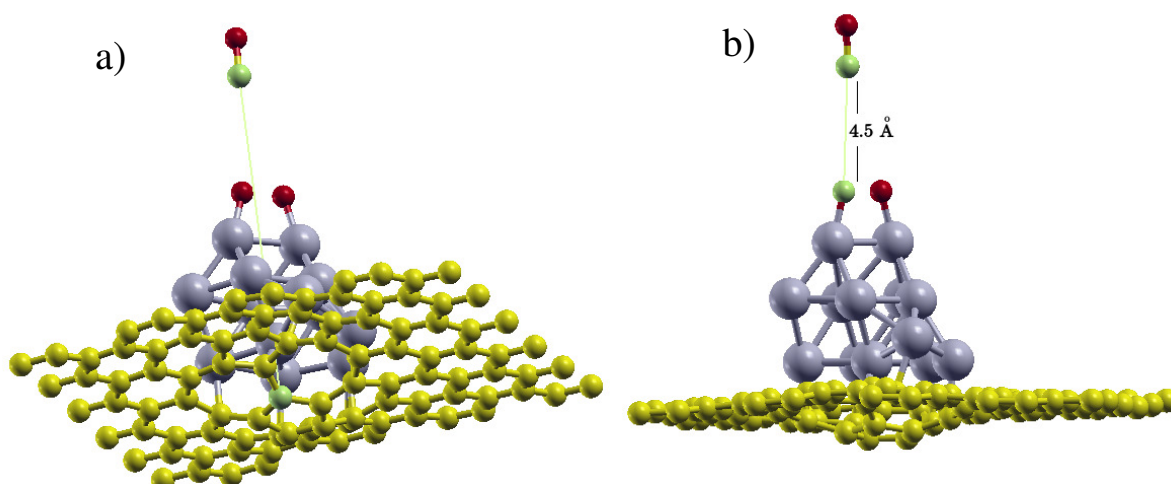
Figura 5.1 – Geometrias iniciais para todos os casos onde o  $O_2$  pode ser depositado. a)-g) demonstram as posições de 1 - 7 para a molécula de  $O_2$ .



do *cluster*, ou seja, estudamos a reação química que ocorre quando a molécula de CO interage diretamente com o *cluster*, sem considerar a dinâmica do sistema.

No caso da aproximação da molécula de CO do *cluster* oxidado, as distâncias entre o C da molécula de CO e um oxigênio no *cluster* oxidado foram 1.5 Å, 2.0 Å, 2.5 Å, 3.0 Å, 3.5 Å, 4.0 Å e 4.5 Å. Para todas essas distâncias C-O, otimizamos o sistema tomando as posições do átomo de C no CO e a posição de um C na folha de grafeno, imediatamente abaixo do *cluster*, como fixas. Assim, poderemos determinar como a energia total do sistema em interação varia em função da distância do átomo de C no CO em relação ao *cluster* oxidado.

Figura 5.2 – a) átomos de C fixados para a relaxação do sistema; b) distância interatômica entre a molécula de CO e  $O_2$ .

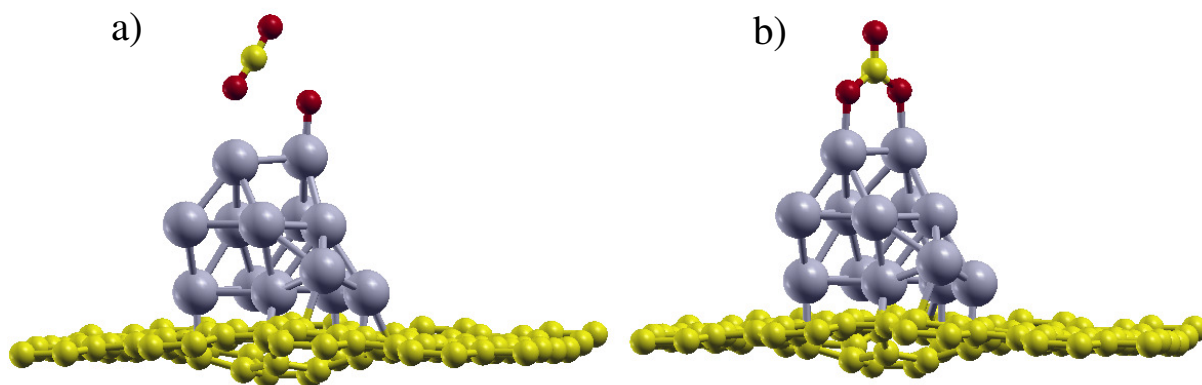


Resultados preliminares indicam que a molécula de CO não interage significativamente com o *cluster* oxidado para distâncias de 3.5 Å ou maiores. Contudo, quando o C da molécula de CO está a uma distância de 1.5 Å do *cluster* oxidado, o CO se liga a um dos oxigênios

no *cluster*, formando a molécula de  $\text{CO}_2$  que se desprende do *cluster*. Neste último caso o *cluster* parece atuar como um catalisador para a oxidação do  $\text{CO}$ , como mostra a figura 5.3 a). Entretanto, como dito anteriormente este cenário da dinâmica de aproximação da molécula de  $\text{CO}$  em relação ao *cluster* pode sofrer modificações, uma vez que os resultados ainda não estão concluídos.

Para o estudo da reação entre a molécula de  $\text{CO}$  e o *cluster* oxidado, sem considerar a dinâmica do processo, relaxamos o sistema a partir de uma distância C-O de 1.20 Å sem fixar quaisquer um dos átomos no sistema. Nesse caso observamos que o C da molécula de  $\text{CO}$  se liga aos dois oxigênios no *cluster*, estabilizando uma configuração triangular, como podemos ver na figura 5.3 b). Interessamos saber se uma molécula de  $\text{CO}_2$  se desprende do *cluster* quando a temperatura do sistema é aumentada. Para este caso, estamos realizando uma dinâmica molecular a uma temperatura de 300 K, utilizando o algoritmo de Verlet e o termostato de Andersen, partindo da configuração obtida a partir da otimização a 0 K.

Figura 5.3 – a) Catalisador para a oxidação do  $\text{CO}$  ; b) Configuração triangular do sistema.



### 5.1.3 A influência do suporte na atividade catalítica

Faremos os mesmos procedimentos realizados anteriormente para o sistema com grafeno pristina. A ideia é analisarmos a influência do suporte na atividade catalítica dos *clusters*.

## 6 DISCUSSÃO

Implementamos o Algoritmo Genético (AG) para a busca de soluções ao problema de otimização de *clusters* atômicos. Inicialmente, o AG foi implementado com as ideias básicas de um algoritmo genético tradicional, fazendo-se uso de operadores genéticos tais como: *crossover*, mutação e elitismo. No entanto, buscando explorar as possíveis melhorias do programa, implementamos as ideias abordadas em alguns trabalhos tais como o de Pietrucci e Andreoni (2011), Oligschleger e Schön (1997) e Chen et al. (2013). As principais contribuições a partir do trabalho de Chen et al. (2013) para as implementações no AG são os operadores de mutação diferencial e trigonométrico e o particionamento da população em sub-populações, com cada sub-população evoluindo em um nó computacional isolado, por meio do operador migração. Afim de evitar uma convergência prematura indesejável, que geralmente acontece quando se tem uma única população, a implementação desses operadores tornou-se uma peça chave bastante útil para o uso no AG. A grande vantagem dessa abordagem em um processo computacional com código em paralelo é que não apenas se consegue uma economia de tempo por distribuir o esforço computacional, mas também aumenta a habilidade de busca global, eliminando os piores indivíduos de cada sub-população. As ideias de Pietrucci e Andreoni (2011) de utilizar-se a teoria espectral dos grafos para caracterizar as estruturas dos *clusters* mostrou-se bastante custosa computacionalmente, pois requeria a diagonalização das matrizes de adjacência associadas a cada um dos *clusters* além do cálculo de suas funções objetivo. Oligschleger e Schön (1997) introduziram um potencial empírico para a interação entre átomos de Se. Sua aplicação ao estudo de pequenos *clusters* de Se, entretanto, levou a resultados bastante satisfatórios somente para *clusters* muito pequenos.

Nossas contribuições ao AG buscam (i) diminuir a complexidade na superfície de energia potencial acessível ao sistema e (ii) eliminar os *clusters* cujo genoma já está representado na população, aumentando assim a variabilidade genética da população. Implementamos no AG outros dois métodos: A técnica de multi-grid para discretização do espaço configuracional nos primeiros passos da evolução e o índice topológico associado a cada indivíduo e permite comparar suas características geométricas antes mesmo do cálculo da função objetivo.

Como apresentamos no capítulo de resultados, no artigo 1, a função objetivo otimizada foi a energia total de *clusters* de 19 átomos de Ti. Para isto, realizamos cálculos de estrutura eletrônica, via método tight-binding, implementado no código DFTB+. Este código está acoplado ao AG, assim como outros potenciais, empíricos e *ab-initio*. A determinação de uma estrutura estável é um enorme desafio, pois a superfície de energia potencial é descrita a partir das interações elementares entre os constituintes do sistema e pode mostrar um mínimo local bastante grande. Como no AG é necessário calcular a função objetivo um número muito grande de vezes, mesmo um cálculo para o sistema de 19 átomos acaba resultando em um esforço computacional total muito grande. Por esta razão, optamos por um método semi-empírico, o qual

possui um custo computacional menos elevado do que comparado com cálculos *ab-initio*. Nos cálculos tight-binding, usando o código DFTB+, os parâmetros de Slater-Koster das interações foram determinados a partir de um ajuste resultante de cálculos de primeiro princípio (ZHENG et al., 2007).

Os resultados apresentados no artigo 1 no trabalho, mostraram que a técnica de multi-grid seleciona regiões do espaço configuracional, reduzindo o número de trajetórias na superfície de energia potencial durante a evolução. O multi-grid de fato pode restringir a busca no espaço configuracional, apresentando um comportamento mais uniforme e menos esparsa, mostrando que as configurações selecionadas aparentemente pertencem a poços de atração conexos (suavidade na curva de energia total versus número de passos). Entretanto, não há garantias de que as regiões selecionadas sejam aquelas associadas ao mínimo global. Isso pode estar relacionado ao fato das estruturas dos *clusters* não estarem sendo otimizadas ao final de cada geração, o que caracteriza um processo Darwiniano e não Lamarckiano. No processo Darwiniano evolui somente através das características adquiridas de seus pais, o que no nosso caso corresponde ao valor de energia total do *cluster*. Já em um processo Lamarckiano a evolução se dá também por meio da adaptação do indivíduo ao seu meio, durante o seu tempo de vida, o que no nosso caso corresponde a uma otimização da estrutura (minimização de energia total) dos indivíduos que compõem a população.

Ainda no artigo 1, podemos ver que o uso do índice topológico no cálculos do AG leva a um conjunto de trajetórias que estão mais próximas da melhor solução, isto é, a taxa de sucesso é maior para quando utilizamos o índice. Este índice topológico está implementado para avaliar as semelhanças estruturais entre os descendentes de uma geração e os indivíduos que compõem a população pai. Com isso, os cálculos de energia para os *clusters* topologicamente semelhantes são evitados e o custo computacional é diminuído. Resta-nos ainda uma comparação mais detalhada entre os indivíduos que são eliminados da população via uso do índice topológico com aqueles que lhe são semelhantes na população. Uma análise superficial nos mostrou que se observa uma semelhança estrutural.

No artigo 2, no capítulo de resultados apresentamos a análise da interação entre *clusters* de metais de transição e grafeno, usando cálculos de primeiros princípios. Os *clusters* com 6 átomos de Ti, Pd, Pt e Au usando o AG foram otimizados usando cálculos de primeiros princípios (SOLER et al., 2002), dentro do formalismo da DFT, com as equações de Kohn-Sham resolvidas de forma auto-consistente. Os resultados obtidos para estes *clusters* estão em bom acordo com resultados encontrados na literatura para as estruturas de Ti (ZHAO et al., 2001), Pd (NAVA; SIERKA; AHLRICH, 2003), Pt (BHATTACHARYYA; MAJUMDER, 2007), e Au (WANG; WANG; ZHAO, 2002), o que mostra que a nossa implementação do AG é confiável.

A comparação da interação dos *clusters* e o grafeno foram demonstrados na parte dos resultados no artigo 2, em termos das energias de ligação, estrutura da banda eletrônica e geometrias relaxadas. Demonstramos que o modelo da banda-d pode explicar qualitativamente a relação de

intensidades de interação entre os *clusters* e o grafeno. A ligação é muito mais forte quando a posição dos orbitais d, próximos do *cluster* HOMO/LUMO estão nos níveis mais altos de energia. Como a posição do centro da banda-d muda com o tamanho e a composição do sistema, este critério poderia ser usado para ajustar as propriedades de *clusters* e controlar as ligações dessas estruturas nas camadas do grafeno. Este estudo amplia a aplicação do modelo da banda-d para quando o metal é o material a ser adsorvido em uma dada superfície. Originalmente o modelo da banda-d foi construído para os casos de interação entre uma superfície metálica e adsorventes, comparando a capacidade de interação de diferentes superfícies frente a um dado adsorvente. Dentre os elementos estudados, o Ti apresenta uma maior afinidade (ligação mais forte) com o grafeno, em sequência, o Pd e o Pt. O Au demonstra a interação mais fraca dentre os sistemas estudados. Além disso, encontramos que a adesão dos *clusters* na presença do defeito é consideravelmente maior do que no grafeno pristina. As análises da estrutura da banda, demonstram que a afinidade descrita, também está correlacionada à hibridização do orbital. Pela adesão, essas estruturas podem mudar os seus momentos magnéticos devido a hibridização e a transferência de carga. Por fim, verificamos um encurvamento da camada de grafeno na interação do sistema TM/grafeno, porém, isto ocorre visivelmente no grafeno com defeito, mesmo nos casos de *clusters* com adsorção fraca e é mínimo nas camadas de grafeno pristina.

Outra aplicação que demonstramos nesta tese envolve o estudo do processo de oxidação do CO pela ação catalítica do *cluster* de  $Pt_{13}$  depositado sobre o grafeno. Os resultados preliminares indicam que a dinâmica associada à aproximação da molécula de CO é fundamental para a descrição do processo de oxidação desta, uma vez que se consideramos a molécula já próxima do *cluster* oxidado, temos como resultado a adsorção do CO na superfície sem a formação do  $CO_2$ . Por outro lado, ao considerarmos a molécula de CO se aproximando a partir do vácuo, vemos que para uma distância de aproximadamente 1.5 Å um átomo de O se desprende do *cluster* oxidado e se associa a molécula de CO, formando a molécula de  $CO_2$ . Nossos objetivos para este estudo é fazer a análise da influência do suporte na eficiência catalítica do sistema em questão. Nosso interesse é verificar se defeitos no grafeno alteram a reação catalítica dos *cluster* metálicos com o CO.

Este conjunto de resultados seguiu a seguinte linha de desenvolvimentos: (i) implementação do código básico AG; (ii) implementação de melhorias ao código AG; (iii) aplicação do código AG ao estudo de pequenos *clusters* de Ti, Pd, Pt e Au; (iv) o estudo da interação destes pequenos *clusters*, assim como *clusters* com 13 átomos, com uma folha de grafeno; (v) o estudo da oxidação dos *clusters* de 13 átomos depositados em grafeno e (vi) estudo da oxidação catalítica do CO por *clusters* de Pt com 13 átomos depositados em grafeno.

## 7 CONCLUSÃO

Concluimos que de acordo com objetivo proposto para este trabalho, no que se trata das implementações realizadas no programa AG, o estudo mostrou que a técnica de multi-grid aplicada aos passos iniciais da busca via AG seleciona regiões na superfície de energia potencial acessível ao problema, porém não há garantias de que as regiões selecionadas sejam aquelas associadas ao mínimo global. A utilização do índice topológico resulta numa maior taxa de sucesso em relação ao não uso deste índice, ou seja, um maior número de trajetórias independentes no espaço configuracional apresenta energias mais próximas da melhor solução encontrada. No estudo de *clusters* de Ti, Pd, Pt e Au com até 6 (seis) átomos nossos resultados estruturais para estes *clusters* de seis átomos demonstram boa concordância com a literatura.

Em outra parte do nosso trabalho, o qual estudamos a interação de *clusters* de 6 e 13 átomos de Ti, Pd, Pt e Au com uma camada de grafeno pristina e contendo um defeito do tipo Stone-Wales (SW). Mostramos que a presença do defeito aumenta a energia de ligação dos *clusters* metálicos com a camada de grafeno, mesmo quando estes *clusters* são depositados longe da região do defeito. Mostramos ainda que a magnitude das interações *cluster*-camada de grafeno obedecem o modelo da banda d.

Por fim, utilizando a configuração de menor energia para o sistema interagente Pt<sub>13</sub>-grafeno (com defeito SW), iniciamos o estudo da (i) oxidação do cluster de Pt<sub>13</sub> e (ii) do processo de transformação da molécula de CO em CO<sub>2</sub> quando da interação da molécula de CO com o cluster Pt<sub>13</sub> oxidado sobre a camada de grafeno.

Os trabalhos desenvolvidos nesse estudo abrem um vasto campo de aplicações relacionados a utilização de *clusters* atômicos ou moleculares, uma vez que a ferramenta desenvolvida é ampla o suficiente para abordagem de diferentes sistemas materiais. Além disso, a metodologia desenvolvida aplica-se ainda a problemas de estrutura eletrônica inversa. Nesses problemas inverte-se a lógica usual de se buscar um material adequado para uma dada aplicação propondo diferentes estruturas e determinando as suas propriedades. Ao invés disso, pode-se desde o princípio fixar-se a propriedade desejada e varrer-se o espaço de possibilidades de materiais que satisfazem os requisitos exigidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVERSA, J. **Estudo Teórico da influência de um meio solvente na interação de aminoácidos com um nanotubo de carbono**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, T. Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 111, n. 26, p. 5678–5684, 2007.

ARTACHO, E. et al. Linear-scaling *ab-initio* calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi(b)**, v. 215, p. 809–817, 1999.

BACKUS, J. The history of fortran i, ii, and iii. In: ACM. **History of programming languages I**. [S.l.], 1978. p. 25–74.

BALABAN, A. T. Applications of graph theory in chemistry. **J.Chem.Inf.Comput.Sci.**, v. 25, p. 334–343, 1985.

BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.

BALDEZ, R. N. L. **Algoritmo Genético acoplado a um método multi-grid e a teoria dos grafos para determinação da estrutura de equilíbrio de aglomerados atômicos**. 2012. 82 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

BHATTACHARYYA, K.; MAJUMDER, C. Growth pattern and bonding trends in ptn ( $n = 2-13$ ) clusters: Theoretical investigation based on first principle calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 446, n. 4–6, p. 374 – 379, 2007. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261407011931>>.

BINDER, K. Applications of monte carlo methods to statistical physics. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 60, n. 5, p. 487, 1997.

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

BRIGGS, W. L. **A Multigrid Tutorial**. United States: Center for Applied Scientific Computing/SIAM Publications, 1987. 119 p.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. **Physical review letters**, APS, v. 55, n. 22, p. 2471, 1985.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

CERQUEIRA, T. F. et al. Materials design on-the-fly. **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 11, n. 8, p. 3955–3960, 2015.

CHADI, D. Atomic and electronic structures of reconstructed si(100) surfaces. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 1, p. 43–47, 1979.

CHEN, Z. et al. Pdeco: Parallel differential evolution for clusters optimization. **Journal of Computational Chemistry**, v. 000, p. 1–14, 2013.

CHENG, C.-T. et al. Optimizing hydropower reservoir operation using hybrid genetic algorithm and chaos. **Water Resources Management**, Springer, v. 22, n. 7, p. 895–909, 2008.

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.

COX, H.; JOHNSTON, R. L.; MURRELL, J. N. Empirical potentials for modeling solids, surfaces, and clusters. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 145, n. 2, p. 517–540, 1999.

CURTAROLO, S. et al. The high-throughput highway to computational materials design. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 12, n. 3, p. 191–201, 2013.

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.

DU, X. et al. Structural, magnetic and electronic properties of  $Fe_nPt_{13-n}$  clusters with  $n = 1-13$ : A first-principle study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 369, p. 27–33, 2014.

ELSTNER, M. et al. 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.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, n. 602-607, p. 32, 1927.

FERRENBURG, A. M.; SWENDSEN, R. H. Optimized monte carlo data analysis. **Physical Review Letters**, APS, v. 63, n. 12, p. 1195, 1989.

FORREST, S. et al. Genetic algorithms- principles of natural selection applied to computation. **Science**, v. 261, n. 5123, p. 872–878, 1993.

FOULKES, W. M. C.; HAYDOCK, R. Tight-binding models and density-functional theory. **Physical review B**, APS, v. 39, n. 17, p. 12520, 1989.

FRAUENHEIM, T. et al. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. **Physics Status 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.

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

FUTSCHEK, T.; MARSMAN, M.; HAFNER, J. Structural and magnetic isomers of small  $Pd$  and  $Rh$  clusters: an ab initio density functional study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 17, n. 38, p. 5927, 2005.

GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. **Physical Review B**, APS, v. 79, n. 8, p. 085412, 2009.



GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, p. 183, 2007.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

GODOI, D. R. et al. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 311, p. 81–90, 2016.

GOEDECKER, S. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 120, n. 21, p. 9911–9917, 2004.

GOLDBERG, D. E.; HOLLAND, J. H. Genetic algorithms and machine learning. **Machine learning**, Springer, v. 3, n. 2, p. 95–99, 1988.

GUPTA, R. P. Lattice relaxation at a metal surface. **Physical Review B**, APS, v. 23, n. 12, p. 6265, 1981.

HACKBUSCH, W. Multi-grid convergence theory. In: **Multigrid methods**. [S.l.]: Springer, 1982. p. 177–219.

HAMANN, D.; SCHLÜLER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.

HARRIS, J. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. **Physical Review B**, APS, v. 31, n. 4, p. 1770, 1985.

HARRISON, W. New tight-binding parameters for covalent solids obtained using low 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.

HEER, W. A. D. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 65, n. 3, p. 611, 1993.

HENDRIKSEN, B.; FRENKEN, J. Co oxidation on pt (110): scanning tunneling microscopy inside a high-pressure flow reactor. **Physical Review Letters**, APS, v. 89, n. 4, p. 046101, 2002.

HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. **Physical Review**, v. 57, p. 1169–1177, 1940.

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.

HOLLAND, J. H. **Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence.** [S.l.]: U Michigan Press, 1975.

HOPCROFT, M. A.; NIX, W. D.; KENNY, T. W. What is the young's modulus of silicon? **Journal of microelectromechanical systems**, IEEE, v. 19, n. 2, p. 229–238, 2010.

HOSOYA, H. Topological index. a newly proposed quantity characterizing the topological nature of structural isomers of saturated hydrocarbons. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 44, p. 2332–2339, 1971.

HOURAHINE, B. et al. Self-interaction and strong correlation in dftb. **Journal of Physical Chemistry A**, n. 111, p. 5671–5677, 2007.

HUNING, A.; RECHENBERG, I.; EIGEN, M. **Evolutionsstrategie. Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution.** [S.l.]: JSTOR, 1976.

JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: genetic algorithms for optimising cluster geometries. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, n. 22, p. 4193–4207, 2003.

JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. In: THE ROYAL SOCIETY. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.** [S.l.], 1924. v. 106, n. 738, p. 463–477.

KERKER, G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, p. L189–L194, 1980.

KIER, L.; HALL, L. **Molecular connectivity in chemistry and drug research.** Medicinal chemistry. New York: Academic Press, 1976. 257 p.

KILIMIS, D.; PAPAGEORGIOU, D. Density functional study of small bimetallic ag–pd clusters. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, Elsevier, v. 939, n. 1, p. 112–117, 2010.

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.

KING, J. S. et al. Ultralow loading pt nanocatalysts prepared by atomic layer deposition on carbon aerogels. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 8, p. 2405–2409, 2008.

KIRKPATRICK, S. et al. Optimization by simulated annealing. **science**, Washington, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, 1982.

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

KOIZUMI, K.; NOBUSADA, K.; BOERO, M. Reducing the cost and preserving the reactivity in noble-metal-based catalysts: Oxidation of co by pt and al–pt alloy clusters supported on graphene. **Chemistry–A European Journal**, Wiley Online Library, 2016.

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.

LE, T. C.; WINKLER, D. A. Discovery and optimization of materials using evolutionary approaches. **Chemical reviews**, ACS Publications, 2016.

LIU, X. et al. Co oxidation catalyzed by pt-embedded graphene: A first-principles investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 43, p. 23584–23593, 2014.

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

MITCHELL, M. **An introduction to genetic algorithms**. [S.l.]: MIT press, 1998.

MLINAR, V. Utilization of inverse approach in the design of materials over nano-to macro-scale. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 527, n. 3-4, p. 187–204, 2015.

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

NAVA, P.; SIERKA, M.; AHLRICH, R. Density functional study of palladium clusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 3372–3381, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B303347C>>.

NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>.

\_\_\_\_\_. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, p. 197, 2005.

OKAMOTO, Y. Density-functional calculations of icosahedral m<sub>13</sub> (m= pt and au) clusters on graphene sheets and flakes. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 420, n. 4, p. 382–386, 2006.

OLIGSCHLEGER, C.; SCHÖN, J. C. Calculation of vibrational properties of selenium. **Physical Review Letters**, v. 9, p. 1049–1066, 1997.

OUTKA, D. et al. Orientation and bond length of molecular oxygen on ag (110) and pt (111): A near-edge x-ray-absorption fine-structure study. **Physical Review B**, APS, v. 35, n. 8, p. 4119, 1987.

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

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PIETRUCCI, F.; ANDREONI, W. Graph theory meets ab initio molecular dynamics: atomic structures and transformations at the nanoscale. **Physical review letters**, APS, v. 107, n. 8, p. 085504, 2011.

PIOTROWSKI, M. J. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de Metais de Transição**. 2012. 215 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

POREZAG, D. et al. 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.

POTYRAILO, R. et al. Combinatorial and high-throughput screening of materials libraries: Review of state of the art. **ACS combinatorial science**, ACS Publications, v. 13, n. 6, p. 579–633, 2011.

PUMERA, M. Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage. **The Chemical Record**, Wiley Online Library, v. 9, n. 4, p. 211–223, 2009.

RAMOS-SANCHEZ, G.; BALBUENA, P. Interactions of platinum clusters with a graphite substrate. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 28, p. 11950–11959, 2013.

RANDIC, M. Characterization of molecular branching. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 23, p. 6609–6615, 1975.

ROYER, S.; DUPREZ, D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. **ChemCatChem**, Wiley Online Library, v. 3, n. 1, p. 24–65, 2011.

SAKURAI, M. et al. 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.

SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007.

SCHULTZ, H. P. Topological organic chemistry. 1. graph theory and topological indices of alkanes. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 29, n. 3, p. 227–228, 1989.

SCOTT, L. R.; ZHANG, S. Higher-dimensional nonnested multigrid methods. **Mathematics of Computation**, v. 58, n. 198, p. 457–466, 1992.

SEIFERT, G.; POREZAG, D.; FRAUENHEIM, T. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified lcao-dft-lda scheme. **International journal of quantum chemistry**, Wiley Online Library, v. 58, n. 2, p. 185–192, 1996.

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

SOLER, J. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745–2749, 2002.

STOLLER, M. D. et al. Graphene-based ultracapacitors. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008.

SUN, J. et al. Appearance of the bulk motif in Al clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, p. 014707–1–014707–6, 2008.

TANG, Y.; YANG, Z.; DAI, X. A theoretical simulation on the catalytic oxidation of CO on Pt/graphene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 48, p. 16566–16572, 2012.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1927. v. 23, n. 05, p. 542–548.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.

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

VILHELMSSEN, L. B.; HAMMER, B. A genetic algorithm for first principles global structure optimization of supported nano structures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 4, p. 044711–1–044711–11, 2014.

WANG, J.; WANG, G.; ZHAO, J. Density-functional study of  $au_n$  ( $n = 2\sim 20$ ) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 66, p. 035418, Jul 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.035418>>.

WIENER, H. Structural determination of paraffin boiling points. **Contribution from Department of chemistry, Brooklyn College**, v. 69, p. 17–20, 1947.

WOODLEY, S. M.; CATLOW, R. Crystal structure prediction from first principles. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 12, p. 937–946, 2008.

XIE, X. et al. Low-temperature oxidation of co catalysed by  $co_3o_4$  nanorods. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 458, n. 7239, p. 746–749, 2009.

YOO, E. et al. Enhanced electrocatalytic activity of pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. **Nano letters**, ACS Publications, v. 9, n. 6, p. 2255–2259, 2009.

YUAN, H. et al. Density-functional study of  $sc_n$  ( $n = 2\sim 16$ ) clusters: Lowest-energy structures, electronic structure, and magnetism. **Physical Review B**, APS, v. 74, n. 14, p. 144434, 2006.

ZHAO, J. et al. Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential. **Solid State Communications**, v. 118, n. 3, p. 157 – 161, 2001. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801000448>>.

ZHENG, G. et al. Parameter calibration of transition-metal elements for the spin-polarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (dftb) method: Sc, ti, fe, co, and ni. **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 3, n. 4, p. 1349–1367, 2007.

ZIESCHE, P.; KURTH, S.; PERDEW, J. P. Density functionals from lda to gga. **Computational materials science**, Elsevier, v. 11, n. 2, p. 122–127, 1998.

**APÊNDICE A – MANUAL**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MANUAL  
ALGORITMO GENÉTICO APLICADO PARA *CLUSTERS* ATÔMICOS**

**Santa Maria**

**2016**

A.1 – \*

Autores e colaboradores

**Raisi Natalia Lenz Baldez<sup>1</sup>, Alex André Schmidt<sup>2</sup>, Paulo Cesar Piquini<sup>3</sup>,**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Maria - Departamento de Física (raisibaldez@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Maria - Departamento de Matemática (aaschmidt1@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Santa Maria - Departamento de Física (ppiquini@gmail.com)

## A.2 – INTRODUÇÃO

Este manual contém a descrição do programa Algoritmo Genético, os arquivos de entrada e saída do programa e, os métodos de execução.

### A.2.1 – Algoritmo Genético

Fundamentado por Holland (1975) e Huning, Rechenberg e Eigen (1976), o Algoritmo genético (AG) é um método de busca baseado na tão conhecida teoria da evolução de Darwin. Esta teoria auxilia a compreender o desenvolvimento dos programas que utilizam o AG. Segundo Darwin, foi estabelecido que em uma população de indivíduos sobrevivem somente os mais aptos em um determinado ambiente, enquanto os outros, os que não se adaptaram, serão extintos. O método de busca AG foi aprimorado e estendido por Goldberg e Holland (1988) e desde então, os AGs têm sido aplicados com sucesso à problemas de busca e otimização em várias áreas do conhecimento (MORGON; COUTINHO, 2007; SIVANANDAM; DEEPA, 2008; LE; WINKLER, 2016).

O uso AG envolve um conjunto de operações nos quais utiliza-se operadores básicos, tais como, mutação e *crossover*. A população inicial é aleatória, após, os novos indivíduos da população serão gerados usando estes operadores. (I) O *crossover*, utiliza as estruturas dos pais com a finalidade de combinar as suas características estruturais em novos indivíduos, e (II) A mutação, altera as características de estruturas individuais de alguns espécimes, afim de introduzir novas características estruturais para a população.

No nosso caso, o programa AG solucionará os problemas propostos a partir de um processo evolutivo, que resultará na melhor ou mais adequada solução. Esta solução pode ser vista como sendo uma população mais adaptada ou uma solução desenvolvida. Na biologia, os cromossomos são formados por sequências de DNA. Aqui, denominados um conjunto de cromossomos como sendo uma população de *clusters* atômicos, isto é, cada cromossomo representa um *cluster* atômico. Um cromossomo é formado por um sequência ordenada de gens. O conteúdo de cada gen é chamado de alelo.

Todos os operadores utilizados no programa AG serão descritos detalhadamente na subseção dos arquivos de entrada e de saída.

### A.2.2 – Objetivo

Apresentar um manual prático e acessível para o uso do programa Algoritmo Genético.



### A.3 – O PROGRAMA

O programa AG foi implementado <sup>1</sup> utilizando a linguagem de programação Fortran (BAC-KUS, 1978). Diversos testes foram realizados para comprovar a eficácia deste programa (BALDEZ, 2012). Baldez (2012) apresenta o desenvolvimento deste programa AG desde a sua implementação e suas aplicações para *clusters* atômicos. Além disso, desde o início da sua implementação, o AG passou por várias modificações afim de melhorá-lo e torná-lo mais acessível. Atualmente a versão do AG é denominada ag\_04, a qual iremos descrever neste manual, as versões anteriores foram denominadas ag\_02 e ag\_03.

### A.4 – EXECUÇÃO DO PROGRAMA

Para compilar o programa em um ambiente de trabalho é necessário que estes arquivos estejam em um mesmo diretório:

- **ag\_04.F**
- **makefile**
- **lbfgs.f**
- **lbfgs\_um**
- **sdrive.f**

É necessário criar o diretório **lbfgs\_um** e incluir dentro deste, o **sdrive.f** para que a compilação funcione. Para compilar digite **make**, assim, o ag\_04.o lbfgs.o ag\_04 (executáveis) serão gerados.

### A.5 – ARQUIVOS DE ENTRADA

O programa possui dois arquivos de entrada para a alteração dos parâmetros de execução do cálculo, os quais denominamos **ag\_04.inf** e **ag\_04.par**. Estes arquivos não precisam necessariamente estar no mesmo diretório do programa ag\_04.F. A seguir, os detalhes sobre como alterar os arquivos de entrada.

---

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

### A.5.1 – ag\_04.inf

A figura a seguir A.1 é o arquivo de entrada ag\_04.inf. Separamos a figura A.1 em duas partes para melhor descrevermos. Os comentários sobre cada termo estão descritos entre parênteses em todas as figuras.

```

arquivo ag_04.inf: definicao de parametros extras para ag_04.F
#
# "#" indica linha de comentario
# NAO use "TAB" para acrescentar espacos
# "# END" indica fim dos dados
#
#      1      2      3      4      5      6      7
# 345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012
#
chaos operator                (49X, *): .false. .true. (usa ou nao o operador caotico paa gerar coords. randomicas)
#
migration: probability & size (49X, *): 0.8 3 (prob. e tamanho da migração de cromossomas ao nodo vizinho)
#
imigration topology          (49X, *): 2 (1-ring; 2-random; 3-centered)
#
DE: scale & num. of differences (49X, *): 0.7 1 (fator de escala e num. de diferenças para DE tradicional)
#
trigonometric mutation probability (49X, *): 0.5 (probabilidade de executar mutação trig. no lugar da DE tradicional)
#
crossover type & probability (49X, *): 1 0.8 (1:xyz-exchange; 2:cut-and-splice; probabilidade de crossover entre gens)
#
death rate (%)                (49X, *): 5.0 (percentual de novos cromossomas aleatorios em cada nova geracao )
#
apply BPS criteria 1 and 2 ? (49X, *): .false. .false.
BPS 1 pars: tol(%), max loop (49X, *): 5.0 10
BPS 2 pars: rem(%), wf, wa (49X, *): 5.0 2.0 1.0
#
output BPS similars ?        (49X, *): .false.
#
use ECN ?                     (49X, *): .false. (effective coordination number: para calculo auto-consistente da matriz de adjacencia)
#
rank selection type           (49X, *): 0 (0: nenhum; 1: simples; 2: roleta (com peso))

```

Figura A.1 – Arquivo de entrada ag\_04.inf (parte 1).

A descrição de cada termo:

- *chaos operator*: *.false. .true.* - usa ou não o operador caótico para gerar as coordenadas randômicas. Ex: se usar **.false.** significa que não estamos utilizando o operador caos;
- *migration: probability & size* - 0.8 3 (probabilidade e tamanho da migração de cromossomas ao nodo vizinho). O valor 0.8 indica que 80% da população de indivíduos será migrada para uma subpopulação;
- *imigration topology* 2 (1-ring; 2-random; 3-centered) - usa migração *ring* (topologia simples de anel), *random* (migração randômica) ou *centered* (topologia centrada: o nó zero age como nó central que recebe a migração de todos os demais nós, processa a informação e retransmite o resultado de volta aos nós). O melhor indivíduo de uma subpopulação é movido para outra subpopulação de acordo com a topologia pré-definida;
- DE: *scale & num. of differences*: 0.7 1 (fator de escala e número de diferenças para DE tradicional) - DE = Evolução Diferencial. A DE usa a cooperação de muitos indivíduos e operadores genéticos para encontrar a função objetivo;
- *trigonometric mutation probability*: 0.5 (probabilidade de executar mutação trigonométrica no lugar da DE tradicional) - O valor 0.5 indica que 50% da população de indivíduos será obtida pela mutação trigonométrica;

- *crossover type & probability*: 1 0.8 (1:*xyz-exchange*; 2:*cut-and-splice*; probabilidade de crossover entre gens) - *Crossover* tipo *xyz* - gen do cromossomo corrente. *Crossover* tipo *cut-and-splice*, gera um plano qualquer com o vetor normal que passa pela origem, dividindo o conjunto de átomos em dois grupos, acima e abaixo do plano, de modo que a soma seja mesmo igual ao número de átomos da simulação corrente;
- *death rate*: 5.0 (percentual de novos cromossomos aleatórios em cada nova geração). Anteriormente chamado de *random population*, este parâmetro acrescenta uma taxa de mortalidade de cada sub-população após um ciclo evolutivo;
- *apply BPS criteria 1 and 2 ?*: *.false. .false.* - Se usar *.true. .false.* somente o critério BPS 1 será ativado, se usar *.false. .true.* somente o critério BPS 2 será ativado. O critério BPS 1 elimina os cromossomos "similares" entre si com base no vetor de adjacência. O critério BPS 2 elimina os cromossomos mais similares ao vetor de adjacência médio da população. Pode-se usar *.true. .true.* bem como, *.false. .false.*, executando ambos critérios ou nenhum;

OBS: A sigla BPS significa BALDEZ, PIQUINI, SCHMIDT, a qual não é mais utilizada. Esta foi a ideia para a primeira nomenclatura, porém, agora chamamos de Índice Topológico ao invés de critério BPS. A antiga nomenclatura será mantida neste manual, somente para facilitar a descrição parâmetros de execução do cálculo.

- *BPS 1 pars*: *tol(%)*, *max loop*: 5.0 50 - Valores utilizados na implementação do BPS;
- *BPS 2 pars*: *rem(%)*, *wf*, *wa* : 5.0 2.0 1.0 - Valores utilizados na implementação do BPS;
- *output BPS similars ?* : *.false.* - Faz *outputs* dos dois cromossomos "similares", isto é, o cromossomo recém gerado e o indicado pelo vetor de adjacência;
- *use ECN ?* : *.false.* (*effective coordination number*: para cálculo auto-consistente da matriz de adjacência). Para cada cromossomo calcula-se o ECN da configuração e constroi-se uma matriz de adjacência (MA) cujos elementos são dados pela distância entre os átomos em "unidade de ECN";
- *rank selection type*: 0 (0: nenhum; 1: simples; 2: roleta (com peso)) - Gera um vetor auxiliar de ranqueamento da população corrente em função do tipo de ranqueamento especificado (nenhum, simples ou roleta). O ranqueamento simples e roleta são semelhantes, a diferença está no peso de cada cromossomo no processo de ranqueamento de modo que, por roleta, o peso é proporcional à melhor adequação enquanto que, por ranqueamento simples, o peso é inversamente proporcional à posição do cromossomo na ordenação dos mesmos por adequação;

A segunda parte do arquivo de entrada está na figura A.2 e as descrições de cada termo estão a seguir:

```

use previous result & type      (49X, * ): .true. 2 (1-fixed positions; 2-mobile positions)
previous result filename      (49X, * ): init.dat
#
# tipo de algoritmo de evoluçao:
# 1-PDECO - Parallel Differential Evolution (Z. Chen et al., J. of Compt. Chemistry, 34, 1046-1059, 2013)
# 2-BSA - Backtracking Search Optimization Algorithm (P. Civicioglu, AM&C, 219, 8121-8144, 2013)
#
evolutionary algorithm type    (49X, * ): 1 1-PDECO; 2-BSA
#
# epidemic operator parameters:
apply epidemic operator        (49X, * ): .true.
sub-population stagnation rate (49X, * ): 10 (i.e., aplica epidemia se nao houver evoluçao depois de 20 geraçoes seguidas)
sub-population survival rate   (49X, * ): 3 (i.e., numero de (melhores) sobreviventes de uma epidemia)
#
# parametros para uso de arquivo com uma populaçao previa:
output pop. checkfile & filename (49X, * ): .true. Ti19.chk
input pop. checkfile & filename  (49X, * ): .false. Ti19.chk
#
number of sub-populations      (49X, * ): 20
#
sub-population size            (49X, * ): 10 (tamanho da populaçao por sub-populaçao)
#
number of generations          (49X, * ): 25 (numero de geraçoes por escala de grid)
#
grid points: minimum, maximum, delta (49X, * ): 20 200 10 (num. inicial, final e delta)
#
# other possible "delta" (up to 5 other values)
#at this grid, new delta grid, ngen (49X, * ): 20 30 150
#at this grid, new delta grid, ngen (49X, * ): 50 50 150
#at this grid, new delta grid, ngen (49X, * ): 100 100 150
#
# END

```

Figura A.2 – Arquivo de entrada ag\_04.inf (parte 2).

- *use previous result & type*: .true. 2 (1-fixed positions; 2-mobile positions);
- *previous result filename*: init.dat - Permite o uso de resultados anteriormente calculados se .true.;
- *evolutionary algorithm type*: 1 1-PDECO; 2-BSA; (1-PDECO - *Parallel Differential Evolution* (Z. Chen et al., J. of Compt. Chemistry, 34, 1046-1059, 2013) ou 2-BSA - *Backtracking Search Optimization Algorithm* (P. Civicioglu, AM&C, 219, 8121-8144, 2013));
- *apply epidemic operator*: .true.
- *sub-population stagnation rate*: 10 (i.e., aplica epidemia se não houver evolução depois de 20 gerações seguidas). O valor 10 indica que em 10% da população de indivíduos será aplicado o operador epidemia. Este parâmetro controla a ocorrência de uma epidemia na população e especifica o número de ciclos consecutivos em que uma sub-população se encontra estagnada;
- *sub-population survival rate*: 3 (i.e., número de (melhores) sobreviventes de uma epidemia). Este parâmetro indica o tamanho da população sobrevivente após uma epidemia. As epidemias atingem as sub-populações independentemente, ou seja, após um ciclo evolutivo uma população pode ser atingida por uma epidemia enquanto que outra não.
- *output pop. checkfile & filename*: .true. Ti19.chk (parâmetros para uso de arquivo com uma população prévia - arquivo de saída). Este parâmetro permite continuar uma execução a partir de um ponto anterior;
- *input pop. checkfile & filename*: .false. Ti19.chk (parâmetros para uso de arquivo com uma população prévia - arquivo de entrada);
- *number of sub-populations*: 20 (número de sub-populações utilizadas no cálculo);

- *sub-population size*: 10 (tamanho da população por sub-população). A ideia deste parâmetro é se ter pequenos conjuntos de indivíduos evoluindo separadamente, onde cada conjunto apresente uma certa variabilidade genética na população;
- *number of generations*: 25 (número de gerações por escala de grid) - O número de gerações e o *grid* e o multi-grid definem a sequência do cálculo;
- *grid points: minimum, maximum, delta*: 20 200 10 (núm. inicial, final e delta) - Neste exemplo, **20 200 10** serão 20 gerações por escala de *grid*; O Multi-Grid está implementado para gerar as posições aleatórias, ou seja, usamos somente no início do cálculo quando a população ainda é aleatória. Após, são utilizados os operadores do AG, aqui apresentados. Se usar **20 20 20** significa que estamos utilizando um *grid* esparso.
- *other possible "delta" (up to 5 other values)* - Outras possibilidades de variação do *grid*:  
*at this grid, new delta grid, ngen*: 20 30 150 possibilidades de variação do *grid* - Se não usar, comentar com #  
*at this grid, new delta grid, ngen*: 50 50 150 possibilidades de variação do *grid* - Se não usar, comentar com #  
*at this grid, new delta grid, ngen*: 100 100 150 possibilidades de variação do *grid* - Se não usar, comentar com #

## A.5.2 – ag\_04.par

A figura A.3 é o arquivo de entrada ag\_04.par (parte 1). Separamos a figura em duas partes A.3 e A.4 para melhor visualização.

```

arquivo ag_04.par: definicao de parametros para ag_04.F
#
# "#" indica linha de comentario
# NAO use "TAB" para acrescentar espacos
# "# END" indica fim dos dados
#
#          1          2          3          4          5          6          7          8          9          0
# 3456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
#
use OpenMPI ?                (49X, * ): .true.
#
box dimensions x,y,z         (49X, * ): 15.0 15.0 15.0 (tamanhos dos lados da caixa)
#
maximum distance between atoms (49X, * ): 100
#
coords: 1-cartes; 2-cylind; 3-spher (49X, * ): 3 (para gerar posicoes aleatorias)
#
number of atoms              (49X, * ): 2
#
use: 1-LJ; 2-Gupta; 3-dftb+   (49X, * ): 3
use: 1-LJ;2-Gupta;3-dftb+;4-siesta (49X, * ): 3
1-LJ;2-Gupta;3-dftb+;4-siesta;5-Se (49X, * ): 3
#
use LBFGS ?                  (49X, * ): .true. (limites das tolerancias: 1.0e-05 <= EPS <= 1.0; 1.0e-04 <= GTOL <= 0.9; 1.0e-16 <= XTOL <= 1.0e-5)
LBFGS EPS, GTOL and XTOL    (49X, * ): 0.001 0.1 1.0e-10 (GTOL: se F(x) e G(X) forem rapidas para se calcular, menor eh melhor)
#                                                                    (XTOL: o limite para real*4 eh 1.0e-10 e para real* eh 1.0e-16)

```

Figura A.3 – Arquivo de entrada ag\_04.par (parte 1).

- *use OpenMPI ?*: *.true.* - MPI é a sigla para *Message Passing Interface*, um padrão de comunicação de dados para computação paralela;

- *box dimensions x,y,z*: 15.0 15.0 15.0 (tamanhos dos lados da caixa) - Garante as condições de periodicidade nas bordas da caixa. Deve ser alterada de acordo com o número de átomos do sistema, quanto mais átomos, maior deverá ser a caixa;
- *maximum distance between atoms*: 100 - Critério de distância máxima entre os átomos. Usar para caixa restrita em alguma das direções x,y ou z;
- *coords*: 1-*cartes*; 2-*cyland*; 3-*spher*: 3 (para gerar posições aleatórias) - Opções de tipos de coordenadas: Cartesianas, cilíndricas ou esféricas;
- *number of atoms*: 2 - Número de átomos do sistema;
- *use*: 1-LJ; 2-Gupta; 3-dftb+: 3 - Usar 1 para o potencial Lennard-Jones, 2 para Gupta, 3 para dftb+, 4 para siesta ou 5 para o potencial do Selênio;
- *use*: 1-LJ; 2-Gupta; 3-dftb+; 4-siesta: 3 - Usar o mesmo número, correspondente ao potencial escolhido nas três linhas do arquivo de entrada;
- 1-LJ; 2-Gupta; 3-dftb+; 4-siesta; 5-Se: 3 - As três linhas foram mantidas para preservar as implementações anteriores do programa;
- *use LBFSGS ?*: .true. (limites das tolerancias:  $1.0e-05 \leq EPS \leq 1.0$ ;  $1.0e-04 \leq GTOL \leq 0.9$ ;  $1.0e-16 \leq XTOL \leq 1.0e-5$  - O LBFSGS é usado para habilitar/desabilitar a otimização para o caso de potenciais explícitos como Lennard-Jones, Gupta e potencial do Se. Usar .true.;
- LBFSGS EPS, GTOL and XTOL: 0.001 0.1 1.0e-10 - Valores implementados para o funcionamento do LBFSGS. Não precisam ser alterados;

A segunda parte do arquivo de entrada está na figura A.4:

- Lennard-Jones *parameter file*: C60\_LJ (arquivo de parametros do potencial Lennard-Jones) - Alterar o nome do parâmetro, nome\_LJ;
- Lennard-Jones *max. force component*: 100.00 (use um valor alto,  $1.0e+15$ , se "*use LBFSGS = .false.*") - Valor necessário para o funcionamento do AG;
- Gupta *parameter file*: C60\_GP (arquivo de parâmetros do potencial Gupta) - Se usar Gupta, alterar o nome dos parâmetros;
- Gupta *max. force component*: 100.00 (use um valor alto,  $1.0e+15$ , se "*use LBFSGS = .false.*") - Valor necessário para o funcionamento do AG;

```

# parametros para Lennard-Jones:
Lennard-Jones parameter file      (49X, * ): C60_LJ          (arquivo de parametros do potencial Lennard-Jones)
Lennard-Jones max. force component (49X, * ): 100.00        (use um valor alto, 1.0e+15, se "use LBFGS = .false." )
# Lennard-Jones max. force component (49X, * ): 1.0e+15      (use um valor alto, 1.0e+15, se "use LBFGS = .false." )
#
# parametros para Gupta:
Gupta parameter file              (49X, * ): C60_GP          (arquivo de parametros do potencial Gupta)
Gupta max. force component        (49X, * ): 100.00        (use um valor alto, 1.0e+15, se "use LBFGS = .false." )
#
temporary working directory name  (49X, * ): /scratch/raisib/Titanio/teste (diretorio temporario para execucao do dftb+ e siesta)
#
# parâmetros para o dftb+: (use caminho RELATIVO em "dftb+ directory name")
dftb+ directory name              (49X, * ): /scratch/raisib/Titanio/teste/dftb_Ti (diretorio com os arquivos do dftb+)
.gen proto file                   (49X, * ): Ti_gen         (prototipo do arquivo .gen)
.gen file name                    (49X, * ): Ti.gen         (nome do arquivo .gen)
.xyz proto file                   (49X, * ): Ti_xyz        (prototipo do arquivo .xyz)
output prefix                     (49X, * ): geom.out      (prefixo do arquivo de saída)
dftb+ maximal force component     (49X, * ): 100.00
dftb+ MaxSteps greater than zero ? (49X, * ): .false.      (.true. ou .false.)
dftb+ command line                (49X, * ): ./dftb+
#
# parametros para o siesta:
siesta directory name             (49X, * ): ~/piquini/data/C60/siesta_C60 (diretorio com os arquivos do siesta)
.fdf file name                   (49X, * ): AL13.fdf      (nome do arquivo .fdf)
.STRUCT_IN file name             (49X, * ): AL13.STRUCT_IN (nome do arquivo .STRUCT_IN)
.STRUCT_OUT file name            (49X, * ): AL13.STRUCT_OUT (nome do arquivo .STRUCT_OUT)
siesta CGsteps greater than zero ? (49X, * ): .false.      (.true. ou .false.)
siesta command line              (49X, * ): ./siesta
#
.xyz file name                    (49X, * ): Ti_teste.xyz  (nome do arquivo .xyz)
#
output data filename             (49X, A30): Ti
#
optimize final solution ?        (49X, * ): .false.
#
random generator seed            (49X, * ): 0             (0:seq. nova; <0:seq. prévia)
#
what is zero ?                   (49X, * ): 1.000e-10
#
END

```

Figura A.4 – Arquivo de entrada ag\_04.par (parte 2).

- *temporary working directory name*: /scratch/raisib/Titanio/teste (diretório temporário para execução do dftb+ e siesta) - Alterar o caminho para o diretório temporário sempre que utilizar dftb+ e siesta. Para os potenciais empíricos não é necessário. Podemos usar também /tmp/ag\_04/raisi, por exemplo;
- *dftb+ directory name*: /scratch/raisib/Titanio/teste/dftb\_Ti (diretorio com os arquivos do dftb+) - Arrumar o caminho onde estão os arquivos do dftb+;
- *.gen proto file*: Ti\_gen (protótipo do arquivo .gen) - Este protótipo nome\_gen deve estar no diretório com todos os arquivos do dftb+. Alterar para cada caso, o número de átomos, símbolo e o tipo de geometria, C para *clusters* não-periódico, S para supercélula em coordenadas cartesianas ou F para supercélulas em frações de vetores de rede;
- *.gen file name*: Ti.gen (nome do arquivo .gen) - Este arquivo será gerado pelo AG + DFTB+. O nome deve ser alterado em todas as entradas: dftb\_in.hsd\_maxsteps, dftb\_in.hsd\_maxsteps\_0 e dftb\_in.hsd\_optimize;
- *.xyz proto file*: Ti\_xyz (protótipo do arquivo .xyz) - Este arquivo nome\_xyz deve estar no diretório com todos os arquivos do dftb+, da mesma forma que o nome\_gen, é necessário alterar o arquivo sempre que necessário;
- *output prefix*: geom.out (prefixo do arquivo de saída) - Arquivo de saída gerado pelo AG e DFTB+;
- *dftb+ maximal force component*: 100.00 - Valor de implementação do DFTB+;

- *dftb+ MaxSteps greater than zero?:* *false.* (*.true.* ou *.false.*) - Se usar *.true.*, arrumar a entrada *dftb\_in.hsd\_maxteps\_0*;
- *dftb+ command line:* *./dftb+* - Executa o DFTB+ no AG;
- *siesta directory name:* */piquini/data/C60/siesta\_C60* (diretório com os arquivos do siesta)  
- Arrumar o caminho onde estão os arquivos do siesta;
- *.fdf file name:* *A113.fdf* (nome do arquivo *.fdf*) - Arrumar a entrada do siesta *nome.fdf*;
- *.STRUCT\_IN file name:* *A113.STRUCT\_IN* (nome do arquivo *.STRUCT\_IN*) - Arquivo onde as coordenadas serão geradas. Arrumar para cada caso;
- *.STRUCT\_OUT file name:* *A113.STRUCT\_OUT* (nome do arquivo *.STRUCT\_OUT*) - Arquivo de saída gerada pelo cálculo do AG e siesta;
- *siesta CGsteps greater than zero ?:* *false.* (*.true.* ou *.false.*) - Se usar *.true.*, arrumar a entrada *nome.fdf\_NumCGsteps\_0*;
- *siesta command line:* *./siesta* - Executa o siesta no AG;
- *.xyz file name:* *Ti\_teste.xyz* (nome do arquivo *.xyz*) - Arrumar o nome do arquivo de saída, *nome.xyz*;
- *output data filename:* *Ti* - Nome do arquivo de saída *.dat* e *stats.dat*. Arrumar para cada caso, como no exemplo;
- *random generator seed:* *0* (*0:seq. nova;* *<>0:seq. prévia*) - Raiz do gerador de números aleatórios;
- *what is zero ?:* *1.000e-10* - Valor de implementação do AG;

## A.6 – OS POTENCIAIS

Para o cálculo da energia total de uma dada configuração atômica, o código está implementado com os seguintes potenciais: a) Lennard-Jones (empírico); b) Gupta (empírico); c) DFTB+ Tight-Binding (semi-empírico); d) Siesta (Ab-initio) e e) potencial para o selênio (Se) (empírico). A seguir, faremos uma breve descrição de cada um dos potenciais implementados no programa.



### A.6.1 – Lennard-Jones

Para calcular a energia potencial dos *clusters*, a implementação do potencial de Lennard-Jones (LJ) (JONES, 1924) se dá através da seguinte expressão:

$$V(\mathbf{r}) = 4\varepsilon \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right). \quad (\text{A.1})$$

onde  $\mathbf{r}$  denota um vetor cujos elementos são as três  $n$  coordenadas cartesianas. Para utilizarmos este potencial nos cálculos, devemos selecionar a opção **1** no arquivo de entrada `ag_4.par`.

#### A.6.1.1 – Parâmetros do LJ

Quando utilizamos o potencial LJ, é necessário que os parâmetros para o potencial estejam presentes no diretório indicado no arquivo de entrada. A figura A.5 mostra um exemplo do formato do arquivo contendo os parâmetros para o cálculo:

Figura A.5 – Parâmetros do Potencial Lennard-Jones.

```

1
# atom  atom index  num. of atoms  \epsilon(eV)  \sigma(angstroms)
  Ar      1          147          0.01032      3.41

```

O arquivo contém os parâmetros para cada sistema em questão. Portanto, deve ser alterado de acordo com o átomo escolhido para o cálculo.

### A.6.2 – Gupta

O potencial Gupta (GUPTA, 1981) é um modelo usual para o estudo de diversos sistemas, entre eles os de *clusters* metálicos. Este potencial deriva de dados experimentais, sendo então, um potencial empírico e expresso pela seguinte equação:

$$E_N = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j=1(j \neq i)} A_{ij} e \left( -p_{ij} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right) - \left[ \sum_{j=1(j \neq i)} \xi_{ij}^2 e \left( -2q_{ij} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{A.2})$$

onde o primeiro termo representa um termo de interação atrativa e o segundo é um termo repulsivo.  $r_{ij}$  representa a distância de interação entre o átomo  $i$  e  $j$  no *cluster*. Os parâmetros  $A_{ij}$ ,  $\xi_{ij}$ ,  $p_{ij}$ ,  $q_{ij}$ ,  $r_{ij}^0$  são ajustados de dados experimentais. Para utilizarmos este potencial nos cálculos, devemos selecionar a opção **2** no arquivo de entrada `ag_4.par`.

### A.6.2.1 – Parâmetros do Gupta

Quando utilizamos o potencial Gupta, da mesma forma que para o potencial de LJ, precisamos de um arquivo com os parâmetros do Potencial de Gupta, como o exemplo na figura A.6.

Figura A.6 – Parâmetros do Potencial de Gupta.

#	atom	atom index	num. of atoms	Aij(eV)	\chi_ij(eV)	p_ij	q_ij	r0_ij(angstroms)
1	Pt	1	55	0.2975	2.695	10.612	4.004	2.7747

Estes parâmetros precisam ser alterados para cada sistema.

### A.6.3 – DFTB+

O DFTB+ incorpora um cálculo auto-consistente da distribuição de carga (SCC-DFTB) durante a solução da equação secular (ARADI; HOURAHINE; FRAUENHEIM, 2007). 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 pela seguinte expressão:

$$E = \sum_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \Delta_{q\alpha} \Delta_{q\beta} + E_{rep} + E_{dis} \quad (\text{A.3})$$

onde  $\langle H_0 \rangle$  é o cálculo efetivo da energia de Kohn-Sham na densidade de referência. Os termos  $\Delta_q$  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 A.3, onde os orbitais de Kohn-Sham,  $\psi_i$ , são escritos em termos dos orbitais atômicos localizados. O DFTB+ será executado quando selecionarmos a opção **3** no arquivo de entrada `ag_04.par`. O comando de execução, `./dfbt+` será dado no programa AG.

#### A.6.3.1 – Parâmetros do DFTB+

Para executarmos o programa AG + DFTB+, é necessário alguns arquivos, como:

- **dfbt+** (executável)
- **dfbt\_in.hsd\_maxsteps** (entrada)

- **dftb\_in.hsd\_maxsteps\_0** (entrada com maxsteps 0)
- **dftb\_in.hsd\_optimize** (entrada com otimização)
- **Ti\_gen** - formato gen (exemplo para titânio)
- **Ti-Ti.skf** - parâmetro (exemplo para titânio)
- **Ti\_xyz** formato xyz (exemplo para titânio)

Estes arquivos devem estar no mesmo diretório e o caminho para encontrá-los no arquivo de entrada `ag_04.par` deve estar correto. Para mais detalhes sobre o formato dos arquivos, ver o manual do dftb+: <http://www.dftb-plus.info/fileadmin/DFTB-Plus/public/dftb/current/manual.pdf>.

#### A.6.4 – Siesta

O código computacional SIESTA (do inglês - *Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*, do inglês) (SOLER et al., 2002), é outra opção de potencial a ser executado pelo programa AG. O código SIESTA é um programa de simulação computacional, o qual permite cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos. Este, resolve a equação de Kohn-Sham de forma auto-consistente, usando as aproximações LDA (KOHN; SHAM, 1965) ou GGA (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) para o funcional  $E_{xc}[\rho]$ . O método substitui os elétrons de caroço por um pseudopotencial de norma conservada e utilizam a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). O Hamiltoniano de Kohn-Sham de um elétron, com a aproximação do pseudopotencial, é dado por:

$$\hat{H} = \left[ \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \right], \quad (A.4)$$

onde  $I$  é o índice atômico,  $\hat{T}$  é a energia cinética, o segundo e o terceiro termo são as contribuições local e não local do pseudopotencial do átomo  $I$ ,  $V^H(\vec{r})$  é o potencial de Hartree e  $V^{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação. Para utilizarmos este potencial *ab-initio* nos cálculos, devemos selecionar a opção **4** no arquivo de entrada `ag_4.par`.

##### A.6.4.1 – Parâmetros do Siesta

Para executarmos o programa AG usando o código Siesta, é necessário alguns arquivos, tais como:

- **siesta** (executável)

- **Se.fdf\_NumCGsteps\_0 (entrada)**
- **Se.STRUCT\_IN (estrutura do arquivo)**
- **Se.psf pseudopotencial - (exemplo para o selênio)**

Para mais detalhes sobre o formato dos arquivos, ver o manual do Siesta:  
<http://departments.icmab.es/leem/siesta/Documentation/Manuals/manuals.html>

### A.6.5 – Selênio

Afim de calcular a energia potencial dos *clusters* de selênio, a implementação para o potencial de Se, introduzida por Oligschleger e Schön (1997), se deu através da seguinte expressão:

$$U = \sum_{i<j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i<j<k} h(r_{ij}, r_{kj}, \Theta_{ijk}) \quad (\text{A.5})$$

+ cyclic permutations,

onde  $V_2(r_{ij})$  é a contribuições de duas partículas da energia potencial U para os átomos  $i$  e  $j$  separados pela distância  $r_{ij}$ .

$$h(r, s, \theta) = V_3(r)V_3(s)[b_1(\cos\theta - \cos\beta_2)^2 + b_3 - 0.5b_1\cos^4\theta]. \quad (\text{A.6})$$

A interação de três corpos depende de  $r_{ij}$  e  $\Theta_{ijk}$  e a energia de três partículas é dada por  $h(r, s, \theta)$ . Para utilizarmos o potencial de selênio nos cálculos, devemos selecionar a opção **5** no arquivo de entrada `ag_4.par`.

## A.7 – ARQUIVOS DE SAÍDA

Ao fim do cálculo, o programa gera alguns arquivos de saídas com os dados da melhor posição dos átomos nos arquivos ".xyz" e "\_stats.dat", possíveis de serem visualizados/animados em programas como o jmol, xcrysden e para a leitura do arquivo no editor vim ou vi. E um outro arquivo de saída "nome.dat" com todos os dados do cálculo. Faremos uma breve descrição dos arquivos de saída, como veremos a seguir.

### A.7.1 – Arquivo de saída .xyz

Ao final do cálculo, o programa AG gera o arquivo de saída .xyz, como podemos ver na figura A.7, no exemplo para o selênio com dois átomos:

Figura A.7 – Arquivo de saída .xyz (exemplo para o selênio)

```

2
Se2_test9.dat -2.70118E+00_00001_00001
Se -0.100000024 -0.400000006 0.949999988
Se 0.100000024 0.400000006 -0.949999988

2
Se2_test9.dat -2.96531E+00_00002_00002
Se -0.258664787 0.442720681 -0.982777953
Se 0.258664787 -0.442720681 0.982777953

```

### A.7.2 – Arquivo de saída \_stats.dat

Ao final do cálculo, o programa AG gera o arquivo de saída \_stats.dat, como podemos ver na figura A.8, no exemplo para o selênio com dois átomos:

Figura A.8 – Arquivo de saída \_stats.dat.

(1)	(2)	(3)	(4)
nlm	seq	grid	fitness
1	1	20	-2.62452E+00
2	2	20	-2.96531E+00
2	100	20	-2.96531E+00
2	101	40	-2.96531E+00
2	200	40	-2.96531E+00
2	201	60	-2.96531E+00
2	300	60	-2.96531E+00
2	301	80	-2.96531E+00
2	400	80	-2.96531E+00
2	401	100	-2.96531E+00
2	500	100	-2.96531E+00
2	501	120	-2.96531E+00

Descrição dos termos:

- *nlm* (primeira coluna) - Número de mínimos locais;
- *seq* (segunda coluna) - Sequência dos valores;
- *grid* (terceira coluna) - Variação do Grid ou Multi-Grid;
- *fitness* (quarta coluna) - Valor da mínima energia encontrada em sequência;

### A.7.3 – Arquivo de saída .dat

Ao final do cálculo, o programa AG gera o arquivo de saída .dat, como podemos ver nas figuras A.9 e A.10, no exemplo para o selênio com dois átomos:

Figura A.9 – Arquivo de saída .dat (parte 1)

```

Program ag_04: parameters read from input files [ag_04.inf] [ag_04.par]

GA parameters:
-----
number of atoms           :      2
chromosome size          :      6
population size           :     1000
random pop (%)            :     0.000
apply BPS criteria 1 and 2 :    yes and no: tol = 10.0%; max loop = 50; wf = 2.0000; wa = 1.0000
use ECN                   :      no
output BPS similars      :      no
box dimensions x,y,z     :     2.000   2.000   2.000
migration probability and size :    0.700  10
migration topology       :      1 (ring)
DE: scale & num. of differences :    0.700  1
crossover type           :      1 (xyz-exchange)
crossover probability    :     0.800
trigonometric mutation probability :    0.500
rank selection type      :      0 (no rank)
chaos operator           :      no

Problem parameters:
-----
problem type              :    Oligschleger Se cluster + random search in box
type of coordinates      :    spherical (to generate random positions)
number of generations    :      100
grid min, max, delta    :     20  100  20
use LBFGS                 :      no
optimize final solution ? :     yes

Miscellaneous parameters:
-----
what is zero ?           :    1.000E-10
random generator seed    :    65227 (generated based on local time)
output data file        :    [Se2_test9.dat]

```

- *GA parameters* - Descrição de todos os parâmetros escolhidos para o cálculo (ex: número de átomos, BPS, percentual de migração, *crossover* etc.);
- *Problem parameters* - Descrição do potencial escolhido, Multi-Grid, LBFGS, otimização etc;
- *Miscellaneous parameters* - Número da raíz do gerador e nome do arquivo de saída;

A descrição de cada termo:

- *best solution* - Apresenta a melhor solução em cada rodada do cálculo;
- *Nlm found* - Número de mínimos locais encontrados;
- *elapsed time* - Tempo decorrido;
- *cpu time* - Tempo de CPU;

Figura A.10 – Arquivo de saída .dat (parte 2)

```

Oligschleger Se cluster: ignoring temporary working directory in all rank(s)...

  seq  grid      fitness  Nln   ng   lflags
  ---  ---      -
  1    20  -2.96531E+00    2   100   1010
  2    40  -2.96531E+00    2   100   0010
  3    60  -2.96531E+00    2   100   0010
  4    80  -2.96531E+00    2   100   0010
  5   100  -2.96531E+00    2   100   0010

best solution: -2.96531E+00
optm. solution:-2.96531E+00

Nln found:          2

work done; cpu time counter stopped.
^M
rank time usage:  rank  elapsed time    cpu time = user      + system      hostname  cromossomes^M
                  ---  ---
                  0    00:00:57:750  00:00:56:703 = 00:00:54:663 + 00:00:02:040  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  1    00:00:57:750  00:00:56:715 = 00:00:54:995 + 00:00:01:720  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  2    00:00:57:750  00:00:56:747 = 00:00:52:251 + 00:00:04:496  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  3    00:00:57:750  00:00:56:751 = 00:00:56:067 + 00:00:00:684  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  4    00:00:57:750  00:00:56:751 = 00:00:56:203 + 00:00:00:548  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  5    00:00:57:750  00:00:56:751 = 00:00:55:387 + 00:00:01:364  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  6    00:00:57:750  00:00:56:751 = 00:00:55:183 + 00:00:01:568  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  7    00:00:57:750  00:00:56:747 = 00:00:54:246 + 00:00:02:501  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  8    00:00:57:750  00:00:56:747 = 00:00:54:747 + 00:00:02:000  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                  9    00:00:57:750  00:00:56:703 = 00:00:54:299 + 00:00:02:404  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                 10    00:00:57:750  00:00:56:747 = 00:00:52:535 + 00:00:04:212  r1i2n12    500000 (processed by this node)
                 11    00:00:57:750  00:00:56:751 = 00:00:30:905 + 00:00:25:845  r1i2n12    500000 (processed by this node)

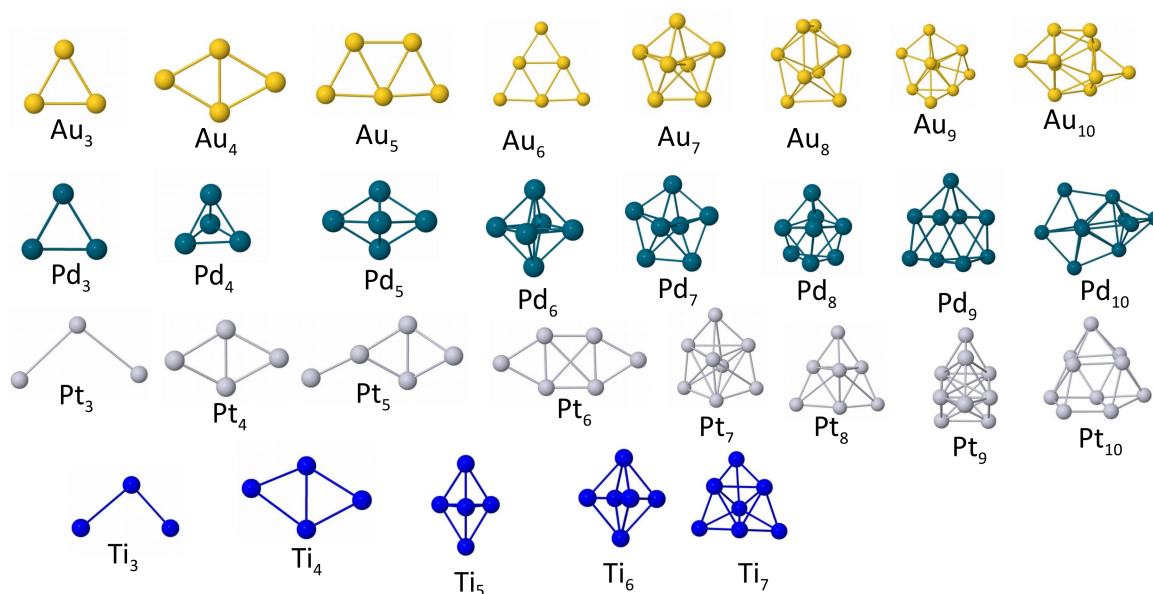
finalizing MPI... OK!

```

## APÊNDICE B – RESULTADOS OBTIDOS PARA OS *CLUSTERS* ATÔMICOS COM ATÉ 10 ÁTOMOS

Apresentação dos resultados obtidos para os *clusters* de Au, Pd, Pt e Ti usando o programa AG e o código computacional SIESTA.

Figura B.1 – *Clusters* atômicos com 3 até 10 átomos de Au, Pd, Pt e com até 7 átomos de Ti obtidos através do AG e código Siesta.





## APÊNDICE C – MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO 2

Apresentação completa dos resultados obtidos para os cálculos do sistema *cluster/grafeno* discutidos no Artigo 2 (*Tunable interaction between metal clusters and graphene*).

SUPPLEMENTARY MATERIAL FOR “TUNABLE INTERACTION BETWEEN METAL CLUSTERS AND GRAPHENE”

I. GEOMETRIC STRUCTURES

Figures 1 and 2 show the top and side views of 6-atom clusters on graphene with a Stone-Wales defect, and on pristine graphene, respectively. These structures have been obtained through a conjugated-gradient optimization procedure using the LDA approximation to the exchange and correlation functional.

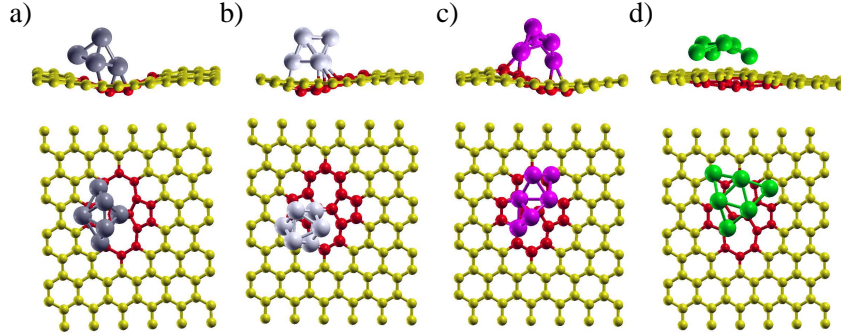


FIG. 1. (Color online) Top and side views of the optimized structures corresponding to six-atoms clusters on defective graphene. The carbon atoms near the defect have been colored differently to ease visualization.

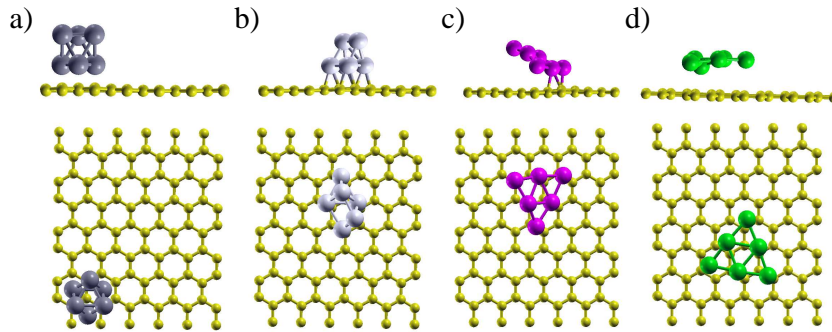


FIG. 2. (Color online) Top and side views of the relaxed structures corresponding to six-atoms clusters on pristine graphene.

Figures 3 and 4 show the top and side views of 6-atom clusters on graphene with a Stone-Wales defect, and on pristine graphene, respectively, using the GGA approximation to the exchange and correlation functional.

Fig. 5 shows the ground state structures for the 13-atom clusters used in this work. These structures were obtained in a previous work by one of the authors.<sup>1</sup>

Figures 6 and 7 show the top and side views of 13-atom clusters on graphene with a Stone-Wales defect, and on pristine graphene, respectively, using the GGA-PBE approximation to the exchange and correlation functional.

Finally, Fig.8 shows the minimum energy configurations found for the 6-atom clusters on graphene with a 555-777 defect, using the GGA-PBE approximation to the exchange and correlation functional.

---

<sup>1</sup> M. Piotrowski, P. Piquini, and J. Da Silva, *Physical Review B* **81**, 155446 (2010).

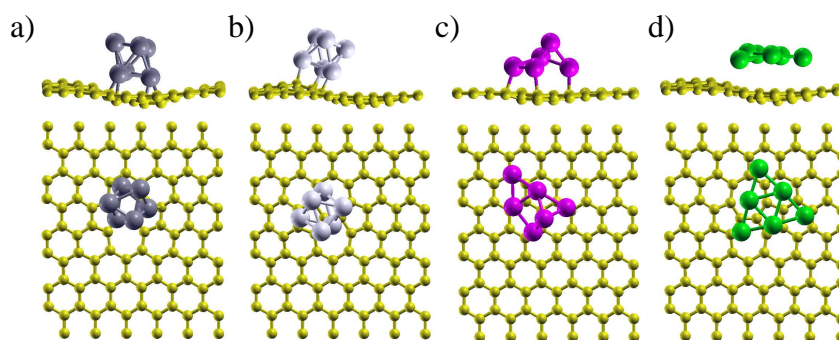


FIG. 3. (Color online) Top and side view of relaxed structure corresponding to six-atoms clusters on a graphene layer with a Stone-Wales defect.

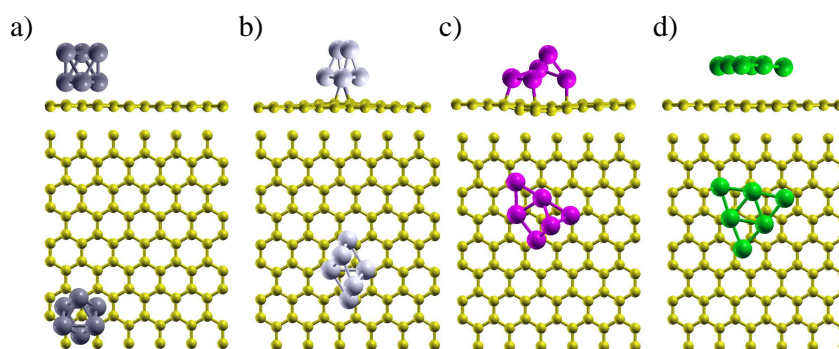


FIG. 4. (Color online) Top and side view of relaxed structure corresponding to six-atoms clusters on pristine graphene.

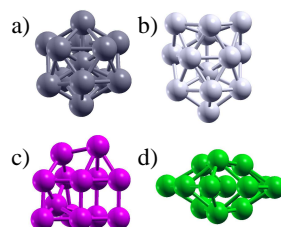


FIG. 5. (Color online)

The ground state structures of the 13-atom TM clusters, as obtained in a previous work<sup>1</sup>. (a)  $\text{Ti}_{13}$  exhibits a distorted icosahedral symmetry; (b)  $\text{Pd}_{13}$  has a distorted hexagonal bilayer structure; (c)  $\text{Pt}_{13}$  presents a double simple cubic structure, and (d)  $\text{Au}_{13}$  the disordered structure.

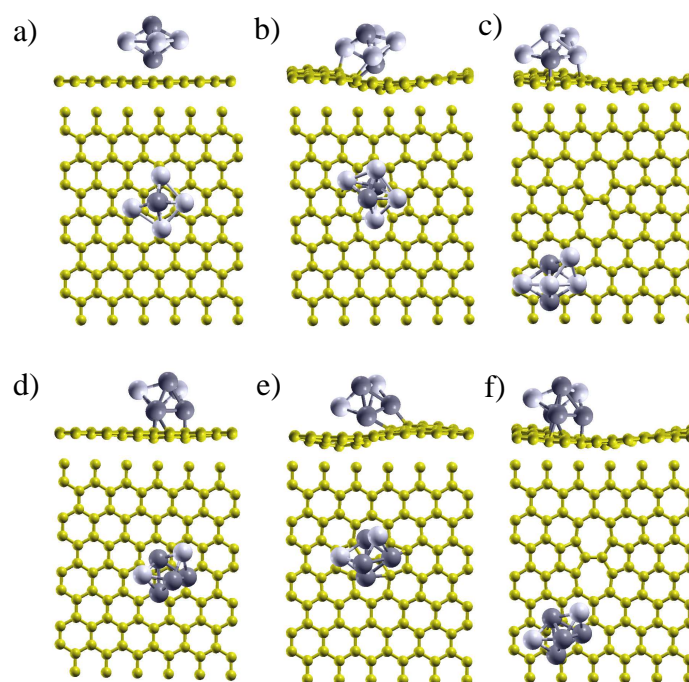


FIG. 6. (Color online) Top and side views of the optimized structures corresponding to 6-atom clusters on pristine graphene and with SWD.  $\text{Ti}_2\text{Pd}_4$  on pristine graphene (a), on defect SWD position B (b) and position A. d)  $\text{Ti}_4\text{Pd}_2$  on pristine graphene and with SWD e) on position B and f) position A on graphene layer.

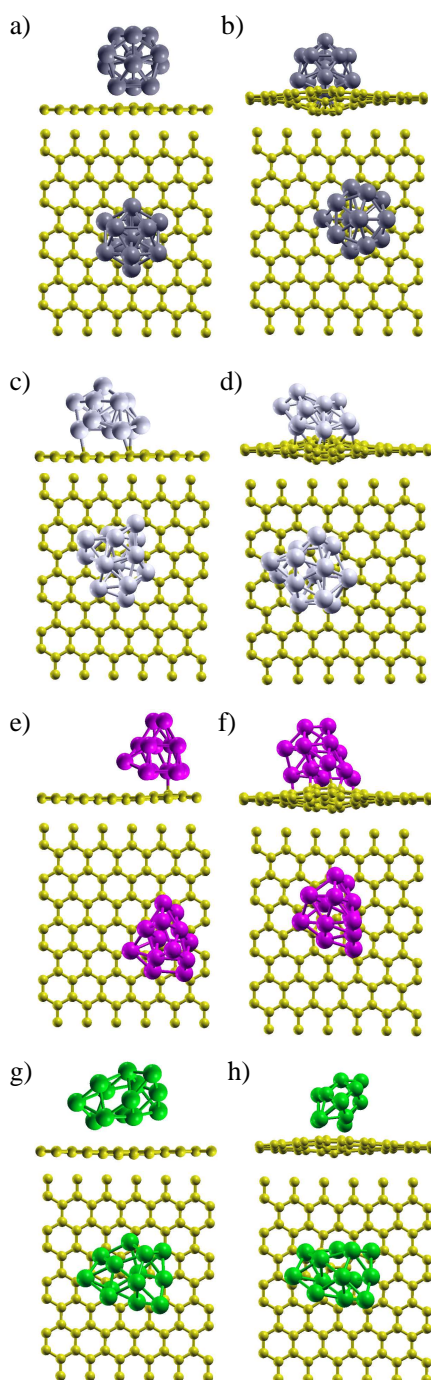


FIG. 7. (Color online)

Top and site views of optimized structures corresponding to the pristine graphene interacting with (a) Ti, (c) Pd, (e) Pt and (g) Au 13-atom clusters. on graphene with SWD (b), (d), (f) and (h).

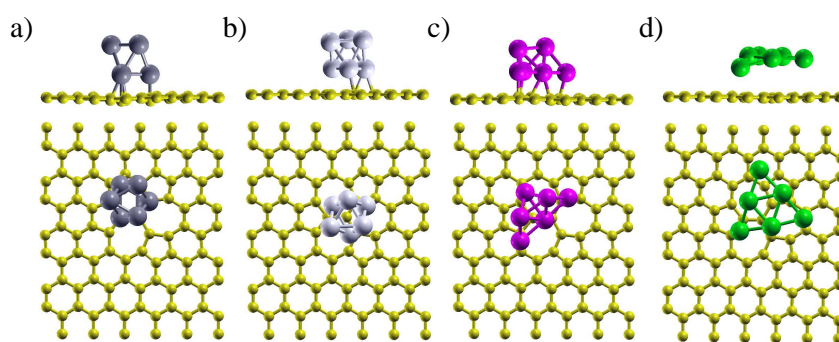


FIG. 8. (Color online) Top and side views of optimized structures corresponding to 6-atom clusters on graphene and with SWD (555-777).