Universidade de São Paulo Instituto de Física de São Carlos

Gustavo Garcia Rondina

Novas ideias para o Método de Basin-Hopping Monte Carlo aplicado à otimização global de Clusters e Nanopartículas

Gustavo Garcia Rondina

Novas ideias para o Método de Basin-Hopping Monte Carlo aplicado à otimização global de Clusters e Nanopartículas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada – Opção: Física Computacional

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Versão Corrigida (versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rondina, Gustavo Garcia

Novas ideias para o Método de Basin-Hopping Monte Carlo aplicado à otimização global de Clusters e Nanopartículas / Gustavo Garcia Rondina; orientador Juarez Lopes Ferreira da Silva - versão corrigida --São Carlos, 2013. 163 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada Computacional) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

1. Otimização global. 2. Clusters. 3. Nanopartículas. 4. Teoria do funcional da densidade. I. da Silva, Juarez Lopes Ferreira, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meu pais, Mara e Hamilton, que sempre incentivaram meus estudos e apoiaram minhas aspirações acadêmicas. Também aos meus irmãos, Ronaldo e Nathália, e à minha avó, Maria Criseide.

Sou muito grato ao meu orientador, Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva, que ao longo desses anos mostrou paciência, compreensão e disponibilidade. Agradeço pelos conselhos e pelas inúmeras discussões enriquecedoras que tivemos. O sucesso deste trabalho deve-se em grande parte à orientação dedicada que ele me proporcionou.

Agradeço aos membros do grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais do IQSC, atuas e antigos, pelas discussões e companheirismo. Em especial, agradeço aos colegas Maurício Jeomar Piotrowski e Anderson Silva Chaves pelas discussões sobre clusters e nanopartículas. Sou grato também ao colega Henrique Musseli Cezar pela colaboração no desenvolvimento do código de otimização global.

Sou grato às agências CAPES e FAPESP pelas bolsas concedidas, e também ao IFSC pelo apoio financeiro nas ocasiões em que o requisitei. Sou grato pelo tempo computacional obtido no supercomputador Blue Gene/P graças à colaboração firmada entre o Laboratório de Computação Científica Avançada da Universidade de São Paulo e o *Research Computing Support Group* da Universidade de Rice. Agradeço ao Centro de Informática de São Carlos por hospedar o cluster de computadores do nosso grupo.

Agradeço também funcionários do IFSC, Sílvio, Ricardo, Patrícia e Maria Cristina, sempre prestativos e dispostos a ajudar

"What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? They would be very interesting to investigate theoretically. I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do."

Richard P. Feynman em uma palestra ministrada durante a reunião anual da *American Physical Society*, em 29 de dezembro de 1959.

RESUMO

RONDINA, G. G. Novas ideias para o Método de Basin-Hopping Monte Carlo aplicado à otimização global de clusters e Nanopartículas. 2013. 163 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Neste trabalho é introduzido e avaliado um conjunto de novas ideias para aumentar a eficiência do método Basin-Hopping Monte Carlo (BHMC) aplicado à otimização global de clusters e nanopartículas, que resultou no método BHMC revisado. Dentro deste método, tomou-se o cuidado de manter as características fundamentais do método BHMC padrão, que consistem na transformação da superfície de energia potencial em um conjunto de *basins* de atração, e no emprego de amostragem de Monte Carlo utilizando o critério de Metropolis. As ideias por trás do método BHMC revisado incluem um grande conjunto de operadores locais e não-locais construídos especificamente para clusters e nanopartículas e que permitem maior mobilidade sobre a superfície de energia potencial durante a busca pelo mínimo global, duas estratégias de seleção de operadores, e um operador de filtro estrutural para remover soluções não-físicas. A eficiência do método apresentado foi avaliada através da sua aplicação a um grande número de clusters e nanopartículas de tamanhos variados, compreendendo sistemas descritos tanto por potenciais empíricos, quanto por primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT). Os sistemas investigados foram clusters de Lennard-Jones e Sutton-Chen contendo até 148 átomos, um conjunto de nanopartículas de Lennard-Jones com tamanhos variando entre 200 e 1500 átomos, clusters binários de Lennard-Jones com até 100 átomos, clusters binários de metais de transição (AgPd) $_{55}$ descritos pelo potencial de Sutton-Chen, clusters de alumínio puros com até 30 átomos descritos por DFT, e clusters de alumínio com até 15 átomos dopados com um átomo de cobre, também descritos por DFT. Através da otimização global sem bias de todas essas partículas, o método BHMC revisado foi capaz de reproduzir com sucesso os mínimos globais putativos mais recentes disponíveis na literatura obtidos por diversas técnicas de otimização global, e também foi capaz de identificar mínimos globais previamente desconhecidos. Além disso, em comparação com o método BHMC padrão, o método RBHMC mostrou maior eficiência para muitos dos sistemas investigados. As ideias contidas na metodologia apresentada constituem uma ferramenta valiosa para auxiliar investigações teóricas visando uma melhor compreensão da estrutura atômica de clusters e nanopartículas.

Palavras-chave: Otimização global. Clusters. Nanopartículas. Teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

RONDINA, G. G. New ideas for the Basin-Hopping Monte Carlo method applied to the global optimization of Clusters and Nanoparticles. 2013. 163 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

In this work it is introduced and evaluated a set of new ideas to increase the efficiency of the Basin-Hopping Monte Carlo (BHMC) method applied to the global optimization of clusters and nanoparticles, which resulted in the revised BHMC method. Within this method, care was taken to keep the main features of the standard BHMC method, which are the transformation of the potential energy surface into a set of basins of attraction, and the use of Monte Carlo sampling employing the Metropolis criterion. The ideas behind the revised BHMC method include a large set of local and non-local operators built specifically for clusters and nanoparticles which allow a greater mobility over the potential energy surface along of the search for the global minimum, two strategies for selecting the operators, and a structural filter operator to remove unphysical solutions. The efficiency of the presented method was evaluated by applying it to a large number of clusters and nanoparticles of various sizes, comprising systems described both by empirical potentials and by first-principles within the formalism of density functional theory (DFT). The systems that were investigated were Lennard-Jones and Sutton-Chen clusters with up to 148 atoms, a set of Lennard-Jones nanoparticles with sizes from 200 to 1500 atoms, binary Lennard-Jones clusters with up to 100 atoms, binary transition metal clusters (AgPd)₅₅ described by the Sutton-Chen potential, pure aluminum clusters with up to 30 atoms described by DFT, and aluminum clusters with up to 15 atoms doped with a copper atom, also described by DFT. Through the unbiased global optimization of all those particles, the revised BHMC method was able to successfully reproduce the most recent putative global minima available in the literature obtained by several different global optimization techniques, and moreover, it was able to identify previously unknown global minima. Furthermore, in comparison with the standard BHMC method, the RBHMC method proved to be more efficient for many of the systems that were investigated. The ideas comprised within the presented methodology characterize a valuable tool for aiding theoretical investigations leading to a better understanding of the atomic structure of clusters and nanoparticles.

Keywords: Global optimization. Clusters. Nanoparticles. Density functional theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Região de uma superfície de energia potencial hipotética para um sistema com dois graus de liberdade. Alguns dos mínimos locais estão marcados com letras de A a F, sendo A o mínimo global, e a linha conectando os mínimos D e E representando um caminho de transição. As coordenadas e energia são dadas em unidades arbitrárias.	50
Figura 2.2 -	Região de uma SEP contendo múltiplos funis, marcados como A, B e C. Três sequências monotônicas são exibidas, I, II e III, e os mínimos locais pertencentes a cada sequência estão denotados com suas respectivas cores. As sequências I e II pertencem ao funil primário	52
Figura 2.3 -	Exemplos de superfícies de energia potencial (em vermelho) e respectivos grafos de desconectividade (em azul). Figura publicada originalmente por Wales e Bogdan (1)	53
Figura 2.4 -	Grafo de desconectividade para o sistema LJ_{13} incluindo 1467 mínimos locais distintos. Energias dadas em unidades de ϵ , a profundidade do poço de energia do potencial de Lennard-Jones. A estrutura de mínimo global é ilustrada. Figura adaptada das referências $(2, 3)$	54
Figura 3.1 -	Método BHMC padrão	58
Figura 3.2 -	Método BHMC revisado. (a) Funcionamento do método para uma SEP hipotética, empregando operadores locais e não-locais. (b) Efeito da transformação da SEP em um conjunto de <i>basins</i> de atração	65
Figura 3.3 -	Operadores locais empregados no método RBHMC. (a) Operador de des- locamento cartesiano (CDO). (b) Operador de deslocamento em relação ao centro geométrico (GCDO)	66

Figura 3.4 -	Operadores não-locais empregados no método RBHMC. (a) Operador <i>twist</i> (TO). (b) Operador angular (AO). (c) Operador angular de superfície (SAO). (d) Operador interior (IO). (e) Operador de troca (EO). (f) Operador de troca geométrico (GEO). (g) Operador <i>crossover</i> (CO).	. 69
Figura 4.1 -	Fluxograma do algoritmo do método RBHMC implementado na ferramenta GOP	. 80
Figura 5.1 -	Energia total por átomo em unidades de ϵ dos mínimos globais dos clusters LJ $_N$ ($N=2-148$). Os resultados deste trabalho utilizando o método RBHMC são comparados com dados de referência da literatura (4)	. 90
Figura 5.2 -	Estruturas de mínimo global de alguns clusters LJ_N ($N=38, 55, 75, 98, 102, 147$)	. 92
Figura 5.3 -	Número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , e função de estabilidade relativa $(\Delta_2 E)$ das estruturas de mínimo global dos clusters LJ_N $(N=2-148)\ldots$. 93
Figura 5.4 -	Estruturas de mínimo global de algumas NPs LJ $_N$ ($N=200,\ 300,\ 400,\ 500,\ 1000,\ 1500$) identificadas com o método RBHMC. Para os casos LJ $_{1000}$ e LJ $_{1500}$, as estruturas encontradas com o método RBHMC são comparadas com os mínimos globais putativos da literatura (5, 6)	. 97
Figura 5.5 -	Energia total por átomo em unidades de ϵ dos mínimos globais dos clusters SC_N ($N=3-148$). Os resultados deste trabalho utilizando o método RBHMC são comparados com dados de referência da literatura (4, 7)	. 99
Figura 5.6 -	Número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , e função de estabilidade relativa $(\Delta_2 E)$ das estruturas de mínimo global dos clusters SC_N $(N=3-148)$. 101
Figura 5.7 -	Estruturas de mínimo global de clusters SC_N ($N=13, 38, 55, 122, 125, 147$)	. 102
Figura 5.8 -	Estruturas de mínimo global dos clusters BLJ $_{99}$ e BLJ $_{100}$ para a razão $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.30$. Estruturas encontradas com o método RBHMC comparada com estruturas da literatura (8, 9)	. 105

Figura 5.9 -	Propriedades dos clusters $Ag_{55-n}Pd_n$ em função do numero de atomos de Pd. De cima para baixo, número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , energia de excesso (E_{exc}) e parâmetro de composição (σ)	108
Figura 5.10 -	Estruturas de mínimo global dos clusters ${\sf Ag}_{55-n}{\sf Pd}_n$ para $n=0,\ 1,\ 13,\ 23,\ 42,\ 54,\ 55.$ Átomos de Ag em cinza escuro e Pd em cinza claro	109
Figura 6.1 -	Estruturas dos clusters ${\sf AI}_N$ ($N=2-30$) identificadas com o método RBHMC-DFT	115
Figura 6.2 -	Propriedades dos clusters ${\sf AI}_N$ ($N=2-30$) encontrados com RBHMC-DFT. Comparação resultados de cálculos DFT-GGA-PBE realizados em clusters de referência (10). De cima para baixo, função de estabilidade relativa ($\Delta_2 E$), energia de ligação por átomo (E_b), número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}), momento magnético total (m_{tot}) e gap energético HOMO-LUMO, respectivamente	118
Figura 6.3 -	Estruturas dos clusters ${\sf AI}_{N-1}{\sf Cu}$ ($N=2-15$) identificadas com o método RBHMC-DFT	120
Figura 6.4 -	Propriedades dos clusters ${\sf AI}_{N-1}{\sf Cu}$ $(N=2-15)$ encontrados com RBHMC-DFT comparadas com as propriedades dos clusters ${\sf AI}_N$ $(N=2-15)$. De cima para baixo, função de estabilidade relativa $(\Delta_2 E)$, energia de atomização por átomo (E_{atm}) , número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , momento magnético total (m_{tot}) e gap energético HOMO-LUMO, respectivamente. Nos gráficos do ECN médio e d_{av} médio são mostradas também as respectivas propriedades do átomo de Cu	122
Figura 6.5 -	Estruturas coletadas ao longo de 350 passos de Metropolis com o operador SFO desabilitado (quadrados preenchidos em azul, gráficos superior e central). As estruturas estão ordenadas de maneira crescente em relação ao tempo computacional. As estruturas que teriam sido rejeitadas pelo SFO estão marcadas com círculos preenchidos em vermelho. No gráfico inferior a diferença de energia entre cada estrutura e a estrutura de menor energia entre as 350 é mostrada (ΔE)	125

Figura E	B.1 -	Algoritmo em pseudocódigo do método <i>steepest descent</i> adaptativo	152
Figura B	B.2 -	Algoritmo em pseudocódigo do método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno	
		utilizando inicialização com matriz identidade	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 -	Energias totais e grupo pontual de simetria (GP) das estruturas de mínimo global dos clusters LJ $_N$ ($N=2-148$)
Tabela 5.2 -	Tempo médio para o primeiro encontro calculado a partir de 100 aplicações independentes do método RBHMC para clusters LJ $_{38}$, LJ $_{55}$, LJ $_{75}$ e LJ $_{98}$ empregando os esquemas estático e dinâmico de seleção de operadores. Resultados recentes utilizando o método BHMC padrão e o método BHMC simetrizado (11) são mostrados para fins de comparação 94
Tabela 5.3 -	Energias totais dos mínimos globais das NPs LJ_N ($N=200,\ldots,1500$). As energias encontradas com o método RBHMC são comparadas com valores de referência
Tabela 5.4 -	Energias totais e grupo pontual de simetria (GP) das estruturas de mínimo global dos clusters SC_N ($N=3-148$)
Tabela 5.5 -	Dados referentes aos clusters BLJ com energias menores que as menores energias reportadas na literatura (4, 8, 9, 12–14) para as composições e valores da razão σ^{BB}/σ^{AA} indicados. Para cada tamanho são mostradas a diferença de energia em relação aos dados de referência ($E_{\rm tot}-E_{\rm tot}^{\rm Ref}$), os grupos pontuais das estruturas encontradas neste trabalho (GP) e os grupos pontuais das estruturas da literatura cujas energias foram melhoradas (GP $^{\rm Ref}$)
Tabela 5.6 -	Parametrização com correções quânticas do potencial de Sutton-Chen descrevendo a interação entre pares de átomos Ag e Pd (15) 106
Tabela 5.7 -	Energias totais dos mínimos globais dos clusters binários $Ag_{55-n}Pd_n$ descritos pelo potencial de SC para todos os valores possíveis de n 106

Tabela 6.1 -	Comparação das estruturas obtidas por meio do método RBHMC-DFT com as estruturas de mínimo global mais recentes da literatura (10). Para os tamanhos disponíveis para comparação, são mostradas as diferenças de energia, definida como $\Delta E = E_{tot}^{RBHMC-DFT} - E_{tot}^{Ref}$, e as simetrias	
	de grupo pontual (GP)	116
Tabela C.1 -	Mínimos globais dos clusters ${\rm BLJ}_N$ ($N=5-100$) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.05$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados	158
Tabela C.2 -	Mínimos globais dos clusters ${\rm BLJ}_N$ ($N=5-100$) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.10$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados	159
Tabela C.3 -	Mínimos globais dos clusters ${\rm BLJ}_N$ ($N=5-100$) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.15$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados	160
Tabela C.4 -	Mínimos globais dos clusters ${\rm BLJ}_N$ ($N=5-100$) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.20$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados	161
Tabela C.5 -	Mínimos globais dos clusters ${\rm BLJ}_N$ ($N=5-100$) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.25$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados	162
Tabela C.6 -	Mínimos globais dos clusters ${\rm BLJ}_N$ ($N=5-100$) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.30$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados	163

LISTA DE ABREVIATURAS

AO Angular operator

BFGS Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

BHMC Basin-Hopping Monte Carlo

BO Born-Oppenheimer

CDO Cartesian displacement operator

CO Crossover operator

DFT Density functional theory

ECN Effective coordination number

EO Exchange operator

GCDO Geometric center displacement operator

GC Gradientes conjugados

GEO Geometric exchange operator

GGA Generalized gradient approximation

GOP Global Optimization Package

GP Grupo pontual de simetria

HK Hohenberg-Kohn

HOMO Highest occupied molecular orbital

IO Interior operator

KS Kohn-Sham

LDA Local density approximation

LJ Lennard-Jones

LUMO Lowest unoccupied molecular orbital

NP Nanopartícula

OJ Occasional jumps

PBE Funcional de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof

RBHMC Revised Basin-Hopping Monte Carlo

SAO Surface angular operator

SC Sutton-Chen

SDA Steepest descent adaptativo

SDP Steepest descent path

SEP Superfície de energia potencial

SFO Structural filter operator

TMPE Tempo médio para o primeiro encontro

TO Twist operator

LISTA DE SÍMBOLOS

 LJ_N Cluster ou nanopartícula de Lennard-Jones de uma espécie com N átomos

 E_{tot} Energia total

 $\epsilon^{lphaeta}$ Parâmetro de energia dos potenciais de Lennard-Jones e Sutton-Chen

 $\sigma^{\alpha\beta}$ Parâmetro de distâncias do potencial de Lennard-Jones $a^{\alpha\beta}$ Parâmetro de distância do potencial de Sutton-Chen

 c_i Parâmetro adimensional do potencial de Sutton-Chen

 $m^{lpha eta}$ Expoente do termo de muitos corpos do potencial de Sutton-Chen

 $n^{lphaeta}$ Expoente do termo de pares do potencial de Sutton-Chen

R Coordenadas atômicas ou nucleares

 ${f r}$ Coordenadas eletrônicas k_B Constante de Boltzmann

 SC_N Cluster de Sutton-Chen com N átomos

 BLJ_N Cluster binário de Lennard-Jones com N átomos

(AgPd)₅₅ Cluster de Ag e Pd com 55 átomos descrito pelo potencial de Sutton-Chen

 Al_N Cluster de alumínio com N átomos

 $Al_{N-1}Cu$ Cluster de alumínio dopado com um átomo de cobre, totalizando N átomos

 d_{av} Comprimento de ligação ponderado médio

 $\Delta_2 E$ Função de estabilidade relativa

 m_{tot} Momento magnético total

 $E_{HOMO-LUMO}$ Gap energético entre os orbitais HOMO e LUMO

 E_{exc} Energia de excesso

 E_b Energia de ligação por átomo

 E_{atm} Energia de atomização

SUMÁRIO

1		27				
	1.1	Cluste	rs e nanopartículas	27		
	1.2	2 Determinação estrutural				
	1.3	3 Objetivos				
	1.4	4 Organização do trabalho				
2	Sup	erfície	de Energia Potencial	35		
	2.1	Tratan	nento clássico	35		
		2.1.1	Potencial de Lennard-Jones	36		
		2.1.2	Potencial de Sutton-Chen	37		
	2.2	2.2 Tratamento quântico				
		2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	40		
		2.2.2	Teoria do funcional da densidade	41		
		2.2.3	Método de Kohn-Sham	43		
		2.2.4	Funcional de troca e correlação	45		
		2.2.5	Funções de base	47		
	2.3	Caract	erísticas da superfície de energia potencial	48		
	2.4	2.4 Topologia da superfície de energia potencial				
		2.4.1	Sequências monotônicas	51		
		2.4.2	Grafos de desconectividade	52		

	2.5	Parado	oxo de Levinthal	55
3	Mét	odo B	asin-Hopping Monte Carlo Revisado	57
	3.1	Métod	o Basin-Hopping Monte Carlo padrão	57
		3.1.1	Dificuldades	60
	3.2	Métod	o Basin-Hopping Monte Carlo Revisado	61
	3.3	Iniciali	zação aleatória	62
	3.4	Minim	ização local	63
	3.5	Opera	dores	64
		3.5.1	Operadores locais	66
			3.5.1.1 Operadores de deslocamento atômico	67
		3.5.2	Operadores não-locais	68
			3.5.2.1 Operador <i>twist</i>	69
			3.5.2.2 Operador angular	70
			3.5.2.3 Operador angular de superfície	70
			3.5.2.4 Operador interior	71
			3.5.2.5 Operador de troca	71
			3.5.2.6 Operador de troca geométrico	72
			3.5.2.7 Operador <i>crossover</i>	72
		3.5.3	Operadores auxiliares	73
			3.5.3.1 Operador de saltos ocasionais	73
			3.5.3.2 Operador de filtro estrutural	74
	3.6	Taxa d	de aceitação e emprego dos operadores	75
4	Glol	oal Opt	timization Package 7	77
	4.1	Implen	nentação	77
		4.1.1	Algoritmo principal	78
		4.1.2	Algoritmo do método RBHMC	79

		4.1.3 Potenciais empíricos	82		
		4.1.4 Operadores	84		
		4.1.5 Interface com o pacote FHI-aims	86		
5	Estu	do de Casos: Clusters de Lennard-Jones e Sutton-Chen	89		
	5.1	Clusters de Lennard-Jones	89		
	5.2	Nanopartículas de Lennard-Jones	95		
	5.3	Clusters de Sutton-Chen	98		
	5.4	Clusters binários de Lennard-Jones	102		
	5.5	Clusters binários de metais de transição - $(AgPd)_{55}$	105		
	5.6	Sumário	110		
6	Estu	do de Casos: Clusters de Alumínio Descritos pela DFT	113		
	6.1	Clusters de alumínio puros	113		
	6.2	Clusters de alumínio dopados com um átomo de cobre	119		
	6.3	Análise do operador SFO	124		
	6.4	Sumário	126		
7	Con	nclusões			
RE	FER	ÊNCIAS	133		
ΑF	PÊNE	DICE A – Número de Coordenação Efetiva	149		
	A.1	Definição	149		
ΑF	PÊNE	DICE B – Métodos de Otimização Local	151		
	B.1	Método steepest descent adaptativo	151		
	B.2	Método dos gradientes conjugados	152		
	B.3	Método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno	153		

CAPÍTULO 1

Introdução

Neste capítulo são apresentadas as motivações para o estudo de clusters e nanopartículas, uma revisão geral do problema de determinar suas estruturas e alguns métodos para abordá-lo, bem como os objetivos e organização do presente trabalho.

1.1 Clusters e nanopartículas

Clusters e nanopartículas são aglomerados atômicos contendo átomos de uma ou mais espécies químicas. No âmbito deste trabalho, clusters são definidos como aglomerados contendo de 2 a 199 átomos, e nanopartículas (NPs) são definidas como aglomerados contendo mais de 200 átomos. Estas partículas*, em especial aquelas correspondentes à sistemas metálicos, têm sido objetos de inúmeros estudos durante as últimas décadas, dando origem a um amplo campo de pesquisa que se estende por diversas áreas, incluindo física, química, biologia e engenharia. Esse intenso interesse deve-se ao fato de apresentarem propriedades distintas em comparação com *bulks*, como propriedades ópticas (16), catalíticas (17, 18), magnéticas (19, 20) e eletrônicas (21).

Estudos teóricos e experimentais envolvendo partículas metálicas permitem que os mecanismos responsáveis por suas propriedades químicas e físicas sejam compreendidos e controlados, abrindo possibilidades para inúmeras aplicações tecnológicas. Por exemplo, em um estudo realizado por El-Sayed et al. (22) foi verificado que NPs de ouro (Au) conjugadas com anticorpos específicos desempenham a função de agentes seletivos fototérmicos, auxiliando na identificação e posterior destruição de células cancerígenas. Morones et al. (23) realizaram a descoberta de propriedades bactericidas em NPs de prata (Ag) com diâmetros entre 1 e 100 nm, sendo os efeitos mais pronunciados naquelas cujos diâmetros estão entre 1 e 10

^{*}Ao longo deste texto o termo *partícula* será utilizado para se referir tanto a clusters quanto a NPs quando a discussão tratar aspectos comuns a ambos os sistemas.

28 1 Introdução

nm. Em outro estudo, Pan et al. (24) investigaram experimentalmente NPs de ródio (Rh) confinadas no interior de nanotubos de carbono e observaram um aumento significativo na produção de etanol por catálise em comparação com o uso de NPs de Rh suportadas em substratos óxidos. Outras aplicações de partículas metálicas incluem dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, materiais termoelétricos, células fotovoltaicas, e transporte e administração de compostos farmacêuticos.

As propriedades peculiares dessas partículas ainda não são plenamente compreendidas, porém sabe-se que elas dependem significativamente de seus tamanhos, formatos (geometrias) e composições, em grande parte devido a efeitos de confinamento quântico (25, 26). Narayanan e El-Sayed (27) mostraram que o formato de NPs de platina (Pt) desempenham um papel importante em sua atividade catalítica, com a energia de ativação variando significativamente entre NPs esféricas, tetraédricas e cúbicas. Em um estudo recente, Scholl et al. (28) investigaram as propriedades plasmônicas de partículas individuais de Ag com tamanhos variando entre 2 e 20 nm e verificaram um desvio de regime clássico para quântico à medida que o tamanho das partículas é reduzido, especialmente abaixo de 10 nm. Propriedades como temperatura e calor latente de fusão (29, 30), calor de adsorção (31) e magnetização (32) também dependem do tamanho e formato das partículas. Além disso, em partículas pequenas (em média menores que 10 nm) as propriedades variam abruptamente entre tamanhos ligeiramente diferentes, variando de maneira mais uniforme à medida que tamanhos maiores são considerados, eventualmente convergindo para as propriedades de *bulk*.

1.2 Determinação estrutural

Estando as propriedades de uma partícula intimamente relacionadas à sua estrutura, então uma tarefa fundamental é determinar qual é a estrutura atômica. Técnicas experimentais para abordar esse problema incluem difração eletrônica e de raios X, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, espectroscopia de massa e espectroscopia de perda de energia de elétrons. Contudo, experimentos considerados isoladamente não são suficientes para acessar todas as características morfológicas relevantes dos sistemas, em especial nos casos em que o número de átomos é da ordem de dezenas. Dados obtidos experimentalmente muitas vezes só podem ser interpretados com o auxílio de modelos teóricos e resultados de simulações (33). De fato, a ciência de clusters e NPs é um campo em que experimento, teoria e simulação caminham lado a lado (34).

Em seu estado fundamental, uma partícula assume uma estrutura atômica que minimiza

sua energia total, que, à temperatura zero, é dada pela superfície de energia potencial (SEP) associada ao sistema, a qual relaciona às posições atômicas um valor de energia bem definido. Portanto, o problema de determinar a estrutura de uma partícula de N átomos consiste em minimizar sua função de energia total, $E_{tot}(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\ldots,\mathbf{R}_N)$, em relação às 3N variáveis correspondentes às componentes das posições atômicas de cada átomo, i.e., $\mathbf{R}_i=(R_{ix},R_{iy},R_{iz})$ para o átomo i ($i=1,2,\ldots,N$). Essa minimização é um problema de otimização global, uma vez que o objetivo é determinar qual estrutura atômica possui uma energia que corresponde ao mínimo global da SEP.

Métodos matemáticos que são normalmente utilizados para otimizar funções de algumas poucas variáveis, como o método de Newton, permitem que apenas mínimos locais sejam identificados, de modo que para se determinar o mínimo global empregando somente tais métodos é preciso identificar todos os mínimos locais e compará-los entre si. Tal estratégia só pode ser aplicada para sistemas pequenos, tipicamente menores que 10 átomos, casos em que a energia total não depende de uma grande quantidade de variáveis. Isso deve-se ao fato de que à medida que mais átomos são considerados, o número de mínimos locais cresce exponencialmente, e a SEP cresce em complexidade (35–37). Nesses casos, a identificação de todos os mínimos locais é impraticável, uma característica que faz com que o problema de otimização global de partículas seja classificado como NP-difícil na terminologia de complexidade computacional, o que significa que não existem algoritmos capazes de encontrar o mínimo global de uma SEP em um tempo que dependa polinomialmente de N (38, 39). As dificuldades associadas à determinação estrutural, portanto, são claras.

Diversos métodos de otimização global foram desenvolvidos ao longo dos anos para tratar o problema de exploração da SEP em busca do mínimo global. Dentre esses, um dos primeiros foi o método *simulated annealing*, no qual uma simulação de Monte Carlo ou dinâmica molecular à alta temperatura é inicialmente utilizada para explorar a SEP, e então ocorre um resfriamento, restringindo a busca para regiões de menor energia. Apesar de sucesso em outros contextos, quando empregado para partículas esse método não obteve um sucesso expressivo, e foi capaz de encontrar apenas um mínimo global previamente desconhecido entre clusters de Lennard-Jones, para o caso LJ_{24} , um sistema considerado simples de ser otimizado do ponto de vista de outros métodos (37). Outra metodologia que merece destaque é o método de algoritmos inspirado no processo de evolução natural, no qual procura-se evoluir uma população de partículas por diversas gerações, através das quais elas são submetidas algoritmos de mutação, cruzamento e seleção (40–43). Algoritmos genéticos foram empregados com sucesso em diversas classes de sistemas, como clusters de metais transição (44, 45), clusters de moléculas de água (46), clusters de Lennard-Jones (11, 41), e clusters binários diversos (47, 48).

30 1 Introdução

Dada a complexidade do problema, a maioria dos métodos de otimização global faz uso de técnicas estocásticas aliadas a métodos determinísticos. Muitos métodos também introduzem bias na busca, o que significa que características desejadas na solução final são utilizadas para influenciar a exploração. Isso por acontecer, por exemplo, ao iniciar uma otimização global a partir de uma solução conhecida, fazendo com que a exploração da SEP parta de uma região de baixa energia. O problema, nesse caso, é que o uso de bias pode impedir que soluções inesperadas sejam encontradas, e.g., um mínimo global com características diferentes daquelas utilizadas para influenciar a busca. Uma alternativa é realizar a otimização sem bias, partindo de uma estrutura inicial completamente aleatória e procurando deixar que a busca visite regiões distintas da SEP. Otimização global sem bias é mais desafiadora, já que a região da SEP onde a busca é iniciada pode estar separada por altas barreiras de energia daquela onde se localiza o mínimo global, porém pode levar à descoberta de soluções não antecipadas. Além disso, métodos sem bias são mais fáceis de transferir para outras classes de sistema, uma vez que introduzem menos dependências específicas do sistema para o qual foram desenvolvidos.

Sobre os mínimos globais encontrados através de otimização global, é importante notar que metodologias existentes não são capazes de garantir com absoluta certeza que uma solução encontrada corresponde de fato ao mínimo global da SEP. Por essa razão, os mínimos globais reportados na literatura são sempre classificados como putativos. Outra consequência é que ao revisar a literatura da área é comum encontrar artigos reportando mínimos globais com energias inferiores a outros reportados em artigos anteriores que focaram-se nos mesmos sistemas. Além disso, trabalhos descrevendo novas metodologias capazes de identificar mínimos globais inéditos costumam receber bastante atenção dentro da área.

Uma metodologia de otimização global que obteve sucesso expressivo nas últimas duas décadas é o método de *Basin-Hopping* Monte Carlo (BHMC), classificado entre os métodos que alteram a topologia da SEP a fim de obter uma superfície mais fácil de ser explorada. O método foi introduzido por Li e Scheraga (49) como uma abordagem ao problema de múltiplos mínimos encontrado no estudo de enovelamento de proteínas, explorando a SEP por meio de uma combinação de técnicas estocásticas de pesquisa global e minimizações locais determinísticas. Posteriormente, o método foi adaptado† por Wales e Doye (50) para o tratamento de partículas descritas pelo potencial de Lennard-Jones com até 110 átomos, e obteve sucesso em identificar estruturas de mínimo global inéditas. Desde então, o método BHMC padrão tem sido aplicado a diversos tipos de partículas, modeladas por diferentes modelos de interações interatômicas, como potenciais empíricos, métodos semi-empíricos e

[†]Com o objetivo de evitar confusão de nomenclatura com o método introduzido neste trabalho, onde necessário, o método apresentado por Wales e Doye na referência (50) é denominado BHMC padrão ao longo deste texto.

métodos de primeiros princípios.

Apesar dos muitos sucessos e de ter se estabelecido como uma técnica valiosa na área de clusters e NPs, o método BHMC padrão não representa a solução definitiva para o problema de otimização global de partículas. Pode-se citar aqui o fato de resultados publicados originalmente por Wales e Doye para clusters de Lennard-Jones terem sido superados por metodologias posteriores, como no caso do trabalho de Leary e Doye (51), no qual o emprego de um método baseado no BHMC padrão levou à descoberta de um mínimo global inédito para o cluster LJ₉₈. Outro exemplo de como o método BHMC padrão apresenta pontos fracos pode ser visto no caso de clusters binários de Lennard-Jones. Utilizando BHMC padrão, Doye e Meyer (12) realizaram um estudo sistemático desses sistemas e reportaram mínimos globais putativos para clusters contendo até 100 átomos, mas posteriormente outros autores (8, 9, 14) foram capazes de encontrar muitas estruturas com energias menores através de outras metodologias.

Além disso, para partículas cujas interações interatômicas são descritas por primeiros princípios, em particular dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT – density functional theory), o emprego do método BHMC tem sido mais modesto. Isso se deve ao fato de que o tratamento quântico envolve cálculos custosos e que precisam ser ajustados cuidadosamente para garantir convergência e consistência, fatores que podem representar obstáculos à exploração da SEP por meio da avaliação de muitas configurações diferentes, como acontece no método BHMC padrão. Por essa razão, nota-se em muitas ocasiões que os autores optam por abordagens alternativas, como, por exemplo, utilizar BHMC com potenciais empíricos para selecionar um grupo de candidatos a mínimo global, e então refinar as estruturas candidatas utilizando cálculos quânticos (52–56).

Em geral, trabalhos que empregam BHMC acoplado diretamente com métodos de primeiros princípios focam-se em clusters de poucos átomos e limitam-se a analisar apenas alguns tamanhos selecionados (57–61). Nota-se, também, que o emprego do método BHMC padrão visando a otimização sistemática de clusters de tamanhos diversos descritos por primeiros princípios frequentemente é realizado em conjunto com outros métodos de otimização global (10, 62–64), ou com algum tipo de *bias* introduzido na busca (65–69). Nesses casos, o método BHMC raramente é a única metodologia utilizada, o que leva à conclusão de que a confiabilidade e usabilidade do método BHMC padrão implementado sem *bias* não está plenamente consolidada, principalmente quando se trata de em partículas descritas por interações quânticas, e em particular pela DFT.

32 1 Introdução

1.3 Objetivos

Este trabalho tem o objetivo de introduzir ideias e estratégias para aperfeiçoar o método BHMC padrão para a otimização global de clusters e NPs. O método aperfeiçoado, denominado aqui de BHMC revisado (RBHMC – Revised Basin-Hopping Monte Carlo), visa trazer maior eficiência para a otimização global sem bias de partículas descritas tanto potenciais empíricos, quanto pelo formalismo de primeiros princípios da DFT. Ao longo do trabalho de mestrado foi desenvolvido integralmente um pacote de otimização global denominado GOP (Global Optimization Package), com o qual foi possível aplicar e avaliar a metodologia desenvolvida. Para tal, o método RBHMC foi aplicado a um grande número de partículas de diferentes tamanhos e descritas por diferentes modelos de interação interatômica. A aplicação do método RBHMC a diferentes sistemas confere ao trabalho um segundo objetivo, que é o estudo de algumas propriedades das estruturas de mínimo global identificadas com o método.

1.4 Organização do trabalho

O capítulo 2 contém uma revisão teórica de SEPs, tanto do ponto de vista clássico quanto quântico. No capítulo 3 o método BHMC padrão é introduzido e seus pontos fracos são discutidos, e em seguida o método RBHMC, que constitui a principal contribuição deste trabalho, é apresentado e tratado em detalhes. No capítulo 4 o pacote GOP é discutido com foco na implementação do método RBHMC. O capítulo 5 aborda um estudo de casos no qual o método RBHMC foi aplicado a clusters de Lennard-Jones e Sutton-Chen com até 148 átomos, NPs de Lennard-Jones contendo até 1500 átomos, diversos tipos de clusters binários de Lennard-Jones (BLJ) com até 100 átomos, e clusters binários de Sutton-Chen contendo 55 átomos. No capítulo 6 é apresentado um segundo estudo de casos no qual o método RBHMC foi aplicado a clusters descritos pela DFT, sendo esses clusters puros de alumínio (AI) com até 30 átomos, e clusters de AI de até 15 átomos dopados com um átomo de cobre (Cu). Finalmente, no capítulo 7 é feito um sumário dos principais pontos apresentados e são expostas as conclusões gerais que podem ser tiradas deste trabalho.

Informações adicionais e de suporte estão presentes nos apêndices. No apêndice A é feita uma introdução ao conceito de número de coordenação efetiva, utilizado nos capítulos 5 e 6. O apêndice B contém uma breve discussão sobre os métodos de minimização local empregados em conjunto com o método RBHMC. No apêndice C estão inclusos dados referentes a todos

33

os mínimos globais dos clusters BLJ obtidos com o método RBHMC. O DVD anexo a este trabalho contém todas as estruturas de mínimo global encontradas pelo método RBHMC.

34 1 Introdução

CAPÍTULO 2

Superfície de Energia Potencial

Neste capítulo são apresentadas metodologias para descrever a interação entre os átomos em uma partícula, que em última instância definem a topologia da SEP. Em seguida, algumas características gerais e topológicas de SEPs são discutidas e relacionadas com o problema de otimização global de partículas.

2.1 Tratamento clássico

Em um sistema de N átomos à temperatura zero, sua a energia total do estado fundamental é dada por uma função que associa às 3N coordenadas, \mathbf{R} , um valor de energia potencial. Essa associação define a SEP, um objeto de 3N dimensões imerso em um espaço (3N+1)-dimensional. A energia total pode ser escrita como,

$$E_{tot}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N} V_1(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \sum_{i}^{N} \sum_{j>i}^{N} \sum_{k>j}^{N} V_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \cdots, \quad (2.1.1)$$

onde V_1 é o potencial que representa o efeito de forças externas atuando no sistema, V_2 é o potencial de interação entre dois átomos, V_3 representa a interação entre três átomos, e assim sucessivamente (70). Na ausência de potenciais externos, $V_1=0$, a energia total devese apenas às interações interatômicas, que podem ser truncadas em determinados termos de acordo com o sistema em questão, e.g., para líquidos e moléculas muitas vezes é suficiente incluir apenas termos de interação de pares (71).

Ao longo do século XX foram propostas diversas formas funcionais para os potenciais $V_i(\mathbf{R})$ $(i=2,3,\ldots)$, a maioria de natureza empírica. Estes potenciais empíricos possuem parâmetros livres que devem ser determinados a partir de dados experimentais ou de cálculos quânticos, e são construídos para reproduzir comportamentos conhecidos de líquidos, gases ou sólidos em bulk. Apesar de modelarem tais sistemas com razoável precisão, potenciais empíricos

não são capazes de descrever completamente a física de partículas. Porém, são ferramentas úteis para desvendar características morfológicas, e do ponto de vista de otimização global, serviram como base para o desenvolvimento de diversas metodologias. O principal problema com potenciais empíricos é que não levam em conta graus de liberdade eletrônicos e efeitos quânticos, características essenciais que governam o comportamento de partículas. Para sanar este problema é preciso empregar métodos quânticos de primeiros princípios, conforme é discutido na seção 2.2.

A seguir são apresentados os potenciais empíricos de Lennard-Jones (LJ) (71–73) e Sutton-Chen (SC) (15, 74), utilizados neste trabalho. O emprego desses potenciais se justifica do ponto de vista de desenvolvimento de metodologia pois são descritos por formas funcionais simples, possuem pequenos conjuntos de parâmetros, são fáceis de serem implementados e são computacionalmente eficientes. Além disso, existe uma vasta coleção de resultados para partículas descritas por tais potenciais (4), facilitando a avaliação do método RBHMC.

2.1.1 Potencial de Lennard-Jones

No potencial de LJ energia total deve-se apenas a termos de interação entre pares, dada por

$$E_{tot}^{LJ} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} V_2(\mathbf{R}_{ij}),$$
 (2.1.2)

onde

$$V_2(\mathbf{R}_{ij}) = 4\epsilon^{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{R_{ij}} \right)^6 \right]. \tag{2.1.3}$$

Na equação 2.1.3, $R_{ij}=|\mathbf{R}_{ij}|$, onde $\mathbf{R}_{ij}=\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_i$, e α e β correspondem às espécies químicas dos átomos i e j, respectivamente. O parâmetro $\sigma^{\alpha\beta}$ é a distância abaixo da qual a energia de interação é positiva (i.e., há repulsão), e é normalmente associado ao comprimento de ligação entre átomos das espécies α e β . O parâmetro $\epsilon^{\alpha\beta}$ determina a profundidade do poço de potencial e está associado à intensidade da interação. A energia de interação entre pares possui uma cauda atrativa para grandes distâncias R_{ij} , atinge um valor mínimo para $R_{ij}=2^{1/6}\sigma^{\alpha\epsilon}$, denominada distância de equilíbrio do potencial, passa por zero em $R_{ij}=\sigma^{\alpha\beta}$ e aumenta rapidamente à medida que R_{ij} se reduz para valores menores que $\sigma^{\alpha\beta}$.

O termo proporcional a R_{ij}^{-12} é dominante para distâncias curtas e modela a repulsão existente entre os átomos quando estes são colocados muito próximos um do outro. A origem física desse termo remete ao princípio de exclusão de Pauli, segundo o qual a energia do sistema

2.1 Tratamento clássico 37

aumenta abruptamente quando as nuvens eletrônicas que envolvem os átomos se sobrepõe, uma vez que estados eletrônicos de maior energia passam a ser ocupados. Para distâncias longas o termo dominante é proporcional a R_{ij}^{-6} e constitui a parte atrativa do potencial, responsável pela coesão do sistema. Este termo modela forças de dispersão de van der Waals, que são relativamente fracas, porém dominantes em sistemas de camada fechada, e.g., gases nobres.

Os parâmetros $\sigma^{\alpha\beta}$ e $\epsilon^{\alpha\beta}$ são determinados a partir de resultados experimentais (72, 75) ou cálculos quânticos (76). Estes parâmetros são obtidos para sistemas de uma única espécie (i.e., $\sigma^{\alpha\alpha}$, $\sigma^{\beta\beta}$, etc), e os seus valores para interações entre pares de diferentes átomos são determinados através de regras de combinação. Neste trabalho é empregada a regra de combinação de Lorentz (77) para o parâmetro $\sigma^{\alpha\beta}$ e a regra de Berthelot (78) para o parâmetro $\epsilon^{\alpha\beta}$, definidas como $\sigma^{\alpha\beta} = \frac{\sigma^{\alpha\alpha} + \sigma^{\beta\beta}}{2}$ e $\epsilon^{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon^{\alpha\alpha}\epsilon^{\beta\beta}}$, respectivamente.

Métodos de minimização local da SEP exigem o conhecimento da força total exercida em cada átomo, uma vez que pontos estacionários da SEP são aqueles em que esta força se anula para todos os átomos. No potencial de LJ, a força total em um átomo i é dada por

$$\mathbf{F}_{i}^{LJ} = -\nabla_{\mathbf{R}_{i}} E_{tot}^{LJ} = -\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} 24\epsilon^{\alpha\beta} \left[2\left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{R_{ij}}\right)^{6} \right] \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}^{2}}.$$
 (2.1.4)

2.1.2 Potencial de Sutton-Chen

O potencial de SC é um potencial do tipo Finnis-Sinclair (79) empregado para modelar sistemas metálicos em *bulk*, pois consegue descrever com boa precisão o caráter deslocalizado de ligações metálicas. Dentro desse potencial, a energia total é dada por

$$E_{tot}^{SC} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} V_2(\mathbf{R}_{ij}) - c_i \sqrt{V_{i,N}(\mathbf{R})} \right], \qquad (2.1.5)$$

com

$$V_2(\mathbf{R}_{ij}) = \epsilon^{\alpha\beta} \left(\frac{a^{\alpha\beta}}{R_{ij}}\right)^{n^{\alpha\beta}}, \ V_{i,N}(\mathbf{R}) = \sum_{\substack{j=1\\i\neq j}}^{N} (\epsilon^{\alpha\beta})^2 \left(\frac{a^{\alpha\beta}}{R_{ij}}\right)^{m^{\alpha\beta}}, \tag{2.1.6}$$

onde termo de pares, V_2 , é responsável pela repulsão interatômica, dominante para curtas distâncias. O termo $V_{i,N}$ é um termo de muitos corpos responsável pela coesão metálica no sistema, e serve como um modelo para a densidade eletrônica.

O parâmetro $\epsilon^{\alpha\beta}$ fornece a escala de energia e é obtido a partir dos valores experimentais para a energia de coesão. O parâmetro $a^{\alpha\beta}$ é fixado como o parâmetro de rede de uma rede cúbica de face centrada (fcc) e fornece a escala de todas as dimensões, e c_i é um parâmetro adimensional que escala o termo atrativo do potencial e é obtido a partir de uma aproximação de primeira ordem para a soma de Ewald das contribuições repulsivas. Os parâmetros $m^{\alpha\beta}$ e $n^{\alpha\beta}$ servem como fatores de escala para as leis de potência que controlam os termos de atração e repulsão. Para sistemas de uma única espécie (i.e., $\alpha=\beta$), estes dois últimos parâmetros são inteiros obedecendo a condição $m^{\alpha\alpha} < n^{\alpha\alpha}$, que é imposta pela condição de estabilidade elástica. Além disso, a restrição $m^{\alpha\beta} \geq 6$ também é imposta para que se obtenha valores mais próximos dos experimentais para o módulo de bulk.

Os valores para os cinco parâmetros do potencial de SC são obtidos para sistemas em *bulk* de uma única espécie, sendo que para obter seus valores para sistemas de múltiplas espécies são empregadas regras de combinação, de maneira análoga ao que é feito com o potencial de LJ. Utilizando as regras de combinação de Lorentz e Berthelot, obtém-se*, $a^{\alpha\beta} = \frac{a^{\alpha\alpha} + a^{\beta\beta}}{2}$, $\epsilon^{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon^{\alpha\alpha}\epsilon^{\beta\beta}}$, $n^{\alpha\beta} = \frac{n^{\alpha\alpha} + n^{\beta\beta}}{2}$, e $m^{\alpha\beta} = \frac{m^{\alpha\alpha} + m^{\beta\beta}}{2}$. A força total em um átomo i é dada por,

$$\mathbf{F}_{i}^{SC} = -\left[\epsilon^{\alpha\beta}n^{\alpha\beta}\left(\frac{a^{\alpha\beta}}{R_{ij}}\right)^{n^{\alpha\beta}} - \frac{1}{2}(\epsilon^{\alpha\beta})^{2}m^{\alpha\beta}\left(\frac{c_{i}}{\sqrt{V_{i,N}(\mathbf{R})}} + \frac{c_{j}}{\sqrt{V_{j,N}(\mathbf{R})}}\right)\left(\frac{a^{\alpha\beta}}{R_{ij}}\right)^{m^{\alpha\beta}}\right]\frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}^{2}}.$$
(2.1.7)

2.2 Tratamento quântico

A compreensão do comportamento microscópico de átomos, moléculas, sólidos e partículas é possível através do estudo das interações dos seus elementos constituintes básicos, núcleos e elétrons. O ponto de partida para obter a energia total de um sistema contendo N elétrons e M núcleos é a equação de Schrödinger, que em sua forma independente do tempo e não relativística é escrita como

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}),\tag{2.2.1}$$

onde $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ representa as coordenadas eletrônicas, e $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$ as coordenadas nucleares. O Hamiltoniano não relativístico \hat{H} corresponde a um problema de muitos corpos e contém todas as interações que caracterizam o sistema, e é definido como

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{n-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}).$$
(2.2.2)

stO parâmetro c_i não precisa ser combinado pois está associado apenas a um único átomo.

O primeiro termo do operador Hamiltoniano corresponde à energia cinética nuclear, dado por

$$\hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2, \qquad (2.2.3)$$

onde M_{α} é a massa do núcleo α , e a diferenciação implícita no operador Laplaciano, $\nabla^2_{\mathbf{R}_{\alpha}}$, deve ser realizada em relação às coordenadas do α -ézimo núcleo na posição \mathbf{R}_{α} . O segundo termo do operador \hat{H} denota a energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \qquad (2.2.4)$$

onde m_e é a massa de repouso do elétron e a diferenciação implícita no operador Laplaciano, $\nabla^2_{\mathbf{r}_i}$, deve ser realizada em relação às coordenadas do i-ézimo elétron na posição \mathbf{r}_i . O terceiro termo corresponde à energia potencial devido à interação eletrostática entre os elétrons e os núcleos, escrito como

$$\hat{V}_{n-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{i=1}^{N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|},$$
(2.2.5)

onde ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, Z_{α} corresponde ao número atômico do α -ézimo núcleo, e e é a carga fundamental. O quarto termo denota a energia potencial de interação eletrostática entre elétrons,

$$\hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$
(2.2.6)

Finalmente, o quinto termo representa a energia potencial de interação eletrostática entre os núcleos,

$$\hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\substack{\beta=1\\\beta\neq\alpha}}^{M} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}.$$
 (2.2.7)

Para simplificar a notação no restante desta seção é conveniente adotar unidades atômicas. Nesse sistema de unidades os comprimentos são dados em bohr, as energias são dadas em Hartree, e |e|=1, $m_e=1$ e $\hbar=1$. Utilizando também o sistema de unidades gaussiano para as interações eletrostáticas, tem-se $4\pi\epsilon_0=1$. Além disso, a notação O será empregada para se referir ao autovalor (energia) do operador \hat{O} , exceto para o caso do operador Hamiltoniano, cuja energia associada será denotada por E.

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das primeiras aproximações aplicadas ao problema da solução da equação de Schrödinger independente do tempo é a aproximação de Born-Oppenheimer (80) (BO), que permite o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos, acoplados originalmente devido ao termo $\hat{V}_{n-e}(\mathbf{r},\mathbf{R})$. A aproximação BO fornece excelentes resultados para um grande número de sistemas, em particular para os sistemas tratados neste trabalho. Essa aproximação baseiase no fato dos núcleos serem muito mais massivos que os elétrons (três ordens de grandeza a mais), e de um ponto de vista dinâmico, de existir uma separação significante na escala de tempo de resposta dos núcleos e dos elétrons. Dentro dessa aproximação os núcleos são tratados como objetos estacionários, em relação aos quais os elétrons se arranjam instantaneamente para o seu estado fundamental dada cada configuração nuclear.

A aproximação BO é dada através de um *ansatz* para a função de onda total, expresso por

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}), \tag{2.2.8}$$

onde a função de onda total $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ foi escrita como um produto de uma função de onda eletrônica, $\psi(\mathbf{r};\{\mathbf{R}\})$, e outra nuclear, $\chi(\mathbf{R})$. A função de onda eletrônica corresponde aos estados eletrônicos para as posições nucleares fixas em \mathbf{R} , dependendo destas apenas de forma paramétrica. A dependência paramétrica, expressa pela notação $\{\mathbf{R}\}$, significa que a cada configuração nuclear está associada uma função de onda eletrônica diferente, e uma energia eletrônica diferente. Substituindo na equação 2.2.1 o ansatz dado pela equação 2.2.8 é possível separar o Hamiltoniano em um Hamiltoniano eletrônico e outro nuclear, i.e., $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$, e portanto duas equações de Schrödinger, uma eletrônica e outra nuclear, dadas respectivamente por

$$\hat{H}_e \psi(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = E_e \psi(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}), \tag{2.2.9}$$

е

$$\hat{H}_n \chi(\mathbf{R}) = E_n \chi(\mathbf{R}). \tag{2.2.10}$$

Como os núcleos são considerados fixos, no Hamiltoniano eletrônico o termo cinético nuclear pode ser desprezado, assim como o termo potencial correspondente às interações eletrostáticas entre os núcleos, que torna-se uma constante. O Hamiltoniano eletrônico corresponde então a um problema de N elétrons na presença de um campo externo gerado por M núcleos fixos, sendo dado por

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{n-e}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}).$$
 (2.2.11)

A solução da equação 2.2.9 resulta na obtenção da energia eletrônica, $E_e(\{\mathbf{R}\})$, para as coordenadas nucleares \mathbf{R} fixas. Esta energia desempenha o papel de um potencial eletrônico que é sentido pelos núcleos, e aparece explicitamente no Hamiltoniano nuclear, que fica

$$\hat{H}_n(\mathbf{R}) = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) + E_e(\{\mathbf{R}\}).$$
 (2.2.12)

Substituindo o operador Hamiltoniano nuclear na equação 2.2.10, tem-se

$$\left[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{BO}(\mathbf{R})\right] \chi(\mathbf{R}) = E_n \chi(\mathbf{R}), \qquad (2.2.13)$$

onde

$$\hat{V}_{BO}(\mathbf{R}) = \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) + E_e(\{\mathbf{R}\}),$$
 (2.2.14)

e portanto, os núcleos sentem um potencial efetivo dado por \hat{V}_{BO} , denominado superfície de Born-Oppenheimer, uma SEP sob influência da qual os núcleos se movem. Esta situação é análoga ao que ocorre no caso clássico, discutido no início deste capítulo, onde associa-se uma energia total a cada geometria determinada pelas posições atômicas. Do ponto de vista de exploração da SEP, tanto o caso clássico quanto o quântico podem ser tratados de maneiras similares, o que favorece o desenvolvimento de metodologias gerais de otimização global.

O problema principal na determinação da SEP é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para a função de onda eletrônica, equação 2.2.9, dentro da aproximação de BO. Sua solução analítica só é possível para alguns poucos sistemas, uma vez que é difícil tratar o acoplamento dos elétrons, dado pelo termo de interação $\hat{V}_{e-e}(\mathbf{r})$. Portanto, é necessário empregar de outros níveis de aproximações que vem sendo desenvolvidas desde o surgimento da mecânica quântica. Neste trabalho o método utilizado é dado pelo formalismo da DFT, que ao invés de procurar a função de onda do estado fundamental do sistema, foca-se na determinação da densidade eletrônica do estado fundamental.

2.2.2 Teoria do funcional da densidade

Metodologias envolvendo a densidade eletrônica apareceram logo que surgiu a mecânica quântica, no final da década de 20 do século passado. A DFT, porém, colocou essas metodologias em uma base teórica mais sólida, vindo se estabelecer apenas na década de 60, decorrente dos trabalhos de Hohenberg e Kohn (81), e de Kohn e Sham (82). Nessa teoria, a grandeza fundamental deixa de ser a função de onda para muitos elétrons e passa a ser a densidade eletrônica, que ao contrário da função de onda, tem um significado físico muito bem definido. Por ser uma grandeza que corresponde a um observável, a densidade eletrônica

é uma função real, e além disso, depende apenas de 3 coordenadas espaciais, $\mathbf{r}=(x,y,z)$. Essas características são atrativos de métodos de densidade eletrônica, já que a função de onda, por sua vez, é uma função complexa de 3N variáveis, i.e., coordenadas espaciais de todos os elétrons.

A base teórica da DFT é composta por dois teoremas propostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn (HK), enunciados a seguir e cujas demonstrações podem ser encontradas na literatura (81, 83). Os teoremas consideram um sistema de N elétrons interagentes em um potencial externo dado por $V_{n-e}(\mathbf{r})$. A discussão apresentada aqui considera um sistema sem polarização de spin, e uma extensão da DFT que inclui o tratamento de polarização de spin pode ser encontrada na literatura (83).

Teorema 2.2.1. (Primeiro Teorema de HK) Quaisquer observáveis de um sistema descrito por mecânica quântica, incluindo a energia total, podem ser calculados, em princípio de maneira exata, a partir da densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2.2.2. (Segundo Teorema de HK) A densidade eletrônica do estado fundamental pode ser calculada, em princípio de maneira exata, aplicando um método variacional à energia total em relação à densidade eletrônica. Dessa maneira, a densidade eletrônica que minimiza a energia total é a densidade correta do estado fundamental.

Do primeiro teorema, segue que o conhecimento da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, determina o potencial externo, V_{n-e} , a energia cinética dos elétrons, T_e , e a energia de interação entre os elétrons, V_{e-e} . Assim, a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional único da densidade,

$$E_e[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + V_{n-e}[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})],$$
 (2.2.15)

ou,

$$E_e[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) V_{n-e}(\mathbf{r}) + F_{HK}[n(\mathbf{r})], \qquad (2.2.16)$$

onde $F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ corresponde ao funcional de HK, que agrupa os termos de energia eletrônicos e é sempre o mesmo para qualquer sistema de elétrons. Além disso, o número total de elétrons também fica determinado pela densidade,

$$N = \int d^3r \, n(\mathbf{r}). \tag{2.2.17}$$

Do segundo teorema, segue que há uma condição de minimização para o funcional de energia, $\delta E_e[n({\bf r})]=0$, que precisa ser satisfeita para se obter a densidade eletrônica do estado fundamental, obedecendo o vínculo imposto pela equação 2.2.17. Utilizando o método

de multiplicadores de Lagrange para incluir esse vínculo na condição de minimização, esta se torna

$$\delta \left[E_e[n(\mathbf{r})] - \mu \left(\int d^3 r \, n(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0, \tag{2.2.18}$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange associado ao vínculo. A equação acima leva à equação de Euler-Lagrange dada por

$$\frac{\delta E_e[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{n-e}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu$$
(2.2.19)

que é a equação que fundamenta a DFT. Essa formulação matemática é exata e torna a densidade eletrônica a variável fundamental. Porém, os teoremas não fornecem uma prescrição da forma exata do funcional $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$, que é difícil de ser determinado devido aos efeitos de troca e correlação eletrônica oriundos do acoplamento entre os elétrons. O método de Kohn-Sham aborda esse problema e fornece uma maneira prática de determinar o funcional de HK.

2.2.3 Método de Kohn-Sham

Uma das dificuldades para determinar o funcional $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ reside no fato de não existir uma maneira exata de escrever a energia cinética dos elétrons interagentes, $T_e[n(\mathbf{r})]$, como funcional da densidade eletrônica. Todavia, é simples determinar a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes a partir de sua função de onda, caso esta for conhecida. A proposta de Kohn e Sham (KS) (82) consiste em abordar o problema de elétrons interagentes utilizando um sistema de elétrons não interagentes, que não possui interações eletrostáticas entre os elétrons, e cuja densidade eletrônica é idêntica à densidade do sistema original. No método de KS, o funcional de energia total é escrito como

$$E_e[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + V_{n-e}[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \qquad (2.2.20)$$

onde $T_0[n(\mathbf{r})]$ é a energia do sistema não interagente, $V_{n-e}[n(\mathbf{r})]$ é a energia atribuída à interação eletrostática entre elétrons e núcleos, e V_{e-e} corresponde à energia devido à interação eletrostática entre os elétrons. Esta última energia contém uma contribuição energética de autointeração artificial, originária do potencial de Coulomb clássico no qual a densidade eletrônica interage consigo mesma. O termo $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, denominado funcional de troca e correlação, inclui todas as contribuições energéticas que não estão explícitas na equação 2.2.20 e são necessárias para que o sistema não interagente possua a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Esse funcional contém a energia de troca eletrônica, energia de correlação eletrônica,

correção para a autointeração eletrostática, e correção para a energia cinética devido ao erro que se comete ao considerar a energia cinética do sistema interagente como a de um sistema não interagente.

As funções de onda dos elétrons do sistema não interagentes são denominadas orbitais de KS, $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$, e obedecem à condição de ortonormalidade,

$$\int d^3r \,\phi_i^{KS*}(\mathbf{r})\phi_j^{KS}(\mathbf{r}) = \delta_{ij}, \qquad (2.2.21)$$

onde δ_{ij} é a função delta de Kronecker, sendo a relação entre os orbitais de KS e a densidade eletrônica dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2.$$
 (2.2.22)

Segue do primeiro teorema de HK que os orbitais de KS dependem implicitamente da densidade eletrônica. Portanto, para determinar os orbitais associados à densidade eletrônica do estado fundamental, segue do segundo teorema de HK que é preciso minimizar o funcional de energia total dado pela equação 2.2.20 em relação aos orbitais de KS, considerando os vínculos dados pela equação 2.2.21. Empregando mais uma vez o método de multiplicadores de Lagrange, a condição de minimização fica expressa por

$$\delta \left[E_e[n(\mathbf{r})] - \sum_{i}^{N} \epsilon_i^{KS} \left(\int d^3 r \, \phi_i^{KS*}(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) - 1 \right) \right] = 0, \tag{2.2.23}$$

onde ϵ_i^{KS} são os multiplicadores de Lagrange associados aos vínculos. Efetuando as derivadas funcionais, obtém-se um conjunto de equações que devem ser satisfeitas pelos orbitais de KS, denominado equação de KS e dada por

$$h\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}), \tag{2.2.24}$$

onde h é chamado de Hamiltoniano de KS, um Hamiltoniano mono-eletrônico dado por

$$h = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}),$$
 (2.2.25)

e V_{eff} é denominado potencial efetivo de KS, escrito como $V_{eff}[n(\mathbf{r})] = V_{n-e}[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})]$. O termo $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é o potencial de troca e correlação, cuja definição é

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$
 (2.2.26)

A equação de KS corresponde a um conjunto de equações de Schrödinger de uma partícula, que podem ser resolvidas uma vez conhecido o potencial efetivo de KS. O procedimento

prático para a determinação da densidade do estado fundamental utilizando a equação de KS é o seguinte: (i) construção de uma densidade inicial que respeita o vínculo $N=\int d^3r \, n({\bf r});$ (ii) construção do potencial efetivo de KS, $V_{eff}[n({\bf r})]$, para a densidade inicial proposta; (iii) determinação dos orbitais de KS através da solução da equação de KS; (iv) cálculo da nova densidade usando a equação 2.2.22. Esse procedimento iterativo é autoconsistente, uma vez que o potencial efetivo de KS depende da densidade eletrônica. O cálculo é efetuado por certo um número de passos eletrônicos, até que a diferença entre as duas últimas densidades obtidas satisfaça algum critério de convergência. Quando este critério não é satisfeito, as duas últimas densidades são combinadas a fim de construir uma nova densidade para o próximo passo.

Assim que o cálculo autoconsistente descrito no parágrafo anterior é concluído, é possível utilizar a densidade eletrônica encontrada e os autovalores ϵ_i^{KS} para determinar a energia total do estado fundamental do sistema eletrônico a partir das equações 2.2.20 e 2.2.24, que fica

$$E_e[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \int \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] - \int d^3r \, n(\mathbf{r})V_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.2.27)$$

considerando que o funcional de troca e correlação, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, seja conhecido. Uma vez determinada a energia total do sistema eletrônico, é possível obter a energia total do sistema completo, de N elétrons interagentes e M núcleos fixos, usando a equação

$$E_{tot}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\substack{\beta=1\\\beta \neq \alpha}}^{M} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + E_{e}(\{\mathbf{R}\}), \qquad (2.2.28)$$

portanto, a SEP sobre a qual os núcleos se movem (equação 2.2.14) fica determinada.

2.2.4 Funcional de troca e correlação

O formalismo de KS fornece uma abordagem prática para resolver o problema de um sistema de elétrons interagentes. Em princípio, se uma expressão exata for conhecida para o funcional de troca e correlação, é possível determinar, de maneira exata, a densidade do estado fundamental. O fato é que a energia de troca é conhecida de maneira exata apenas para um gás de elétrons homogêneo, e mesmo nesse caso o termo de correlação só é conhecido dentro de certos limites. Na prática o que se faz é construir aproximações para $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ utilizando conceitos de teorias de muitos corpos, e ao longo dos anos diferentes gerações de funcionais foram desenvolvidas, possibilitando o cálculo de propriedades de diferentes materiais, variando em precisão e custo computacional. É costumeiro separar o funcional de troca e correlação em um termo de troca e outro de correlação, $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})]$, e então construir

aproximações para cada um dos termos separadamente.

Uma das primeiras aproximações para o funcional de troca e correlação é dada pela aproximação da densidade local (LDA - Local Density Approximation) (84), que aproxima localmente a densidade eletrônica pela densidade do gás de elétrons homogêneo. Funcionais que incluem correções semi-locais de primeira ordem são dados pela aproximação do gradiente generalizado (GGA - Generalized Gradient Generalizado). Dentro dessa aproximação, o funcional de troca e correlação é escrito como

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$$
 (2.2.29)

onde $f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$ é uma função qualquer da densidade e do seu gradiente. Existem diversas sugestões para esta função, tanto derivadas por primeiros princípios, quanto obtidas por métodos semi-empíricos e contendo parâmetros ajustáveis. Neste trabalho foi empregado o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof, que leva o nome de PBE (85).

No funcional GGA-PBE o funcional de troca é dado por

$$E_x^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) F_x(s), \qquad (2.2.30)$$

onde $\epsilon^{hom}(n({\bf r}))$ corresponde à densidade de energia de troca exata de um gás de elétrons homogêneo,

$$\epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi}\right)^{1/3},\tag{2.2.31}$$

e a função $F_x(s)$ é definida como

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{s}s^2}, \quad \mu = \frac{\beta\pi^2}{3},$$
 (2.2.32)

com $\beta=0.066725$, $\kappa=0.804$. O termo $s({\bf r})$ corresponde ao gradiente reduzido adimensional, que fornece uma medida da taxa de variação da densidade na escala de comprimento de Fermi local, e é definido como

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})},\tag{2.2.33}$$

onde k_F é o número de onda de Fermi, dado por $k_F = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$.

O funcional de correlação é dado por

$$E_c^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \left[\epsilon_c^{hom}(r_s) + H_c(r_s, t) \right] , \qquad (2.2.34)$$

onde ϵ_c^{hom} é uma aproximação para a densidade de energia de correlação do gás de elétrons

homogêneo, para a qual é empregada a fórmula de Perdew e Wang (84),

$$\epsilon_c^{hom}(r_s) = -2A_1(1 + A_2r_s)\ln\left(1 + \frac{1}{2A_1F(r_s)}\right),$$
 (2.2.35)

sendo r_s o raio de Wigner-Seitz, definido como $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$, e

$$F(r_s) = B_1 r_s^{1/2} + B_2 r_s + B_3 r_s^{3/2} + B_4 r_s^2, (2.2.36)$$

onde os parâmetros A_1 , B_1 e B_2 são escolhidos de modo a reproduzir a correlação do gás de elétrons homogêneo no limite de altas densidades, para o qual existe uma expressão exata, e A_2 , B_3 e B_4 são ajustados de modo a proporcionar o melhor fit para resultados numéricos do limite de baixas densidades. O termo $H_c(r_s,t)$ na equação 2.2.34 é definido como

$$H_c(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right],$$
 (2.2.37)

onde

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \left(\gamma e^{-\epsilon_c^{hom}/\gamma} - 1 \right)^{-1}, \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_s n(\mathbf{r})}, \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_f}{\pi}}. \quad (2.2.38)$$

2.2.5 Funções de base

A maneira usual de resolver a equação de KS em softwares de estrutura eletrônica é expandir os orbitais ϕ_i^{KS} em um conjunto finito de funções de base conhecidas que seja suficiente para representar os orbitais dentro de uma precisão desejada, isto é,

$$\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}). \tag{2.2.39}$$

Inserindo o ansatz dado pela equação 2.2.39 na equação 2.2.24 e multiplicando a equação resultante por φ_i , obtém-se um problema geral de autovalor para os coeficientes da expansão, dado por

$$\sum_{j} h_{ij} c_{jl} = \epsilon_l \sum_{j} s_{ij} c_{jl} \tag{2.2.40}$$

onde $h_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle$ é o elemento de matriz do Hamiltoniano de KS, e $s_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ é o elemento da matriz de sobreposição.

Neste trabalho o software utilizado para cálculos DFT é o pacote FHI-aims (86), que utiliza como funções de base um conjunto de orbitais numéricos centrados nos átomos (NAO

- numeric atomic-centered orbitals), que assumem o seguinte formato

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{u_i(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi), \qquad (2.2.41)$$

onde o termo radial, $u_i(r)$ é tabelado numericamente e $Y_{lm}(\vartheta,\phi)$ são harmônicos esféricos.

Em códigos de estrutura eletrônica que tratam todos os elétrons explicitamente (all electron), como é o caso do FHI-aims, o uso de NAOs traz uma série de vantagens. Uma delas é que ao utilizar uma base mínima de NAO que é exata para átomos livres, o formato dos orbitais nas proximidades do núcleo é bem descrito mesmo para sistemas de átomos ligados. Outra vantagem é que as funções radiais podem ser localizadas por um potencial de confinamento, permitindo que o algoritmo computacional tenha uma complexidade próxima de O(N). As funções radiais $u_i(r)$ obedecem uma equação análoga à equação de Schrödinger, dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_i(r) + v_{cut}(r) \right] u_i(r) = \epsilon_i u_i(r), \tag{2.2.42}$$

onde $v_i(r)$ é o potencial que dá a forma da função radial, e $v_{cut}(r)$ é o potencial de confinamento, o qual garante um decaimento suave para zero das funções de base e suas derivadas.

No pacote FHI-aims, as funções de base a serem utilizadas, bem como as propriedades dos potenciais v_i e v_{cut} , podem ser definidas pelo usuário durante a configuração de um cálculo DFT. Neste trabalho são utilizados dois conjuntos de funções de base padrões do FHI-aims, denominados *light* e *tight*. Mais detalhes sobre suas parametrizações podem ser encontradas na literatura (86, 87).

2.3 Características da superfície de energia potencial

Como é possível notar pelas seções anteriores, mesmo para sistemas simples, contendo um número relativamente pequeno de átomos e elétrons, a SEP é um objeto complexo, uma vez que busca descrever as interações entre todos os átomos do sistema, incluindo tanto interações de curto alcance quanto longo alcance. No restante desta seção é feita uma discussão das principais maneiras de caracterizar uma SEP e suas propriedades.

Através da SEP é possível determinar um grande número de propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas relativas ao sistema correspondente (37). Metologias que visam determinar tais propriedades usualmente focam-se na análise dos pontos estacionários da SEP, nos quais as forças atuando sobre os átomos se anulam, sendo os pontos estacionários de

maior interesse aqueles que correspondem aos mínimos locais. Configurações mecanicamente estáveis correspondem a pontos de mínimo local, nos quais perturbações na configuração do sistema fazem com que a energia total aumente.

Um conceito importante relacionado aos pontos estacionários é o de caminho de descida mais ingrime (SDP – steepest descent path). Partindo de uma configuração qualquer, um SDP é definido como o caminho que se obtém movendo-se de forma descendente na SEP, seguindo a direção da força total em cada ponto até que o gradiente da energia se anule. O caminho resultante na SEP é definido de forma única, e cada ponto do espaço de configurações com gradiente não nulo pertence a exatamente um só caminho. O conjunto de pontos da SEP que possuem um SDP levando a um mesmo mínimo local é definido como um basin de atração. Configurações que pertencem ao mesmo basin de atração são aquelas que quando relaxadas localmente resultarão na mesma estrutura de mínimo local. Uma vez que os SDP são únicos, diferentes basins não se sobrepõe e definem regiões de alcance dos mínimos locais.

Outros pontos estacionários de interesse da SEP são os que correspondem à estruturas de transição, associados aos pontos cela da superfície, também chamados de estados de transição. Um caminho conectando dois mínimos locais sobre o qual a energia é minimizada em relação a outros possíveis caminhos é definido como um conjunto de pontos de transição, ou um caminho de transição, e este sempre cruza um ponto de cela da SEP. A partir de um estado de transição, localizado em um ponto de cela com gradiente nulo, partem dois SDPs em direções opostas, cada qual levando a um dos mínimos locais conectados pelo caminho de transição.

Uma das principais dificuldades envolvidas no estudo de uma SEP é que seu número de pontos estacionários cresce exponencialmente conforme o número de átomos aumenta (35–37, 88). Por essa razão, a tarefa de explorar a SEP é custosa, seja ela em busca do mínimo global, seja com o intuito de enumerar mínimos locais e caminhos de transição. Assim, metodologias eficientes de otimização, em especial otimização global, possuem importância fundamental do ponto de vista de compreender o comportamento de sistemas atômicos.

Na figura 2.1 é exibida uma região de uma SEP hipotética para um sistema com duas coordenadas livres, com alguns dos mínimos locais denotados pelas letras de A a F na projeção das curvas de nível. O mínimo A é um mínimo global, enquanto os pontos conectando os mínimos locais D e E correspondem a um caminho de transição. Convém notar que a SEP ilustrada na figura é mais simples que uma SEP real, na qual geralmente há muitas enrugações e uma maior quantidade de mínimos locais caminhos de transição.

As propriedades termodinâmicas de equilíbrio podem ser determinadas localmente para isômeros correspondendo a mínimos locais, ou através de médias globais no *ensemble* defi-

nido pela SEP, levando em conta as energias relativas dos mínimos e volumes de espaços de configurações localizados nas proximidades dos mínimos. Os mínimos locais podem, ainda, serem tratados como mínimos de energia livre, permitindo que funções de partição sejam modeladas para cada um deles com o uso de densidades estados harmônicas ou outras aproximações (37). As conexões entre os mínimos, determinadas pelos caminhos de transição, são relevantes quando o objetivo é estudar a dinâmica do sistema, como taxas de reações e condições que permitem transições entre diferentes isômeros (89). De maneira geral, é possível caracterizar a SEP e extrair informações relevantes utilizando apenas os seus pontos estacionários. Analisar propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas de um sistema em termos dos mínimos locais e estados de transição equivale a reduzir a exploração da SEP a um problema de otimização, no qual o objetivo é encontrar os mínimos e pontos de cela (1, 3).

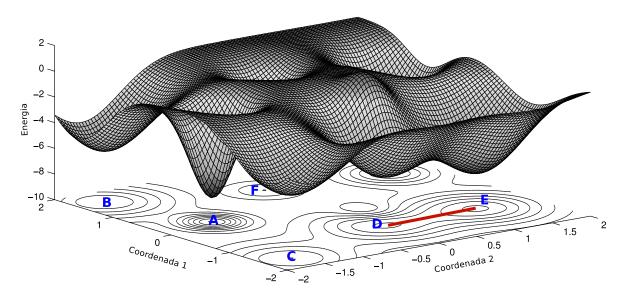


Figura 2.1 – Região de uma superfície de energia potencial hipotética para um sistema com dois graus de liberdade. Alguns dos mínimos locais estão marcados com letras de A a F, sendo A o mínimo global, e a linha conectando os mínimos D e E representando um caminho de transição. As coordenadas e energia são dadas em unidades arbitrárias.

2.4 Topologia da superfície de energia potencial

O estudo da topologia da SEP é importante pois técnicas de visualização tradicionais (e.g., um gráfico) são impraticáveis para funções que dependem de um grande número de variáveis. Uma vez que os pontos estacionários da SEP fornecem informações acerca do comportamento do sistema, é comum definir a topologia da superfície em termos destes pontos. Destacam-

se duas abordagens complementares, sequências monotônicas e grafos de desconectividade, ambas envolvendo a identificação de mínimos locais conectados por caminhos de transição.

2.4.1 Sequências monotônicas

Este conceito foi introduzido por Kunz e Berry (90, 91), e uma sequência monotônica é definida como um conjunto ordenado de mínimos locais conectados por caminhos de transição, cujas energias decrescem monotonicamente. Assim, uma sequência monotônica pode ser vista como um caminho passando por diversos mínimos locais de uma região e terminando em um mínimo relativamente profundo. Um grupo de sequências monotônicas que terminam no mesmo mínimo local é denominado funil ou região de alcance daquele mínimo. Uma sequência monotônica que termina no mínimo global é denominada primária, e um grupo de sequências primárias é denominado funil primário ou região de alcance do mínimo global. Além disso, uma determinada configuração pode pertencer a múltiplos funis, diferente do que ocorre no caso de *basins*. Exemplos de sequências monotônicas e funis podem ser vistos na figura 2.2.

A otimização global de uma SEP é facilitada quando o sistema em questão apresenta um único funil convergindo para o mínimo global, uma vez que a topologia da superfície favorece a relaxação para este mínimo. Em contraste com este cenário, a busca pelo mínimo global em uma SEP que apresenta múltiplos funis possui dificuldades inerentes. Nesse caso, as chances de sucesso são maiores quando a exploração finalmente atinge o funil primário, todavia, caso a busca esteja confinada a outro funil, as chances de atingir o funil primário são pequenas pois requer a necessidade de a transpôr altas barreiras de energia. Tomando o exemplo da figura 2.2 e considerando a exploração concentrada no funil C, a fim de explorar o funil primário A é necessário sobrepor a barreira de energia separando os funis B e C, e então a barreira separando A e B.

Sequências monotônicas permitiram que fossem obtidas as primeiras evidências sobre como sistemas distintos relaxam para o mínimo global a partir de uma configuração de alta energia. Utilizando o método simulated annealing para identificar e enumerar pontos estacionário da SEP, Ball et al. (92) construíram sequências monotônicas para os clusters Ar_{19} e (KCI) $_{32}$ descritos pelo potencial de LJ. Para o sistema Ar_{19} verificou-se que que uma taxa de resfriamento de 10^9 K/s faz com que a busca fique aprisionada em um mínimo local na maior parte das simulações, o que indica que esta taxa é muito elevada para simular com precisão a relaxação. Em contrapartida, para o cluster (KCI) $_{32}$ foi possível encontrar o mínimo global mesmo com uma taxa de 10^{12} K/s. Através das sequências monotônicas determinou-se que na região de alcance do mínimo global para da SEP do cluster Ar_{19} existem mínimos locais profundos,

separados do mínimo global por altas barreiras energéticas, o que explica o aprisionamento da busca. Já as sequências do sistema $(KCI)_{32}$ revelam que os mínimos locais estão separados por barreiras de energia pequenas, mais fácies de serem transpostas, permitindo assim que o sistema atinja o mínimo global mesmo com uma elevada taxa de resfriamento na simulação.

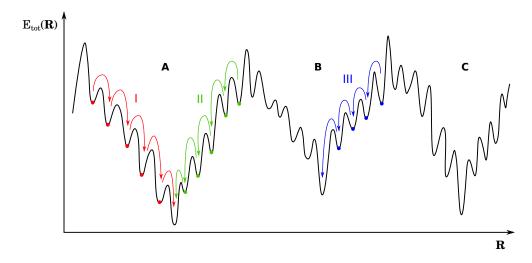


Figura 2.2 – Região de uma SEP contendo múltiplos funis, marcados como A, B e C. Três sequências monotônicas são exibidas, I, II e III, e os mínimos locais pertencentes a cada sequência estão denotados com suas respectivas cores. As sequências I e II pertencem ao funil primário.

2.4.2 Grafos de desconectividade

Uma maneira alternativa de descrever a topologia global da SEP é a abordagem de grafos de desconectividade, proposta originalmente por Becker e Karplus (93) e amplamente explorada por Wales e colaboradores (1, 3, 94–97). A vantagem deste método em relação à sequências monotônicas reside no fato deste permitir que as conexões entre os mínimos locais sejam visualizadas com maior facilidade. Para construir um grafo de desconectividade é necessário construir um banco de dados de mínimos locais e estados de transição que os conectam. Para sistemas grandes é impraticável incluir todos os possíveis mínimos locais neste banco de dados, porém é possível utilizar apenas um subconjunto representativo que preserva as principais características da SEP (1).

Na construção de um grafo de desconectividade, dada uma energia E_{α} , os mínimos locais situados abaixo de E_{α} podem estar associados a diferentes *superbasins*. Dois mínimos pertencentes ao mesmo *superbasin* podem ser conectados por caminhos de transição que não excedem a energia E_{α} , enquanto caminhos conectando mínimos de diferentes *superbasins* necessariamente passam por um estado de transição com energia superior a E_{α} . Se dois mínimo

locais podem ser conectados por mais de um caminho de transição, apenas o caminho de menor energia é levado em consideração, pois este determina a energia mínima que torna os mínimos mutuamente acessíveis. Para E_{α} correspondendo à energia mais baixa da SEP existe apenas um superbasin, que inclui apenas o mínimo global. Para energias sucessivamente mais altas, um número maior de superbasins é observado à medida que mais mínimos locais são alcançados. Conforme E_{α} se torna grande o suficiente para ultrapassar altas barreiras de energia, os superbasins se unem, até que para uma determinada energia é possível definir um único superbasin contendo todos os mínimos locais da SEP.

Esta análise introduz uma escala de energia dada por diferentes valores E_{α} que separam a SEP em vários níveis de *superbasins*. O grafo de desconectividade é construído analisando os *superbasins* para um conjunto de valores de E_{α} , e.g., $E_1 < E_2 < E_3 < \ldots < E_n$, no qual E_1 é a energia que define o *superbasin* contendo o mínimo global e E_n define o *superbasin* contendo todos os mínimos locais. O eixo vertical do grafo é associado à energia, com valores decrescentes de cima para baixo, e cada *superbasin* definido pela energia E_{α} ($\alpha=1,2,3,\ldots,n$) é associado a um nó ou vértice do grafo. Nós associados a *superbasins* de energia E_{α} são tratados como nós filhos do nó correspondente ao *superbasin* de energia $E_{\alpha+1}$ ($E_{\alpha} < E_{\alpha+1}$), e conectados a este através de arestas. Uma vantagem deste tipo de grafo é que o comprimento das arestas na direção vertical está diretamente relacionado à profundidade ou magnitude das barreiras de energia separando diferentes mínimos locais, permitindo assim que as características topológicas da SEP sejam distinguidas com maior clareza.

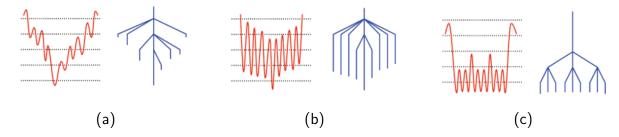


Figura 2.3 – Exemplos de superfícies de energia potencial (em vermelho) e respectivos grafos de desconectividade (em azul). Figura publicada originalmente por Wales e Bogdan (1).

A figura 2.3 ilustra três diferentes cenários, cada um com uma representação da SEP e do respectivo grafo de desconectividade gerado para cinco valores de energia, denotados pelas linhas pontilhadas. Na figura 2.3-(a) a SEP é composta por um único funil ingrime com um mínimo global bem definido e as barreiras de energia associadas às transições para mínimos de menor energia são relativamente baixas. A SEP da figura 2.3-(b) apresenta ainda um único funil associado a um mínimo global bem definido, contudo, este funil é mais suave que no caso

(a), e as barreiras de energia são maiores. Já a figura 2.3-(c), por sua vez, oferece um cenário diferente dos outros dois, caracterizado por diversos mínimos locais de energias comparáveis e duas ou mais escalas de energia distintas definindo barreiras entre eles, e portanto possui uma estrutura hierárquica mais enrugada e diferenciada das outras duas.

Os cenários ilustrados na figura 2.3 apresentam diferentes graus de dificuldade em relação à otimização global. Na situação (a), como as barreiras de energia são pequenas, verifica-se uma relaxação eficiente para o mínimo global para um intervalo grande de temperaturas, e métodos de otimização global não teriam grandes dificuldades em encontrar a estrutura de mínimo global. A relaxação no cenário (b) requer temperaturas maiores em relação ao (a), pois as barreiras de energia são mais acentuadas. No cenário (c) o mínimo global é mais difícil de ser atingido pois há uma competição entre os diversos mínimos locais de baixas energias, e é a situação que apresenta maiores desafios para os métodos de otimização global. Em geral, a busca pelo mínimo global é mais difícil para casos em que o mínimo global reside em um funil separado por altas barreiras de energia de outros funis da SEP. Tal situação pode ser visualizada ao considerar os dois picos centrais mais acentuados da figura 2.3-(c) como tendo maiores energias, separando assim a SEP em três regiões.

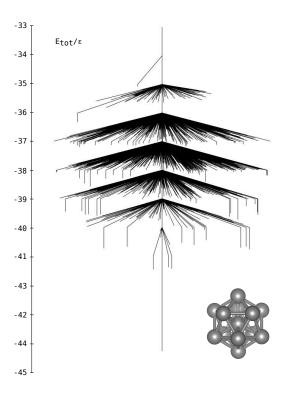


Figura 2.4 – Grafo de desconectividade para o sistema LJ $_{13}$ incluindo 1467 mínimos locais distintos. Energias dadas em unidades de ϵ , a profundidade do poço de energia do potencial de Lennard-Jones. A estrutura de mínimo global é ilustrada. Figura adaptada das referências (2, 3).

Na figura 2.4 é mostrado o grafo de desconectividade para o cluster LJ₁₃. Nesse exemplo é possível notar que o funil primário, associado ao mínimo global, representa a região dominante da SEP, e que as barreiras de energia entre diferentes *superbasins* são relativamente pequenas, o que justifica o baixo grau de dificuldade em encontrar a estrutura de mínimo global para esse sistema. Esta situação é análoga ao caso apresentado na figura 2.3-(a).

2.5 Paradoxo de Levinthal

Dada a dependência exponencial do número de mínimos de um SEP com o número de graus de liberdade do sistema, pode-se concluir que uma cadeia de peptídeos ao se enovelar em uma proteína possui uma enorme quantidade de conformações estáveis possíveis. Este fato levou Cyrus Levinthal (98) a observar que se o enovelamento de uma proteína ocorresse de forma aleatória, na qual mínimos correspondentes à conformações estáveis fossem visitados sequencialmente com a mesma probabilidade durante a relaxação natural do sistema, então o processo demoraria um tempo muito longo, estimado mais longo que a idade do universo. Na realidade, porém, verifica-se que uma proteína atinge sua configuração enovelada de maior estabilidade em uma escala de tempo de microsegundos. Esta contradição é conhecida como paradoxo de Levinthal, e se aplica igualmente a sistemas cujo número de graus de liberdade da SEP implique em uma grande quantidade de mínimos locais, incluindo clusters e NPs (99).

Muitas argumentações foram propostas para tentar resolver este paradoxo (100–102) e uma delas em especial apresenta grande aceitação por ser simples e intuitiva, sendo baseada na análise topológica de SEPs. A topologia da SEP sugere que a relaxação para o mínimo global não é aleatória, pois as conformações possíveis possuem diferentes pesos estatísticos no ensemble termodinâmico, e também porque as conformações não estão dispostas de maneira aleatória no espaço de configurações (103). A observação de Levinthal assume, incorretamente, que a SEP é achatada, como um campo de golfe no qual um dos buracos corresponde ao estado nativo da proteína, i.e., o mínimo global (104). Uma análise detalhada da SEP, porém, revela que a organização em diferentes funis impõe uma topologia similar a vales e montanhas, com uma tendência de relaxação para o mínimo global, ou um bias energético. Uma vez que o processo de relaxação passe a acontecer dentro de um dos funis dominantes da SEP, o sistema segue caminhos bem definidos que buscam reduzir a energia total, passando por um número reduzido de mínimos locais até que atinja a região de mais baixa energia do funil.

Através de modelos simples que incorporam este bias energético é possível demonstrar

que o tempo de relaxação reduz-se a escalas com maior significado físico, resolvendo-se assim o paradoxo de Levinthal (105, 106). Além disso, essa argumentação baseada em topologia sugere que um método de otimização global eficiente não pode fazer uma busca completamente aleatória no espaço de configurações, mas sim priorizar regiões em que há uma tendência energética em direção do mínimo global através da introdução de algum tipo de inteligência na busca.

CAPÍTULO 3

Método Basin-Hopping Monte Carlo Revisado

Neste capítulo é apresentada uma revisão do método BHMC padrão aplicado à clusters e NPs, o qual constitui a base da metodologia desenvolvida neste trabalho, o método RBHMC, apresentado em seguida.

3.1 Método Basin-Hopping Monte Carlo padrão

O método BHMC pertence à classe de técnicas de transformação de superfície, na qual a SEP sofre transformações com objetivo de tornar sua exploração global mais simples (37, 50, 103). Essas técnicas incluem suavização da SEP, redução do número de mínimos locais e dos estados de transição. Diferente da maioria das técnicas dessa classe, porém, a transformação da SEP realizada no método BHMC não altera a posição dos mínimos locais, e consequentemente, a posição do mínimo global, não sendo necessário empregar um procedimento para mapear a superfície transformada de volta para a original, uma tarefa que nem sempre é fácil de ser realizada (50).

No método BHMC a SEP, $E_{\rm tot}({\bf R})$, é transformada através do mapeamento de cada um dos seus pontos sobre um mínimo local, realizado por métodos de minimização local. Essa transformação dá origem a uma nova SEP, definida como

$$\tilde{E}_{\text{tot}}(\mathbf{R}) = \min(E_{\text{tot}}(\mathbf{R})),$$
(3.1.1)

onde 'min' representa a minimização local. Esse procedimento mapeia a superfície original em uma definida pelos *basins* de atração, que particionam todo o espaço de configurações e não se sobrepõe, e portanto fazem com que a SEP transformada assuma a topologia de um conjunto de platôs localizados nos níveis dos mínimos locais da SEP original. Dessa maneira,

o mínimo global da SEP transformada tem a mesma energia que o mínimo global da SEP original, portanto ao invés de realizar a otimização global de $E_{\rm tot}({\bf R})$, é possível otimizar $\tilde{E}_{\rm tot}({\bf R})$, uma tarefa mais simples pois o número de estruturas possíveis na SEP transformada é menor que na original. Além disso, a transformação da SEP elimina barreiras de energia para transições de mínimos de menor energia, facilitando a exploração da SEP e acelerando a dinâmica do sistema. A figura 3.1 ilustra o efeito da transformação da SEP realizada no método BHMC.

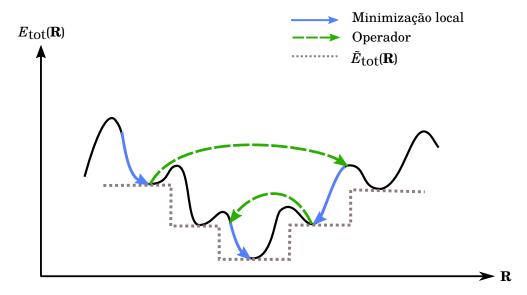


Figura 3.1 – Método BHMC padrão.

No método BHMC a exploração da SEP é realizada através de um processo de amostragem Monte Carlo. Uma estrutura inicial é gerada aleatoriamente e então suas coordenadas são minimizadas localmente, correspondendo portanto a um mínimo local aleatório da SEP modificada. A cada passo do método BHMC, a configuração atual, ${\bf R}$, é perturbada e uma nova configuração, ${\bf R}'$, é gerada e minimizada localmente. Essa perturbação se dá através da aplicação de um operador que realiza deslocamentos aleatórios nos átomos em torno das suas posições atuais, e tem como objetivo mover a busca de um mínimo local para outro. A nova configuração, ${\bf R}'$, é aceita segundo o critério de Metropolis. Sendo $E=E({\bf R})$ a energia da configuração atual, e $E'=E({\bf R}')$ a energia da nova configuração, a configuração ${\bf R}'$ é aceita pelo critério de Metropolis caso $E' \leq E$. Caso E' > E, então a nova configuração é aceita com probabilidade $\exp{(-\Delta E/k_BT)}$, onde $\Delta E=E'-E$, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura de amostragem do processo de Monte Carlo. Quando uma nova configuração é aceita ela se torna a configuração atual, i.e., ${\bf R}={\bf R}'$, e a busca continua a partir do ponto ${\bf R}'$ na SEP. Em caso de rejeição, a estrutura ${\bf R}'$ é descartada e a exploração continua a partir de ${\bf R}$.

As implementações do método BHMC padrão usualmente empregam apenas o operador de deslocamentos descrito acima, porém é possível introduzir mais operadores que aumentam as chances de sucesso do método em encontrar o mínimo global, uma vez que aumentam a mobilidade sobre a SEP, sendo esta uma das contribuições do presente trabalho. É importante destacar que o procedimento de mapeamento da SEP dado pela equação 3.1.1 é aplicado somente às configurações visitadas durante a busca, e não à SEP como um todo, porém do ponto de vista de busca, é como se toda a SEP fosse transformada.

Devido à transformação da SEP em um conjunto de *basins* de atração, os deslocamentos realizados no método BHMC são consideravelmente maiores que os deslocamentos utilizados no método Monte Carlo tradicional (50), uma vez que pequenos deslocamentos resultarão em novas configurações que, ao serem minimizadas localmente, corresponderão ao mesmo *basin* de atração da configuração original. Esses deslocamentos de maior magnitude seriam impossíveis no método de Monte Carlo tradicional, onde é preciso manter o sistema em uma situação de quase-equilíbrio para que não ocorra a violação do balanceamento detalhado e das condições da hipótese ergódica. No método BHMC visando otimização global, porém, o objetivo não é fazer uma amostragem estatística a fim de calcular médias termodinâmicas do sistema, mas sim encontrar o mínimo global da SEP.

Para fins de exploração, a temperatura presente no critério de Metropolis é um parâmetro artificial, responsável por controlar a busca segundo o método de Monte Carlo. Apesar disso, uma escolha ótima da temperatura depende do sistema e da SEP em questão, uma vez que a temperatura deve permitir que barreiras de energia separando diferentes regiões da SEP possam ser transpostas, e tais barreiras claramente dependem do sistema em estudo. No método BHMC padrão, onde apenas deslocamentos atômicos são realizados, a temperatura é o único parâmetro externo, uma vez que a magnitude dos deslocamentos pode ser ajustada para permitir uma taxa de aceitação desejada para novas configurações (37, 50). Essa abordagem simples, na qual os parâmetros dos operadores são controlados a fim de manter uma taxa de aceitação definida, torna-se impraticável quando mais operadores estão presentes

O método BHMC padrão foi aplicado inicialmente por Wales e Doye para clusters ${\rm LJ}_N$ com até N=110 átomos, e permitiu que mínimos globais inéditos fossem descobertos para N=69,78,107 (50) . Outros sistemas descritos por potenciais empíricos tratados com BHMC incluem clusters de metais de transição com até 80 átomos descritos pelo potencial de SC (7), clusters de Al (107), de Si (108), de água (109), entre outros.

3.1.1 Dificuldades

Apesar dos muitos sucessos no âmbito de potenciais empíricos, a taxa de sucesso* para casos difíceis em geral é baixa. Por exemplo, utilizando busca sem bias, Wales e Doye (50) não foram capazes de identificar o mínimo global do cluster LJ_{75} com o método BHMC padrão. Locatelli e Schoen (110) reportaram taxas de sucesso de 0.4%, 0.8% e 0.6% para os casos LJ_{75} , LJ_{76} e LJ_{98} , respectivamente. Para esses três casos, Iwamatsu e Okabe (111) atingiram taxas de sucesso de 1%, 5% e 10%, respectivamente, enquanto para LJ₁₀₂, LJ₁₀₃ e L J_{104} a taxa de sucesso não passou de 3% com o método BHMC padrão. Em um estudo recente, Wales e colaboradores (11) reportaram que é possível atingir uma taxa de sucesso de 100% para o método BHMC padrão no caso de clusters de LJ, porém empregando uma técnica múltiplas reinicializações, na qual a busca é reinicializada aleatoriamente com frequência. Essa estratégia, porém, não pode ser empregada de maneira tão direta para partículas descritas por DFT, uma vez que uma reinicialização implica no descarte de todos os passos de Metropolis realizados até o momento em que ela ocorre, uma prática inviável no caso de cálculos custosos. Para clusters Ag₄₂Pd₁₃ descritos pelo potencial de SC, Kim et al. (112) reportaram uma taxa de sucesso de 0% utilizando o método BHMC padrão, e de apenas 18.3% utilizando esse método com a introdução de um novo operador.

Além de baixas taxas de sucesso, é possível notar que muitos dos mínimos globais encontrados pelo método BHMC padrão e reportados na literatura foram superados por estudos posteriores empregando outros métodos de otimização global. Por exemplo, Doye e Meyer (12) publicaram mínimos globais de um total de 576 clusters de LJ binários obtidos com o método BHMC padrão, ao passo que em trabalhos posteriores 104 desses mínimos foram superados por resultados obtidos por outros autores utilizando outras metodologias de otimização global (8, 9, 14).

As deficiências do método BHMC para casos mais difíceis, como LJ₇₅ e LJ₉₈, devem-se à baixa mobilidade sobre a SEP. Em particular, esses casos considerados difíceis apresentam SEPs com múltiplos funis, na qual o funil do mínimo global situa-se em uma região segregada por altas barreiras de energia, de modo que deslocamentos atômicos não são capazes de levar a busca para este funil uma vez que ela fique aprisionada em outra região. Para tentar solucionar este, alguns autores introduziram operadores adicionais (111, 112), porém de maneira esparsa,

^{*}Como o método BHMC é um método estocástico, uma das maneiras de quantificar sua eficiência é através da taxa de sucesso. Essa taxa se refere ao número de aplicações do método que são capazes de reproduzir mínimos globais putativos reportados na literatura dentro de um conjunto finito de aplicações. Por exemplo, uma taxa de sucesso de 10% indica que a cada 100 aplicações, foi possível obter os mínimos globais esperados em 10 delas, em média.

nunca excedendo dois ou três operadores, e não apresentando novas estratégias para aplicá-los. Por essas razões, essas melhorias pontuais não foram suficientes para fazer com que o método BHMC padrão atingisse elevadas taxas de sucesso para cenários de SEPs com múltiplos funis.

Para sistemas descritos por DFT, o número de trabalhos empregando apenas o método BHMC padrão ainda é pouco expressivo e geralmente envolve clusters de poucos átomos (57–60, 113). Encontram-se também na literatura trabalhos que empregam uma estratégia mista, na qual a otimização com BHMC é feita em uma SEP empírica ou semi-empírica, e então candidatos a mínimo global são refinados com cálculos de DFT (52–56, 114, 115). Essa abordagem pode apresentar bons resultados para alguns casos específicos, porém não é geral uma vez que o mínimo global da SEP empírica em geral não coincide com o mínimo global da SEP descrita por mecânica quântica. Alguns trabalhos combinam o método BHMC padrão com outros métodos, empregando tanto potenciais empíricos (116) quanto formalismos de primeiros princípios (10), porém não constituem abordagens gerais e envolvem *bias* específicos dos sistemas abordados.

No caso de partículas descritas por primeiros princípios, o número modesto de trabalhos empregando o método BHMC padrão é um reflexo das dificuldades existentes no método. Como cálculos de DFT são muito mais custosos computacionalmente que cálculos envolvendo potenciais empíricos, baixas taxas de sucesso implicam na necessidade de uma quantidade maior de cálculos para atingir o mínimo global.

3.2 Método Basin-Hopping Monte Carlo Revisado

Tendo em vista as dificuldades discutidas na seção anterior, este trabalho propõe o método RBHMC, uma versão aperfeiçoada do método BHMC padrão. Neste método as ideias básicas do método BHMC padrão são mantidas, isto é, a SEP original a ser explorada é transformada através de minimizações locais (equação 3.1.1), e a SEP transformada é explorada através de uma amostragem de Monte Carlo utilizando o critério de Metropolis. A ideia da metodologia por trás do RBHMC é manter a base do método BHMC padrão, porém introduzir novas estratégias que permitem que as dificuldades sejam superadas.

As estratégias introduzidas no método RBHMC consistem em: (i) um procedimento mais criterioso de inicialização aleatória das partículas, porém sem bias; (ii) o emprego de um grande conjunto de operadores para gerar novas configurações, categorizados em operadores locais e não-locais, e que aumentam a mobilidade da busca sobre a SEP, reduzindo as chances de

aprisionamento em regiões de mínimos locais profundos; (iii) estratégias para aplicar os operadores de maneira eficiente, tirando proveito das melhores características de cada operador; (iv) um operador de filtro estrutural que identifica e remove soluções improváveis, particularmente útil para RBHMC-DFT (isto é, RBHMC aplicado à partículas descritas por DFT).

3.3 Inicialização aleatória

A configuração aleatória inicial é gerada distribuindo-se N pontos aleatoriamente em uma caixa esférica ou cúbica, ambas de volumes iguais. O raio da esfera é calculado de acordo com a equação abaixo, adaptada da referência (117),

$$R = 2R_c \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{3N}{4\pi\sqrt{2}} \right)^{1/3} \right], \tag{3.3.1}$$

onde R_c é a média do raio covalente das M espécies químicas, isto é,

$$R_c = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^{M} R_c^{\alpha}.$$
 (3.3.2)

Na equação 3.3.2, R_c^{α} é o raio covalente da espécie química α , cujo valor pode ser encontrado na referência (118) para Z=1-96. No caso de partículas descritas por potenciais empíricos de LJ e SC com unidades reduzidas, R_c é tomado como a média da metade da distância de cada átomo ao seu vizinho mais próximo. O termo de raiz cúbica na equação 3.3.1 é necessário para obter o comportamento de escala correto para volume da partícula em função do número de átomos.

Configurações iniciais com átomos sobrepostos ou desconectados da partícula são improváveis fisicamente. Tais casos são particularmente prejudiciais para cálculos DFT, uma vez que tornam difícil a convergência do cálculo auto-consistente da densidade eletrônica. A fim de evitar isso, as posições atômicas aleatoriamente inicializadas são submetidas à condição de que a distância de qualquer átomo i ao seu vizinho mais próximo j, $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$, deve satisfazer a relação

$$(1 - \gamma)R_c^{\alpha\beta} < R_{ij} < (1 + \gamma)R_c^{\alpha\beta}, \tag{3.3.3}$$

onde γ é um parâmetro ajustável, α e β correspondem às espécies químicas dos átomos i e j, respectivamente, e $R_c^{\alpha\beta}=R_c^{\alpha}+R_c^{\beta}$.

A condição de inicialização apresentada acima não é estritamente necessária para partículas

descritas pelos potenciais de LJ ou SC, já que nesses casos as energias e forças associadas são calculadas através de equações analíticas, e a maioria dos procedimentos de minimização local são capazes de lidar com gradientes de alta magnitude na SEP, i.e., átomos muito próximos, ou átomos desconectados. Todavia, mesmo para LJ e SC a condição de inicialização favorece partículas iniciais com energias mais próximas da energia de mínimo global. Testes realizados com RBHMC-DFT indicam que uma escolha de γ entre 0.2 e 0.4 favorece boas configurações iniciais.

3.4 Minimização local

Métodos de minimização local são procedimentos determinísticos que partem de um ponto arbitrário localizado sobre a SEP e guiam o sistema para o mínimo local mais próximo daquele ponto. Para tal, esses métodos procuram seguir caminhos descendentes sobre a SEP, utilizando como informações o valor da função e possivelmente suas derivadas. Em princípio, a minimização local empregada no método RBHMC pode ser de qualquer natureza. A única exigência é que garanta que, quando aplicado em uma configuração qualquer, uma configuração correspondente a um mínimo local seja obtida. Existe uma grande variedade de métodos de minimização local na literatura (119–121), e neste trabalho foram empregados três métodos nos estudos de casos apresentados nos capítulos 5 e 6. Esse métodos são descritos brevemente abaixo, e em mais detalhes no apêndice B.

Steepest descent adaptativo (SDA)

Este método é baseado no *steepest descent* clássico, no qual a função é minimizada seguindo o caminho de descida mais ingrime, dado pelo negativo do seu gradiente. No caso de minimização local da SEP associada a uma partícula, os átomos são deslocados na direção das forças, até que um ponto de forças nulas é alcançado. O método SDA recebe este nome pois ajusta os tamanhos dos passos dados sobre a SEP de maneira automática ao longo da minimização, ao invés de empregar um procedimento de minimização linear na direção das forças.

Gradientes conjugados (GC)

No método GC, a direção de busca sobre a SEP em cada passo da minimização local é determinada pela direção conjugada ao gradiente, levando em conta os valores do gradiente nas iterações anteriores. Este método apresenta convergência para o mínimo local em um número menor de passos em comparação com o método SDA, porém tem

dificuldades em regiões mal condicionadas da SEP, em especial em regiões que não podem ser aproximadas por uma função harmônica. Para evitar esse problema, nesse trabalho o método SDA é utilizado por alguns passos iniciais a fim de atingir uma região bem condicionada, e então GC é invocado para realizar o restante da minimização.

• Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)

Este método é baseado no método de Newton e utiliza as segundas derivadas da função para encontrar seus pontos estacionários. Para funções de muitas dimensões, como uma SEP, o cálculo da matriz Hessiana pode ser custoso e muitas vezes impraticável. Para resolver este problema, no método BFGS a matriz Hessiana é aproximada a partir do gradiente, e leva em conta um histórico de gradientes obtidos em iterações anteriores. O método BFGS tem desempenho ótimo quando a região nas proximidades de um mínimo local pode ser considerada, em boa aproximação, como uma função harmônica. É comum utilizar o método SDA por alguns passos iniciais para atingir uma região bem condicionada antes de aplicar o método BFGS, assim como é feito no método GC.

Para clusters de LJ e SC com até 148 átomos, o método de minimização local empregado foi o SDA, o qual, pelos testes realizados, garante bom desempenho para esta faixa de tamanhos e fornece resultados comparáveis com dados da literatura em até 6 e 4 casas decimais para LJ e SC, respectivamente. Para NPs de LJ com $N \geq 200$ átomos, o método empregado foi a versão de Dai-Liao (122) do método GC, uma vez que verificou-se que para partículas de LJ este método é mais eficiente que outras variantes do método GC (123). Esses dois métodos, SDA e GC, foram implementados no pacote de otimização global desenvolvido ao longo deste trabalho de mestrado. Para os cálculos de DFT, o método empregado foi o BFGS conforme implementado no pacote de estrutura eletrônica FHI-aims (86, 120).

3.5 Operadores

Um dos principais fatores governando o desempenho do método RBHMC é a maneira com que novas configurações são geradas ao longo da otimização global para serem submetidas ao critério de Metropolis, uma vez que é através das novas configurações aceitas que o método é capaz de explorar diferentes basins de atração da SEP. A tarefa de gerar novas configurações fica a cargo dos operadores, e neste trabalho é proposta a combinação de um grande conjunto de operadores, indo além de simples deslocamentos atômicos presentes na maioria das implementações do método BHMC padrão. Dentro do método RBHMC identificam-se dois grupos

3.5 Operadores 65

de operadores, locais e não-locais, que trabalham em conjunto para aumentar a mobilidade da busca sobre a SEP.

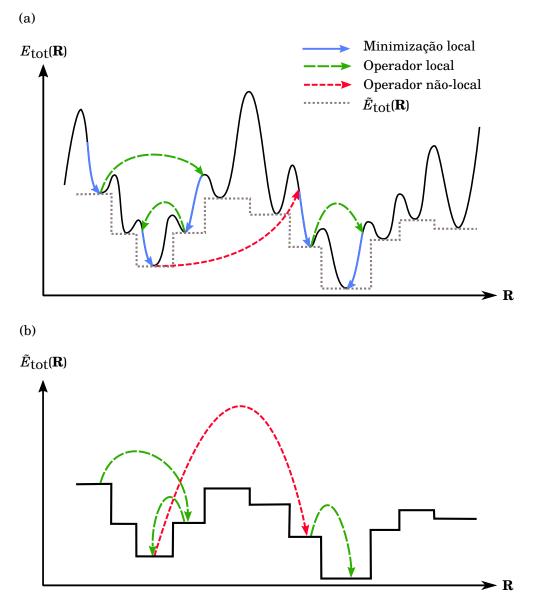


Figura 3.2 – Método BHMC revisado. (a) Funcionamento do método para uma SEP hipotética, empregando operadores locais e não-locais. (b) Efeito da transformação da SEP em um conjunto de *basins* de atração.

Operadores não-locais são aqueles que produzem novas configurações consideravelmente diferentes das configurações que são lhes são fornecidas, e portanto são responsáveis por dirigir a busca para diferentes regiões da SEP em poucos passos. Por outro lado, operadores locais geram novas configurações através de deslocamentos atômicos em torno das posições originais de cada átomo, produzindo alterações estruturais mais modestas em relação às configurações fornecidas, e assim permitem que cada região da SEP seja explorada exaustivamente. A ideia desta abordagem é que operadores locais sozinhos levam muitos passos para mover a busca para

diferentes regiões da SEP separadas por altas barreiras de energia, e portanto os operadores não-locais facilitam essa mobilidade. Essa estratégia busca superar as dificuldades impostas pela topologia da SEP, como no caso de múltiplos funis com o funil primário segregado por uma alta barreira de energia, uma situação em que o método BHMC padrão possui dificuldades. Na figura 3.2 é possível observar as diferenças entre os dois tipos de operadores na exploração da SEP, e também a transformação aplicada à SEP para mapeá-la em um conjunto de platôs determinados pelos mínimos locais.

Além de operadores locais e não-locais, um terceiro tipo de operador se faz presente nesta metodologia. Esses operadores, denominados auxiliares, incluem dois operadores que trabalham em conjunto com os outros e servem para aumentar as chances de sucesso de localizar o mínimo global. A diferença em relação aos outros dois tipos descritos acima é que os operadores auxiliares utilizam as estruturas geradas pelos outros operadores para alterar a dinâmica da otimização, não sendo eles próprios capazes de gerar novas estruturas.

De acordo com a literatura pesquisada, nenhuma metodologia de otimização global baseada no método BHMC combina um conjunto tão vasto de operadores de maneira geral, aplicável tanto para partículas descritas por potenciais empíricos quanto por DFT, e mantendo o critério de Metropolis inalterado. Há alguns estudos que empregam diversos operadores em conjunto com o método BHMC padrão (124–126), porém em número menor e sem tanta variedade em comparação com os operadores apresentados nesta metodologia, e também sem apresentar estratégias claras sobre como combinar os diversos operadores de maneira eficiente.

3.5.1 Operadores locais

Os operadores locais são ilustrados na figura 3.3 e discutidos a seguir.

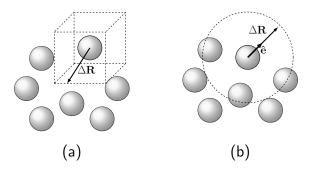


Figura 3.3 – Operadores locais empregados no método RBHMC. (a) Operador de deslocamento cartesiano (CDO). (b) Operador de deslocamento em relação ao centro geométrico (GCDO).

3.5 Operadores 67

3.5.1.1 Operadores de deslocamento atômico

Nesta classe encontram-se dois operadores que atuam em um conjunto de coordenadas atômicas, \mathbf{R} , e deslocam cada átomo em torno de suas posições originais, isto é,

$$\mathbf{R}_i' = \mathbf{R}_i + \Delta \mathbf{R}_i, \tag{3.5.1}$$

onde \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_i' correspondem à antiga posição e nova posição do átomo i, respectivamente, enquanto $\Delta \mathbf{R}_i$ determina a magnitude e direção do deslocamento.

Neste trabalho são utilizadas duas abordagens para o cálculo dos deslocamentos $\Delta \mathbf{R}_i$. Um dos operadores, chamado aqui de *operador de deslocamento cartesiano* (CDO - *cartesian displacement operator*), é uma versão modificada do operador de deslocamento atômico encontrado em implementações do método BHMC padrão (50, 60) e do método de Monte Carlo (73). Para o CDO, o deslocamento de um átomo i é definido como

$$\Delta \mathbf{R}_i = S R_{ij}([-1, +1]_x \hat{\mathbf{x}} + [-1, +1]_y \hat{\mathbf{y}} + [-1, +1]_z \hat{\mathbf{z}}) , \qquad (3.5.2)$$

onde S é um parâmetro constante e R_{ij} é a distância do átomo i ao vizinho mais próximo j, calculado dinamicamente ao longo da otimização. O parâmetro R_{ij} tem o papel de um fator de escala dinâmico que leva em conta variações na magnitude do comprimento de ligações ao determinar a magnitude do deslocamento. Este parâmetro tem um papel importante, por exemplo, ao deslocar átomos próximos da superfície, e para partículas compostas por átomos de mais de uma espécie química, nais quais os comprimentos de ligação entre diferentes tipos de átomos são, em geral, diferentes. A notação [-1,+1] representa um número aleatório originário de uma distribuição uniforme no intervalo entre -1 e +1, que é diferente para cada componente do deslocamento. A definição de $\Delta \mathbf{R}_i$ dada pela pela equação 3.5.2 permite que os deslocamentos tenham magnitude entre 0 e S d_{ij} , e apenas o parâmetro S precisa ser fornecido para o operador (i.e., parâmetro de entrada).

O segundo operador, chamado de *operador de deslocamento em relação ao centro geométrico* (GCDO - *geometric center displacement operator*), leva em consideração a distância do átomo i ao centro geométrico da partícula ao determinar a magnitude do deslocamento. Um operador de deslocamentos dessa natureza é raramente empregado na literatura, e a versão apresentada aqui é uma generalização do operador introduzido por Kim et al. (112). O GCDO é definido pela equação abaixo,

$$\Delta \mathbf{R}_i = \left[(\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}) \left(\frac{R_i}{R_{\text{max}}} \right)^w + \alpha_{\text{min}} \right] R_{ij} \hat{\mathbf{e}}_i(\theta_i, \phi_i) , \qquad (3.5.3)$$

onde os parâmetros constantes α_{\min} e α_{\max} representam fatores que limitam a magnitude mínima e máxima do deslocamento, respectivamente. R_i corresponde à distância do átomo i ao centro geométrico da partícula, R_{\max} corresponde ao raio da partícula, definido como a maior distância de um átomo ao centro geométrico, e R_{ij} é a distância entre o átomo i e o seu vizinho mais próximo j. Assim, o termo $\left(\frac{R_i}{R_{\max}}\right)^w$ faz com que o deslocamento dependa da distância do átomo i ao centro geométrico, e o parâmetro w determina o peso dessa dependência. Esse operador é baseado na expectativa física de que átomos em diferentes regiões da partícula sofram deslocamentos diferentes, e.g., átomos da superfície podem se deslocamento, e é determinado aleatoriamente através da escolha aleatória dos ângulos esféricos θ_i e ϕ_i nos intervalos $[0,\pi]$ e $[0,2\pi]$, respectivamente. Em contraste com o operador CDO definido pela equação 3.5.2, o operador GCDO definido pela equação 3.5.3 requer que três parâmetros externos sejam fornecidos, isto é, α_{\min} , α_{\max} e w.

Testes realizados com os operadores CDO e GCDO indicam que os seguintes valores permitem um bom desempenho dos operadores para diferentes classes de sistema: $0.3 \le S \le 0.4,~0.2 \le \alpha_{\min} \le 0.35,~0.45 \le \alpha_{\max} \le 0.6,~e~w=2$. Tais valores podem ser encarados como uma primeira tentativa na busca do mínimo global, e podem ser otimizados para render um desempenho melhor de acordo com as características específicas do sistema, e.g., espécies químicas, número de átomos, potencial de interação, etc.

O número de átomos deslocados pelos operadores CDO e GCDO é um parâmetro fornecido, que pode variar de 1~a~N. Uma vez definido este número, os átomos podem ser selecionados de acordo com dois critérios, seleção aleatória, ou seleção baseada na contribuição energética de cada átomo para a energia total, i.e., selecionando átomos com maior energia (124). A seleção aleatória pode ser utilizada tanto para partículas descritas por potenciais empíricos quanto por DFT, todavia a seleção baseada na energia só é possível para o caso de potenciais empíricos, uma vez que a decomposição da energia total obtida com DFT em contribuições atômicas individuais não é uma tarefa simples de ser realizada.

3.5.2 Operadores não-locais

Os operadores não-locais são ilustrados na figura 3.4 e discutidos a seguir.

3.5 Operadores 69

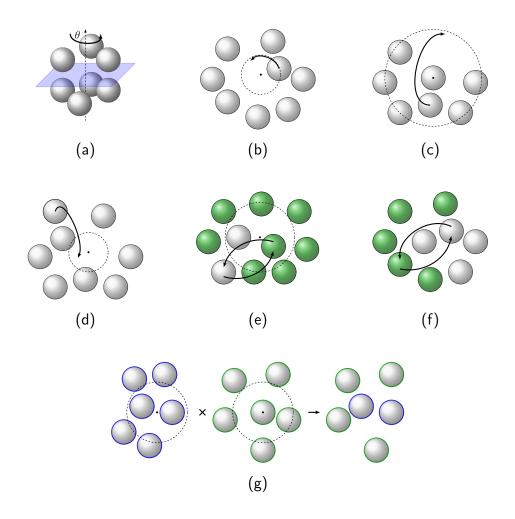


Figura 3.4 – Operadores não-locais empregados no método RBHMC. (a) Operador *twist* (TO). (b) Operador angular (AO). (c) Operador angular de superfície (SAO). (d) Operador interior (IO). (e) Operador de troca (EO). (f) Operador de troca geométrico (GEO). (g) Operador *crossover* (CO).

3.5.2.1 Operador twist

Em contraste com os operadores locais, o operador twist (TO - twist operator) tem o objetivo de introduzir mudanças estruturais mais significativas na partícula. O princípio de atuação do operador é rotacionar uma parcela dos átomos da partícula em torno de um eixo obtido aleatoriamente (43). O operador considera a partícula como sendo aproximadamente esférica e a separa em duas regiões, não necessariamente contendo o mesmo número de átomos, através de um plano definido aleatoriamente. Após a secção, todos os átomos de uma das regiões são rotacionados em torno do eixo que atravessa o centro geométrico da partícula e que é perpendicular ao plano. O TO requer que dois parâmetros sejam fornecidos, β e $\theta_{\rm max}$. O parâmetro β deve estar entre 0 e 1 e serve para limitar a região na qual o plano aleatório

pode ser aplicado, evitando que o plano de secção seja aplicado nas extremidades da partícula, e assim evitando que uma das regiões contenha um número muito pequeno de átomos. O parâmetro $\theta_{\rm max}$ define o ângulo máximo da rotação, e deve estar compreendido entre 0 e 2π . Testes realizados apontam que $0.4 \le \beta \le 0.8$ e $\frac{\pi}{6} \le \theta_{\rm max} \le \pi$ oferecem boa performance para o operador, mas assim como no caso dos parâmetros dos operadores de deslocamento, os parâmetros podem ser otimizados para cada sistema em particular.

3.5.2.2 Operador angular

O operador angular (AO - $angular\ operator$) foi introduzido por Wales e Doye (50) e foi ignorado pela maioria dos trabalhos empregando o método BHMC ao longo dos anos, com algumas exceções (116). Este operador seleciona um ou mais átomos e os posiciona aleatoriamente sobre uma esfera de raio igual à distância de cada átomo ao centro geométrico da partícula, i.e., R_i para um átomo i, realizando portanto movimentos angulares nos átomos e mantendo suas distâncias relativas ao centro inalteradas. A escolha dos átomos pelo AO pode ser tanto aleatória quanto baseada em energia, como no caso dos operadores CDO e GCDO. Este operador é eficiente para preencher sítios vazios dentro da partícula, e uma recomendação para o número de átomos afetados pelo operador é entre 1% e 5% do total de átomos.

3.5.2.3 Operador angular de superfície

O operador angular de superfície (SAO - $surface \ angular \ operator$) tem um funcionamento similar ao do operador angular descrito acima. O SAO seleciona um ou mais átomos aleatoriamente e os coloca em posições aleatórias sobre a superfície da partícula, e.g., posicionando o átomo i na posição $R_{\max} \hat{\mathbf{e}}_i(\theta_i,\phi_i)$ (14). Os critérios de seleção dos átomos são os mesmos que para o OA. O papel do SAO é de preencher sítios desocupados na superfície da partícula, e tem melhor desempenho para o caso de partículas cujo mínimo global tem estrutura aproximadamente esférica (e.g., icosaedro completo). Mesmo para casos em que a estrutura de mínimo global não tem simetria aproximadamente esférica, o SAO pode ser útil para favorecer a movimentação da busca para regiões não exploradas da SEP.

3.5 Operadores 71

3.5.2.4 Operador interior

Em contraste com o SAO, que move átomos para a superfície da partícula, o operador interior (IO - $interior\ operator$) desloca os átomos mais distantes do centro geométrico para posições aleatórias na região central da partícula (14, 127), aumentando as chances de preencher sítios desocupados na região interna. Essa região é definida por um parâmetro que dá o raio máximo de uma esfera centrada no centro geométrico, e deve deve estar compreendido entre 1% e 10% do raio da partícula para melhores resultados. O número ideal de átomos a serem movidos depende das características particulares do sistema e da estabilidade da região interna, e uma vez que a região interna assume sua configuração de mínimo global, o operador perde parte de sua eficiência. Uma recomendação é configurar o operador para deslocar cerca de 1% a 5% do número total de átomos e então avaliar o desempenho da otimização global, fazendo ajustes caso sejam necessários.

Além de preencher sítios desocupados próximos do centro da partícula, o IO leva para a região interna átomos que estejam parcialmente desconectados, i.e., cujas distâncias aos vizinhos mais próximos excedam muito os comprimentos de ligação típicos, e portanto tem o efeito de suavizar a superfície. Este operador é mais indicado para sistemas descritos por potenciais empíricos, já que quando os átomos são movidos para o centro da partícula, há grandes chances de dois átomos ficarem muito próximos. Essa situação não apresenta grandes problemas para potenciais empíricos, porém no caso de DFT ela introduz dificuldades no cálculo auto-consistente da densidade eletrônica.

3.5.2.5 Operador de troca

Em partículas com mais de uma espécie química, barreiras de difusão introduzem uma dificuldade extra na identificação do mínimo global, uma vez que essas barreiras limitam a mobilidade dos átomos. Para resolver esse problema, o operador de troca (EO - exchange operator) seleciona pares distintos de átomos i e j de espécies químicas diferentes α e β , respectivamente, e então realiza uma troca das espécies entre os dois átomos, isto é, $(\mathbf{R}_i^{\alpha}, \mathbf{R}_j^{\beta}) \longrightarrow (\mathbf{R}_i^{\beta}, \mathbf{R}_j^{\alpha})$, significando que o átomo i passa a ser da espécie β , enquanto o átomo j passa a ser da espécie α . O único parâmetro desse operador é o número de pares a serem trocados a cada aplicação do operador. O operador EO é fundamental para a obtenção de estruturas de mínimos globais de partículas compostas por mais de uma espécie química. Em testes realizados com

a implementação desenvolvida no trabalho, a ausência desses operadores torna praticamente impossível localizar mínimos globais de partículas binárias com $N \geq 20$ átomos.

3.5.2.6 Operador de troca geométrico

O operador de troca descrito acima seleciona pares de átomos i e j aleatoriamente para realizar as trocas de espécies químicas. Essa estratégia é geral e útil em muitos casos, mas para certos tipos de estruturas prevalentes em clusters e NPs é possível empregar um outro tipo de operador, que faz trocas mais criteriosas, porém mantendo a possibilidade de ser aplicado à qualquer sistema com mais de uma espécie. O operador de troca geométrico (GEO - geometric exchange operator) escolhe cada par de átomos i e j tal que o átomo i esteja na região central da partícula, e o átomo j esteja na região mais externa, com as posições dos dois átomos i e j satisfazendo as condições $R_i < \lambda R_{\rm max}$ e $R_j > \lambda R_{\rm max}$, onde λ é um parâmetro fornecido no intervalo [0,1], tipicamente $\lambda=0.5$. Outro parâmetro necessário, assim como no caso do EO, é o número de pares a serem trocados em cada aplicação do operador, e tanto para o EO quanto para o GEO, é recomendável trocar entre 1% e 3% dos átomos da partícula em cada aplicação.

Este operador tem boa eficiência para levar átomos de uma determinada espécie da superfície para o centro, e vice-versa, todavia, uma vez que a região central atinge sua composição
mais estável o operador perde parte de sua eficiência. Testes realizados indicam que para a
grande maioria dos sistemas binários estudados neste trabalho o GEO contribui significativamente com a otimização global.

3.5.2.7 Operador crossover

O operador crossover (CO - crossover operator) consiste na combinação de duas partículas para obter duas novas partículas, uma técnica popular em algoritmos genéticos (43, 128). Na metodologia apresentada aqui, o CO atua em duas partículas diferentes, A' e B', denominadas partículas pais, cujas coordenadas respectivas são \mathbf{R}^A e \mathbf{R}^B . Essas duas partículas são então combinadas para produzir duas novas partículas, A' e B', denominadas partículas filhas, com configurações $\mathbf{R}^{A'}$ e $\mathbf{R}^{B'}$, respectivamente. A partícula A é obtida do banco de dados das partículas de menor energia encontradas ao longo da otimização. A partícula B é a última

3.5 Operadores 73

configuração aceita pelo critério de Metropolis. As duas partículas filhas geradas, A' e B', são então minimizadas localmente e aquela de menor energia é mantida, e a otimização global procede a partir dessa configuração.

Existem diversas técnicas de fazer a combinação das partículas A e B para gerar A' e B' (43). Neste trabalho é empregada uma combinação geométrica, na qual a partícula A' é formada com a região central da partícula A e a região de superfície da partícula B, enquanto a partícula B' é formada pela região de superfície da partícula A e a região central da partícula B, tomando os devidos cuidados para que as partículas filhas tenham o mesmo número de átomos das partículas pais.

Este operador procura combinar características de duas regiões já exploradas da SEP a fim de dirigir a busca para uma região ainda não explorada. Diferente de todos os operadores discutidos até agora, o CO não é um operador que deve ser utilizado frequentemente, devendo ser aplicado somente após um número considerável de passos de Metropolis, tipicamente entre 50 e 1000 passos. Este número é um parâmetro que deve ser fornecido, e além dele é preciso fornecer um fator de corte que separa a partícula em duas regiões, análogo ao parâmetro λ no GEO.

3.5.3 Operadores auxiliares

Os operadores auxiliares, descritos a seguir, não são capazes de gerar novas estruturas, mas apenas guiam a otimização global com base nas estruturas que lhes são fornecidas.

3.5.3.1 Operador de saltos ocasionais

O operador de saltos ocasionais (OJ - occasional jumps), introduzido por Iwamatsu e Okabe (111), tem como objetivo evitar que a busca fique aprisionada em um mínimo local profundo da SEP. O operador aceita um número consecutivo de novas configurações resultantes da aplicação dos operadores locais e não-locais, independente da diferença de energia entre cada nova configuração e a configuração atual da busca. Essa abordagem é equivalente a fazer $T \to \infty$ no critério de Metropolis durante alguns passos consecutivos, aceitando assim qualquer configuração incondicionalmente. Quando habilitado, o operador OJ é acionado apenas quando o critério de Metropolis rejeita novas configurações por um número fixo de passos consecutivos. Essa estratégia é baseada na ideia que se um determinado operador

não é capaz de gerar configurações que fazem a busca escapar de um mínimo local profundo, outros operadores podem ser capazes. Assim, é importante permitir que todos os operadores habilitados na execução tenham a chance de agir antes do operador OJ ser acionado.

O operador OJ exige dois parâmetros, um deles é o número de rejeições do critério de Metropolis, e o outro corresponde ao número de aplicações consecutivas do operador. Esses parâmetros em geral dependem do tamanho do sistema e das características da SEP, mas é conveniente que o primeiro parâmetro seja escolhido de modo que todos os outros operadores, locais e não-locais, sejam empregados antes de que o operador OJ seja acionado.

É importante notar, também, que o número de rejeições até a ativação do operador OJ deve ser escolhido levando em conta a temperatura utilizada no critério de Metropolis, já que temperaturas mais altas reduzem as chances de aprisionamento em regiões profundas da SEP, porém não permitem que cada região seja explorada exaustivamente. Em particular, para temperaturas muito baixas, e.g., próximas de zero, o operador OJ é essencial, já que nesse caso a maioria das estruturas aceitas são aquelas que reduzem a energia do sistema, correspondendo a uma busca descendente na SEP. Sem o operador OJ, esse tipo de busca falha em encontrar o mínimo global caso o funil explorado não seja o funil primário.

3.5.3.2 Operador de filtro estrutural

Os operadores locais e não-locais geram uma nova configuração, R', dada uma configuração inicial, R. Contudo, esses operadores não garantem que as novas configurações sejam fisicamente aceitáveis, e.g., não impõe restrições sobre os comprimentos de ligação das novas configurações. Dessa maneira, é possível que as novas configurações tenham átomos muito próximos um dos outros, ou átomos completamente desconectados da partícula, ou seja, configurações improváveis. Essas configurações patológicas apresentam sérios problemas para cálculos de primeiros princípios, em particular para cálculos na DFT, uma vez que tornam a convergência do cálculo auto-consistente da densidade eletrônica difícil de ser atingida. Mesmo em situações em que a convergência é possível, é necessário um grande tempo computacional para alcançá-la.

Para evitar esses possíveis problemas, o operador de filtro estrutural (SFO - structural filter operator) emprega o mesmo critério de distâncias interatômicas utilizado na inicialização aleatória da partícula (seção 3.3). Cada nova configuração gerada pelos operadores locais ou não-locais é submetida ao critério $(1-\eta)R_c^{\alpha\beta} < d_{ij} < (1+\eta)R_c^{\alpha\beta}$, onde η é um parâmetro que

controla o grau de restrição do filtro. Utilizando este critério, o SFO aceita ou rejeita as configurações resultantes dos outros operadores. Se uma configuração é rejeitada, então o mesmo operador, local ou não-local, é aplicado novamente, e sua nova configuração é submetida outra vez ao SFO. Esse processo se repete até que o SFO aceite uma das configurações, ou até que um número máximo de rejeições seja atingido, também fornecido como parâmetro. Quando este número máximo de rejeições é alcançado, o algoritmo passa a utilizar o próximo operador na sequência fornecida de operadores. No capítulo 6 é apresentada uma análise do SFO para um caso particular, onde são discutidos valores razoáveis para o parâmetro η e estratégias de uso do operador.

3.6 Taxa de aceitação e emprego dos operadores

Certos valores para a taxa de aceitação do critério de Metropolis são recomendados para a amostragem de SEPs de alta dimensionalidade, como 0.234 e 0.50 (73, 129). No método BHMC padrão, que emprega principalmente deslocamentos atômicos, é possível fazer com que a taxa de aceitação para uma determinada temperatura fique próxima de um valor desejado através do ajuste da magnitude dos deslocamentos $\Delta \mathbf{R}_i$, bem como do número de átomos deslocados (60). Porém, o uso de um grande conjunto de operadores com propriedades locais e não-locais introduz uma dificuldade fundamental nesse tipo de abordagem para controlar a taxa de aceitação, uma vez que há um grande número de parâmetros envolvidos. Assim, controlar todos os parâmetros dos operadores a fim de controlar a taxa de aceitação é pouco viável.

Além disso, existe outra dificuldade, referente à escala de energia dos operadores, que pode ser diferente para diferentes operadores. Por exemplo, um operador que atua sobre uma configuração e realiza apenas modificações estruturais sutis, ou que atua apenas em uma pequena parcela do total de átomos da partícula, irá gerar uma nova configuração cuja energia não difere significativamente da energia da configuração original. Em contrapartida, um operador que realiza mudanças maiores na estrutura da partícula, ou que atua em todos os átomos, provavelmente produzirá uma estrutura cuja energia difere significativamente da energia da configuração original. Como as novas configurações geradas por todos os operadores estão sujeitas ao mesmo critério de Metropolis, i.e., com uma mesma temperatura, então a taxa de aceitação de diferentes operadores possivelmente não é a mesma.

Para superar estas dificuldades, a metodologia proposta aqui inclui duas estratégias de combinar os operadores locais e não-locais: uma estratégia estática e uma dinâmica. Ambas

estratégias se baseiam na ideia de que ao utilizar um grande conjunto de operadores locais e não-locais, é melhor abordar o problema relacionado à taxa de aceitação reconhecendo que nem todos os operadores terão a mesma eficiência em todas as situações, e então priorizar aqueles que são mais eficientes ao longo da otimização global. Nas duas estratégias é necessário fornecer uma lista sequencial de operadores locais e não-locais intercalados. Na estratégia estática, cada operador da lista é aplicado por um número fixo de passos de Metropolis antes do algoritmo proceder para o próximo operador, sendo que para cada operador este número fixo de passos pode ser diferente. Uma vez que a lista é percorrida completamente, isto é, todos os operadores são aplicados pelos números de passos fornecidos, o algoritmo retorna ao início da lista e os aplica novamente. No esquema dinâmico, ao invés de um número fixo de passos por operador, cada um é aplicado até que um número fixo de rejeições do critério de Metropolis seja atingido, e assim como na estratégia estática, a lista é percorrida de maneira cíclica.

A estratégia dinâmica é a que em geral fornece melhores resultados, e é baseada na ideia de que cada operador deve ter a chance de ser empregado até que se torne ineficiente, que é quando as configurações geradas pelo operador são rejeitadas consecutivamente pelo critério de Metropolis. Assim, um operador que não mostre eficiência para um determinado sistema em uma etapa da otimização é aplicado um número mínimo de vezes antes do algoritmo proceder para o operador seguinte na lista, enquanto um operador eficiente tem a chance de ser aplicado mais vezes. Nesse esquema, a importância dos operadores pode variar ao longo da otimização, pois em algumas regiões da SEP certos operadores podem ser mais eficientes que outros, e.g., operadores que produzem novas estruturas com alterações estruturais significativas podem ser mais eficientes no início da otimização, mas podem perder importância quando a busca estiver próxima do mínimo global.

CAPÍTULO 4

Global Optimization Package

Neste capítulo são apresentados os detalhes mais importantes do pacote GOP (Global Optimization Package), que contém a implementação computacional do método RBHMC.

4.1 Implementação

O pacote GOP, desenvolvido integralmente durante execução deste trabalho de mestrado, é implementado na linguagem C e tem cerca de 12 mil linhas de código. Desde o início do desenvolvimento adotou-se uma arquitetura modular, visando sempre a flexibilidade do código e a possibilidade de expandi-lo sem grandes dificuldades. O GOP suporta a otimização global de partículas descritas pelos potenciais de LJ e SC, implementados diretamente no código, e também partículas descritas por DFT, através de uma interface do GOP com o pacote de estrutura eletrônica FHI-aims (86). Os resultados dos estudos de casos apresentados nos capítulos 5 e 6 foram obtidos com o pacote GOP.

O desenvolvimento focou-se, inicialmente, nos potenciais empíricos de LJ e SC, que possuem expressões analíticas simples para energias e forças e permitiram que a metodologia fosse desenvolvida e testada de maneira eficiente. O código desenvolvido é serial, uma vez que o foco principal do trabalho é avaliar a metodologia proposta, e também porque cálculos envolvendo potenciais empíricos de LJ e SC não exigem elevado tempo computacional. Posteriormente, para acelerar os cálculos de partículas maiores, algumas partes do código foram paralelizadas utilizando a biblioteca OpenMP (130), porém apenas de maneira trivial, e.g., laços nos cálculos de forças e energias com potenciais empíricos. Para partículas descritas por DFT, a minimização local e o cálculo de energias é realizado pelo pacote FHI-aims, que já é paralelizado e possui excelente escalabilidade, de modo que as porções seriais do GOP nesse caso possuem impacto muito pequeno no desempenho de um cálculo RBHMC-DFT.

4.1.1 Algoritmo principal

Este algoritmo refere-se às tarefas de alto nível executadas pelo programa principal do pacote GOP (função main). A primeira tarefa que o programa realiza é a leitura dos arquivos de entrada, contendo todos os parâmetros para o cálculo de otimização global (arquivo input) e possivelmente estruturas iniciais (arquivo input_atoms). Após a leitura desses arquivos, os seus dados são validados e então toda a memória necessária é alocada. A memória é alocada dinamicamente e inclui vetores de partículas iniciais, matrizes de distâncias, lista de operadores, etc. No arquivo input é preciso definir um parâmetro referente ao potencial utilizado para descrever as interações atômicas. Caso esse parâmetro corresponda aos potenciais de LJ ou SC, algumas matrizes adicionais são alocadas, como matrizes de forças e matrizes de contribuições energéticas entre pares de átomos.

Caso o potencial de interação especificado no arquivo de entrada seja DFT, são realizadas as inicializações de estruturas de dados necessárias para a interface entre o GOP e o pacote FHI-aims, como por exemplo a definição do número de tarefas MPI que serão utilizadas pelo FHI-aims, localização do arquivo executável do FHI-aims e do arquivo de entrada que precisa ser fornecido para o FHI-aims (control.in) contendo os parâmetros para o cálculo DFT. Em seguida algumas inicializações gerais são feitas, como inicialização da lista de operadores, inicialização do gerador de números aleatórios, cálculo e inicialização do raio da esfera utilizada para a inicialização aleatória das partículas, etc.

A próxima tarefa realizada é a inicialização aleatória ou leitura das partículas que serão utilizadas como ponto de partida da otimização global. O GOP trabalha inicialmente com N_i partículas, onde $N_i \geq 1$. No arquivo de entrada input é possível especificar se as N_i partículas iniciais serão lidas do arquivo input_atoms, e.g., permitindo que um novo cálculo seja iniciado a partir da configuração final de outro cálculo, ou se as partículas serão inicializadas aleatoriamente de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3.

Após a leitura ou inicialização das N_i partículas, estas são minimizadas localmente e suas energias são calculadas. No caso de potenciais de LJ e SC, a minimização local é realizada com o algoritmo indicado no arquivo de entrada. No caso do potencial ser DFT, então as N_i partículas são submetidas ao FHI-aims para o cálculo de estrutura eletrônica, energia total, e minimização local utilizando o algoritmo especificado no arquivo control.in, e.g., BFGS. O resultado final são N_i partículas correspondentes a mínimos locais, com energias totais bem determinadas. Estas partículas então são ordenadas de maneira ascendente em relação às energias e colocadas em um vetor.

4.1 Implementação 79

4.1.2 Algoritmo do método RBHMC

Este é o algoritmo correspondente à implementação do método RBHMC no pacote GOP, e pode ser visto na figura 4.1. O algoritmo recebe como entrada o vetor com N_i configurações* iniciais, inicializadas aleatoriamente e já minimizadas localmente. Apenas a configuração de menor energia é mantida e serve como ponto inicial do algoritmo RBHMC. Essa estratégia permite que um número razoável de configurações sejam inicializadas aleatoriamente e que o algoritmo já inicia a partir de uma configurações sejam inicializadas aleatoriamente baixa (e.g., entre 2% e 10% acima da energia de mínimo global). O número inicial de configurações, N_i , não deve ser muito elevado, usualmente entre 10 e 100, dependendo do tamanho da partícula a ser otimizada, uma vez que para partículas maiores a minimização local pode ser custosa e é mais eficaz realizar alguns passos de Metropolis adicionais à inicializar muitas configurações.

Três tipos de configurações são definidas ao longo da busca. A configuração atual da busca, C_a com energia E_a , é a última configuração aceita pelo critério de Metropolis e a que é submetida aos operadores para a geração de novas configurações. Estas, por sua vez, são armazenadas na variável C_t ao longo da otimização, com energia E_t . Além disso, a configuração de menor energia encontrada até um determinado momento da busca é armazenada em C_m , com energia E_m . Antes do laço principal do algoritmo RBHMC iniciar, a configuração inicial de menor energia do vetor de N_i estruturas, C_0 , é atribuída à C_a e C_m , uma vez que é a configuração de mais baixa energia até o momento, e também é a configuração atual da busca. Nesse momento ocorre também a inicialização da lista de operadores que serão utilizados pelo algoritmo.

Uma vez iniciado o laço principal, cada iteração corresponde a um passo de Metropolis. A primeira verificação feita é se no passo atual deve ser aplicado o operador CO, de acordo com o intervalo de passos para aplicação deste operador definido no arquivo de entrada (e.g., a cada 500 passos). Este operador, ao ser aplicado, combina as estruturas C_a e C_m para gerar uma nova estrutura C_t . Como $C_a = C_m$ no primeiro passo, o operador CO só pode ser aplicado a partir do segundo passo. Caso o operador CO não seja habilitado no passo atual (ou não esteja ativado para nenhum passo), então o operador atual da lista de operadores, armazenado em OP, é aplicado à estrutura C_a . Em qualquer um dos casos, seja a aplicação do operador CO ou de um operador tentativa usual, a estrutura resultante é armazenada em C_t .

^{*}Neste capítulo, os termos configuração e partícula são utilizados como sinônimos, porém, rigorosamente, uma configuração é o conjunto de coordenadas atômicas de uma partícula, i.e., \mathbf{R} .

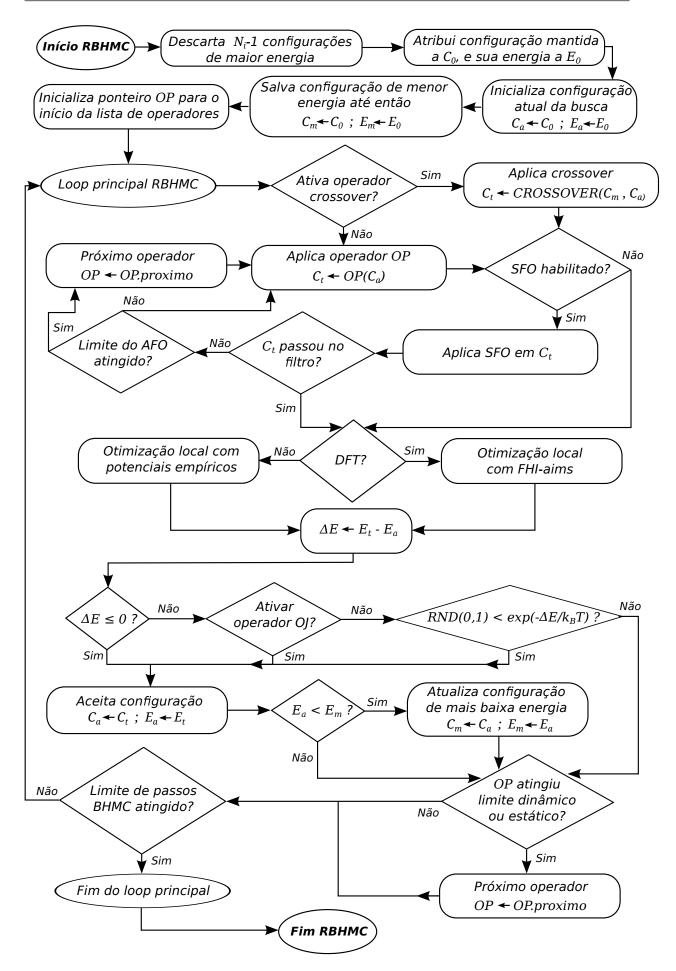


Figura 4.1 – Fluxograma do algoritmo do método RBHMC implementado na ferramenta GOP.

4.1 Implementação 81

Caso o operador de filtro estrutural, SFO, esteja habilitado, então a estrutura C_t é submetida a ele. Se esta for rejeitada, então o operador que gerou a estrutura é aplicado novamente até que a estrutura seja aceita pelo SFO ou um limite de rejeições, definido no arquivo de entrada, seja atingido. Se o limite é atingido, então o próximo operador da lista é tentado, até que eventualmente uma configuração C_t seja aceita pelo filtro. É preciso notar, porém, que caso o parâmetro η do filtro seja muito restritivo, e.g., $\eta \approx 0$, então é provável que nenhum operador seja capaz de gerar uma estrutura que passe pelo filtro. Portanto, é importante uma escolha criteriosa do parâmetro η . Pelos testes realizados com o GOP, escolher este parâmetro no intervalo $\eta = 0.3 - 0.5$ evita a situação indesejada de 100% de taxa de rejeição do filtro.

Uma vez a configuração C_t gerada e aceita pelo SFO, caso esteja habilitado, é necessário realizar a minimização local dessa configuração e fazer o cálculo de sua energia total. Caso o potencial escolhido para a descrição das interações interatômicas seja um dos dois potenciais empíricos suportados, LJ ou SC, então a minimização local é realizada por algum dos algoritmos de minimização implementados no código, SDA ou GC. Por outro lado, se foi especificado no arquivo de entrada que as interações são dadas por DFT, então o GOP executa o FHI-aims com a configuração C_t como entrada. O resultado final desta etapa é a configuração C_t minimizada e com a energia total correspondente ao mínimo local armazenada em E_t .

Em seguida, a diferença entre a energia da configuração C_t e da configuração atual da busca, C_a , é calculada, isto é, $\Delta E = E_t - E_a$. Se o operador de saltos ocasionais, OJ, estiver habilitado, e se o passo atual for um dos passos em que ele deve ser ativado, então a configuração C_t é aceita pelo algoritmo. Caso o operador OJ não esteja habilitado, ou não esteja ativado no passo atual, então o critério de Metropolis é empregado para determinar se C_t será aceita. Se $\Delta E \leq 0$, então ocorre a aceitação, o que significa que configurações C_t que reduzem a energia em relação à configuração atual são sempre aceitas. Caso $\Delta E > 0$, então C_t é aceita com probabilidade dada pelo fator de Boltzmann, isto é, $\exp{(-\Delta E/k_BT)}$. Na prática, basta sortear um número aleatório de uma distribuição uniforme definida no intervalo [0,1] e comparar com o fator de Boltzmann. Se este número aleatório for menor que o termo exponencial, a configuração é aceita. Caso contrário, é rejeitada.

Uma vez que a configuração C_t tenha sido aceita, ela se torna a configuração atual da busca, C_a . Uma segunda verificação é feita a fim de determinar se esta nova configuração tem a menor energia encontrada até o momento na busca. Em caso positivo, a configuração C_t é salva também em C_m , e sua energia salva em E_m . Em seguida é verificado se o limite de aplicações do operador atual, OP, foi atingido. Caso o limite definido no arquivo de entrada foi estático, então basta verificar o número de vezes que o operador atual foi aplicado consecutivamente. Esse número de aplicações é armazenado em um contador, o qual é zerado

sempre que um operador é aplicado pela primeira vez no ciclo. Se o limite definido foi dinâmico, então a verificação é feita em relação a um contador que armazena as rejeições consecutivas de um mesmo operador, isto é, sempre que uma configuração gerada por um determinado operador é rejeitada pelo critério de Metropolis, esse contador é incrementado, e quando uma configuração é aceita, o contador é zerado. Quando o limite de aplicações do operador é atingido, seja ele dinâmico ou estático, o algoritmo faz OP apontar para o próximo operador na sequência, avançando na lista de operadores. Como a lista é definida de maneira circular, os operadores são utilizados ciclicamente, cada um aplicado até o seu limite.

Finalmente, o algoritmo verifica se o número máximo de passos de Metropolis foi atingido e finaliza o laço principal em caso positivo. Este número refere-se ao número total de passos executados e deve ser especificado no arquivo de entrada. É possível também definir um segundo número máximo de passos, este dinâmico, referente aos passos consecutivos em que uma configuração de menor energia não foi encontrada, i.e., número de passos decorridos desde a última atualização de C_m . Por exemplo, é possível realizar uma otimização global por no máximo 1000, porém que é interrompida caso a busca não encontre uma configuração com energia mais baixa que E_m por 200 passos consecutivos.

Ao término do laço principal, a configuração armazenada em C_m será aquela correspondente ao mínimo global putativo encontrado pelo GOP, com energia E_m . Uma observação que não está presente no fluxograma da figura 4.1 é que ao longo da busca as configurações C_t , C_a e C_m são armazenadas em disco com suas respectivas energias. Além disso, também são armazenados dados correspondentes à taxa de aceitação geral do critério de Metropolis, taxas de rejeição e aceitação de cada operador, além de outras informações que permitem uma análise detalhada do desempenho da otimização global.

4.1.3 Potenciais empíricos

A versão atual do GOP suporta os potenciais empíricos de LJ e SC, porém o código foi construído de modo que a inclusão de novos potenciais seja simplificada. Tal característica foi atingida empregando dois conceitos de engenharia de software conhecidos como encapsulamento e polimorfismo (131). Encapsulamento se refere a uma função que realiza seu trabalho como se fosse uma caixa preta, sem alterar o ambiente externo, e sem que aquele que chama a função precise saber como ela é implementada. Uma vez a interface da função estando bem definida, isto é, especificado-se o que a função recebe e o que ela retorna, não há a necessidade de saber o seu funcionamento interno. Polimorfismo é quando uma mesma função pode realizar tarefas diferentes de acordo com o contexto em que ela é chamada. Esses dois conceitos

4.1 Implementação 83

são comumente suportados por linguagens de programação orientadas a objetos, como C++ ou Java. Porém, a linguagem utilizada para implementar o GOP é C, que não oferece suporte nativo a esses e outros conceitos de orientação a objetos. Contudo, apesar de não suportá-los diretamente, a linguagem C é flexível o suficiente para permitir que eles sejam implementados, e.g., utilizando estruturas, uniões, ponteiros para funções e funções de acesso e modificação de variáveis locais.

A implementação de um potencial empírico qualquer no GOP tem três componentes principais: uma função para o cálculo da energia total, uma função para o cálculo das forças, e matrizes de parâmetros do potencial contendo os valores tabelados para cada espécie química que o potencial é capaz de modelar. A noção de encapsulamento é implementada fazendo com que as funções para o cálculo de energia e forças afetem somente um conjunto de variáveis definidas localmente em arquivos específicos relacionados aos potenciais. É possível, por exemplo, que o cálculo da energia envolva chamadas a diversas funções auxiliares e envolva estruturas de dados complexas, porém a interface é sempre a mesma: dada uma configuração (conjunto de coordenadas), retornar o valor da energia. O código que chama a função para o cálculo da energia não deve se preocupar em como o cálculo é realizado, ou se é realizado de maneira ótima, desde que entenda como é a interface da função e use-a corretamente.

A mesma discussão se aplica ao cálculo das forças, e também ao acesso às matrizes de parâmetros dos potenciais. Estas matrizes são definidas localmente, e é possível acessálas apenas através de funções especiais, definidas globalmente, que recebem um parâmetro desejado e retornam seu valor, ou associam ao parâmetro desejado um valor passado a elas. Em linguagens orientadas a objetos essa noção de variáveis e funções locais e globais é expressa normalmente em outros termos, como variáveis e funções privadas e públicas, respectivamente. A maneira de conseguir o mesmo efeito na linguagem C é utilizar definições adequadas em arquivos fonte separados, empregar corretamente arquivos cabeçalho para definir interfaces para as funções, e também através do emprego criterioso das palavras-chave extern e static.

O conceito de polimorfismo, por sua vez, é implementando através de ponteiros para as funções que realizam o cálculo de energia e das forças associadas a uma configuração. Ao invés de permear o código com comandos condicionais em cada trecho onde é necessário realizar tais cálculos, basta realizar chamadas aos ponteiros para as funções. Estes ponteiros são inicializados quando começa a execução do GOP, e a eles são atribuídos os endereços das funções correspondentes ao potencial informado no arquivo de entrada. Assim, o código referente ao algoritmo RBHMC, por exemplo, não precisa se preocupar em diferenciar entre os potenciais existentes na hora de realizar o cálculo de energia. Basta a ele utilizar o ponteiro para a função de energia total que a chamada será sempre correta.

O uso de encapsulamento e de polimorfismo não só torna a programação mais segura e menos propensa a problemas de dependência de dados e variáveis, mas também facilita a expansão do código para suportar outros potenciais empíricos. Ao adicionar um novo potencial, basta codificar suas funções de energia e forças em um arquivo específico para potenciais, e então exportar a interface para essas funções através de um cabeçalho bem definido, respeitando a padronização da interface empregada para os outros potenciais. Esse novo potencial pode então ser utilizado fazendo pequenas modificações na inicialização dos ponteiros para as funções, sem que haja a necessidade de alterar partes significativas do código, em particular partes do código que não se referem aos potenciais empíricos. Assim, a legibilidade do código é mantida, e sua manutenção é facilitada.

4.1.4 Operadores

A implementação dos operadores segue a mesma estratégia das implementações dos potenciais empíricos. Os detalhes de implementação ficam escondidos de outras funções, que se comunicam com os operadores através de chamadas bem definidas. Essa estratégia permite que a adição de novos operadores seja simplificada consideravelmente. Cada operador é implementado como uma função que recebe dois parâmetros, um ponteiro para a configuração original e outro para onde será armazenada a nova configuração, sendo a única exceção o operador CO, que recebe duas configurações originais que são combinaras e dão origem a duas novas configurações. Alguns detalhes de implementação dos operadores são apresentados a seguir.

Operador de deslocamento cartesiano, operador de deslocamento em relação ao centro geométrico, operador angular e operador angular de superfície

Esses operadores podem agir sob M átomos, $1 \leq M \leq N$, sob dois critérios: seleção de M átomos de maneira aleatória ou baseada em energia, sendo esta última disponível apenas para potenciais empíricos. No caso de seleção baseada em energia, os N átomos são ordenados em relações às suas energias e então os M átomos com maior energia são selecionados. Já no caso de seleção aleatória, há três diferentes possibilidades: (i) se M=1, o algoritmo escolhe um átomo aleatoriamente; (ii) se M=N, todos os átomos são considerados e não é preciso empregar nenhum procedimento aleatório; (iii) se 1 < M < N, então todos os N átomos são colocados em um vetor, o qual é permutado aleatoriamente através do algoritmo de Fisher-Yates (132), e então os M primeiros átomos do vetor são escolhidos. A opção por tratar as três possibilidades

4.1 Implementação 85

separadamente deve-se ao fato de ser desnecessário fazer permutações aleatórias, que emprega um algoritmo com complexidade assintótica O(N), para os casos M=1 e M=N. Nesses casos a seleção tem complexidade O(1).

• Operador twist

A secção da partícula por um plano aleatório é realizada primeiramente transladando a partícula de modo que o centro geométrico coincida com a origem do sistema de coordenadas. Então é aplicada uma rotação aleatória, definida pela matriz de rotação $R(\phi,\psi,\theta)$, na qual números aleatórios de uma distribuição uniforme no intervalo $[0,2\pi]$ são atribuídos aos ângulos ϕ , ψ e θ . Em seguida, um número $\beta R_{\rm max}[-1,+1]$ é utilizado para definir um nível no eixo z, correspondendo a um plano que divide a partícula em duas regiões, uma delas com átomos cuja coordenada z é maior ou igual ao número aleatório, e outra com átomos cuja coordenada z é menor. Finalmente, aos átomos de uma das porções é aplicada uma rotação aleatória de um ângulo $[0,\theta_{\rm max}]$ em torno do eixo z. O procedimento de centralizar a partícula e submetê-la a uma rotação aleatória simplifica a implementação do plano aleatório.

Operador interior

O algoritmo do operador IO primeiramente ordena os N átomos da partícula de acordo com suas distâncias ao centro geométrico, e então seleciona os átomos mais distantes e os move para uma esfera centrada no centro geométrico cujo raio é uma fração do raio da partícula, $R_{\rm max}$.

Operador de troca e operador de troca geométrico

Esses operadores selecionam pares de átomos de espécies diferentes e para cada par faz uma troca de espécies. Para evitar que os operadores efetuem mais de uma troca envolvendo os mesmos átomos em uma única aplicação, uma estratégia simples de implementação é marcar os átomos que já foram trocados com um flag, que é então verificado ao realizar novas trocas durante a mesma aplicação dos operadores. Caso o número de trocas requisitado exceda o número máximo de pares possíveis envolvendo átomos que não foram trocados, então são trocados apenas os pares possíveis. Por exemplo, se a partícula contém 2 átomos do tipo A e 4 átomos do tipo B, é possível formar apenas 2 pares do tipo AB de modo a efetuar apenas uma troca para cada átomo do tipo B. Nesse caso, se for requisitado no arquivo de entrada que os operadores efetuem mais de duas trocas em cada aplicação, apenas duas são realizadas.

4.1.5 Interface com o pacote FHI-aims

Cálculos de estrutura eletrônica, em particular dentro do formalismo de DFT, exigem um grande esforço de implementação e testes. Durante o desenvolvimento do GOP optou-se por utilizar um pacote externo já testado e com boa reputação na literatura, uma vez que a implementação de um pacote de estrutura eletrônica estaria muito além do escopo deste trabalho. O pacote escolhido foi o FHI-aims (86), que possui excelente escalabilidade em ambientes paralelos. Do ponto de vista do estudo de clusters e NPs, uma vantagem deste pacote reside no fato de que ele emprega orbitais numéricos centrados nos átomos como o conjunto de funções de bases sobre o qual os orbitais de Kohn-Sham são expandidos, sendo, portanto, uma opção ideal para cálculos envolvendo sistemas não periódicos (133).

A integração entre o GOP e o pacote FHI-aims encontrou um obstáculo inicial devido ao fato do FHI-aims não oferecer uma biblioteca para acessar suas funções internas. Caso o FHI-aims oferecesse uma interface de programação de aplicação (API - application programming interface), bastaria chamar diretamente do GOP as rotinas e funções do FHI-aims, seguindo as convenções de parâmetros definidas pela interface. Como tal API não existe, a maneira encontrada para integrar ambos os pacotes foi através da criação de processos filhos, a partir do GOP, responsáveis por chamarem diretamente o executável do FHI-aims, e empregando arquivos em disco para a comunicação entre o GOP e FHI-aims.

Quando o GOP precisa chamar o FHI-aims para cálculos de DFT, seja durante a inicialização das configurações, seja durante o laço principal do algoritmo RBHMC, ele escreve a estrutura atômica da configuração em um arquivo cujo formato pode ser processado pelo FHI-aims. O GOP então utiliza a chamada de sistema fork para criar um novo processo filho, idêntico ao seu próprio processo, porém com número de identificação de processo diferente, e então utiliza a chamada waitpid para se bloquear até que o processo filho termine sua execução. No processo filho, o código do FHI-aims é invocado através da chamada execup, e então passa a executar e lê os arquivos de entrada necessários, incluindo a estrutura da configuração preparada pelo GOP. Ao longo de sua execução, o FHI-aims salva sua saída em um arquivo em disco chamado aims.out, que futuramente é processado pelo GOP. Assim que o FHI-aims termina de executar, o processo filho que o executava envia um sinal para o GOP, que está bloqueado, avisando que este pode acordar e continuar com a execução. A comunicação para sincronizar os processos é feita através da chamada kill empregando um sinal definido para este propósito, SIGUSR1. Esta comunicação garante que o FHI-aims só comece a executar quando o GOP houver preparado o contexto corretamente, como arquivos de entrada e estruturas de dados necessárias, e também garante que o GOP volte a executar

4.1 Implementação 87

somente quando o FHI-aims for finalizado no processo filho.

Além do arquivo contendo a estrutura atômica, o FHI-aims espera encontrar o arquivo control.in, no qual as configurações do cálculo de DFT devem estar especificadas, como conjunto de funções de bases que serão utilizadas e parâmetros controlando o cálculo autoconsistente da densidade eletrônica. Este arquivo deve ser preparado pelo usuário e não é modificado pelo GOP, que tem apenas o papel de deixá-lo no local correto onde, a cada execução, o FHI-aims vai encontrá-lo e processá-lo. Além do arquivo control.in, o usuário precisa fornecer outras três informações que serão utilizadas pelo GOP para realizar a chamada ao FHI-aims, sendo elas o local onde o arquivo binário do FHI-aims pode ser encontrado, o comando utilizado para executar o FHI-aims em um ambiente paralelo MPI (tipicamente o caminho para o comando mpirun), e o número de threads MPI utilizadas pelo FHI-aims. A maneira usual de especificar essas três informações é através das variáveis de ambiente GOP_AIMS_BIN, GOP_MPI_BIN e GOP_MPI_NP, respectivamente, que são lidas pelo GOP.

O processamento do arquivo de saída do FHI-aims é realizado pelo GOP com auxílio da biblioteca libpore (134), que permite o processamento eficiente de grandes arquivos de texto e a extração de informações utilizando expressões regulares. O uso dessa biblioteca não só facilita a extração das informações relevantes, como também permite que no futuro novas informações sejam extraídas sem dificuldades, simplesmente codificando novas expressões regulares. Para maior eficiência, o GOP faz a leitura do arquivo de saída do FHI-aims em blocos, utilizando a chamada read, e então aplica as expressões regulares em cada bloco. Como a biblioteca libpore é orientada à linhas, o GOP possui uma mecânica para garantir que os blocos lidos contenham apenas linhas completas.

As expressões regulares necessárias para extrair a energia final da partícula calculada com o FHI-aims, bem como sua estrutura atômica resultante, são criadas e compiladas durante a inicialização do GOP. Além da energia final e estrutura atômica, outra informação relevante que é extraída do arquivo de saída do FHI-aims é o estado final do cálculo, assim o GOP pode determinar se o cálculo de DFT finalizou com sucesso ou não, e.g., se houve problemas de convergência. Quando o FHI-aims falha por alguma razão dentro do algoritmo RBHMC, o GOP descarta o passo atual e reaplica o operador OP à configuração C_a , de modo a gerar uma nova configuração C_t que é submetida ao FHI-aims outra vez. Testes realizados indicam que sempre que há uma falha no FHI-aims com uma determinada configuração, essa estratégia permite que na segunda ou terceira tentativa com novas configurações C_t , o FHI-aims termine com sucesso.

CAPÍTULO 5

Estudo de Casos: Clusters de Lennard-Jones e Sutton-Chen

Neste capítulo são apresentados os resultados de um estudo de casos para os potenciais empíricos de LJ e SC utilizando o método RBHMC implementado no GOP. Os sistemas estudados são clusters LJ_N (N=2-148), NPs LJ_N (N=200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 1000, 1500), clusters SC_N (N=3-148), clusters BLJ_N (N=3-100) com átomos de diferentes tamanhos, e clusters binários (AgPd) $_{55}$ com todas as composições possíveis descrito pelo potencial SC.

5.1 Clusters de Lennard-Jones

Clusters de LJ constituem um conjunto de testes importante para avaliar o desempenho de metodologias de otimização global. Além disso, pelo fato do potencial de LJ ter uma formulação simples, esses clusters servem como uma rota de estudo para investigar as conexões entre as propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas de um sistema e a SEP. Essas propriedades tem sido o alvo de numerosos estudos teóricos, e muitas das morfologias presentes em estruturas de mínimo global de clusters de LJ foram observadas experimentalmente em clusters de átomos cobrindo boa parte da tabela periódica (37).

O método RBHMC aplicado à clusters LJ_N (N=2-148) foi configurado para utilizar uma única configuração inicial (essa estratégia também foi empregada para todos os outros sistemas estudados neste trabalho), a temperatura foi fixada em $k_BT=1.6$, que por testes preliminares mostrou-se eficiente, oferecendo um equilíbrio entre exploração local e global. Os operadores OJ e CO foram desabilitados, pois verificou-se que para clusters LJ_N na faixa de tamanhos considerada, esses operadores não contribuem significativamente ao longo da otimização. A sequência de operadores utilizada foi GCDO, TO, CDO, CDO, SAO, GCDO,

AO, CDO, IO, porém não é uma sequência definitiva e pode ser otimizada para cada sistema em particular, sendo o fator mais importante a disposição intercalada de operadores locais e não-locais. A estratégia dinâmica foi utilizada para a aplicação dos operadores. O número de passos de Metropolis variou entre 10^2 e 10^5 , de acordo com o tamanho do sistema (mais passos para sistemas com mais átomos). Em relação aos parâmetros do potencial (equação 2.1.3), unidades reduzidas foram utilizadas, onde $\epsilon=1$ e $\sigma=1^*$.

Como pode ser visto na figura 5.1, os mínimos globais encontrados com o método RBHMC para clusters LJ_N (N=2-148) estão em total acordo com os melhores dados referentes aos mínimos globais putativos disponíveis na literatura e coletados no *Cambridge Cluster Database* (4).

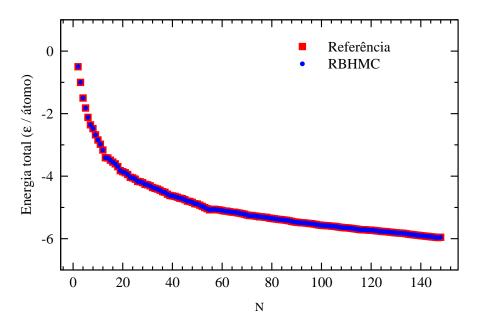


Figura 5.1 – Energia total por átomo em unidades de ϵ dos mínimos globais dos clusters LJ $_N$ (N=2-148). Os resultados deste trabalho utilizando o método RBHMC são comparados com dados de referência da literatura (4).

Na tabela 5.1 são mostradas as energias totais e grupos pontuais de simetria para cada cluster. Na faixa de tamanhos considerada, a maioria das estruturas são baseadas no icosaedro de Mackay (135), sendo que icosaedros completos foram identificados para os casos LJ_{13} , LJ_{55} e LJ_{147} . Nesses casos os icosaedros se fecham perfeitamente (i.e., não são truncados) e as estruturas são formadas por camadas completas. No caso LJ_{13} , o átomo central é envolvo em uma camada com 12 átomos, enquanto para LJ_{55} há uma camada adicional com 42 átomos envolvendo o átomo central e a primeira camada de 12 átomos. No cluster LJ_{147} encontra-se

^{*}Em clusters em que $\alpha = \beta$, os índices de espécies dos parâmetros serão omitidos.

Tabela 5.1 – Energias totais e grupo pontual de simetria (GP) das estruturas de mínimo global dos clusters ${\rm LJ}_N$ (N=2-148).

\overline{N}	Energia (ϵ)	GP	N	Energia (ϵ)	GP	N	Energia (ϵ)	GP
2	-1.000000	$D_{\infty h}$	51	-251.253964	C_{2v}	100	-557.039820	C_s
3	-3.000000	D_{3h}	52	-258.229991	C_{3v}	101	-563.411308	C_{2v}
4	-6.000000	T_d	53	-265.203016	C_{2v}	102	-569.363652	C_{2v}
5	-9.103852	D_{3h}	54	-272.208631	C_{5v}	103	-575.766131	C_s
6	-12.712062	O_h	55	-279.248470	I_h	104	-582.086642	C_{2v}
7	-16.505384	D_{5h}	56	-283.643105	C_{3v}	105	-588.266501	C_1
8	-19.821489	C_s	57	-288.342625	C_s	106	-595.061072	C_1
9	-24.113360	C_{2v}	58	-294.378148	C_{3v}	107	-602.007110	C_s
10	-28.422532	C_{3v}	59	-299.738070	C_{2v}	108	-609.033011	C_s
11	-32.765970	C_{2v}	60	-305.875476	C_s	109	-615.411166	C_1
12	-37.967600	C_{5v}	61	-312.008896	C_{2v}	110	-621.788224	C_s
13	-44.326801	I_h	62	-317.353901	C_s	111	-628.068416	C_s
14	-47.845157	$\overset{\circ}{C_{3v}}$	63	-323.489734	C_1	112	-634.874626	C_s
15	-52.322627	C_{2v}	64	-329.620147	C_s	113	-641.794704	C_s
16	-56.815742	C_s	65	-334.971532	C_2	114	-648.833100	C_s
17	-61.317995	C_2	66	-341.110599	C_1	115	-655.756307	C_{5v}
18	-66.530949	C_{5v}	67	-347.252007	C_s	116	-662.809353	C_{5v}
19	-72.659782	D_{5h}	68	-353.394542	C_1	117	-668.282701	C_1
20	-77.177043	C_{2v}	69	-359.882566	C_{5v}	118	-674.769635	C_s
21	-81.684571	C_{2v}	70	-366.892251	C_{5v}	119	-681.419158	C_s
22	-86.809782	C_s	71	-373.349661	C_{5v}	120	-687.021982	C_1
23	-92.844472	D_{3h}	72	-378.637253	C_s	121	-693.819577	C_1
24	-97.348815	C_s	73	-384.789377	C_s	122	-700.939379	C_1
25	-102.372663	C_s	74	-390.908500	C_s	123	-707.802109	C_s
26	-108.315616	T_d	75	-397.492331	D_{5h}	124	-714.920896	C_s
27	-112.873584	C_{2v}	76	-402.894866	C_s	125	-721.303235	C_s
28	-117.822402	C_s	77	-409.083517	C_{2v}	126	-727.349853	C_1
29	-123.587371	D_{3h}	78	-414.794401	C_s	127	-734.479629	$\stackrel{\mathcal{C}_1}{C_{2v}}$
30	-128.286571	C_{2v}	79	-421.810897	C_{2v}	128	-741.332100	C_1
31	-133.586422	C_s	80	-428.083564	C_s	129	-748.460647	C_s
32	-139.635524	C_{2v}	81	-434.343643	C_{2v}	130	-755.271073	C_1
33	-144.842719	C_s	82	-440.550425	C_1	131	-762.441558	C_{2v}
34	-150.044528	C_{2v}	83	-446.924094	C_{2v}	132	-768.042203	C_1
35	-155.756643	C_1	84	-452.657214	C_1	133	-775.023203	C_s
36	-161.825363	C_s	85	-459.055799	C_{3v}	134	-782.206157	C_{3v}
37	-167.033672	C_1	86	-465.384493	C_1	135	-790.278120	I_h
38	-173.928427	O_h	87	-472.098165	C_s	136	-797.453259	C_{5v}
39	-180.033185	C_{5v}	88	-479.032630	C_s	137	-804.631473	C_{2v}
40	-185.249839	C_s	89	-486.053911	C_{3v}	138	-811.812780	
41	-105.249059		90	-492.433908	C_{3v} C_{s}	139	-818.993848	C_{3v}
42	-196.277534	C_s	91	-498.811060		140	-826.174676	C_{2v}
		C_s		-505.185309	C_s			C_s
43 44	-202.364664 -207.688728	C_s	92 93	-505.185309 -510.877688	C_{3v}	141	-833.358586 -840.538610	C_{5v}
44 45	-207.088728 -213.784862	C_1	93 94	-510.877688 -517.264131	C_1	142 143	-840.538610 -847.721698	C_s
45 46	-213.784862 -220.680330	C_1			C_1			C_{2v}
		C_{2v}	95 06	-523.640211 520.870146	C_1	144 145	-854.904499	C_{3v}
47 49	-226.012256	C_1	96 07	-529.879146	C_1	145 146	-862.087012	C_{2v}
48	-232.199529	C_s	97	-536.681383	C_1	146	-869.272573	C_{5v}
49 50	-239.091864	C_{3v}	98	-543.665361	T_d	147	-876.461207	I_h
50	-244.549926	C_s	99	-550.666526	C_{2v}	148	-881.072971	C_s

uma terceira camada com 92 átomos envolvendo o átomo central e as duas camadas interiores. As estruturas que fogem do tipo icosaedro são LJ₃₈, LJ₇₉, LJ₁₁₆, baseadas em uma estrutura de octaedro truncado, LJ₉₈, que forma um tetraedro de Leary (51), e LJ₇₅, LJ₇₆, LJ₇₇, LJ₁₀₂, LJ₁₀₃ e LJ₁₀₄, cujas geometrias são baseadas no decaedro de Marks (33, 136). Algumas dessas estruturas são exibidas na figura 5.2.

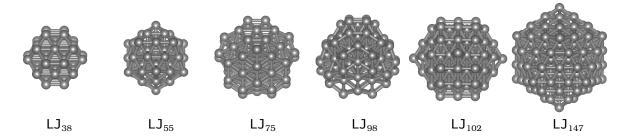


Figura 5.2 – Estruturas de mínimo global de alguns clusters LJ_N (N=38, 55, 75, 98, 102, 147).

Na figura 5.3 são mostradas algumas propriedades estruturais dos clusters LJ_N , como o número de coordenação efetiva médio (ECN - effective coordination number), comprimento de ligação ponderado médio, d_{av} , e função de estabilidade relativa, $\Delta_2 E(N)$. As definições de ECN e d_{av} são dadas no apêndice A. A função $\Delta_2 E(N)$ fornece uma medida da estabilidade de um cluster de N átomos em relação aos clusters de tamanhos vizinhos, com N-1 e N+1 átomos. Ela é definida como uma diferença finita de energias,

$$\Delta_2 E(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N), \qquad (5.1.1)$$

onde E(N+1) e E(N-1) correspondem às energias totais dos clusters com tamanhos N+1 e N-1, respectivamente, e E(N) é a energia total do cluster de N átomos. Configurações associadas ao picos na função $\Delta_2 E$ são consideradas como estruturalmente estáveis, e para clusters de espécies químicas reais é possível estabelecer uma correlação entre os picos de $\Delta_2 E$ e tamanhos de clusters que são encontrados com maior abundância em experimentos. Como é necessário utilizar os dois vizinhos, N+1 e N-1, para determinar o valor de $\Delta_2 E$ para cada tamanho N, a função de estabilidade relativa foi calculada apenas para os clusters LJ_N de tamanhos N=3-147.

Como pode ser visto na figura 5.3, o valor do ECN médio cresce com o número de átomos. Para tamanhos menores o crescimento é mais acelerado, até que começa a saturar por volta de N=20, tendendo para um valor de coordenação efetiva média próximo de 9.30 para N=148. A coordenação do *bulk* infinito de LJ é 12, portanto o ECN médio de 9.30 para o cluster LJ₁₄₈ indica que efeitos de superfície ainda são significativos para esse tamanho. Apesar de algumas variações modestas na curva do ECN médio, como um pequeno bico para

N=13, e um leve decréscimo para N=31, ela apresenta um comportamento suave até atingir a saturação. A curva associada a d_{av} possui características interessantes, como uma queda brusca para N=31, ilustrando uma transição estrutural favorecendo geometrias mais compactas a partir deste tamanho. A partir de N=31 o valor de d_{av} apresenta poucas variações com o tamanho dos clusters, sendo as mais significativas aquelas associadas aos clusters cujas geometrias não são do tipo icosaedro de Mackay, entre as quais destacam-se estruturas mais compactas para ${\rm LJ}_{38},~{\rm LJ}_{75},~{\rm LJ}_{76},~{\rm LJ}_{77},~{\rm LJ}_{98},~{\rm LJ}_{102},~{\rm LJ}_{103}$ e ${\rm LJ}_{104}$. Os picos mais salientes da função de estabilidade relativa correspondem às estruturas de maior simetria na faixa de tamanhos N=2-148, sendo elas ${\rm LJ}_{13},~{\rm LJ}_{55}$ e ${\rm LJ}_{147}$. Essas estruturas possuem grupo pontual de simetria I_h e suas geometrias são do tipo icosaedro completo.

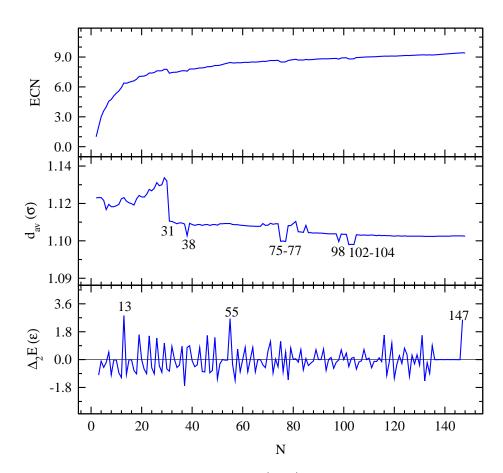


Figura 5.3 – Número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , e função de estabilidade relativa $(\Delta_2 E)$ das estruturas de mínimo global dos clusters LJ $_N$ (N=2-148).

Os casos em que as geometrias diferem do tipo icosaedro de Mackay são considerados mais desafiadores do ponto de vista de otimização global, pois apresentam SEPs com múltiplos funis, nas quais o funil associado ao mínimo global é cercado de altas barreiras de energia. Entre esses casos, foram selecionados os clusters LJ_{38} , LJ_{75} e LJ_{98} para comparar o desempenho

dos esquemas estático e dinâmico de aplicação de operadores. Além disso, o cluster LJ $_{55}$, com geometria do tipo icosaedro, também foi utilizado para ilustrar a maior facilidade em encontrar o seu mínimo global. A comparação consistiu de dois conjuntos de 100 execuções independentes do GOP para cada um dos quatro tamanhos selecionados (N=38,55,75,98).

Em um dos conjuntos o esquema estático de seleção de operadores foi adotado, enquanto no outro adotou-se o esquema dinâmico. Todas as execuções foram realizadas até que o mínimo global putativo para cada sistema fosse obtido, portanto uma taxa de sucesso de 100% foi atingida para todos os casos. Para cada sistema e esquema de seleção de operadores, o tempo médio para o primeiro encontro (TMPE) foi calculado, e este consiste simplesmente no número médio de passos necessários para localizar o mínimo global para aquele sistema em particular. É de valia notar que no caso do método RBHMC, o TMPE também indica o número médio de minimizações locais que foram realizadas, uma vez que a cada passo é realizada uma minimização local. Os resultados da comparação são exibidos na tabela 5.2, na qual também figuram dados recentes disponíveis na literatura (11), para fins de avaliação da metodologia apresentada neste trabalho.

Tabela 5.2 – Tempo médio para o primeiro encontro calculado a partir de 100 aplicações independentes do método RBHMC para clusters LJ_{38} , LJ_{55} , LJ_{75} e LJ_{98} empregando os esquemas estático e dinâmico de seleção de operadores. Resultados recentes utilizando o método BHMC padrão e o método BHMC simetrizado (11) são mostrados para fins de comparação.

$oldsymbol{N}$	RBHMC estático	RBHMC dinâmico	BHMC padrão (11)	BHMC simetrizado (11)
38	1045	647	1271	34
55	79	77	92	103
75	78161	60583	61668	338
98	8365	7413	48301	563

Os dados da tabela 5.2 permitem que se observe a diferença no grau de dificuldade em encontrar a estrutura de mínimo global para o caso de um sistema do tipo icosaedro (LJ₅₅) em comparação com os casos baseados em outra geometrias. Para os quatro tamanhos considerados, o esquema dinâmico de seleção de operadores se mostrou mais eficiente em termos do TMPE, porém as diferenças são modestas, exceto para o cluster LJ₇₅, caso em que o esquema dinâmico superou o estático em 18 mil passos, em média. Os TMPEs obtidos com o esquema dinâmico são menores que aqueles reportados na literatura empregando o método BHMC padrão, com uma diferença mais pronunciada para o cluster LJ₉₈, para o qual o método RBHMC utilizando o esquema dinâmico superou o método BHMC padrão em 40 mil passos. Esses resultados mostram vantagens em termos de eficiência do método RBHMC em relação ao método BHMC padrão.

Todavia, o método RBHMC não foi capaz de superar o método BHMC simetrizado, introduzido recentemente na literatura (11) e cuja ideia principal é explorar a SEP favorecendo configurações de busca de alta simetria, porém sem privilegiar qualquer simetria em particular. Este método simetrizado é baseado em um princípio de máxima simetria, derivado a partir de observações de que as estruturas de mínimo global para clusters de LJ apresentam elevado grau de simetria, ou pelo menos boa simetria aproximada em comparação com outros isômeros de baixa energia. A conclusão que se pode tirar dessa comparação é que, para o caso de clusters de LJ, a exploração baseada em operadores aleatórios, como é feita no método RBHMC, apresenta desempenho inferior a um esquema de busca que privilegia configurações simétricas. Contudo, é preciso atentar para o fato de que o princípio de máxima simetria no qual o método BHMC simetrizado se baseia leva em conta apenas clusters de LJ, de maneira que método foi criado visando apenas a otimização global de clusters de LJ. O método RBHMC, porém, constitui uma abordagem geral que, em princípio, apresenta bom desempenho para diferentes tipos de sistemas.

O teste comparativo discutido acima permite a conclusão de que o método RBHMC conforme implementado no pacote GOP pode atingir uma taxa de sucesso de 100% para todos os clusters LJ_N (N=2-148) dentro de um número razoável de passos, uma vez que mesmo para os casos mais desafiadores foi possível obter essa taxa de sucesso. Esse resultado pode ser comparado com estudos anteriores, mencionado na seção 3.1.1, como, por exemplo, o estudo realizado por Locatelli e Schoen (110), no qual os autores obtiveram uma taxa de sucesso de 94% para o cluster LJ_{75} utilizando um esquema de otimização de duas etapas, fundamentalmente diferente do método BHMC, e uma taxa de sucesso de 0.4% empregando o método BHMC padrão.

5.2 Nanopartículas de Lennard-Jones

Do ponto de vista de uma metodologia de otimização global, é conveniente tratar NPs com centenas ou milhares de átomos para se ter uma ideia de como a metodologia se comporta para sistemas que vão além de algumas dezenas de átomos. Além disso, o estudo de NPs com centenas ou milhares de átomos permite que se compreenda melhor a transição entre o comportamento de um sistema finito e o comportamento encontrado no *bulk*. Como um exemplo pode-se citar o bulk de argônio (Ar) modelado pelo potencial de LJ, que apresenta simetria cristalina fcc, enquanto NPs de Ar contendo centenas a milhares de átomos apresentam estruturas de mínimo global com geometrias do tipo icosaedro. Northby et al. (137)

investigaram esses sistemas para determinar em que tamanho aproximado as NPs Ar_N com geometria do tipo cuboctaedro fcc possuem energias inferiores às estruturas com geometria do tipo icosaedro, e verificaram que esse fato ocorre a partir de N=9184.

Neste trabalho o método RBHMC foi aplicado à NPs LJ $_N$ de tamanhos $N=200,\ 250,\ 300,\ 350,\ 400,\ 450,\ 500,\ 1000)$. A otimização global foi realizada à temperatura $k_BT=1.6$, o operador OJ foi desabilitado, o operador CO foi habilitado e configurado para agir a cada 1000 passos, uma vez que testes preliminares indicaram que este operador aumenta a eficiência da otimização das NPs de LJ. A sequência de operadores utilizada foi a mesma para os clusters LJ $_N$ (N=2-148), e a estratégia dinâmica foi empregada. Os parâmetros do potencial LJ foram fixos em $\epsilon=1$ e $\sigma=1$, i.e., unidades reduzidas.

Mesmo com pesquisa extensas na literatura de clusters e NPs de LJ, não foi possível encontrar estudos sistemáticos utilizando o método BHMC padrão investigando NPs LJ $_N$ para tamanhos $N \geq 250$ átomos. Apesar disso, um número razoável de estudos abordaram o problema de otimização global de NPs LJ com mais de 250 átomos, porém por meio de diferentes técnicas de otimização (5, 6, 138–141). As energias totais dos mínimos globais identificados com o método RBHMC estão presentes na tabela 5.3, juntamente com os melhores resultados disponíveis na literatura. Para cada tamanho foram realizadas 100 aplicações independentes do algoritmo RBHMC, cada qual com 50 mil passos de Metropolis.

Para os tamanhos $N \leq 500$ as energias totais dos mínimos globais identificados neste trabalho estão em completo acordo com resultados publicados previamente na literatura. Os mínimos globais das NPs LJ $_{200}$, LJ $_{250}$, LJ $_{300}$ e LJ $_{350}$ foram encontrados em pelo menos duas aplicações do método RBHMC em menos de 20 mil passos. Já nos casos LJ $_{400}$, LJ $_{450}$ e LJ $_{500}$, os mínimos globais reportados na literatura foram encontrados em apenas uma das 100 aplicações.

As energias totais mais baixas encontradas para as NPs LJ $_{1000}$ e LJ $_{1500}$ diferem das energias de mínimos globais da literatura em 0.12% e 0.28%, respectivamente. Esse resultado deve ser avaliado levando-se em conta que o método RBHMC parte de configurações totalmente aleatórias e não possui qualquer *bias* inicial. Além disso, segundo Goedecker (142), a estrutura de mínimo global da NP LJ $_{1000}$ somente foi identificada após milhões de passos de um algoritmo do tipo *basin-hopping* acoplado com dinâmica molecular, enquanto nenhum método sem *bias* foi encontrou o mínimo global da NP LJ $_{1500}$. Apesar da metodologia deste trabalho não ter sido capaz de identificar os mínimos globais dessas duas NPs, os resultados estão próximos do esperado e foram conseguidos em um número relativamente pequeno de passos (milhares, e não milhões), e assim, pode-se concluir que o método RBHMC fornece uma rota para a

determinação estrutural de NPs com milhares de átomos, um problema não trivial.

Tabela 5.3 – Energias totais dos mínimos globais das NPs ${\rm LJ}_N$ ($N=200,\ldots,1500$). As energias encontradas com o método RBHMC são comparadas com valores de referência.

N	RBHMC $E_{ m tot}^{ m LJ} \; (\epsilon)$	Referência $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{LJ}}\left(\epsilon ight)$	Diferença (%)
200	-1229.184776	-1229.184776^a	0
250	-1579.794975	-1579.794975^b	0
300	-1942.106775	-1942.106775^a	0
350	-2293.181867	-2293.181867^{c}	0
400	-2651.675335	-2651.675335^{c}	0
450	-3015.164293	-3015.164293^{c}	0
500	-3382.693487	-3382.693487^d	0
1000	-7119.993439	-7128.821829^e	0.12
1500	-10932.433410	-10962.585028^f	0.28

^aReferência (138) ^bReferência (139) ^cReferência (140) ^dReferência (141)

^eReferência (5) ^fReferência (6)

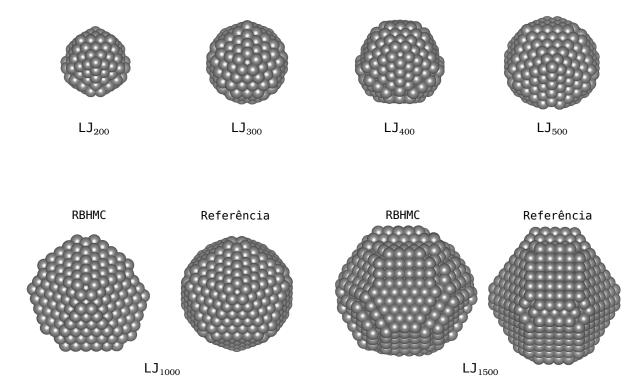


Figura 5.4 – Estruturas de mínimo global de algumas NPs LJ_N ($N=200,\ 300,\ 400,\ 500,\ 1000,\ 1500$) identificadas com o método RBHMC. Para os casos LJ_{1000} e LJ_{1500} , as estruturas encontradas com o método RBHMC são comparadas com os mínimos globais putativos da literatura (5, 6).

Nas NPs com tamanhos $N \leq 500$, casos em que o método RBHMC foi capaz de encontrar os mínimos globais corretos, as geometrias são do tipo icosaedro truncados. Para os casos em

que o método RBHMC não foi capaz de encontrar os mínimos globais putativos, i.e., LJ $_{1000}$ e LJ $_{1500}$, as estruturas identificadas apresentam algum ordenamento e faces planares, apesar de não possuírem simetria (grupo pontual C_1). Os mínimos globais putativos reportados por outros autores possuem geometria do tipo icosaedro para o caso LJ $_{1000}$, e geometria baseada no decaedro de Marks no caso da NP LJ $_{1500}$. Uma inspeção cuidadosa das estruturas encontradas pelo método RBHMC revela que os padrões geométricos de icosaedro e decaedro fazem-se presentes, porém as estruturas possuem algumas regiões menos compactas em relação às estruturas dos mínimos globais putativos, apresentando algumas vacâncias e grupos de átomos de superfície protuberantes. Tais defeitos são responsáveis pelas energias totais mais altas em comparação com as energias da literatura. Algumas das estruturas das NPs de LJ são mostradas na figura 5.4.

5.3 Clusters de Sutton-Chen

O potencial de SC, em comparação com o potencial de LJ, apresenta melhores descrições dos comportamentos observados em superfícies de metais de transição. Isso se deve à forma do potencial, que diferente do potencial de LJ, possui um termos de muitos corpos para aproximar o caráter deslocalizado de ligações metálicas. Por exemplo, para Rh e Pt o potencial de SC prediz corretamente os mecanismos de migração de átomos em superfícies (143). Outro estudo verificou que energias de superfícies, bem como seus processos de relaxação e reconstrução, são bem aproximados pelo potencial de SC para metais de transição fcc (144). Assim, é interessante utilizar esse potencial para modelar clusters de metais de transição, onde efeitos de superfícies desempenham um papel importante. Além disso, há uma grande quantidade de mínimos globais putativos para clusters de SC disponíveis na literatura (7, 145), facilitando a avaliação do método RBHMC.

O método RBHMC foi aplicado à clusters SC_N com tamanhos N=3-148. A otimização global empregou os mesmos parâmetros que aqueles usados para os clusters LJ_N (N=2-148), i.e., mesma temperatura, sequência de operadores, estratégia dinâmica de aplicação de operadores, etc. Os parâmetros do potencial de SC (equação 2.1.6) assumiram valores em unidades reduzidas, $\epsilon=1$ e a=1. Os outros três parâmetros, c, n e m assumiram os valores que descrevem Rh e Ag em bulk, sendo eles c=144.41, n=12 e m=6. Dessa maneira é possível converter os resultados finais em unidades reduzidas (energia total, distâncias interatômicas, etc.) para valores reais descrevendo clusters de Rh e Ag através de uma reescala de energia e distância.

Para clusters SC_N com n=12 e m=16 existem na literatura (4, 7) apenas dados de referência para os tamanhos N=3-80, e em comparação com esses dados, os mínimos globais e suas respectivas energias totais encontradas com o método RBHMC estão em pleno acordo (figura 5.5). Para o intervalo de tamanhos N=81-148 não existem dados de referência, e os resultados deste trabalho servem como complemento à literatura, enriquecendo-a. As energias totais e grupos pontuais de simetria para os clusters SC_N (N=3-148) podem ser vistos na tabela 5.4.

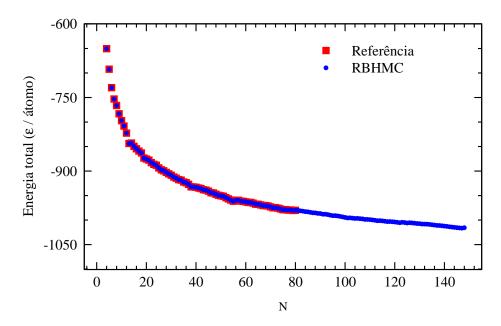


Figura 5.5 – Energia total por átomo em unidades de ϵ dos mínimos globais dos clusters SC_N (N=3-148). Os resultados deste trabalho utilizando o método RBHMC são comparados com dados de referência da literatura (4, 7).

Na figura 5.6 são exibidas as curvas do ECN médio, d_{av} e $\Delta_2 E$ para os clusters SC_N . O comportamento do ECN é similar àquele encontrado nos clusters de LJ discutidos na seção anterior, com a saturação iniciando a partir de N=20 e tendendo para valores inferiores a 12, que é a coordenação do bulk de SC, indicando que efeitos de superfície ainda são relevantes para N=148. O comportamento da curva para d_{av} , porém, é diferente daquele verificado no caso de clusters de LJ. Para clusters de SC no intervalo de tamanhos considerado não há uma queda brusca no valor de d_{av} , mas sim uma tendência de saturação relativamente suave. É possível notar que o valor de d_{av} tende a saturar em torno de 0.70, enquanto para clusters de LJ a saturação é em torno de 1.10, o que significa que clusters de SC são mais compactos que clusters de LJ, fato que deve-se ao termo de muitos corpos presentes no potencial de SC, que aumenta a coesão dos átomos.

Tabela 5.4 – Energias totais e grupo pontual de simetria (GP) das estruturas de mínimo global dos clusters SC_N (N=3-148).

N	Energia (ϵ)	GP	N	Energia (ϵ)	GP	N	Energia (ϵ)	GP
3	-1704.6905	D_{3h}	52	-49616.1377	C_{3v}	101	-100559.4244	D_{5h}
4	-2601.8447	T_d	53	-50706.4665	C_{2v}	102	-101540.5033	C_{2v}
5	-3461.3452	D_{3h}	54	-51796.0777	C_{5v}	103	-102597.7356	C_s
6	-4378.8875	O_h	55	-52884.6806	I_h	104	-103649.9534	C_{2v}
7	-5271.2947	D_{5h}	56	-53756.6516	C_{3v}	105	-104635.8467	C_s
8	-6129.7564	D_{2d}	57	-54700.1733	C_s	106	-105688.1268	C_1
9	-7048.7552	C_{2v}	58	-55753.8515	C_{3v}	107	-106740.5143	C_{2v}
10	-7972.0971	C_{3v}	59	-56751.4572	T_d	108	-107858.3157	C_s
11	-8889.9627	C_{2v}	60	-57763.6760	C_s	109	-108842.6864	C_s
12	-9871.2458	C_{5v}	61	-58809.0448	C_{2v}	110	-109901.9289	C_1
13	-10968.5082	I_h	62	-59765.2180	C_{2v}	111	-110957.4546	C_1
14	-11798.8479	C_{3v}	63	-60822.3826	C_s	112	-112049.4453	C_s
15	-12742.9841	C_{2v}	64	-61925.6244	C_{2v}	113	-113152.7706	C_{2v}
16	-13672.6475	C_s	65	-62903.7387	C_{2v}^{2v}	114	-114133.5363	C_s
17	-14606.3231	C_2	66	-63959.3105	C_s^{20}	115	-115191.0000	C_1
18	-15535.3810	C_s	67	-65011.2767	C_{2v}°	116	-116271.2648	C_{3v}
19	-16595.0561	D_{5h}	68	-65980.5983	C_{3v}^{2v}	117	-117360.6586	C_s
20	-17510.9209	C_{2v}	69	-67020.4042	C_1	118	-118345.0657	C_s
21	-18433.0300	C_1	70	-68114.9462	C_s	119	-119404.3767	C_1
22	-19422.7209	C_s	71	-69216.6518	C_{2v}	120	-120467.7085	C_{2v}
23	-20383.3977	D_{3h}	72	-70171.4663	C_1	121	-121552.3108	C_s
24	-21315.4208	C_{2v}	73	-71225.8547	C_{2v}	122	-122655.8679	C_{2v}
25	-22339.6319	C_{3v}	74	-72318.7243	C_{5v}	123	-123541.9028	C_1
26	-23337.2211	D_{3h}	75	-73421.0521	D_{5h}	124	-124626.0202	C_s
27	-24284.3891	C_s	76	-74375.6975	C_s	125	-125746.3797	C_s
28	-25276.9501	C_{3v}	77	-75430.9852	C_{2v}	126	-126679.9830	C_1
29	-26263.2779	C_{2v}	78	-76385.4318	C_1	127	-127734.1834	C_s
30	-27253.8536	C_{2v}	79	-77456.0255	D_{3h}	128	-128822.8084	C_1
31	-28274.4371	C_{2v}	80	-78414.6271	C_s	129	-129900.0012	C_s
32	-29265.3320	C_{2v}	81	-79387.8066	C_s	130	-130945.4633	C_1
33	-30274.9603	C_{2v}	82	-80447.8861	C_s	131	-132064.2300	C_{2v}
34	-31231.7697	C_{2v}	83	-81496.0015	C_{2v}	132	-133082.8459	C_s
35	-32280.3945	C_{2v}	84	-82549.7178	C_s	133	-134102.6010	C_1
36	-33253.9352	C_s	85	-83567.9388	C_s	134	-135184.3688	C_{3v}
37	-34302.6067	C_{3v}	86	-84650.1108	C_s	135	-136297.7226	C_s
38	-35419.9804	O_h	87	-85700.4419	C_s	136	-137387.0536	C_s
39	-36364.8587	C_{4v}	88	-86698.6229	C_1	137	-138488.2876	C_{3v}
40	-37324.3708	C_s	89	-87782.6574	C_{3v}	138	-139518.7051	C_{3v}
41	-38316.5698	C_s	90	-88793.5148	C_1	139	-140620.0856	C_{2v}
42	-39301.6696	C_s	91	-89911.5273	C_{3v}	140	-141721.4124	C_s
43	-40341.8543	C_s	92	-90899.2953	C_1	141	-142822.8554	C_{5v}
44	-41310.9157	C_1	93	-91957.1142	C_1	142	-143923.9871	C_{5v} C_{s}
45	-42345.0912	C_s	93 94	-93046.3936	C_s	143	-145025.2322	C_{2v}
46	-43436.2827	C_{2v}	95	-94148.7083	C_{2v}	144	-146126.4115	C_{3v}
47	-44405.1884	C_{1}^{2v}	96	-95128.9315	C_s	145	-147227.5242	C_{2v}
48	-45470.1069	C_{2v}	90 97	-95120.9515	C_1	146	-148328.7496	C_{5v}
49	-46521.2131	C_{3v}	98	-97261.2225	C_s	147	-149430.0837	I_h
50	-47518.6719	D_{3h}	99	-98363.7087	C_s	148	-150308.0658	C_s
51	-47510.0719 -48522.4267	C_{2v}	100	-98303.7087 -99456.3734		140	-130300.0030	\cup_s
71	-40322.4201	\cup_{2v}	100	-33430.3134	C_{5v}			

No intervalo N=18-50 é possível notar uma competição entre os dois tipos de geometria que prevalecem nos clusters de SC, decaedro e icosaedro, com algumas exceções, como SC $_{38}$, que apresenta geometria do tipo octaedro. Estruturas do tipo decaedro são mais compactas e apresentam um d_{av} menor que o das estruturas do tipo octaedro. A competição entre esses dois tipos pode ser vista na oscilação que ocorre na curva do d_{av} no intervalo mencionado. No intervalo N=51-62 há uma predominância de estruturas do tipo icosaedro truncado, sendo a única exceção a estrutura para N=59, que é do tipo decaedro truncado. Para N=63-128 o tipo geométrico dominante nas estruturas é o decaedro, e para N=129-135 há uma nova competição entre icosaedro e decaedro, sendo que para $N\ge 136$ a geometria do icosaedro truncado prevalece. O intervalo N=129-135 pode ser encarado como uma região de transição da fase decaedro para uma fase icosaedro.

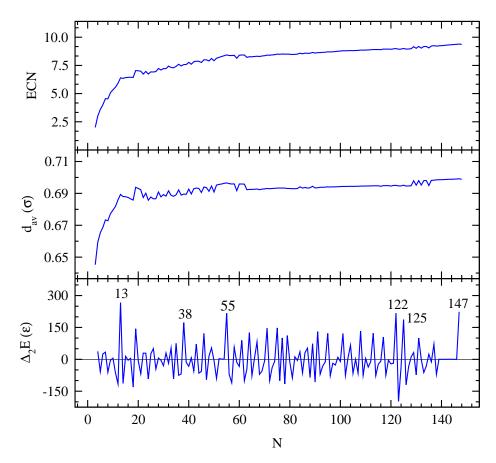


Figura 5.6 – Número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , e função de estabilidade relativa $(\Delta_2 E)$ das estruturas de mínimo global dos clusters SC_N (N=3-148).

A curva da função $\Delta_2 E$ para clusters de SC apresenta mais picos pronunciados que no caso dos clusters de LJ. Os clusters SC_{13} , SC_{55} e SC_{147} possuem estrutura do tipo icosaedro

completo, assim como no caso de clusters de LJ de mesmos tamanhos, e são particularmente estáveis. Também são estáveis os clusters SC_{122} e SC_{125} , porém estes não correspondem a icosaedros completos, e sim decaedros truncados. Assim, enquanto os clusters do tipo icosaedro completo com grupo pontual de simetria I_h são bastante estáveis, há clusters estáveis de baixa simetria, como é o caso do clusters SC_{125} , que possui apenas simetria bilateral (grupo pontual C_s). As estruturas de maior estabilidade relativa são mostradas na figura 5.7. De maneira geral, não é possível estabelecer uma relação entre alta simetria e a estabilidade relativa para clusters de SC. Apesar de não existir dados para comparação para tamanhos N>80, a curva de estabilidade mostrada na figura 5.6 tem um aspecto qualitativo similar àquele encontrado por Grigoryan et al. (146) para clusters Cu_N (N=2-145) descritos pelo método embedded-atom.

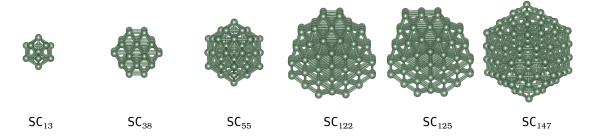


Figura 5.7 – Estruturas de mínimo global de clusters SC_N (N = 13, 38, 55, 122, 125, 147).

5.4 Clusters binários de Lennard-Jones

Em anos recentes, diversos estudos tiveram como foco a otimização global de clusters BLJ (8, 9, 12–14, 147), o que os torna bons candidatos para avaliar o desempenho do método RBHMC. Além disso, nano-ligas metálicas são assunto de crescente interesse tecnológico, e representam desafios para métodos teóricos, pois a introdução de novos graus de liberdade, i.e., composição, aumenta o número de mínimos locais da SEP. Com o fim de avaliar a metodologia e simplificar os cálculos, neste trabalho o método RBHMC foi aplicado a clusters BLJ $_N$ com tamanhos N=5-100 e utilizando composições fixas, i.e., em cada cluster o número de átomos N_A e N_B , correspondentes às espécies químicas A e B, respectivamente, foram mantidos fixos ao longo das otimizações. As composições empregadas foram as mesmas utilizadas por Doye e Meyer em seu estudo investigando clusters BLJ (12). Para ser justo com os dados da literatura, os melhores resultados para estas composições foram coletadas em um conjunto, o qual foi comparado com os resultados do método RBHMC.

Unidades reduzidas foram utilizadas para os parâmetros do potencial de LJ. O parâmetro de escala de energia foi fixado em $\epsilon=1$ para interação entre quaisquer pares de átomos, i.e., $\epsilon^{AA}=\epsilon^{BB}=\epsilon^{AB}=1$. O parâmetro de distância foi fixado em $\sigma^{AA}=1$, e σ^{BB} variou entre 1.05 e 1.30 em passos de 0.05, portanto seis tipos de sistemas foram estudados. Para cada razão σ^{BB}/σ^{AA} o método RBHMC foi aplicado à clusters BLJ $_{N}$ com tamanhos N=5-100 (total de 576 clusters BLJ). A temperatura da otimização global foi mantida em $k_{B}T=0.1$, uma vez que verificou-se que os operadores de troca, EO e GEO, possuem uma escala de energia consideravelmente menor em comparação aos outros operadores, e portanto uma temperatura menor auxilia na eficiência desses operadores. Os outros operadores não são afetados consideravelmente, uma vez que seus parâmetros podem ser ajustados com maior liberdade. Devido à baixa temperatura, o operador OJ foi habilitado para realizar 4 saltos a cada 2500 rejeições consecutivas do critério de Metropolis. A sequência de operadores utilizada foi CDO, TO, GCDO, AO, EO, SAO, GCDO, IO, GEO, e o esquema dinâmico foi utilizado. O operador CO não foi habilitado. Cada sistema foi submetido à 100 aplicações do método RBHMC, cada uma com 50 mil passos.

Na tabela 5.5 são exibidos os resultados para os casos em que o método RBHMC foi capaz de identificar estruturas de mínimos globais com energias mais baixas que as energias das estruturas do conjunto mencionado no primeiro parágrafo. Para as composições indicadas na tabela 5.5, as energias respectivas são as menores já identificadas. Avaliando este resultado à luz do fato de que clusters BLJ vem sendo estudados extensivamente ao longo da última década por meio das mais diversas técnicas de otimização global, é possível concluir que o método RBHMC configura uma contribuição significativa para a área. Vale mencionar, todavia, que para a mairia dos casos (cerca de 50%) reportados na tabela 5.5 existem estruturas com outras composições que possuem energia mais baixa que as reportadas aqui.

Em relação aos clusters não mostrados na tabela 5.5, o método RBHMC encontrou resultados idênticos aos já existentes na literatura para a grande maioria dos casos. As duas únicas exceções foram os clusters BLJ $_{99}$ e BLJ $_{100}$ com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.30$, para os quais as melhores energias dos mínimos globais putativos conhecidas são -597.592233ϵ e -604.796307ϵ , respectivamente, identificadas por Kolossváry (8) e Sicher (9) utilizando métodos diferentes de BHMC. Neste trabalho as energias encontradas para os respectivos sistemas foram -597.350577ϵ e -604.233674ϵ . Ainda assim, as estruturas encontradas pelo método RBHMC possuem energia menor que as estruturas encontradas por Doye e Meyer (12) utilizando o método BHMC padrão, em particular, 1.253040ϵ e 1.948576ϵ menores para os clusters BLJ $_{99}$ e BLJ $_{100}$, respectivamente. Apesar das diferenças em relação às melhores estruturas da literatura serem pequenas em ambos os casos (erros relativos de 0.40% e 0.93%, respectivamente),

\overline{N}	N_A	N_B	σ^{BB}/σ^{AA}	$E_{tot} - E_{tot}^{Ref} \; (\epsilon)$	GP	GP ^{Ref}
31	6	25	1.05	-0.016397	C_s	C_1
36	8	28	1.05	-0.007331	C_1	C_s
38	8	30	1.05	-0.051613	T_d	C_s
43	9	34	1.05	-0.197553	C_1	C_1
90	31	59	1.05	-0.216358	C_1	C_s
97	34	63	1.05	-0.292010	C_1	C_1
46	12	34	1.10	-0.021177	C_1	C_1
47	13	34	1.10	-0.013075	C_s	C_s
63	14	49	1.10	-0.266481	C_1	C_1
64	14	50	1.10	-0.203841	C_1	C_s
65	15	50	1.10	-0.109876	C_s	C_1
66	14	52	1.10	-0.227975	C_s	C_1
73	19	54	1.10	-0.853502	C_{3v}	C_s
76	21	55	1.10	-0.043272	C_1	C_1
77	23	54	1.10	-0.095686	C_1	C_1
83	25	58	1.10	-0.377999	C_1	C_1
84	25	59	1.10	-0.530894	C_1	C_1
85	25	60	1.10	-0.369416	C_1	C_1
86	25	61	1.10	-0.581781	C_1	C_1
64	19	45	1.15	-0.427895	C_2	C_1
66	20	46	1.15	-0.000003	C_s	C_s
74	24	50	1.15	-0.074097	C_1	C_1
80	25	55	1.15	-0.299893	C_1	C_1
81	26	55	1.15	-0.125538	C_s	C_s
90	27	63	1.15	-1.018939	C_s	C_1
91	27	64	1.15	-0.250191	C_s	C_s
92	30	62	1.15	-0.077081	C_2	C_{2h}
93	30	63	1.15	-0.056132	C_1	C_1
94	30	64	1.15	-0.455720	C_1	C_1
97	30	67	1.15	-0.049591	C_1	C_1
64	22	42	1.20	-0.141792	C_1	C_1
70	25	45 45	1.20	-0.080800	C_1	C_1
71 72	26	45 47	1.20	-0.229092	C_s	C_s
73	26	47	1.20	-0.011210	C_s	C_1
87	30	57 50	1.20	-0.097749 0.641740	C_1	C_1
88	30	58 50	1.20	-0.641740	C_1	C_1
92	33	59 50	1.20	-0.373245	C_s	C_1
93	34	59 50	1.20	-0.151219	C_1	C_1
94 95	35 36	59 59	1.20	-0.234816 -0.162482	C_1	C_1
95 96	30 37		1.20 1.20	-0.102462 -1.013945	C_1	C_1
90 97	31 34	59 63	1.20		C_1	C_1
97 98	3 4 34	64		-2.242207	C_1	C_1
96 99	3 4 34	65	1.20 1.20	-1.782928 -1.282524	C_1	C_1
100	3 4 34	66	1.20	-0.960988	C_1	C_1
76	34 29	47	1.25	-0.960988 -0.042182	C_1 C_1	C_1
76 95	29 36	47 59	1.25	-0.042182	C_1	$C_s \\ C_1$
95 96	30 37	59 59	1.25	-0.072292	C_s	C_1
90 97	38	59 59	1.25	-0.972608	C_1^s	C_1
91 98	40	59 58	1.25	-0.551555	C_1	$C_1 \\ C_1$
99	40	59	1.25	-0.535199	C_1	C_1
100	40	60	1.25	-0.335199	C_1	C_1
95	40	55	1.30	-0.223631	C_1	$\stackrel{C_1}{C_{2v}}$
98	42	56	1.30	-0.264534	C_1	C_1^{2v}
90	74	30	1.50	-0.204334	\smile_1	\mathcal{O}_1

as estruturas possuem geometrias consideravelmente diferentes. As estruturas fornecidas pelo método RBHMC são aproximadamente esféricas, enquanto aquelas da literatura se aproximam de esferoides prolatos com eixos polares bem acentuados. Para ambos os casos foram realizadas cerca de 100 mil aplicações independentes do método RBHMC adicionais, cada uma com 80 mil passos, porém não foi possível reproduzir os mínimos globais da literatura. Esta deficiência pode ser atribuída ao fato dos operadores tentativa presentes no método RBHMC não favorecerem estruturas muito prolatas.

Na figura 5.8 são mostradas as estruturas dos clusters BLJ_{99} e BLJ_{100} (σ^{BB}/σ^{AA}) encontradas com o método RBHMC, e também são mostradas as melhores estruturas da literatura (8, 9) que o método RBHMC não conseguiu reproduzir, conforme a discussão do parágrafo anterior.

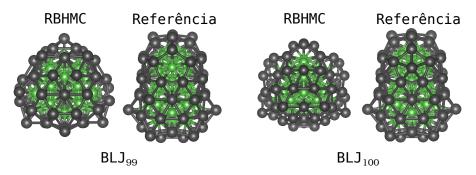


Figura 5.8 – Estruturas de mínimo global dos clusters BLJ_{99} e BLJ_{100} para a razão $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.30$. Estruturas encontradas com o método RBHMC comparada com estruturas da literatura (8, 9).

5.5 Clusters binários de metais de transição - $(AgPd)_{55}$

O sistema $Ag_{55-n}Pd_n$ descrito pelo potencial de SC foi otimizado com o método RBHMC, com a composição variando desde n=0 (cluster puro de Ag) até n=55 (cluster puro de Pd) em passos unitários. Os parâmetros do potencial de SC para esse sistema são mostrados na tabela 5.6. O método RBHMC foi aplicado à temperatura $k_BT=0.1$, com o operador CO desabilitado e o operador OJ habilitado para 3 saltos a cada 1000 rejeições consecutivas pelo critério de Metropolis. A sequência de operadores empregada foi CDO, SAO, TO, EO, AO, GCDO, IO, GEO, e o esquema dinâmico foi utilizado.

Para cada composição foram realizadas 100 aplicações independentes do método RBHMC, cada uma com 100 mil passos. Este grande número de passos, e também de aplicações, deve-

Tabela 5.6 – Parametrização com correções quânticas do potencial de Sutton-Chen descrevendo a interação entre pares de átomos Ag e Pd (15).

Par de átomos	n	m	c	ϵ (eV)	a (Å)
Pd-Pd	12	6	148.205	3.2864×10^{-3}	3.8813
Ag-Ag	11	6	96.524	3.9450×10^{-3}	4.0691
Ag-Pd	11.5	6	-	3.6007×10^{-3}	3.9752

se ao fato de não haver dados de referência correspondentes às estruturas de mínimos globais associadas a todas as composições possíveis, portanto os resultados são desconhecidos *a priori* e uma busca extensa é recomendável para que haja confiança nos resultados finais. O objetivo desse estudo de caso é demonstrar como o método RBHMC pode ser útil para a investigação de nano-ligas metálicas. As energias totais para todas as composições podem ser vistas na tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Energias totais dos mínimos globais dos clusters binários $Ag_{55-n}Pd_n$ descritos pelo potencial de SC para todos os valores possíveis de n.

Sistema	Energia (eV)	Sistema	Energia (eV)
Ag ₅₅	-137.43	$Ag_{27}Pd_{28}$	-162.71
$Ag_{54}Pd_1$	-138.75	$Ag_{26}Pd_{29}$	-163.46
$Ag_{53}Pd_2$	-139.83	$Ag_{25}Pd_{30}$	-164.19
$Ag_{52}Pd_3$	-140.91	$Ag_{24}Pd_{31}$	-164.92
$Ag_{51}Pd_4$	-141.99	$Ag_{23}Pd_{32}$	-165.64
$Ag_{50}Pd_{5}$	-143.04	$Ag_{22}Pd_{33}$	-166.37
$Ag_{49}Pd_6$	-144.08	$Ag_{21}Pd_{34}$	-167.05
$Ag_{48}Pd_7$	-145.11	$Ag_{20}Pd_{35}$	-167.72
$Ag_{47}Pd_8$	-146.12	$Ag_{19}Pd_{36}$	-168.40
$Ag_{46}Pd_{9}$	-147.13	$Ag_{18}Pd_{37}$	-169.07
$Ag_{45}Pd_{10}$	-148.11	$Ag_{17}Pd_{38}$	-169.74
$Ag_{44}Pd_{11}$	-149.07	$Ag_{16}Pd_{39}$	-170.40
$Ag_{43}Pd_{12}$	-150.03	$Ag_{15}Pd_{40}$	-171.07
$Ag_{42}Pd_{13}$	-150.99	$Ag_{14}Pd_{41}$	-171.73
$Ag_{41}Pd_{14}$	-151.79	$Ag_{13}Pd_{42}$	-172.39
$Ag_{40}Pd_{15}$	-152.60	$Ag_{12}Pd_{43}$	-173.06
$Ag_{39}Pd_{16}$	-153.41	$Ag_{11}Pd_{44}$	-173.63
$Ag_{38}Pd_{17}$	-154.21	$Ag_{10}Pd_{45}$	-174.21
$Ag_{37}Pd_{18}$	-155.01	Ag_9Pd_{46}	-174.78
$Ag_{36}Pd_{19}$	-155.82	Ag_8Pd_{47}	-175.36
$Ag_{35}Pd_{20}$	-156.61	Ag_7Pd_{48}	-175.93
$Ag_{34}Pd_{21}$	-157.40	Ag_6Pd_{49}	-176.50
$Ag_{33}Pd_{22}$	-158.20	Ag_5Pd_{50}	-177.08
$Ag_{32}Pd_{23}$	-158.99	Ag_4Pd_{51}	-177.65
$Ag_{31}Pd_{24}$	-159.74	Ag_3Pd_{52}	-178.22
$Ag_{30}Pd_{25}$	-160.49	Ag_2Pd_{53}	-178.78
$Ag_{29}Pd_{26}$	-161.24	Ag_1Pd_{54}	-179.35
$Ag_{28}Pd_{27}$	-161.97	Pd_{55}	-179.92

Neste ponto é conveniente introduzir algumas medidas quantitativas úteis na análise de clusters binários. O parâmetro de composição, σ , permite uma análise quantitativa da composição química de uma partícula e do grau de segregação entre as fases de diferentes espécies atômicas. Este parâmetro fornece uma ordem de combinação dos átomos da partícula, e pode ser utilizado para analisar o ordenamento de diferentes composições. Sua definição é dada por

$$\sigma = \frac{N_{Ag-Ag} + N_{Pd-Pd} - N_{Ag-Pd}}{N_{Ag-Ag} + N_{Pd-Pd} + N_{Ag-Pd}},$$
(5.5.1)

onde N_{Ag-Ag} , N_{Pd-Pd} e N_{Ag-Pd} correspondem ao número de ligações de primeiros vizinhos do tipo Ag-Ag, Pd-Pd e Ag-Pd, respectivamente. Dessa maneira, o parâmetro σ leva em conta interações de curto alcance, que são particularmente importante em sistemas compostos por metais de transição. O valor de σ é aproximadamente +1 para partículas segregadas, próximo de 0 para uma mistura desordenada, e aproximadamente -1 para fases ordenadas misturadas, como no caso de uma nano-liga.

Outra propriedade útil é a energia de excesso, E_{exc} , que fornece uma medida da estabilidade de um sistema binário em relação às suas fases puras. Esta energia é definida como

$$E_{exc} = E_{tot}(Ag_{55-n}Pd_n) - \left[\frac{(55-n)}{55}E_{tot}^{Ag} + \frac{n}{55}E_{tot}^{Pd}\right] , \qquad (5.5.2)$$

onde $E_{tot}(Ag_{55-n}Pd_n)$ é a energia total do cluster $Ag_{55-n}Pd_n$, enquanto E_{tot}^{Ag} e E_{tot}^{Pd} são as energias totais dos clusters Ag_{55} e Pd_{55} , respectivamente. Quando calculada para todas as composições possíveis, mínimo da curva de energia de excesso indica a composição mais estável de um sistema binário.

Na figura 5.9 são exibidas algumas propriedades dos clusters $(AgPd)_{55}$ em função das possíveis composições. Estas propriedades são o ECN médio, d_{av} , E_{exc} e o parâmetro σ . Para todas as composições o tipo geométrico verificado é icosaedro completo. É interessante notar que devido à alta estabilidade de um cluster do tipo icosaedro completo puro, a introdução de uma nova espécie não é suficiente para deformar a estrutura de maneira significativa. Na verdade, como pode ser visto pelo formato parabólico da curva de energia de excesso, as fases compostas apresenta maior estabilidade em relação às fases puras, o que também explica o fato da geometria do tipo icosaedro completo ser mantida ao longo da variação da composição.

À medida que o número de átomos de Pd é aumentado, esses átomos tendem a ocupar sítios internos, reduzindo a tensão superficial, uma vez que os átomos de Ag possuem um maior raio atômico em comparação com os átomos de Pd (cerca de 5% maior dentro desta parametrização do potencial SC). Quando n=1, o único átomo de Pd ocupa o sítio central do icosaedro. Quando a composição atinge n=13, observa-se uma estrutura do tipo *core-shell*,

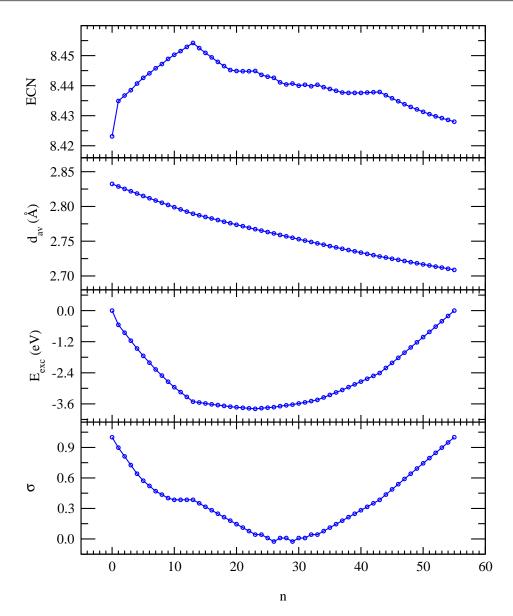


Figura 5.9 — Propriedades dos clusters $Ag_{55-n}Pd_n$ em função do número de átomos de Pd. De cima para baixo, número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , energia de excesso (E_{exc}) e parâmetro de composição (σ) .

com átomos de Pd ocupando a região interior da partícula (átomo central e primeira camada), e átomos de Ag a região superficial (segunda camada). Aumentando o número de átomos de Pd, estes passam a ocupar também a região superficial. Quando a composição atinge n=54, o único átomo de Ag restante não ocupa um sítio interno, mas sim superficial.

Como todas as estruturas são icosaédricas, o ECN médio apresenta poucas variações para as diferentes composições, atingindo valor máximo para n=13, no qual o átomo central apresenta a coordenação efetiva do bulk de SC, que é 12. O valor de d_{av} também apresenta variação modesta, com uma amplitude máxima de aproximadamente 1 Å. Esta variação pode

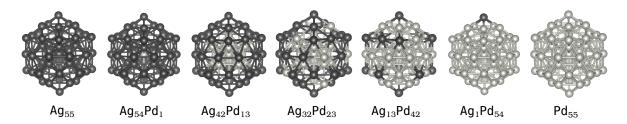


Figura 5.10 – Estruturas de mínimo global dos clusters $Ag_{55-n}Pd_n$ para n=0, 1, 13, 23, 42, 54, 55. Átomos de Ag em cinza escuro e Pd em cinza claro.

ser correlacionada às pequenas distorções estruturais devido aos diferentes comprimentos de ligação entre pares Ag-Ag, Pd-Pg e Ag-Pd, porém a geometria é mantida para todos os possíveis valores de n. A posição do mínimo da curva de energia de excesso indica que o cluster ${\rm Ag_{32}Pd_{23}}$ é o que tem a composição mais estável, e portanto uma fase rica em Ag é favorecida. A curva do parâmetro σ indica que quanto mais rico o cluster for em uma espécie, maior é a segregação entre as fases. Quando a composição se aproxima de 50% para cada espécie, a composição é desordenada, com átomos de Ag e Pd presentes nas regiões interna e superficial. É interessante notar o comportamento da curva em n=13, onde há um bico. Como esta composição corresponde a uma estrutura do tipo core-shell, há algum nível de segregação no cluster. Na figura 5.10 são exibidas as estruturas para algumas composições discutidas neste parágrafo e nos anteriores.

Para o caso particular $Ag_{42}Pd_{13}$, existem resultados de referência na literatura obtidos com um algoritmo BHMC padrão contendo apenas um operador de deslocamento atômico (112). Esta composição serve como uma maneira de avaliar o desempenho do método RBHMC em comparação com o método BHMC padrão em sua forma mais simples. Para este caso o método RBHMC encontrou uma estrutura *core-shell* do tipo icosaedro completo. A energia total deste mínimo global é -150.99 eV, que é 0.58 eV menor que a energia reportada por Kim et al. (112). Estes autores também identificaram a estrutura icosaédrica do tipo *core-shell*, e a diferença de energia pode ser atribuída à diferenças sutis entre os métodos de minimização local utilizados nos dois trabalhos. É provável que a estrutura identificada pelos autores esteja bem próxima do mínimo global, sendo necessária uma minimização local mais restritiva para atingir a região mais baixa do poço que cerca o mínimo global.

Uma análise dos números de coordenação efetiva para todos os átomos da estrutura $Ag_{42}Pd_{13}$ identificada com o método RBHMC revela que o átomo de Pd central e os 12 átomos de Pd que o envolvem possuem coordenações efetivas iguais a 12.00 e 11.93, respectivamente. Já os átomos de Ag, 12 deles se localizam nos vértices do icosaedro com coordenação efetiva de 5.96, enquanto os 30 restantes possuem coordenação efetiva igual a 7.95 e se lo-

calizam nas faces do icosaedro. Esses átomos das faces possuem maior coordenação efetiva em comparação com aqueles dos vértices, uma vez que estão empacotados de forma mais compacta. Essa análise revela a simetria perfeita, sem distorções, da geometria de icosaedro completo encontrada para o cluster $Ag_{42}Pd_{13}$ descrito pelo potencial de SC, correspondente ao grupo pontual I_h .

No mais, para cada composição considerada aqui foi possível obter o mesmo mínimo global em cada uma das 100 aplicações do método RBHMC, atingindo, assim, uma taxa de sucesso igual a 100% para todos os casos. Em particular, no caso do sistema $Ag_{42}Pd_{13}$ essa taxa de sucesso pode ser comparada com a taxa 18.3% atingida pelo método BHMC padrão, conforme reportado por Kim et al. (112). Além disso, esses autores reportaram um TMPE de 5829 passos de Metropolis para atingir o mínimo global desse sistema, enquanto neste trabalho o TMPE foi de 3050 passos. Esses resultados indicam que a metodologia apresentada neste trabalho possibilita um ganho significativo de eficiência para clusters binários descritos pelo potencial de SC.

5.6 Sumário

O método RBHMC conforme implementado no GOP foi capaz de reproduzir a grande maioria dos resultados da literatura. Para clusters de LJ com até 148 átomos todos os resultados foram reproduzidos, e uma análise onde o método foi aplicado a casos difíceis demonstrou que o esquema dinâmico torna a otimização global mais eficiente em comparação com o esquema estático. O método RBHMC se mostrou eficiente também para NPs de LJ com até 1500 átomos, atingindo o mínimo global para a maioria dos casos em um número razoável de passos. Os mínimos globais encontrados para clusters de SC contendo entre 3 e 81 átomos concordam com os dados de referência, e aqueles contendo entre 81 e 148 átomos são inéditos na literatura. Um total de 576 clusters BLJ foram otimizados, com tamanhos entre 5 e 100 átomos, e 54 dos mínimos globais encontrados apresentam energia menor que os mínimos globais putativos disponíveis na literatura para as mesmas composições. A otimização dos clusters binários de metais de transição (AgPd)₅₅ permitiram que a composição mais estável fosse determinada, e para o caso em que há dados de referência, Ag₄₂Pd₁₃, foi verificado que a eficiência do método RBHMC supera a do méteodo BHMC padrão.

Clusters de LJ e SC apresentam tipos geométricos semelhantes, e em ambos os casos há uma predominância de estruturas baseadas em icosaedro e decaedro. Até 148 átomos, foi verificado que efeitos de superfície ainda se fazem presentes para os dois potenciais, uma vez

5.6 Sumário 111

que a coordenação efetiva média ficou abaixo dos valores esperados para *bulks*. Clusters de SC possuem ligações mais curtas, na média, que os clusters de LJ, o que pode ser explicado pelo termo de coesão de muitos corpos do potencial de SC. Durante os cálculos de otimização com o método RBHMC notou-se uma maior facilidade na obtenção dos mínimos globais putativos para os clusters de SC, e nenhum caso desafiador foi encontrado, como ocorre para alguns tamanhos de clusters LJ $_N$, e.g., N=75,76,77. Clusters binários apresentam a tendência energeticamente favorável de átomos com raios atômicos maiores permanecerem na região superficial, enquanto átomos menores se localizam na região interna, a fim de reduzir a tensão superficial. Essa característica pode ser observada nos clusters (AgPd) $_{55}$ para o caso de um único átomo de Ag (Ag $_1$ Pd $_54$), o qual ocupa uma posição superficial de menor simetria, ao invés da posição central do icosaedro. Por outro lado, o átomo de Pd, que tem raio atômico inferior ao do átomo de Ag, ocupa a posição central no cluster Ag $_54$ Pd $_1$.

CAPÍTULO 6

Estudo de Casos: Clusters de Alumínio Descritos pela DFT

Neste capítulo é apresentado um estudo de casos no qual o método RBHMC-DFT foi aplicado à clusters de alumínio puros, ${\sf AI}_N$ (N=2-30), e dopados com um átomo de Cu, ${\sf AI}_{N-1}{\sf Cu}$ (N=2-14). Uma análise que justifica o uso do operador SFO é discutido na seção final do capítulo.

6.1 Clusters de alumínio puros

Clusters de Al têm sido o objeto de diversos estudos teóricos*. Uma das razões deve-se ao fato de que as propriedades eletrônicas do *bulk* de Al podem ser descritas em um nível satisfatório de aproximação pelo modelo de elétrons livres *jellium* (149), e por isso tentou-se aplicar o mesmo modelo para clusters, porém há um debate na literatura acerca de quais tamanhos de clusters podem ser descritos satisfatoriamente utilizando este modelo (150–152). De um ponto de vista estrutural, modelos simples de interações são capazes de prever algumas estruturas de mínimo global que concordam com resultados experimentais e de cálculos quânticos, sendo o caso mais notável o cluster Al₁₃, para o qual potenciais empíricos preveem o mínimo global com geometria do tipo icosaedro (145, 153). Do ponto de vista de DFT, clusters de Al exigem cálculos de custo relativamente baixo, uma vez que o átomo de Al possui apenas 13 elétrons, sendo 3 deles de valência, e portanto representam um sistema que pode ser estudado de maneira viável a fim de fornecer mais informações sobre propriedades estruturais e eletrônicas de clusters metálicos. O grande número de estudos teóricos significa também que há uma coleção rica de mínimos globais putativos disponíveis para comparação, o que viabiliza a avaliação do método RBHMC-DFT.

^{*}Referência (148) e referências lá citadas.

Os cálculos de DFT foram realizados com o pacote FHI-aims. Durante a otimização global com RBHMC-DFT, o conjunto de funções de base empregado foi *light* com funções do nível tier 1, que fornecem precisão suficiente para a exploração da SEP. O funcional de troca e correlação utilizado foi o GGA-PBE, o parâmetro de ocupação foi do tipo gaussiano, com valor 10^{-1} eV, o critério de convergência para a energia total foi 10^{-4} eV, e os átomos foram considerados em equilíbrio estável uma vez que todas as forças atingiram magnitude inferior a 10^{-2} eV/Å. Após a obtenção dos mínimos globais utilizando RBHMC-DFT, as estruturas foram refinadas com cálculos adicionais de DFT, nos quais o funcional de troca e correlação foi mantido em GGA-PBE, porém o conjunto de bases foi expandido, empregando-se o conjunto tight com funções do nível tier 2. O parâmetro de ocupação foi do tipo gaussiano, com valor 10^{-2} eV, o critério para a energia total foi 10^{-5} eV, e critério para as forças foi 10^{-3} eV/Å.

O método RBHMC foi configurado para iniciar a partir de uma configuração aleatória e a temperatura foi fixada em $k_BT=0.2$, que mostrou bons resultados em testes preliminares. Este valor é da ordem das diferenças de energia entre as configurações novas produzidas pelos operadores e as configurações originais. Os operadores OJ e CO foram desabilitados, uma vez que o número de passos de Metropolis executados foi da ordem de 10^3 , e desejou-se fazer uma exploração contínua utilizando apenas os operadores locais e não-locais. A sequência de operadores foi GCDO, TO, AO, CDO, SAO, empregando o esquema estático de aplicações. Apesar do esquema dinâmico se mostrar mais eficiente para clusters descritos por potenciais empíricos, foi inviável realizar tal análise para os clusters descritos por DFT. Além disso, os esquema estático é mais gerenciável e previsível, e por essas razões optou-se por ele nesse caso. O operador SFO foi habilitado com $\eta=0.4$.

As estruturas de menor energias dos clusters ${\sf Al}_N$ (N=2-30) identificadas com RBHMC-DFT podem ser vistas na figura 6.1. Observando as estruturas, é possível perceber que há uma transição de estruturas planares para tridimensionais entre os clusters ${\sf Al}_4$ e ${\sf Al}_5$ (154). À medida que o tamanho aumenta, as estruturas tendem a se tornar mais compactas, e para o caso ${\sf Al}_{13}$ a estrutura tem geometria do tipo icosaedro completo, com uma pequena distorção de Jahn-Teller que é responsável por reduzir sua simetria de grupo pontual de I_h para D_{3d} .

Há um debate na literatura acerca da estrutura de mínimo global do cluster Al₁₃. Como observado por Aguado e López (148), um pequeno número de estudos teóricos aponta a estrutura de menor energia como tendo geometria do tipo decaedro, enquanto um número mais expressivo de estudos aponta o icosaedro completo como estrutura mais estável energeticamente. A fim de verificar, neste trabalho a estrutura com geometria decaedral fornecida por Aguado e López foi submetida a um cálculo DFT-GGA-PBE, e verificou-se que ela possui uma energia que supera em 0.29 eV a energia da estrutura icosaedral, confirmando assim a

constatação da maioria dos estudos. Além disso, é possível verificar claramente pela figura 6.1 que as estruturas dos clusters entre Al_{14} e Al_{19} são baseadas no icosaedro completo encontrado para Al_{13} .

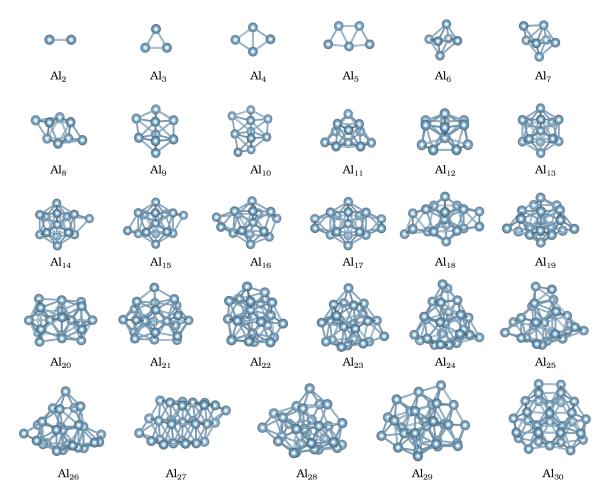


Figura 6.1 – Estruturas dos clusters AI_N (N=2-30) identificadas com o método RBHMC-DFT.

As estruturas de mais baixa energia encontradas neste trabalho foram comparadas com os mínimos globais putativos mais recentes publicados por Drebov e Ahlrichs (10) para a faixa de tamanhos considerada aqui. Um sumário desta comparação é apresentado na tabela 6.1, onde são mostradas a diferença de energia entre cada estrutura determinada com RBHMC-DFT e a respectiva estrutura de referência (valores positivos indicam que a estrutura da literatura tem menor energia total). Devido à precisão permitida pelo conjunto de funções de base empregado no FHI-aims durante os cálculos de refinamento, adotou-se o critério de degenerescência segundo o qual duas estruturas são consideradas degeneradas caso a diferença de energia entre elas seja inferior a 1 meV/átomo.

As estruturas encontradas com o método RBHMC-DFT concordam com as estruturas de

referência na maior parte dos casos. A estrutura identificada neste trabalho para Al₂₄ possui energia total 0.094 eV mais baixa (3.92 meV/átomo) que a estrutura de referência, e parece ser uma estrutura inédita na literatura. Para os casos Al₂₃, Al₂₆, Al₂₇, Al₂₈ e Al₃₀ não foi possível obter resultados melhores que os de referência, porém as diferenças nas energias são relativamente pequenas. É importante destacar que neste trabalho o método RBHMC partiu de estruturas completamente aleatórias, ao passo que os autores Drebov e Ahlrichs (10) utilizaram um esquema de otimização de duas etapas, combinando o método BHMC padrão com algoritmos genéticos para a obtenção dos seus resultados. Assim sendo, o fato do método RBHMC ter sido capaz de reproduzir a maior parte desses resultados, de maneira independente e sem *bias*, é um ponto favorável para a metodologia apresentada aqui.

Tabela 6.1 – Comparação das estruturas obtidas por meio do método RBHMC-DFT com as estruturas de mínimo global mais recentes da literatura (10). Para os tamanhos disponíveis para comparação, são mostradas as diferenças de energia, definida como $\Delta E = E_{tot}^{RBHMC-DFT} - E_{tot}^{Ref}, \text{ e as simetrias de grupo pontual (GP)}.$

\overline{N}	ΔE (eV)	ΔE (meV $/N$)	GP	GP ^{Ref}
2	-	-	D_{Xh}	-
3	-	-	D_{3h}	-
4	-	-	D_{2h}	-
5	0.00014	0.03	C_{2v}	C_{2v}
6	0.00004	0.01	D_{3d}	D_{3d}
7	-0.00003	-0.01	C_{3v}	C_{3v}
8	0.00008	0.01	C_{2h}	C_{2h}
9	0.00014	0.02	C_s	C_s
10	0.00018	0.02	C_s	C_s
11	0.00049	0.04	C_{2v}	C_{2v}
12	0.00874	0.73	C_s	C_1
13	0.00010	0.01	D_{3d}	D_{3d}
14	-0.00004	-0.01	C_{3v}	C_{3v}
15	0.00031	0.02	C_{2h}	C_{2h}
16	0.00013	0.01	C_s	C_s
17	0.00010	0.01	D_{2h}	D_{2h}
18	0.00017	0.01	C_s	C_s
19	0.00097	0.05	C_1	C_1
20	0.00013	0.01	C_1	C_s
21	0.00026	0.01	C_s	C_s
22	0.00007	0.01	C_1	C_1
23	0.08765	3.81	C_1	C_{3v}
24	-0.09409	-3.92	C_1	C_1
25	0.00096	0.04	C_2	C_2
26	0.08931	3.44	C_1	C_1
27	0.35435	13.12	C_2	C_s
28	0.22989	8.21	C_1	C_{2v}
29	0.01397	0.48	C_1	C_{2v}
30	0.05557	1.85	C_2	C_1

Na figura 6.2 são exibidas propriedades das estruturas identificadas com RBHMC-DFT e também propriedades de estruturas de referência (10) recalculadas com DFT-GGA-PBE.

Essas propriedades são a função de estabilidade relativa ($\Delta_2 E$), energia de ligação por átomo (E_b), número de coordenação efetiva médio, comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}), momento magnético total (m_{tot}), e gap energético entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO - highest occupied molecular orbital) e o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital).

Os picos verificados na curva de estabilidade relativa referentes aos clusters Al_7 , Al_{13} e Al_{20} indicam que essas estruturas são as mais estáveis em relação aos seus respectivos clusters vizinhos em tamanho, e esses três tamanhos representam números mágicos, clusters que devem ser encontrados em experimentos com relativa abundância. Em geral, não existe uma correlação evidente entre a estabilidade relativa e as outras propriedades. Contudo, para esses três tamanhos mencionados onde se verificam os picos, pode-se notar valores ligeiramente maiores para E_b , ECN e d_{av} em relação aos tamanhos vizinhos, tornando a curvatura dessas curvas negativas nesses pontos. A energia de ligação e o comprimento de ligação médio do cluster Al_{30} , são, respectivamente, 2.46 eV e 2.69Å, ainda bem abaixo dos valores experimentais correspondentes verificados no bulk (155, 156), que são energia de coesão, cujo valor é 3.39 eV, e parâmetro de rede, com valor 4.05 Å. Isso indica que a convergência das propriedades dos clusters de Al para os valores de bulk é relativamente lenta, e em N=30 efeitos de tamanho finito ainda são significativos.

Os autores Cox et al. (157) investigaram as propriedades magnéticas de clusters ${\rm Al}_N$ até o tamanho N=25 utilizando experimentos de deflexão de Stern-Gerlach. Porém, devido as limitações experimentais eles foram capaz de determinar a multiplicidade de spin apenas para clusters com até 10 átomos. A multiplicidade é definida como M=1+2S, onde $S=\frac{1}{2}n$, e n corresponde ao número de elétrons desemparelhados. De acordo com os dados experimentais, clusters com um número ímpar de átomos possuem momento magnético igual a $1\mu_B$, correspondendo as estados fundamentais de dubleto (M=2), com um elétron desemparelhado, uma vez que cada átomo de ${\rm Al}$ contribui com 13 elétrons, i.e., número ímpar. Clusters com número par de átomos possuem momentos magnéticos iguais a $0\mu_B$ ou $2\mu_B$, correspondendo a estados fundamentais de singleto (M=1) ou tripleto (M=3), respectivamente.

As estruturas de estado fundamental encontradas com RBHMC-DFT concordam com os dados experimentais em todos os casos, exceto para ${\sf Al}_6$ e ${\sf Al}_8$, para os quais os experimentos indicam que possuem estados fundamentais de tripleto, enquanto neste trabalho foram encontrados singletos. Para estes dois casos foram realizados cálculos adicionais DFT-GGA-PBE fixando S=1. No caso ${\sf Al}_6$, foi verificado que o estado de tripleto tem uma energia total que é 0.007 eV menor que a energia do estado de singleto, ou 1.15 meV/átomo, e portanto ambos os estados são praticamente degenerados. No caso do cluster ${\sf Al}_8$, porém, verificou-se

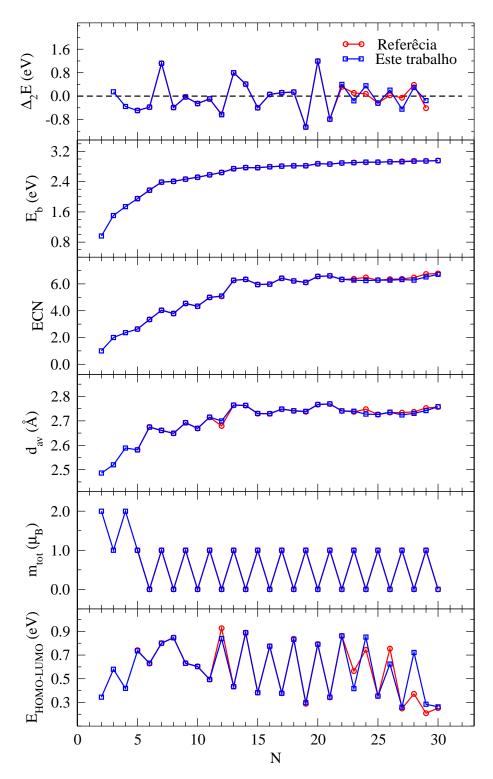


Figura 6.2 – Propriedades dos clusters Al $_N$ (N=2-30) encontrados com RBHMC-DFT. Comparação resultados de cálculos DFT-GGA-PBE realizados em clusters de referência (10). De cima para baixo, função de estabilidade relativa ($\Delta_2 E$), energia de ligação por átomo (E_b), número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}), momento magnético total (m_{tot}) e gap energético HOMO-LUMO, respectivamente.

que o estado de tripleto possui energia total que é $0.19~{\rm eV}$ mais alta que a energia do estado de singleto, ou $23.24~{\rm meV/\acute{a}tomo}$. Apesar da diferença ser modesta, indica que correspondem a estados não degenerados sob o critério de degenerescência adotado neste trabalho.

As diferenças nas propriedades não são muito acentuadas para os tamanhos em que o método RBHMC-DFT não foi capaz de identificar as mesmas estruturas que aquelas reportadas na literatura, e em geral as mesmas tendências são observadas, especialmente na curva de estabilidade relativa e no gap HOMO-LUMO. Na faixa entre Al₁₁ e Al₁₉ o perfil de gap é consistente com um padrão de alteração entre tamanhos ímpares e pares, com átomos de tamanhos pares apresentando um gap maior em relação aos tamanhos vizinhos, o que pode ser explicado por camadas eletrônicas fechadas. A diferença mais interessante entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados de referência se dá para o cluster Al₂₈. O maior gap identificado aqui pode indicar que a estrutura encontrada com o método RBHMC-DFT apresentaria menor reatividade, e portanto seria mais estável. A confirmação desta hipótese, porém, requer cálculos e simulações adicionais, empregando um conjunto maior de funções de base.

6.2 Clusters de alumínio dopados com um átomo de cobre

Diferentemente do que ocorre para o caso de clusters puros de Al, não existe uma quantidade expressiva de mínimos globais putativos reportados na literatura para os clusters $AI_{N-1}Cu$, sendo os únicos tamanhos disponíveis para comparação N=3-8 (158) e N=12-15 (159–163). As estruturas de menor energia identificadas na faixa de tamanhos N=2-15 são mostradas na figura 6.3. No caso de estruturas pequenas (até N=5 átomos) é mais conveniente fazer uma comparação de algumas propriedades estruturais ao invés de comparar as energias totais diretamente. Para N>5, onde possível, é feita uma comparação das energia totais identificadas neste trabalho com as energias totais de estruturas da literatura, recalculadas DFT-GGA-PBE.

Os parâmetros do método RBHMC foram os mesmos usados para o caso dos clusters puros, exceto pela sequência de operadores que foi modificada para incluir operadores de troca, ficando GCDO, EO, TO, AO, GEO, CDO, SAO, EO. Nesse caso, verificou-se que uma estratégia vantajosa é intercalar os operadores de troca com os restante dos operadores, dando mais oportunidades para a busca explorar mais possibilidades para a posição do átomo de Cu.

Os parâmetros dos cálculos DFT também foram mantidos, seguindo a mesma estratégia de realizar a otimização RBHMC-DFT utilizando o conjunto *light* com funções do nível *tier 1*, e então refinar os mínimos globais através de cálculos DFT-GGA-PBE utilizando o conjunto *tight* com funções do nível *tier 2*.

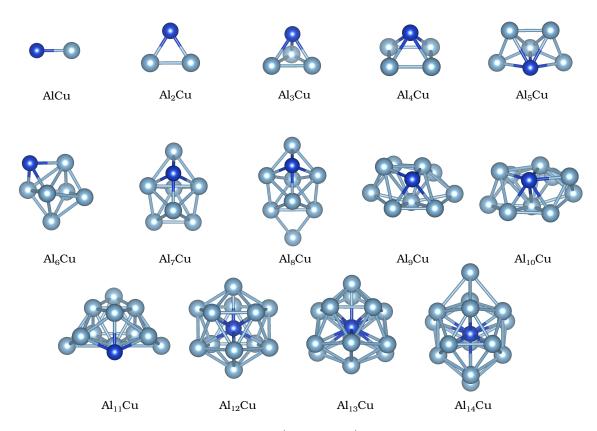


Figura 6.3 – Estruturas dos clusters ${\rm Al}_{N-1}{\rm Cu}$ (N=2-15) identificadas com o método RBHMC-DFT.

O comprimento de ligação do cluster AlCu encontrado foi 2.3381 Å, mais próximo do resultado experimental (164), que é 2.3389 Å, em comparação com o estudo teórico de Yang et. al (158) empregando DFT e o funcional B3LYP, no qual autores encontraram 2.4134 Å. No caso Al₂Cu, a estrutura triangular identificada tem o ângulo Al-Cu-Al igual a 64.55° e a distância Al-Cu igual a 2.3692 Å, enquanto Yang et al. reportam os valores 62.94° e 2.445 Å para essas propriedades, respectivamente. A estrutura do cluster Al₃Cu é similar à identificada na literatura, onde os autores reportam uma estrutura piramidal com um átomo de Cu sobre um triângulo equilátero planar formado pelos átomos de Al, com lado medindo 2.658 Å. Com o método RBHMC-DFT uma estrutura piramidal também foi encontrada, porém a base constituída pelos átomos de Al tem a forma de um triângulo isósceles, e não equilátero, com lados de 2.623 Å e 2.917 Å. A estrutura do cluster Al₄Cu tem uma concordância maior

com aquela da literatura, ambas formadas por uma pirâmide com base retangular, porém há algumas diferenças pequenas nos comprimentos de ligação. O mesmo ocorre para Al₅Cu, a mesma estrutura que a da literatura foi identificada porém com algumas pequenas diferenças nas propriedades estruturais. Essas pequenas diferenças em ângulos e comprimentos de ligação devem-se, principalmente, ao emprego de funcionais de troca e correlação diferentes, i.e., GGA-PBE neste trabalho e B3LYP no trabalho de Yang et al (158).

O cluster Al_6Cu encontrado tem energia total 0.82 eV menor que o mínimo global reportado na literatura (11.72 meV/átomo), e ambos possuem estruturas diferentes. Um comportamento similar ocorre para o cluster Al₇Cu, para o qual estrutura de mínimo global identificada aqui tem energia total $0.06~{
m eV}$ menor que a literatura ($8.02~{
m meV/st}$ tomo), e também possui estrutura distinta. O cluster Al_8Cu possui uma estrutura muito similar ao Al_7Cu , e a adição de um átomo não descaracteriza a geometria. As estruturas dos clusters $\mathsf{Al}_9\mathsf{Cu}$ a $\mathsf{Al}_{11}\mathsf{Cu}$ possuem geometrias precursoras à geometria do tipo icosaedro, porém com o átomo de Cu localizado na superfície e não na posição central. No caso do cluster $\mathsf{Al}_{11}\mathsf{Cu}$, essa característica diverge do mínimo global reportado na literatura (160), no qual o átomo de Cu está centralizado. Já para o cluster Al $_{12}$ Cu, o mínimo global identificado tem uma estrutura do tipo icosaedro completo levemente distorcido, com o átomo de Cu na posição central envolto por 12 átomos de Al, concordando com outros estudos teóricos (161, 163). É possível notar que a geometria icosaedro do cluster Al_{13} é preservada mesmo com a substituição de um átomo de Al por um átomo de Cu, graças a sua elevada estabilidade estrutural. A tendência do átomo de Cu permanecer centralizado e envolto por átomos de Al é verificada também nas estruturas $\mathsf{Al}_{13}\mathsf{Cu}$ e $\mathsf{Al}_{14}\mathsf{Cu}$. Do ponto de vista estrutural, como o átomo de Cu é cerca de 10% menor que o átomo de Al, a posição central é energeticamente mais favorável pois reduz a tensão superficial.

Na figura 6.4 algumas propriedades dos clusters $AI_{N-1}Cu$ são comparadas com as respectivas propriedades dos clusters de Al puros. É possível notar que a função de estabilidade relativa, $\Delta_2 E$, não sofre alterações significativas. O cluster de N=7 átomos, AI_6Cu , é relativamente estável, assim como o cluster AI_7 . As diferenças mais notáveis se dão para N=13,14. Ao contrário do que ocorre com o cluster AI_{13} , o cluster $AI_{12}Cu$ tem menor estabilidade, mesmo apresentando uma estrutura cuja geometria é muito próxima de um icosaedro completo. O cluster $AI_{13}Cu$, por sua vez, apresenta uma grande estabilidade, apesar de sua estrutura do tipo icosaedro distorcido. A estabilidade eletrônica significativa do cluster $AI_{13}Cu$ supera a estabilidade estrutural do seu vizinho em tamanho, $AI_{12}Cu$ (159).

Estudos teóricos (160, 161) mostram que os elétrons 3d e 4s do átomo de Cu hibridizam significativamente os elétrons de valência do cluster Al_{13} , causando uma redistribuição dos

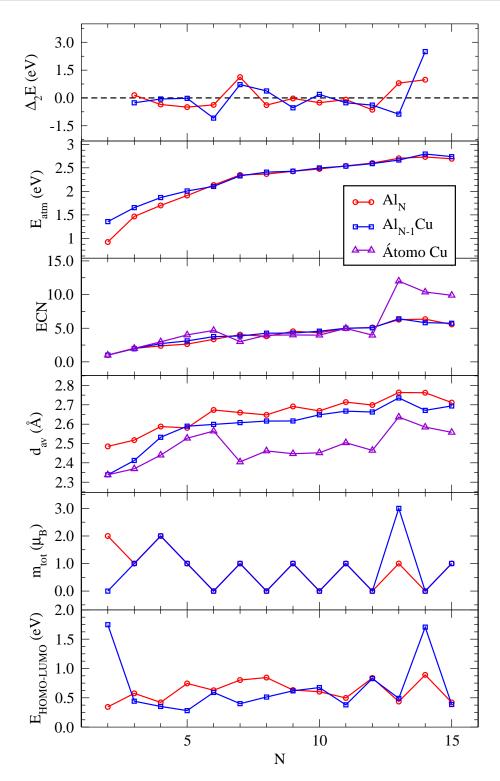


Figura 6.4 — Propriedades dos clusters AI_{N-1} Cu (N=2-15) encontrados com RBHMC-DFT comparadas com as propriedades dos clusters AI_N (N=2-15). De cima para baixo, função de estabilidade relativa $(\Delta_2 E)$, energia de atomização por átomo (E_{atm}) , número de coordenação efetiva médio (ECN), comprimento de ligação ponderado médio (d_{av}) , momento magnético total (m_{tot}) e gap energético HOMO-LUMO, respectivamente. Nos gráficos do ECN médio e d_{av} médio são mostradas também as respectivas propriedades do átomo de Cu.

níveis de energia dos orbitais e resultando em um sistema que se comporta como um sistema de camada eletrônica fechada. Segundo modelos de fechamento de camada eletrônica derivados do *jellium*, clusters com 40 elétrons de valência devem ser particularmente estáveis, pois correspondem a sistemas com orbitais totalmente preenchidos. O átomo de Cu possui 11 elétrons de valência, sendo 10 deles 3d, e um 4s. Como os estados 3d são bastante localizados no íon (161), é possível assumir que o Cu se comporta como um átomo monovalente, i.e., considerar apenas a valência do estado 4s (159), assim o cluster Al₁₃Cu corresponderia a um sistema de camada fechada com 40 elétrons, e daí vem sua estabilidade (161).

A energia de atomização (E_{atm}) refere-se à energia necessária para dissociar por completo um cluster em seus átomos individuais, definida como a energia total do cluster subtraída da soma das energias dos átomos livres. As anergias de atomização mostradas na figura 6.4 são dadas por átomo para cada cluster respectivo, e nota-se que para os clusters dopados com Cu não há grandes variações em relação às energias de atomização dos clusters puros. Essa comparação pode ser estendida ao ECN médio, que apresenta comportamento similar para os clusters com dopante em relação aos clusters puros. É interessante observar que a coordenação efetiva média do átomo de Cu coincide aproximadamente com o ECN médio até N=12, porém a partir de N=13 ela aumenta significativamente, superando a média, o que pode ser explicado pelo fato do átomo de Cu migrar para uma posição central nos clusters ${\rm Al}_{12}{\rm Cu}$, ${\rm Al}_{13}{\rm Cu}$ e ${\rm Al}_{15}{\rm Cu}$. O d_{av} médio é menor que nos clusters puros, indicando que as ligações são mais curtas, e em particular o átomo de Cu apresenta um comprimento de ligação médio menor que a média tomada sobre todos os átomos.

Em relação aos clusters ${\sf Al}_N$ no intervalo N=2-15, nota-se uma diferença apenas para N=2,13. A substituição de um átomo de Al no cluster ${\sf Al}_2$ por um átomo de Cu faz com que este dímero se torne não magnético, concordando com resultados teóricos (165) e experimentais (164). O momento magnético de $3\mu_B$ encontrado para o cluster ${\sf Al}_{12}{\sf Cu}$ faz com que esse sistema seja considerado um super-átomo de camada aberta, com propriedades similares àquelas de um átomo com nível p semi-preenchido. Verifica-se, ainda, que nesse caso a regra de Hund de máxima multiplicidade é obedecida (161). No caso do gap energético HOMO-LUMO, as maiores divergências em relação aos clusters puros se dão para N=2,14, casos em que o gap mais acentuado indica menor reatividade e mais estabilidade. No caso do cluster ${\sf Al}_{13}{\sf Cu}$, sua camada eletrônica completamente fechada (160) é responsável pelo gap de 1.71 eV, que está de acordo com o estudo teórico de Kumar e Kawazoe (161).

6.3 Análise do operador SFO

Para exemplificar o funcionamento do operador SFO, foi conduzida uma análise para o cluster Al $_{15}$. Inicialmente, uma execução do método RBHMC-DFT foi realizada para esse cluster por 350 passos de Metropolis, utilizando os mesmos parâmetros que aqueles empregados para clusters Al $_N$ (N=2-30), incluindo o esquema estático de seleção de operadores. A única diferença é que nessa execução inicial o operador SFO foi desabilitado. As 350 estruturas geradas ao longo da otimização global foram coletadas, i.e., cada nova configuração gerada pelos operadores em cada um dos passos de Metropolis. Um código implementando uma versão independente do operador SFO foi aplicado a cada uma dessas estruturas para dois parâmetros de filtro, $\eta=0.2$ e $\eta=0.4$, sendo o primeiro correspondente a um filtro mais restritivo, e o segundo a um filtro mais relaxado. Esta aplicação de um filtro independente visa simular, de maneira aproximada, os efeitos do operador SFO ao longo da otimização global, caso este estivesse habilitado.

As 350 estruturas coletadas foram ordenadas de maneira crescente de acordo com o tempo computacional gasto pelos cálculos DFT em cada uma delas, como pode ser visto nos gráficos superior e central da figura 6.5. As estruturas que foram rejeitadas pelo operador SFO aplicado de maneira independente, após o término da otimização global com RBHMC-DFT, são marcadas com círculos vermelhos preenchidos. No gráfico inferior são mostradas as diferenças de energia entre cada uma das estruturas e a estrutura com menor energia total identificada durante os 350 passos de Metropolis.

Como é possível observar, há uma clara correlação entre tempo computacional e as estruturas afetadas pelo filtro. As estruturas que exigem mais tempo computacional durante um cálculo DFT são aquelas que são mais prováveis de serem rejeitadas pelo filtro, indicando que tais estruturas requerem mais tempo pois possuem propriedades estruturais que dificultam a convergência do cálculo auto-consistente da densidade eletrônica, como átomos muito próximos um dos outros. O operador SFO, por sua vez, é capaz de identificar estas características estruturais indesejáveis. Para $\eta=0.2$, o filtro teria rejeitado cerca de 85% das estruturas, correspondendo a 95% do tempo computacional total gasto pelos cálculos DFT nas 350 estruturas. Para $\eta=0.4$, a taxa de rejeição do operador SFO seria de 28%, correspondendo a 40% do tempo computacional total. Estes resultados indicam que o SFO, se habilitado, seria capaz de evitar cálculos custosos em determinados clusters estruturalmente mal condicionados e, com isso, reduzir o tempo computacional total da otimização global.

É válido se perguntar se o operador SFO não impede que o método RBHMC amostre

uma boa variedade de estruturas durante a otimização, o que poderia reduzir a qualidade dos resultados finais. Essa questão pode ser respondida observando o gráfico inferior da figura 6.5, onde as diferenças de energia são mostradas. O aspecto de ruído do gráfico significa que mesmo considerando um intervalo de clusters pequeno, é possível obter variedade de estruturas em relação às suas energias totais. Portanto, restringir a amostragem à estruturas que requerem baixo tempo computacional é suficiente para manter uma certa pluralidade nos mínimos locais da SEP que são visitados pelo método RBHMC. É importante, porém, fazer essa restrição de maneira criteriosa. Com $\eta=0.2$ nota-se que a restrição é um tanto drástica, limitando a busca a um conjunto de estruturas com energias bastante similares. Utilizar $\eta=0.4$ é uma escolha melhor nesse caso, pois permite que estruturas suficientemente diferentes em energia sejam amostradas. Valores de η na faixa 0.30-0.50 são recomendados neste trabalho, porém um valor ótimo depende do sistema considerado.

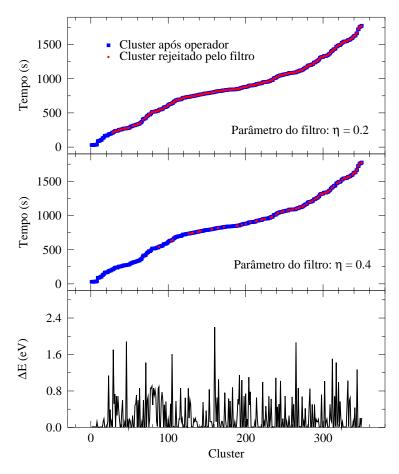


Figura 6.5 — Estruturas coletadas ao longo de 350 passos de Metropolis com o operador SFO desabilitado (quadrados preenchidos em azul, gráficos superior e central). As estruturas estão ordenadas de maneira crescente em relação ao tempo computacional. As estruturas que teriam sido rejeitadas pelo SFO estão marcadas com círculos preenchidos em vermelho. No gráfico inferior a diferença de energia entre cada estrutura e a estrutura de menor energia entre as 350 é mostrada (ΔE).

O operador SFO também tem o propósito de evitar que cálculos com DFT sejam realizados em estruturas paras as quais a convergência do cálculo da densidade eletrônica não ocorre. Nesses casos, os cálculos tendem a demorar muitos até que a falha de convergência seja constatada, portanto constituem um esforço computacional perdido. No caso da otimização global do cluster Al₁₅ com o SFO desabilitado, em 14 dos 350 passos de Metropolis ocorreu a falha na convergência dos cálculos com DFT. A execução foi configurada de modo que cada passo em que houve falha no cálculo DFT fosse reinicializado com uma nova aplicação do operador até que o passo terminasse com sucesso, de maneira que todos os 350 passos pudessem ser concluídos.

Uma segunda execução RBHMC-DFT foi realizada para o cluster Al_{15} , só que desta vez com o operador SFO habilitado utilizando $\eta=0.4$, e com o restante dos parâmetros idênticos à execução anterior, inclusive mesma semente para o gerador de números aleatórios. Nessa segunda execução o mínimo global identificado foi o mesmo da primeira execução, na qual o operador SFO estava desabilitado, porém o tempo computacional total foi 53% menor. Essa comparação confirma a discussão anterior, o operador SFO é capaz de reduzir o tempo computacional da otimização sem sacrificar a qualidade do resultado. Além disso, nessa segunda execução não foi constatado nenhum problema de convergência na densidade eletrônica, também confirmando a argumentação exposta anteriormente.

6.4 Sumário

O método RBHMC foi capaz de identificar a maioria dos mínimos globais putativos reportados na literatura para ${\sf Al}_N$ (N=2-30). Para os casos em que isso não foi possível, as diferenças nas energias são pequenas, e as propriedades estruturais e eletrônicas apresentam tendências similares. Vale ressaltar que os melhores resultados da literatura (10) foram obtidos utilizando o método BHMC padrão para encontrar estruturas candidatas, que então serviram de ponto de partida para uma segunda otimização global, dessa vez utilizando algoritmos genéticos. Neste trabalho, apenas o método RBHMC foi utilizado, sem qualquer bias, partindo de configurações iniciais aleatorias. No caso de clusters ${\sf Al}_{N-1}{\sf Cu}$ (N=2-15), os resultados da literatura foram reproduzidos para os casos em que há dados para comparação, e foram encontradas estruturas de menor energia em comparação com estruturas de referência para os clusters ${\sf Al}_6{\sf Cu}$ e ${\sf Al}_7{\sf Cu}$.

A substituição de um átomo de Al por um átomo de Cu não acarreta em alterações muito significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas dos clusters analisados. Em

6.4 Sumário 127

particular, a função de estabilidade relativa ($\Delta_2 E$) apresenta a mesma tendência para clusters puros e dopados no intervalo entre 2 e 15 átomos, assim como ocorre com a energia de atomização e ECN médio. Os comprimentos de ligação médios nos clusters dopados são ligeiramente inferiores em comparação com os clusters puros, o que pode ser explicado, em um primeiro momento, pela maior eletronegatividade do átomo de Cu em relação ao átomo de Al. Explicações mais satisfatórias serão possíveis através de uma análise detalhada das propriedades eletrônicas das estruturas encontradas, como potencial de ionização e densidade de estados local. As estruturas identificadas servirão como ponto de partida de estudos mais aprofundados envolvendo esses sistemas.

CAPÍTULO 7

Conclusões

Neste trabalho foi apresentado o método RBHMC, que constitui uma metodologia composta por um conjunto de ideias e estratégias para melhorar o desempenho do método BHMC padrão para otimização de clusters e NPs. O método RBHMC tem natureza geral e destinase à otimização global de clusters e NPs cujas interações são descritas tanto por potenciais empíricos de LJ e SC, e de primeiros princípios pela DFT. A metodologia foi implementada no pacote GOP, desenvolvido integralmente durante este trabalho de mestrado, e que foi utilizado em uma série de estudos de casos para avaliar o desempenho do método RBHMC. O sucesso desse método deve-se à três ideias principais.

Primeiramente, a ideia principal consiste na exploração global da SEP utilizando um grande conjunto de operadores, classificados em dois grupos principais: operadores locais (CDO e GCDO) e operadores não-locais (TO, AO, SAO, IO, EO, GEO, OJ, CO). Os operadores locais fornecem a possibilidade de uma exploração localizada da SEP, através do emprego de deslocamentos atômicos de $1\ a\ N$ átomos em torno de suas posições originais. Os operadores não-locais, por sua vez, foram projetados para dirigir a exploração global para diferentes regiões da SEP, aumentando assim a mobilidade da busca e permitindo que altas barreiras de energia sejam superadas dentro de um número relativamente pequeno de passos. Operadores locais e não-locais trabalham em conjunto e favorecem grande eficiência quando são utilizados de maneira intercalada ao longo da otimização global. Essa estratégia baseia-se na expectativa de que, uma vez que uma região de baixa energia da SEP seja identificada por um operador não-local, os operadores locais sejam capazes de realizar uma pesquisa exaustiva nessa região, identificando o seu mínimo de menor energia e assim abaixando a energia total do sistema ainda mais.

Em segundo lugar, dois esquemas de aplicação dos operadores foram criados para melhorar a exploração da SEP, e também para lidar com o problema associado às diferentes taxas de aceitação e escalas de energia presente em uma estratégia de múltiplos operadores. No primeiro esquema, denominado estático, cada operador é aplicado por um número consecutivo de passos

7 Conclusões

de Metropolis, o qual pode ser diferente para cada operador. No segundo esquema, chamado de dinâmico, cada operador é empregado na geração de novas configurações até que atinja um número máximo de rejeições consecutiva pelo critério de Metropolis. Segundo o esquema estático, um determinado operador pode contribuir significativamente para a obtenção do mínimo global de um sistema específico, enquanto que para outro sistema o mesmo operador pode não ter a mesma eficiência, já que nesse caso a exploração pode seguir um certo caminho sobre a SEP, no qual outros operadores sejam mais eficazes. O esquema dinâmico possui maior flexibilidade e tem maior eficiência, fazendo com que as melhores características de cada operador para um determinado sistema sejam exploradas ao máximo.

A terceira ideia que embasa o método RBHMC é o emprego de um operador de filtro (SFO) para eliminar soluções não-físicas que podem ser geradas pelos operadores não-locais, e até mesmo pelos operadores locais, no caso de deslocamentos atômicos envolvendo a maioria ou totalidade dos átomos de uma partícula. O operador SFO é particularmente importante para cálculos de otimização global em partículas cujas interações são descritas por DFT, uma vez que átomos sobrepostos ou desconectados da partícula introduzem problemas no cálculo auto-consistente da densidade eletrônica. Os estudos de casos realizados com clusters de AI, tanto puros quanto dopados com um átomo de Cu, mostraram que o operador de filtro contribui com exploração global e também reduz o tempo computacional total. Assim sendo, este operador tem fundamental importância para que o método RBHMC-DFT possua uma boa de sucesso.

Essas sugestões compõe a base do método RBHMC apresentado neste trabalho. Para avaliar o seu desempenho, foram realizados estudos de caso nos quais a metodologia, implementada no pacote GOP, foi aplicada a um variado conjunto de sistemas. Os mínimos globais putativos para clusters LJ_N (N=2-148) foram todos identificados, com uma taxa de sucesso competitiva para casos difíceis em comparação com dados de referência, e em alguns casos mais elevada. Através do estudo de NPs LJ_N ($N=200,\ldots,1500$) foi possível demonstrar que a metodologia é capaz de lidar com partículas formadas por centenas a milhares de átomos, mesmo partindo de configurações iniciais completamente aleatórias. O conjunto de mínimos globais dos clusters SC_N , antes disponíveis na literatura apenas para o intervalo N=3-80, foi estendido para N=81-148. Adicionalmente, seis conjuntos de clusters BLJ_N (N=5-100) e todas as composições possíveis do cluster (AgPd) $_{55}$ descrito pelo potencial de SC foram otimizadas com RBHMC, e os resultados mostram claramente que a metodologia consegue atingir elevadas taxas de sucesso ao lidar com sistemas complexos, sem, contudo, apresentar um aumento significativo no custo computacional em relação aos sistemas de uma única espécie e de mesmo tamanho.

7 Conclusões 131

Além de todos estes cálculos envolvendo os potenciais empíricos de LJ e SC, o método RBHMC empregando DFT foi aplicado a clusters ${\sf Al}_N$ (N=2-30) e ${\sf Al}_{N-1}{\sf Cu}$ (N=2-14). A otimização global sem bias, partindo de configurações iniciais aleatórias, foi capaz de reproduzir a maior parte dos mínimos globals de referência da literatura, e também propriedades obtidas experimentalmente. Um mínimo global inédito do cluster ${\sf Al}_{24}$ foi identificado, fato que confirma que as propostas e estratégias apresentadas neste trabalho conferem ao método BHMC a característica de uma técnica de otimização global confiável e independente para o tratamento de partículas descritas por primeiros princípios.

Através da aplicação do método RBHMC a um grande conjunto de partículas consideravelmente distintas entre si, foi possível reproduzir a maior parte dos melhores resultados disponíveis na literatura. Em muitos casos, a metodologia atingiu maior eficiência em comparação com o método BHMC padrão e outras técnicas de otimização global. Os mínimos globais inéditos foram identificados para os clusters Al₂₄, Al₆Cu e Al₇Cu, mesmo estes sendo sistemas amplamente estudados ao longo da última década. Além disso, os principais resultados deste trabalho foram publicados no periódico *Journal of Chemical Information and Modeling* da *American Chemistry Society* (166). Portanto, é possível concluir que as estratégias e ideias introduzidas neste trabalho de mestrado fornecem uma contribuição relevante e de valor significativo para as áreas de otimização global e física de clusters e NPs.

7 Conclusões

- 1 WALES, D. J.; BOGDAN, T. V. Potential energy and free energy landscapes. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 110, n. 42, p. 20765–20776, 2006.
- 2 DOYE, J. P. K.; MILLER, M. A.; WALES, D. J. Evolution of the potential energy surface with size for Lennard-Jones clusters. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 111, n. 18, p. 8417, 1999.
- 3 WALES, D. J. Decoding the energy landscape: extracting structure, dynamics and thermodynamics. *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, v. 370, n. 1969, p. 2877–2899, 2012.
- 4 WALES, D. J.; DOYE, J. P. K.; DULLWEBER, A.; HODGES, M. P.; NAUMKIN, F. Y.; CALVO, F.; HERÁNDEZ-ROJAS, J.; MIDDLETON, T. F. *The Cambridge Cluster Database* (CCD). Disponível em http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html. Acesso em: 4 out. 2013.
- 5 XIANG, Y.; CHENG, L.; CAI, W.; SHAO, X. Structural distribution of Lennard-Jones clusters containing 562 to 1000 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 44, p. 9516–9520, 2004.
- 6 SHAO, X.; XIANG, Y.; CAI, W. Structural transition from icosahedra to decahedra of large Lennard-Jones clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 23, p. 5193–5197, 2005.
- 7 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials. *New Journal of Chemistry*, v. 22, n. 7, p. 733–744, 1998.
- 8 KOLOSSVÁRY, I.; BOWERS, K. J. Global optimization of additive potential energy functions: predicting binary Lennard-Jones clusters. *Physical Review E*, v. 82, n. 5, p. 056711, 2010.
- 9 SICHER, M.; MOHR, S.; GOEDECKER, S. Efficient moves for global geometry optimization methods and their application to binary systems. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 134, n. 4, p. 044106, 2011.

10 DREBOV, N.; AHLRICHS, R. Structures of Al_n , its anions and cations up to n=34: a theoretical investigation. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 132, n. 16, p. 164703, 2010.

- 11 OAKLEY, M. T.; JOHNSTON, R. L.; WALES, D. J. Symmetrisation schemes for global optimisation of atomic clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 11, p. 3965–3976, 2013.
- 12 DOYE, J. P. K.; MEYER, L. Mapping the magic numbers in binary Lennard-Jones clusters. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 95, n. 6, p. 063401, 2005.
- 13 CASSIOLI, A.; LOCATELLI, M.; SCHOEN, F. Global optimization of binary Lennard-Jones clusters. *Optimization Methods and Software*, v. 24, n. 4–5, p. 819–835, 2009.
- 14 YE, T.; XU, R.; HUANG, W. Global optimization of binary Lennard-Jones clusters using three perturbation operators. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 51, n. 3, p. 572–577, 2011.
- 15 ÇAĞIN, T.; QI., Y.; LI, H.; KIMURA, Y.; IKEDA, H.; JOHNSON, W. L.; GODDARD III, W. A. Calculation of mechanical, thermodynamic and transport properties of metallic glass formers. *Materials Research Society Proceedings Series (MRS Fall Meeting)*, v. 554, p. 43–48, 1999. doi: 10.1557/PROC-554-43.
- 16 KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.
- 17 ANDO, M.; KOBAYASHI, T.; HARUTA, M. Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films. *Catalysis Today*, v. 36, n. 1, p. 135–141, 1997.
- 18 ZHOU, W. P.; LEWERA, A.; LARSEN, R.; MASEL, R. I.; BAGUS, P. S.; WIECKOWSKI, A. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 27, p. 13393–13398, 2006.
- 19 ZHANG, W.; GE, Q.; WANG, L. Structure effects on the energetic, electronic, and magnetic properties of palladium nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 118, n. 13, p. 5793–5801, 2003.
- 20 BANSMANN, J. et al. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters. *Surface Science Reports*, v. 56, n. 6–7, p. 189–275, 2005.
- 21 LI, J.; LI, X.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. Au_{20} : a tetrahedral cluster. *Science*, Washington, v. 299, n. 5608, p. 864–867, 2003.

22 EL-SAYED, I. H.; HUANG, X.; EL-SAYED, M. A. Surface plasmon resonance scatering and absorption of anti-egfr antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer. *Nano Letters*, v. 5, n. 5, p. 829–834, 2005.

- 23 MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMÍREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanote-chnology*, v. 16, n. 10, p. 2346, 2005.
- 24 PAN, X.; FAN, Z.; CHEN, W.; DING, Y.; LUO, H.; BAO, X. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. *Nature Materials*, v. 6, n. 7, p. 507–511, 2007.
- 25 SCHAAFF, T. G.; SHAFIGULLIN, M. N.; KHOURY, J. T.; VEZMAR, I.; WHETTEN, R. L.; CULLEN, W. G.; FIRST, P. N. Isolation of smaller nanocrystal Au molecules: robust quantum effects in optical spectra. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 40, p. 7885–7891, 1997.
- 26 KRUIS, F. E.; FISSAN, H.; PELED, A. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications a review. *Journal of Aerosol Science*, v. 25, n. 5–6, p. 511–535, 1998.
- 27 NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Letters*, v. 4, n. 7, p. 1343–1348, 2004.
- 28 SCHOLL, J. A.; KOH, A. L.; DIONNE, J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, London, v. 483, n. 7390, p. 421–427, 2012.
- 29 LAI, S. L.; GUO, J. Y.; PETROVA, V.; RAMANATH, G.; ALLEN, L. H. Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 77, n. 1, p. 99–102, 1996.
- 30 KOPPES, J. P.; MUZA, A. R.; STACH, E. A.; HANDWERKER, C. H. Comment on "Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements". *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 104, n. 18, p. 189601, 2010.
- 31 CAMPBELL, C. T.; PARKER, S. C.; STARR, D. E. The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. *Science*, Washington, v. 298, n. 5594, p. 811–814, 2002.
- 32 SEO, W. S.; JO, H. H.; PROF, K. L.; KIM, B.; OH, S. J.; PARK, J. T. Size-dependent magnetic properties of colloidal Mn_3O_4 and MnO nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 9, p. 1115–1117, 2004.
- 33 MARKS, L. D. Experimental studies of small particle structures. *Reports on Progress in Physics*, v. 57, n. 6, p. 603–649, 1994.

34 BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 77, n. 1, p. 371–423, 2005.

- 35 TSAI, C. J.; JORDAN, K. D. Use of an eigenmode method to locate the stationary points on the potential energy surfaces of selected argon and water clusters. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 97, n. 43, p. 11227–11237, 1993.
- 36 STILLINGER, F. H. Exponential multiplicity of inherent structures. *Physical Review E*, v. 59, n. 1, p. 48–51, 1999.
- 37 WALES, D. J. Energy landscapes. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- 38 WILLE, L. T.; VENNIK, J. Computational complexity of the ground-state determination of atomic clusters. *Journal of Physics A:* mathematical and general, v. 18, n. 8, p. L419–L422, 1985.
- 39 GREENWOOD, G. W. Revisiting the complexity of finding globally minimum energy configurations in atomic clusters. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 211, n. 1, p. 105–114, 1999.
- 40 HARTKE, B. Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 97, n. 39, p. 9973–9976, 1993.
- 41 DAVEN, D.; TIT, N.; MORRIS, J.; HO, K. Structural optimization of Lennard-Jones clusters by a genetic algorithm. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 256, n. 1–2, p. 195–200, 1996.
- 42 NIESSE, J. A.; MAYNE, H. R. Global geometry optimization of atomic clusters using a modified genetic algorithm in space-fixed coordinates. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 105, n. 11, p. 4700, 1996.
- 43 JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Transactions*, v. 32, n. 22, p. 4193–4207, 2003.
- 44 GARZÓN, I. L.; MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M. R.; POSADA-AMARILLAS, A.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; SOLER, J. M. Lowest energy structures of gold nanoclusters. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 81, n. 8, p. 1600–1603, 1998.
- 45 MICHAELIAN, K. A symbiotic algorithm for finding the lowest energy isomers of large clusters and molecules. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 293, n. 3–4, p. 202–208, 1998.

46 HARTKE, B. Size-dependent transition from all-surface to interior-molecule structures in pure neutral water clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 2, p. 275–284, 2003.

- 47 ROSSI, G.; RAPALLO, A.; MOTTET, C.; FORTUNELLI, A.; BALETTO, F.; FERRANDO, R. Magic polyicosahedral core-shell clusters. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 93, n. 10, p. 105503, 2004.
- 48 DARBY, S.; MORTIMER-JONES, T. V.; JOHNSTON, R. L.; ROBERTS, C. Theoretical study of Cu-Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 116, n. 4, p. 1536, 2002.
- 49 LI, Z.; SCHERAGA, H. A. Monte Carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Washington, v. 84, n. 19, p. 6611–6615, 1987.
- 50 WALES, D. J.; DOYE, J. P. K. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 28, p. 5111–5116, 1997.
- 51 LEARY, R. H.; DOYE, J. P. K. Tetrahedral global minimum for the 98-atom Lennard-Jones cluster. *Physical Review E*, v. 60, n. 6, p. R6320–R6322, 1999.
- 52 FLIKKEMA, E.; BROMLEY, S. T. Dedicated global optimization search for ground state silica nanoclusters: $(SiO_2)_N$ (N = 6 12). *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 28, p. 9638–9645, 2004.
- 53 HAMAD, S.; CATLOW, C. R. A.; WOODLEY, S. M.; LAGO, S.; MEJÍAS, J. A. Structure and stability of small TiO_2 nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 33, p. 15741–15748, 2005.
- 54 HARDING, D.; MACKENZIE, S. R.; WALSH, T. R. Structural isomers and reactivity for Rh_6 and Rh_6^+ . Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 37, p. 18272–18277, 2006.
- 55 WALSH, T. R. Relaxation dynamics and structural isomerism in Nb_{10} and Nb_{10}^+ . *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 124, n. 20, p. 204317, 2006.
- 56 AGUADO, A.; KOSTKO, O. First-principles determination of the structure of Na_N and Na_N^- clusters with up to 80 atoms. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 134, n. 16, p. 164304, 2011.
- 57 KIRAN, B.; BULUSU, S.; ZHAI, H.-J.; YOO, S.; ZENG, X. C.; WANG, L.-S. Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B_{20} as the embryo of single-walled boron nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Washington, v. 102, n. 4, p. 961–964, 2005.

58 YOO, S.; ZENG, X. C. Motif transition in growth patterns of small to medium-sized silicon clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 10, p. 1491–1494, 2005.

- 59 BULUSU, S.; ZENG, X. C. Structures and relative stability of neutral gold clusters: Au_n (n = 15 19). *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 125, n. 15, p. 154303, 2006.
- 60 GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. *Physical Review B*, v. 79, n. 8, p. 085412, 2009.
- 61 SHAO, N.; HUANG, W.; GAO, Y.; WANG, L.-M.; LI, X.; WANG, L.-S.; ZENG, X. C. Probing the structural evolution of medium-sized gold clusters: Au_n^- (n = 27 35). *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 132, n. 18, p. 6596–6605, 2010.
- 62 BAI, J.; CUI, L.-F.; WANG, J.; YOO, S.; LI, X.; JELLINEK, J.; KOEHLER, C.; FRAUE-NHEIM, T.; WANG, L.-S.; ZENG, X. C. Structural evolution of anionic silicon clusters Si_N (20 \leq N \leq 45). Journal of Physical Chemistry A, v. 110, n. 3, p. 908–912, 2006.
- 63 DOLL, K.; SCHÖN, J. C.; JANSEN, M. Global exploration of the energy landscape of solids on the ab initio level. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 46, p. 6128–6133, 2007.
- 64 FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; JOHNSTON, R. L. Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 5, p. 640–649, 2008.
- 65 YOO, S.; ZENG, X. C. Search for global-minimum geometries of medium-sized germanium clusters. II. motif-based low-lying clusters Ge₂₁ Ge₂₉. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 124, n. 18, p. 184309, 2006.
- 66 ROGAN, J.; GARCÍA, G.; LOYOLA, C.; ORELLANA, W.; RAMÍREZ, R.; KIWI, M. Alternative search strategy for minimal energy nanocluster structures: the case of rhodium, palladium, and silver. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 125, n. 21, p. 214708, 2006.
- 67 YOO, S.; SHAO, N.; ZENG, X. Reexamine structures and relative stability of medium-sized silicon clusters: low-lying endohedral fullerene-like clusters Si_{30} Si_{38} . *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 373, n. 41, p. 3757–3760, 2009.
- 68 JIANG, D.-E.; WALTER, M.; DAI, S. Gold sulfide nanoclusters: a unique core-in-cage structure. *Chemistry A European Journal*, v. 16, n. 17, p. 4999–5003, 2010.
- 69 JIANG, D.; WALTER, M. Au_{40} : a large tetrahedral magic cluster. *Physical Review B*, v. 84, n. 19, p. 193402, 2011.

70 COUTINHO, K. *Modelo discreto de solvente. solvatocronismo no espectro de absorção molecular.* 1997. 174 p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

- 71 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- 72 LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, v. 43, n. 5, p. 461–482, 1931.
- 73 FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. 2nd. ed. San Diego, CA: Academic Press, 2002.
- 74 SUTTON, A. P.; CHEN, J. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, v. 61, n. 3, p. 139–146, 1990.
- 75 ZHEN, S.; DAVIES, G. J. Calculation of the Lennard-Jones n-m potential energy parameters for metals. *Physica Status Solidi A*, Berlin, v. 78, n. 2, p. 595–605, 1983.
- 76 FREINDORF, M.; SHAO, Y. H.; FURLANI, T. R.; KONG, J. Lennard-Jones parameters for the combined QM/MM method using the B3LYP/6-31G*/AMBER potential. *Journal of Computational Chemistry*, v. 26, n. 12, p. 1270–1278, 2005.
- 77 LORENTZ, H. A. Über die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. *Annalen der Physik*, v. 248, n. 1, p. 127–136, 1881.
- 78 BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, v. 126, p. 1703–1706, 1898.
- 79 FINNIS, M. W.; SINCLAIR, J. E. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, London, v. 50, n. 1, p. 45–55, 1984.
- 80 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 81 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 82 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 83 PARR, R. G.; WEITAO, Y. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford: Oxford University Press, EUA, 1994.

84 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electrongas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992.

- 85 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 86 BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; HAVU, V.; REN, X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. *Ab initio* molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. *Computer Physics Communications*, v. 180, n. 11, p. 2175–2196, 2009.
- 87 FHI-aims TEAM. Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations: FHI-aims Users' Guide. Berlin: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 2013.
- 88 STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Packing structures and transitions in liquids and solids. *Science*, Washington, v. 225, n. 4666, p. 983–989, 1984.
- 89 MURRELL, J. N.; LAIDLER, K. J. Symmetries of activated complexes. *Transactions of the Faraday Society*, v. 64, p. 371–377, 1968. doi: 10.1039/TF9686400371.
- 90 KUNZ, R. E.; BERRY, R. S. Statistical interpretation of topographies and dynamics of multidimensional potentials. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 103, n. 5, p. 1904, 1995.
- 91 BERRY, R. S.; BREITENGRASER-KUNZ, R. Topography and dynamics of multidimensional interatomic potential surfaces. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 74, n. 20, p. 3951–3954, 1995.
- 92 BALL, K. D.; BERRY, R. S.; KUNZ, R. E.; LI, F.-Y.; PROYKOVA, A.; WALES, D. J. From topographies to dynamics on multidimensional potential energy surfaces of atomic clusters. *Science*, Washington, v. 271, n. 5251, p. 963–966, 1996.
- 93 BECKER, O. M.; KARPLUS, M. The topology of multidimensional potential energy surfaces: theory and application to peptide structure and kinetics. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 106, n. 4, p. 1495, 1997.
- 94 DOYE, J. P. K.; MILLER, M. A.; WALES, D. J. The double-funnel energy landscape of the 38-atom Lennard-Jones cluster. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 110, n. 14, p. 6896, 1999.
- 95 YURTSEVER, E.; CALVO, F.; WALES, D. J. Finite-size effects in the dynamics and thermodynamics of two-dimensional Coulomb clusters. *Physical Review E*, v. 72, n. 2, p. 026110, 2005.

96 DE SOUZA, V. K.; WALES, D. J. Connectivity in the potential energy landscape for binary Lennard-Jones systems. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 130, n. 19, p. 194508, 2009.

- 97 WALES, D. J. Energy landscapes: some new horizons. *Current Opinion in Structural Biology*, v. 20, n. 1, p. 3–10, 2010.
- 98 LEVINTHAL, C. How to fold graciously. In: DeBRUNNER, J. T. P.; MUNCK, E. (Ed.) *Mössbauer spectroscopy in biological systems*. Illinois: University of Illinois Press, 1969. p. 22–24.
- 99 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. On potential energy surfaces and relaxation to the global minimum. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 105, n. 18, p. 8428, 1996.
- 100 LEVINTHAL, C. Are there pathways for protein folding? *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v. 65, n. 1, p. 44–45, 1968.
- 101 CAMACHO, C. J.; THIRUMALAI, D. Minimum energy compact structures of random sequences of heteropolymers. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 71, n. 15, p. 2505–2508, 1993.
- 102 ŠALI, A.; SHAKHNOVICH, E.; KARPLUS, M. How does a protein fold? *Nature*, London, v. 369, n. 6477, p. 248–251, 1994.
- 103 WALES, D. J.; DOYE, J. P. K.; MILLER, M. A.; MORTENSON, P. N.; WALSH, T. R. Energy landscapes: from clusters to biomolecules. In: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (Ed.) *Advances in Physical Chemistry*. New York, NY, EUA: John Wiley and Sons, 2000. p. 1–113. (Advances in Chemical Physics, v. 115).
- 104 BRYNGELSON, J. D.; ONUCHIC, J. N.; SOCCI, N. D.; WOLYNES, P. G. Funnels, pathways, and the energy landscape of protein-folding a synthesis. *Proteins-Structure Function and Genetics*, v. 21, n. 3, p. 167–195, 1995.
- 105 ZWANZIG, R.; SZABO, A.; BAGCHI, B. Levinthal's paradox. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Washington, v. 89, n. 1, p. 20–22, 1992.
- 106 ZWANZIG, R. Simple-model of protein-folding kinetics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Washington, v. 92, n. 21, p. 9801–9804, 1995.
- 107 DOYE, J. P. K. A model metal potential exhibiting polytetrahedral clusters. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 119, n. 2, p. 1136, 2003.

108 YOO, S.; ZENG, X. C. Global geometry optimization of silicon clusters described by three empirical potentials. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 119, n. 3, p. 1442, 2003.

- 109 KABREDE, H.; HENTSCHKE, R. Global minima of water clusters $(H_2O)_N$, $N \le 25$, described by three empirical potentials. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 3914–3920, 2003.
- 110 LOCATELLI, M.; SCHOEN, F. Efficient algorithms for large scale global optimization: Lennard-Jones clusters. *Computational Optimization and Applications*, v. 26, n. 2, p. 173–190, 2003.
- 111 IWAMATSU, M.; OKABE, Y. Basin hopping with occasional jumping. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 389, n. 4–6, p. 396–400, 2004.
- 112 KIM, H. G.; CHOI, S. K.; LEE, H. M. New algorithm in the basin hopping Monte Carlo to find the global minimum structure of unary and binary metallic nanoclusters. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 128, n. 14, p. 144702, 2008.
- 113 APRÁ, E.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A. Density-functional global optimization of gold nanoclusters. *Physical Review B*, v. 73, n. 20, p. 205414, 2006.
- 114 YOO, S.; ZHAO, J.; WANG, J.; ZENG, X. C. Endohedral silicon fullerenes Si_N (27 \leq $N \leq 39$). Journal of the American Chemical Society, Washington, v. 126, n. 42, p. 13845–13849, 2004.
- 115 DA SILVA, J. L. F.; KIM, H. G.; PIOTROWSKI, M. J.; PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Reconstruction of core and surface nanoparticles: the example of Pt_{55} and Au_{55} . *Physical Review B*, v. 82, n. 20, p. 205424, 2010.
- 116 LAI, S. K.; HSU, P. J.; WU, K. L.; LIU, W. K.; IWAMATSU, M. Structures of metallic clusters: mono- and polyvalent metals. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 117, n. 23, p. 10715, 2002.
- 117 CAI, W.; FENG, Y.; SHAO, X.; PAN, Z. Optimization of Lennard-Jones atomic clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 579, n. 1–3, p. 229–234, 2002.
- 118 CORDERO, B.; GÓMEZ, V.; PLATERO-PRATS, A. E.; REVÉS, M.; ECHEVERRÍA, J.; CREMADES, E.; BARRAGÁN, F.; ALVAREZ, S. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, v. 37, n. 21, p. 2832–2838, 2008.
- 119 SHEWCHUK, J. R. An introduction to the conjugate gradient methods without the agonizing pain. Pittsburgh, PA: Carnegie Mellon University, 1994. Relatório técnico CMU-CS-94-125.

120 NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J. *Numerical optimization*. New York, NY, EUA: Springer Verlag, 2006.

- 121 PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. *Nume-rical recipes: the art of scientific computing.* 3rd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- 122 DAI, Y.-H.; LIAO, L.-Z. New conjugacy conditions and related nonlinear conjugate gradient methods. *Applied Mathematics and Optimization*, v. 43, n. 1, p. 87–101, 2001.
- ANDREI, N. Conjugate gradient algorithms for molecular formation under pairwise potential minimization. In: WORKSHOP MATHEMATICAL MODELING OF ENVIRONMENTAL AND LIFE SCIENCES PROBLEMS, 5., 2006, Constantza. *Proceedings...* Constantza: Editura Academiei Române, 2008. p. 7–26.
- 124 ROSSI, G.; FERRANDO, R. Searching for low-energy structures of nanoparticles: a comparison of different methods and algorithms. *Journal of Physics:* condensed matter, v. 21, n. 8, p. 084208, 2009.
- 125 BOCHICCHIO, D.; FERRANDO, R. Size-dependent transition to high-symmetry chiral structures in AgCu, AgCo, AgNi, and AuNi nanoalloys. *Nano Letters*, v. 10, n. 10, p. 4211–4216, 2010.
- 126 BOCHICCHIO, D.; FERRANDO, R. Structure and thermal stability of AgCu chiral nanoparticles. *European Physics Journal D*, v. 66, n. 5, p. 115, 2012.
- 127 TAKEUCHI, H. Novel method for geometry optimization of molecular clusters: application to benzene cluster. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 47, n. 1, p. 104–109, 2007.
- 128 ROBERTS, C.; JOHNSTON, R. L.; WILSON, N. T. A genetic algorithm for the structural optimization of Morse clusters. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 104, n. 2, p. 123–130, 2000.
- 129 GELMAN, A.; GILKS, W. R.; ROBERTS, G. O. Weak convergence and optimal scaling of random walk metropolis algorithms. *Annals of Applied Probability*, v. 7, n. 1, p. 110–120, 1997.
- 130 OPENMP ARCHITECTURE REVIEW BOARD. *The OpenMP API specification for parallel programming*. Disponível em http://www.openmp.org. Acesso em: 6 de out. 2013.
- 131 BOOCH, G.; MAKSIMCHUK, R. A.; ENGLE, M. W.; YOUNG, B. J.; CONALLEN, J.; HOUSTON, K. A. *Object-oriented analysis and design with applications*. Boston, MA: Addison-Wesley Professional, 2007.

132 DURSTENFELD, R. Algorithm 235: random permutation. *Communications of the ACM*, v. 7, n. 7, p. 420, 1964.

- 133 GEHRKE, R.; GRUENE, P.; FIELICKE, A.; MEIJER, G.; REUTER, K. Nature of Ar bonding to small Co_n^+ clusters and its effect on the structure determination by far-infrared absorption spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 130, n. 3, p. 034306, 2009.
- 134 HAZEL, P. *PCRE Perl Compatible Regular Expressions*. Disponível em http://www.pcre.org. Acesso em: 4 outubro 2013.
- 135 MACKAY, A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, v. 15, n. 9, p. 916–918, 1962.
- 136 MARKS, L. D. Surface structure and energetics of multiply twinned particles. *Philosophical Magazine A*, London, v. 49, n. 1, p. 81–93, 1984.
- 137 NORTHBY, J. A.; XIE, J.; FREEMAN, D. L.; DOLL, J. D. Binding energy of large icosahedral and cuboctahedral Lennard-Jones clusters. *Zeitschrift für Physik D:* atoms, molecules and clusters, v. 12, n. 1–4, p. 69–71, 1989.
- 138 XUE, G. Molecular conformation on the CM-5 by parallel two-level simulated annealing. *Journal of Global Optimization*, v. 4, n. 2, p. 187–208, 1994.
- 139 ROMERO, D.; BARRÓN, C.; GÓMEZ, S. The optimal geometry of Lennard-Jones clusters: 148-309. *Computer Physics Communications*, v. 123, n. 1–3, p. 87–96, 1999.
- 140 XIANG, Y.; JIANG, H.; CAI, W.; SHAO, X. An efficient method based on lattice construction and the genetic algorithm for optimization of large Lennard-Jones clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 16, p. 3586–3592, 2004.
- 141 KRIVOV, S. V. Hierarchical global optimization of quasiseparable systems: application to Lennard-Jones clusters. *Physical Review E*, v. 66, n. 2, p. 025701, 2002.
- 142 GOEDECKER, S. Global optimization with the minima hopping method. In: OGANOV, A. R. (Ed.) *Modern methods of crystal structure prediction*. Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p. 131–145.
- 143 LYNDEN-BELL, R. Migration of adatoms on the (100) surface of face-centred-cubic metals. *Surface Science*, v. 259, n. 1–2, p. 129–138, 1991.
- 144 TODD, B.; LYNDEN-BELL, R. Surface and bulk properties of metals modelled with Sutton-Chen potentials. *Surface Science*, v. 281, n. 1–2, p. 191–206, 1993.

145 JOSWIG, J.-O.; SPRINGBORG, M. Genetic-algorithms search for global minima of aluminum clusters using a Sutton-Chen potential. *Physical Review B*, v. 68, p. 085408, 2003.

- 146 GRIGORYAN, V. G.; ALAMANOVA, D.; SPRINGBORG, M. Structure and energetics of Cu_N clusters with $2 \le N \le 150$: an embedded-atom-method study. *Physical Review B*, v. 73, n. 11, p. 115415, 2006.
- 147 MARQUES, J.; PEREIRA, F. An evolutionary algorithm for global minimum search of binary atomic clusters. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 485, n. 1–3, p. 211–216, 2010.
- 148 AGUADO, A.; LÓPEZ, J. M. Structures and stabilities of AI_n^+ , AI_n , and AI_n^- (n=13-34) clusters. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 130, n. 6, p. 064704, 2009.
- 149 ASCHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics.* Fort Worth: Saunders College Publishing, 1976.
- 150 DE HEER, W. A.; MILANI, P.; CHTELAIN, A. Nonjellium-to-jellium transition in aluminum cluster polarizabilities. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 63, n. 26, p. 2834–2836, 1989.
- 151 AKOLA, J.; HÄKKINEN, H.; MANNINEN, M. Ionization potential of aluminum clusters. *Physical Review B*, v. 58, n. 7, p. 3601–3604, 1998.
- 152 RAO, B. K.; JENA, P. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: a comprehensive analysis. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 111, n. 5, p. 1890, 1999.
- 153 LLOYD, L. D.; JOHNSTON, R. L. Modelling aluminium clusters with an empirical many-body potential. *Chemical Physics*, v. 236, n. 1–3, p. 107–121, 1998.
- 154 CÂNDIDO, L.; RABELO, J. N. T.; DA SILVA, J. L. F.; HAI, G.-Q. Quantum Monte Carlo study of small aluminum clusters ${\sf AI}_n$ (n=2-13). *Physical Review B*, v. 85, n. 24, p. 245404, 2012.
- 155 KAXIRAS, E. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- 156 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- 157 COX, D. M.; TREVOR, D. J.; WHETTEN, R. L.; ROHLFING, E. A.; KALDOR, A. Aluminum clusters: magnetic properties. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 84, n. 8, p. 4651–4656, 1986.

158 YANG, P.; GE, J.-H.; JIANG, Z.-Y. First principles study of the structures, electronic states and stabilities of $al_n cu$ (n=2-7) clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 755, n. 1–3, p. 75–79, 2005.

- 159 ZOPE, R. R.; BARUAH, T. Conformers of Al_{13} , $Al_{12}M$, and $Al_{13}M$ (M = Cu, Ag and Au) clusters and their energetics. *Physical Review A*, Woodbury, v. 64, n. 5, p. 053202, 2001.
- 160 KHANNA, S. N.; ASHMAN, C.; RAO, B. K.; JENA, P. Geometry, electronic structure, and energetics of copper-doped aluminum clusters. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 114, n. 22, p. 9792, 2001.
- 161 KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Hund's rule in metal clusters: prediction of high magnetic moment state of $Al_{12}Cu$ from first-principles calculations. *Physical Review B*, v. 64, n. 11, p. 115405, 2001.
- 162 THOMAS, O. C.; ZHENG, W.; BOWEN, K. H. Magic numbers in copper-doped aluminum cluster anions. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 114, n. 13, p. 5514, 2001.
- 163 PAL, R.; CUI, L.-F.; BULUSU, S.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S.; ZENG, X. C. Probing the electronic and structural properties of doped aluminum clusters: Mal_{12}^- (m = li, cu, and au). *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 128, n. 2, p. 024305, 2008.
- 164 BEHM, J. M.; ARRINGTON, C. A.; LANGENBERG, J. D.; MORSE, M. D. Spectroscopic analysis of jet-cooled AlCu. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 99, n. 9, p. 6394, 1993.
- 165 OUYANG, Y.; WANG, J.; HOU, Y.; ZHONG, X.; DU, Y.; FENG, Y. First principle study of AIX (X = 3d, 4d, 5d elements and Lu) dimer. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 128, n. 7, p. 074305, 2008.
- 166 RONDINA, G. G.; DA SILVA, J. L. F. Revised Basin-Hopping Monte Carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 53, n. 9, p. 2282–2298, 2013.
- 167 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(GeTe)_m(Sb_2Te_3)_n$ compounds. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011.
- 168 BROYDEN, C. G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, v. 6, n. 1, p. 76–90, 1970.
- 169 FLETCHER, R. A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal*, v. 13, n. 3, p. 317–322, 1970.

170 GOLDFARB, D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, v. 24, n. 109, p. 23–26, 1970.

- 171 SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, v. 24, n. 111, p. 647–656, 1970.
- 172 SHERMAN, J.; MORRISON, W. J. Adjustment of an inverse matrix corresponding to a change in one element of a given matrix. *Annals of Mathematical Statistics*, v. 21, n. 1, p. 124–127, 1950.

APÊNDICE A

Número de Coordenação Efetiva

Neste apêndice é definido o conceito de número de coordenação efetiva média, empregado na análise de propriedades estruturais de clusters e nanopartículas ao longo do trabalho.

A.1 Definição

Tradicionalmente, o número de coordenação (CN - coordination number) de um átomo em uma molécula, cluster, nanopartícula ou sólido é tomado como o número de vizinhos mais próximos a ele, de acordo com um parâmetro correspondente a uma distância de corte, d_{cut} . Na prática, o CN de um átomo i é computado determinando o número de átomos j que satisfazem a relação de vizinhança, $d_{ij} < d_{cut}$, onde d_{ij} é a distância entre o átomo i e um átomo j. Assim, cada átomo j que satisfaça o critério de distância contribui com uma unidade para o CN de i, independente da distância entre i e j. Em outras palavras, todos os comprimentos de ligação possuem o mesmo peso na determinação do CN, $w_{ij} = 1.0$, i.e., peso unitário.

Um fator importante é a definição da distância de corte, d_{cut} . No caso de sistemas metálicos, a definição dessa distância pode ser feita sem grandes dificuldades para estruturas simétricas, nas quais é possível identificar os vizinhos mais próximos de um átomo através de uma análise estrutural, e assim definir uma distância de corte adequada. Já no caso de estruturas distorcidas, ou de pouca simetria (caso comum em partículas), a tarefa se torna mais difícil, uma vez que os vizinhos de um átomo i podem estar localizados a diferentes distâncias, mais curtas ou mais longas, e mesmo assim exercerem alguma influência em i. Caso essas distâncias variem devido alguma alteração estrutural no sistema, e.g., introdução de alguma outra espécie química, porém mantenham-se dentro da distância de corte, o CN se mantém inalterado e refletindo as variações nas propriedades do sistema.

Uma alternativa é o emprego do número de coordenação efetiva (ECN - effective coordination number), no qual diferentes distâncias d_{ij} recebem diferentes pesos na determinação do número de coordenação. Dessa maneira, mesmo pequenas variações nas distâncias dos vizinhos refletem-se em mudanças na coordenação efetiva. Os pesos w_{ij} são calculados a partir do comprimento de ligação ponderado de cada átomo i, denotado por d_{av}^i , e o ECN de um átomo i (ECN $_i$) é simplesmente a soma dos pesos w_{ij} , não sendo, portanto, necessariamente um valor inteiro. Quando $d_{ij} < d_{av}^i$, então $w_{ij} > 1.0$, diferindo mais da unidade quanto menor for d_{ij} , e indicando que o átomo j dá uma contribuição mais significativa para ECN $_i$. Por outro lado, se $d_{ij} > d_{av}^i$, então $w_{ij} < 1.0$, o que representa em uma contribuição menos significativa de j para ECN $_i$.

As análises feitas neste trabalho utilizando o ECN (capítulos 5 e 6) para partículas de N átomos utilizam a seguinte definição (167)

$$ECN_i = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i}\right)^6\right]$$
(A.1.1)

onde d_{av}^i deve ser obtido de maneira auto-consistente,

$$d_{av}^{i} = \frac{\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} d_{ij} \exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^{i}}\right)^{6}\right]}{\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^{i}}\right)^{6}\right]},$$
(A.1.2)

onde o cálculo iterativo deve ser realizado até que um critério de convergência seja atingido. Neste trabalho o critério de convergência empregado foi $|d_{av}^i(novo) - d_{av}^i(antigo)| < 10^{-4}$, e para o valor inicial de d_{av}^i foi usada a menor distância entre o átomo i e qualquer outro átomo, d_{min}^i . O número de coordenação efetiva médio é definido como

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} ECN_i.$$
 (A.1.3)

APÊNDICE B

Métodos de Otimização Local

Neste apêndice são apresentados de maneira resumida os três métodos de minimização local empregados no trabalho, *steepest descent* adaptativo, gradientes conjugados, e BFGS. Maiores detalhes podem ser encontrados na literatura (119–121, 168–171).

B.1 Método steepest descent adaptativo

No método SDA, dada uma configuração inicial, ${\bf R}^0$, o método busca minimizar a energia do sistema iterativamente, determinando uma nova configuração cada iteração a partir da configuração da iteração anterior, até que em alguma das iterações o mínimo local seja atingido, de acordo com um critério para as forças que define o que é um mínimo local. Em uma iteração n, o processo de determinar ${\bf R}^{n+1}$ a partir da configuração ${\bf R}^n$ é chamado de um movimento sobre a SEP. A ideia básica por trás do método é fazer movimentos na direção em que a função de energia decresce mais rapidamente, isto é, na direção contrária ao gradiente da função $E({\bf R})$. Isso equivale a dizer que em cada iteração os átomos são movidos na direção das forças que atuam sobre eles. O algoritmo do método SDA é mostrado na figura B.1.

O parâmetro γ^n determina o comprimento do passo a ser dado na direção das forças, e pode variar durante a otimização. A atualização desse parâmetro ao longo do cálculo é realizada seguindo uma regra empírica, segundo a qual o parâmetro tem o seu valor aumentado em 5% para a iteração seguinte caso a iteração atual tenha obtido sucesso em minimizar energia com a nova configuração gerada, e em caso contrário, o parâmetro é reduzido para 60% do seu valor atual para a iteração seguinte. Esse esquema simples mostrou-se eficiente para os potenciais de LJ e SC.

Existem duas razões para o método ser denominado adaptativo. Uma delas é que o parâmetro γ^n é modificado ao longo da otimização, e a cada iteração é adaptado (aumentado

1.
$$n \Leftarrow 1$$
, $\gamma^n \Leftarrow 0.05$

2.
$$E^n \Leftarrow E(\mathbf{R}^n)$$

3. Para cada átomo $i = 1, \ldots, N$

(a)
$$\mathbf{F}_i \Leftarrow \mathbf{F}_i(\mathbf{R}^n)$$

(b)
$$\hat{\mathbf{F}}_i \Leftarrow rac{\mathbf{F}_i}{|\mathbf{F}_i|}$$

(c)
$$\mathbf{R}_i^{n+1} \Leftarrow \mathbf{R}_i^n + \gamma^n \hat{\mathbf{F}}_i$$

4.
$$E^{n+1} \Leftarrow E(\mathbf{R}^{n+1})$$

5. Se
$$E^{n+1} < E^n$$
 então

(a)
$$\gamma^{n+1} \Leftarrow 1.05 \gamma^n$$

- 6. Senão
 - (a) $\gamma^{n+1} \Leftarrow 0.6 \gamma^n$

(b)
$$\mathbf{R}^{n+1} \Leftarrow \mathbf{R}^n$$

- 7. $n \Leftarrow n+1$
- 8. Se $\max\{|F_{i,j}|\} \le \epsilon$ $(i=1,\ldots,N;j=x,y,z)$ ou $n>n_{\mathsf{max}}$ então finaliza
- 9. Senão retorna ao passo 2

Figura B.1 – Algoritmo em pseudocódigo do método steepest descent adaptativo.

ou reduzido) de acordo com o sucesso ou insucesso em reduzir a energia do sistema. A outra razão é que como apenas as direções das forças são utilizadas nos deslocamentos, pode-se considerar que o algoritmo se adapta, mostrando bom desempenho e evitando que o sistema exploda mesmo em situações nas quais as forças tenham magnitude elevada.

B.2 Método dos gradientes conjugados

No método GC , em uma iteração n a direção de busca na qual que o átomo i é deslocado é dada por \mathbf{G}_i^n , definida como a direção conjugada ao gradiente da função,

$$\mathbf{G}_i^n = \mathbf{F}_i^n + \beta^n \, \mathbf{G}_i^{n-1} \,, \tag{B.2.1}$$

onde $\mathbf{F}_i^n = \mathbf{F}_i(\mathbf{R}^n)$, e $\mathbf{G}_i^0 = \mathbf{F}_i^0$. Portanto, apenas durante a primeira iteração é que o deslocamento se dá na direção das forças, sendo que nas iterações seguintes a direção dos deslocamentos leva em conta as direções tomadas no passo anterior, em particular a direção

conjugada à força da iteração anterior. Diferente do que ocorre no método SDA, o método dos gradientes conjugados acumula informações de buscas de iterações passadas, modo que uma iteração não desfaz o progresso obtido em outas. O parâmetro β^n presente na equação B.2.1 determina a maneira de considerar as direções conjugadas durante a busca, existindo diversas prescrições sobre como ele deve ser calculado. Neste trabalho a prescrição utilizada é aquela fornecida por Dai e Liao (122).

Uma vez definida a direção de busca, \mathbf{G}^n_i , o deslocamento dos átomos é dado por

$$\mathbf{R}_i^{n+1} = \mathbf{R}_i^n + \gamma^n \, \mathbf{G}_i^n \,, \tag{B.2.2}$$

onde o parâmetro γ^n deve ser tomado de modo a minimizar a função de energia na direção do deslocamento, isto é, uma minimização linear dada por

$$\gamma^n = \min_{\gamma} \{ E(\mathbf{R}_i^n + \gamma \, \mathbf{G}_i^n) \}.$$
 (B.2.3)

Em comparação com o SDA, o método GC em geral converge para o mínimo local em um número menor de iterações, porém o custo de cada iteração é mais elevado, uma vez que é preciso realizar a minimização linear do parâmetro γ^n durante cada iteração, e também exige que as forças, seus gradientes e respectivas direções conjugadas das iterações anteriores sejam armazenados.

B.3 Método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

O método BFGS é um esquema quase-Newtoniano que utiliza informações sobre as derivadas segundas da função a ser minimizada. Para fins de descrição do método, é conveniente utilizar uma notação alternativa para as configurações atômicas. Ao invés de ${\bf R}$, é possível representar as coordenadas espaciais dos 3N átomos do sistema pelo vetor ${\bf x}=(x_1,x_2,x_3,\ldots,x_{3N})$, onde ${\bf R}_1=(x_1,x_2,x_3)$, ${\bf R}_2=(x_4,x_5,x_6)$, e assim por diante. Assim, função de energia a ser minimizada pode ser escrita em função de ${\bf x}$, isto é, $E({\bf x})$. O procedimento básico para a minimização local em métodos quase-Newtonianos é o mesmo dos métodos SDA e GC, isto é, partindo de um ponto inicial, determina-se uma direção de busca, atualiza-se o ponto deslocando-o nessa direção, e então procede iterativamente até que o mínimo local seja atingido. A diferença reside na maneira em que as direções de busca são calculadas ao longo da otimização.

No método de Newton, em uma iteração n a direção de busca G^n é determinada através

da solução da equação

$$H^n \mathbf{G}^n = -\nabla E(\mathbf{x}^n) \tag{B.3.1}$$

onde H^n é a matriz hessiana da função E no ponto \mathbf{x}^n . Uma vez determinado o vetor \mathbf{G}^n , as coordenadas são ajustadas da maneira usual, isto é,

$$\mathbf{x}^{n+1} = \mathbf{x}^n + \gamma^n \mathbf{G}^n \tag{B.3.2}$$

onde o passo γ^n pode ser obtido através de uma minimização linear da função na direção de busca, de maneira análoga ao que acontece no método GC.

A determinação da matriz Hessiana utilizada na equação B.3.1 é custosa, uma vez que exige o cálculo de $9N^2$ derivadas segundas para uma função de 3N variáveis. Para evitar isso, os métodos quase-Newtonianos empregam uma aproximação para a matriz Hessiana. A determinação das direções de busca se dá, então, através da solução da equação

$$B^{n}\mathbf{G}^{n} = -\nabla E(\mathbf{x}^{n}), \tag{B.3.3}$$

onde B^n é uma matriz que a próxima a matriz Hessiana em uma iteração n.

A distinção entre os diferentes métodos quase-Newtonianos disponíveis na literatura se dá na maneira em como a matriz B é determinada. No método BFGS a matriz aproximada B para uma iteração n+1 é calculada através da relação iterativa,

$$B^{n+1} = B^n + \frac{\mathbf{y}^n(\mathbf{y}^n)^T}{(\mathbf{y}^n)^T \mathbf{s}^n} - \frac{B^n \mathbf{s}^n(\mathbf{s}^n)^T B^n}{(\mathbf{s}^n)^T B^n \mathbf{s}^n},$$
(B.3.4)

onde os vetores \mathbf{y}^n e \mathbf{s}^n são definidos como

$$\mathbf{y}^n = \nabla E(\mathbf{x}^{n+1}) - \nabla E(\mathbf{x}^n), \qquad (B.3.5)$$

$$\mathbf{s}^n = \gamma^n \mathbf{G}^n \,. \tag{B.3.6}$$

Portanto, o cálculo da matriz B utiliza apenas a função a ser minimizada e o seu gradiente gradiente , não havendo a necessidade de calcular suas derivadas segundas. A equação B.3.3 pode ser escrita como

$$\mathbf{G}^n = -(B^n)^{-1} \nabla E(\mathbf{x}^n), \qquad (B.3.7)$$

onde a matriz B^n pode ser invertida de forma eficiente através da aplicação da fórmula de Sherman-Morrison (172) à equação B.3.4.

Para que o método BFGS apresente convergência para um mínimo local é necessário que a matriz inicial B^1 seja uma matriz simétrica positiva definida, e uma prescrição comum é

utilizar a matriz identidade, $B^1=I$. Durante a otimização, os gradientes nos pontos considerados são utilizados para melhorar a matriz Hessiana aproximada, com os elementos fora da diagonal tendo seus valores atribuídos com base nos elementos antigos e nos gradientes atuais. É possível demonstrar que o método BFGS apresenta boas propriedades de autocorreção, isto é, mesmo que a aproximação para a matriz Hessiana não seja uma boa estimativa da curvatura da função em uma determinada iteração, o método tende a se autocorrigir dentro de algumas iterações. O preço a pagar, nesse caso, é uma otimização mais lenta, porém ainda convergente. Além disso, devido a capacidade do método de se autocorrigir, a minimização linear do parâmetro γ^n pode ser feita dentro de um intervalo mais largo de tolerância e não precisa ser ótima. O algoritmo do método BFGS é mostrado na figura B.2.

```
1. B_1 \Leftarrow I

2. n \Leftarrow 1

3. Enquanto \max\{|\partial E(\mathbf{x}^n)/\partial x_i|\} > \epsilon \ (i = 1, \dots, 3N)

(a) \mathbf{G}^n \Leftarrow -(B^n)^{-1} \nabla E(\mathbf{x}^n)

(b) \gamma^n \Leftarrow \min_{\gamma} \{E(\mathbf{x}^n + \gamma \mathbf{G}^n)\}

(c) \mathbf{x}_{n+1} \Leftarrow \mathbf{x}^n + \gamma^n \mathbf{G}^n

(d) \mathbf{s}^n \Leftarrow \gamma^n \mathbf{G}^n

(e) \mathbf{y}^n \Leftarrow \nabla E(\mathbf{x}_{n+1}) - \nabla E(\mathbf{x}^n)

(f) Calcula (B^{n+1})^{-1}

(g) n \Leftarrow n+1
```

Figura B.2 – Algoritmo em pseudocódigo do método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno utilizando inicialização com matriz identidade.

APÊNDICE *C*

Clusters Binários de Lennard-Jones: Mínimos Globais

Este apêndice contém todos os mínimos globais dos clusters BLJ $_N$ (N=5-100) ($\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.05,1.10,1.15,1.20,1.25,1.30$) identificados com o método RBHMC.

Tabela C.1 – Mínimos globais dos clusters BLJ_N (N=5-100) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.05$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados.

$\overline{}$	N_A	Energia (ϵ)	PG	N	N_A	Energia (ϵ)	PG
5	3	-9.111507	D_{3h}	53	13	-268.991573	C_{2v}
6	2	-12.712962	D_{4h}	54	13	-276.058231	C_{5v}
7	2	-16.547241	D_{5h}	55	13	-283.154531	I_h
8	3	-19.887476	C_1	56	16	-287.691892	C_{3v}
9	3	-24.234145	C_{2v}	57	14	-292.490914	C_s
10	4	-28.641948	C_{3v}	58	13	-298.295002	C_{3v}
11	1	-33.127634	C_{2v}	59	16	-303.893779	C_2
12	1	-38.629544	C_{5v}	60	16	-310.001341	C_s
13	1	-45.166580	I_h	61	16	-316.112220	C_2
14	1	-48.678921	C_{3v}	62	18	-321.789205	C_s
15	2	-53.167589	C_s	63	18	-327.901806	C_1
16	2	-57.758981	C_s	64	18	-334.013197	C_s
17	4	-62.419138	C_{3v}	65	16	-339.910437	C_s
18	2	-68.022619	C_{5v}	66	18	-346.360633	C_1
19	2	-74.524048	D_{5h}	67	17	-352.827543	C_s
20	4	-79.067291	C_2	68	19	-359.272795	C_1
21	4	-83.735808	C_s	69	18	-365.744424	C_s
22	3	-89.272798	C_s	70	19	-372.669868	C_{5v}
23	3	-95.813706	D_{3h}	71	19	-379.710375	C_{5v}
24	4	-100.407430	C_s	72	22	-385.168824	C_1
25	4	-105.878653	C_s	73	22	-391.559518	C_s
26	4	-112.438253	T_d	74	22	-397.664635	C_s
27	5	-116.926080	C_s	75	24	-403.509173	C_s
28	5	-122.322287	C_s	76	23	-409.836259	C_1
29	5	-128.795218	D_{3h}	77	24	-416.441050	C_s
30	5	-133.409767	C_{2v}	78	25	-422.800176	C_1
31	6	-138.662748	C_s	79	25	-429.291308	C_1
32	6	-145.044787	C_{2v}	80	26	-436.214492	C_s
33	7	-150.010109	C_s	81	26	-443.191273	C_{2v}
34	7	-156.228179	D_{5h}	82	26	-448.772200	C_{2v}
35	7	-161.190333	C_{3v}	83	28	-455.072951	C_1
36	8	-166.111652	C_1	84	26	-461.542943	C_s
37	8	-172.189967	C_s	85	28	-468.086930	C_1
38	8	-177.260697	T_d	86	31	-474.634175	C_s
39	9	-183.003251	C_{2v}	87	31	-481.551013	C_s
40	9	-188.146744	C_s	88	31	-488.468369	C_{3v}
41	9	-193.743072	C_2	89	31	-494.056891	C_s
42	10	-199.257511	C_s	90	31	-500.236457	C_1
43	9	-204.790489	C_1	91	31	-506.729133	C_s
44	8	-210.978612	C_s	92	32	-513.205038	C_1
45	8	-216.856331	C_1	93	36	-519.775813	C_2
46	10	-223.210589	C_s	94	34	-526.614509	C_s
47	11	-228.725544	C_1	95	34	-533.465067	C_s
48	12	-235.079224	C_1	96	34	-539.063361	C_s
49	12	-242.011604	C_s	97	34	-545.293382	C_1
50	13	-247.882695	C_s	98	34	-551.683813	C_1
51	13	-254.916947	C_{2v}	99	35	-558.310074	C_1
52	13	-261.953177	C_{3v}	100	37	-564.909753	C_1

Tabela C.2 – Mínimos globais dos clusters BLJ_N (N=5-100) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.10$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados.

$oldsymbol{N}$	N_A	Energia (ϵ)	PG	N	N_A	Energia (ϵ)	PG
5	3	-9.119302	D_{3h}	53	13	-271.915714	C_2
6	2	-12.715734	D_{4h}	54	12	-278.194041	D_{3h}
7	3	-16.557098	C_{2v}	55	12	-284.159496	C_s
8	2	-19.948687	C_{2v}	56	14	-290.398039	C_2
9	4	-24.300649	C_s	57	16	-296.039531	T_d
10	1	-28.771585	C_{3v}	58	16	-302.562491	C_{3v}
11	1	-33.371304	C_{2v}	59	14	-309.038480	C_{2v}
12	1	-38.954245	C_{5v}	60	12	-315.474426	C_{3v}
13	1	-45.543272	I_h	61	12	-321.775834	T_d
14	1	-49.049816	C_{3v}	62	13	-326.823952	C_s
15	4	-53.599281	C_s	63	14	-333.256699	C_1
16	4	-58.279990	C_s	64	14	-339.520135	C_1
17	4	-63.059172	C_{3v}	65	15	-345.658505	C_s
18	2	-68.792764	C_{5v}	66	14	-352.051080	C_s
19	2	-75.433396	D_{5h}	67	18	-358.081907	C_s
20	4	-80.143826	C_2	68	18	-364.666125	C_s
21	5	-84.978975	C_{2v}	69	18	-371.201139	C_1
22	4	-90.682088	C_1	70	18	-377.921655	C_{3v}
23	4	-97.429591	C_{3v}	71	18	-384.295723	C_s
24	4	-102.241482	C_s	72	18	-390.588771	C_s
25	4	-108.045220	C_s	73	19	-396.654201	C_{3v}
26	4	-114.892839	T_d	74	19	-402.397866	C_s
27	5	-119.543605	C_s	75	19	-408.569903	C_s
28	5	-125.296607	C_s	76	21	-414.563330	C_1
29	5	-132.108090	D_{3h}	77	23	-420.702588	C_1
30	7	-136.742249	C_{2v}	78	22	-427.333481	C_1
31	6	-142.433255	C_1	79	19	-433.506938	C_s
32	6	-149.212031	C_{2v}	80	18	-440.098687	C_2
33	7	-154.633546	C_s	81	18	-446.630646	C_s
34	7	-161.360048	D_{5h}	82	18	-453.113837	C_3
35	7	-166.185706	C_{3v}	83	25	-459.373833	C_1
36	8	-171.524014	C_s	84	25	-466.108973	C_1
37	8	-178.167061	C_s	85	25	-472.527416	C_1
38	9	-183.371989	C_s	86	25	-479.182595	C_1
39	9	-189.903875	C_{2v}	87	36	-485.081933	C_1
40	9	-195.024681	C_s	88	36	-492.189054	C_1
41	10	-201.346753	C_{3v}	89	37	-498.213051	C_1
42	10	-207.024045	C_s	90	36	-504.977129	C_s
43	11	-213.011525	C_{2v}	91	36	-511.845979	C_s
44	12	-218.600859	C_{5v}	92	37	-518.431759	C_1
45	13	-224.652192	I_h	93	37	-524.964281	C_1
46	12	-229.387288	C_1	94	37	-531.583051	C_s
47	13	-234.898732	C_s	95	36	-538.741277	C_{2v}
48	14	-240.845542	C_{3v}	96	40	-544.671597	C_1
49	12	-247.555272	C_s	97	40	-551.416081	C_1
50	12	-254.363907	C_s	98	40	-558.264685	C_1
51	12	-261.263002	D_{6d}	99	40	-564.964519	C_1
52	13	-266.585540	C_s	100	43	-571.812888	C_1

Tabela C.3 – Mínimos globais dos clusters BLJ_N (N=5-100) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.15$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados.

$\overline{}$	N_A	Energia (ϵ)	PG	N	N_A	Energia (ϵ)	PG
5	3	-9.127219	D_{3h}	53	16	-277.756061	C_s
6	2	-12.720554	D_{4h}	54	17	-283.532817	C_s
7	4	-16.562111	C_{2v}	55	16	-289.293185	C_1
8	2	-20.102320	C_{2v}	56	17	-296.263148	C_2
9	5	-24.364017	C_{2v}	57	16	-302.171252	C_1
10	2	-28.863192	C_s	58	16	-309.171713	C_s
11	1	-33.571031	C_{3v}	59	17	-315.023963	C_1
12	3	-39.016600	C_s	60	17	-321.988253	C_2
13	1	-45.577215	I_h	61	18	-327.728804	C_1
14	4	-49.252081	C_{3v}	62	18	-334.662475	C_s
15	5	-53.874698	C_2	63	19	-340.639075	C_s
16	5	-58.561496	C_1	64	19	-347.239596	C_2
17	5	-63.367529	C_{3v}	65	19	-352.920771	C_s
18	7	-69.162203	C_{5v}	66	20	-359.749940	C_s
19	7	-75.742422	D_{5h}	67	21	-365.780253	C_s
20	7	-80.606044	C_2	68	21	-371.819359	C_s
21	7	-85.558493	C_{2v}	69	22	-378.279505	C_1
22	7	-91.377400	C_s	70	22	-385.326178	C_s
23	7	-98.124846	C_{2v}	71	22	-391.564061	C_1
24	7	-103.094695	C_s	72	21	-397.654760	C_1
25	7	-108.973915	C_s	73	22	-404.046888	C_1
26	4	-115.856394	T_d	74	24	-410.534023	C_1
27	7	-120.824602	C_s	75	24	-417.299214	C_1
28	5	-126.686572	C_s	76	25	-423.812270	C_1
29	5	-133.610721	D_{3h}	77	25	-430.684586	C_1
30	7	-138.632308	C_{2v}	78	25	-436.990405	C_1
31	7	-144.488697	C_1	79	25	-443.855667	C_s
32	7	-151.384854	C_{2v}	80	25	-450.392713	C_1
33	7	-157.272375	C_s	81	26	-456.533750	C_s
34	7	-164.222021	D_{5h}	82	26	-463.282074	D_{2h}
35	7	-168.882563	C_{3v}	83	25	-470.061091	C_1
36	8	-174.798837	C_s	84	26	-476.669838	C_1
37	8	-181.675233	C_s	85	26	-483.671543	C_s
38	9	-187.367687	C_1	86	26	-490.630031	C_1
39	9	-194.229977	C_{2v}	87	26	-497.578761	C_s
40	10	-199.703534	C_s	88	26	-503.728759	C_s
41	10	-206.479560	C_{3v}	89	26	-509.597767	C_s
42	13	-212.864370	C_{3v}	90	27	-516.704386	C_s
43	13	-219.440909	C_{2v}	91	27	-522.807019	C_s
44	13	-226.066862	C_{5v}	92	30	-529.175479	C_2
45	13	-232.763363	I_h	93	30	-535.431187	C_1
46	13	-237.126607	C_2	94	30	-542.094480	C_1
47	14	-242.723641	C_s	95	30	-548.732770	C_s
48	14	-249.375588	C_{3v}	96	28	-555.027991	C_1
49	15	-254.328385	C_s	97	30	-561.564627	C_1
50	15	-260.903328	C_2	98	30	-568.603054	C_2
51	16	-265.596260	C_1	99	30	-575.609709	C_1
52	16	-272.093082	C_s	100	30	-582.701043	D_3

Tabela C.4 – Mínimos globais dos clusters BLJ_N (N=5-100) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.20$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados.

$\overline{}$	N_A	Energia (ϵ)	PG	N	N_A	Energia (ϵ)	PG
5	3	-9.135241	D_{3h}	53	16	-284.687258	C_s
6	2	-12.727718	D_{4h}	54	17	-291.129765	C_s
7	5	-16.565375	C_{2v}	55	19	-297.413420	C_{5v}
8	2	-20.233378	C_{2v}	56	19	-304.064330	D_{5h}
9	2	-24.442494	C_s	57	19	-308.603733	C_1
10	3	-28.963939	C_s	58	20	-314.892908	C_{2v}
11	2	-33.966602	C_s	59	20	-320.706313	C_s
12	4	-39.055815	C_s	60	21	-326.165572	C_1
13	5	-45.553927	C_{2v}	61	18	-332.499319	C_s
14	4	-49.327774	C_{3v}	62	18	-339.016866	C_{2v}
15	5	-54.064278	C_2	63	22	-345.885361	C_s
16	6	-58.855874	C_s	64	22	-352.164062	C_1
17	4	-63.715344	C_2	65	22	-358.742585	C_1
18	7	-69.601233	C_{5v}	66	22	-365.735817	C_s
19	7	-76.235787	D_{5h}	67	23	-372.494895	C_1
20	8	-81.049244	C_s	68	23	-378.825463	C_s
21	7	-85.958319	C_2	69	24	-384.797658	C_1
22	9	-91.867225	C_s	70	25	-391.125843	C_1
23	9	-98.645805	C_{2v}	71	26	-397.447900	C_s
24	7	-103.594194	C_1	72	26	-404.239315	C_1
25	10	-109.567066	C_s	73	26	-411.255891	C_s
26	10	-116.459773	C_{3v}	74	26	-418.261933	C_1
27	10	-121.413505	C_1	75	26	-425.265743	C_s
28	10	-127.341138	C_s	76	26	-431.192388	C_s
29	10	-134.246055	C_s	77	26	-437.703081	C_1
30	10	-139.296381	C_1	78	27	-444.864069	C_s
31	10	-145.238298	C_1	79	27	-451.921407	C_{2v}
32	10	-152.149159	C_1	80	28	-457.933230	C_s
33	12	-158.185112	C_s	81	26	-464.422970	C_s
34	12	-165.168631	C_{5v}	82	26	-471.263190	D_{2h}
35	12	-170.282025	C_s	83	29	-477.723147	C_1
36	12	-176.347917	C_s	84	30	-484.538812	C_s
37	12	-183.248506	C_s	85	30	-491.066290	C_s
38	12	-189.280007	C_1	86	30	-497.823917	C_1
39	13	-196.261792	C_{5v}	87	30	-504.653742	C_1
40	13	-203.169138	C_s	88	30	-511.213151	C_1
41	13	-210.149549	C_{2v}	89	32	-517.829589	C_1
42	13	-217.116931	C_{3v}	90	31	-524.617913	C_1
43	13	-224.072028	C_{2v}	91	32	-531.680233	C_{3v}
44	13	-231.099052	C_{5v}	92	33	-538.316013	C_s
45	13	-238.202225	I_h	93	34	-544.573272	C_1
46	13	-242.531934	C_2	94	35	-550.756948	C_1
47	14	-248.218022	C_s	95	36	-556.923409	C_1
48	14	-255.212873	C_{3v}	96	37	-563.417126	C_1
49	15	-260.339254	C_1	97	34	-571.305006	C_1
50	15	-267.329407	C_2	98	34	-577.816793	C_1
51	16	-272.214736	C_1	99	34	-584.198593	C_1
52	16	-279.115531	C_s	100	34	-590.500609	C_1

Tabela C.5 – Mínimos globais dos clusters ${\sf BLJ}_N$ (N=5-100) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.25$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados.

\overline{N}	N_A	Energia (ϵ)	PG	N	N_A	Energia (ϵ)	PG
5	3	-9.143350	D_{3h}	53	19	-289.573568	C_s
6	2	-12.737707	D_{4h}	54	19	-296.605354	D_{5h}
7	5	-16.572175	C_{2v}	55	19	-303.663061	C_{5v}
8	2	-20.333773	C_{2v}	56	19	-310.691065	D_{5h}
9	2	-24.533074	C_s	57	19	-315.238733	C_s
10	1	-29.502679	D_{3h}	58	20	-321.914589	C_{2v}
11	3	-34.345763	C_2	59	20	-327.501569	C_s
12	5	-39.087588	C_s	60	21	-333.705967	C_1
13	7	-45.592206	C_{5v}	61	23	-339.429084	C_s
14	6	-49.361851	C_1	62	23	-346.177037	D_{3h}
15	5	-54.163210	C_2	63	23	-351.102761	C_{3v}
16	6	-59.067444	C_s	64	23	-358.040393	D_{3h}
17	4	-64.365365	C_2	65	21	-363.512662	C_s
18	7	-69.915015	C_{5v}	66	21	-370.103112	C_s
19	7	-76.589260	D_{5h}	67	21	-376.595389	C_s
20	8	-81.465579	C_s	68	22	-383.006710	C_s
21	9	-86.397935	C_2	69	24	-389.822930	C_s
22	9	-92.368564	C_s	70	24	-396.944371	C_s
23	9	-99.186042	C_{2v}	71	24	-403.529486	C_1
24	9	-104.215802	C_s	72	24	-410.107263	C_s
25	10	-110.182559	C_s	73	28	-416.498169	C_1
26	10	-117.119402	C_{3v}	74	28	-423.659482	C_1
27	10	-122.140725	C_s	75	28	-430.250717	C_1
28	11	-128.036984	C_s	76	29	-436.447236	C_1
29	11	-134.974912	C_{2v}	77	32	-443.011860	C_1
30	11	-139.997093	C_1	78	32	-450.147772	C_{2v}
31	12	-145.962936	C_1	79	28	-457.300970	C_s
32	12	-152.905938	C_s	80	28	-464.399834	C_s
33	12	-159.258976	C_s	81	28	-470.795038	C_s
34	12	-166.318301	C_{5v}	82	30	-477.447813	C_s
35	12	-171.344302	C_s	83	30	-484.474951	C_1
36	12	-177.367846	C_s	84	30	-491.591546	C_s
37	12	-184.345543	C_s	85	31	-498.453301	C_{2v}
38	13	-190.778073	C_1	86	31	-504.842168	C_s
39	13	-197.847765	C_{5v}	87	31	-511.400044	C_{2v}
40	13	-204.897420	C_s	88	33	-518.256499	C_s
41	13	-212.023029	C_{2v}	89	33	-525.381891	C_{2v}
42	13	-219.151586	C_{3v}	90	34	-531.763926	C_s
43	13	-226.283209	C_{2v}	91	36	-538.411196	C_{2v}
44	13	-233.490683	C_{5v}	92	34	-544.507909	C_1
45	13	-240.774604	I_h	93	35	-551.431854	C_1
46	13	-245.105004	C_2	94	35	-558.070473	C_1
47	14	-251.068364	C_s	95	36	-564.709518	C_1
48	14	-258.051347	C_{3v}	96	37	-571.183226	C_s
49	15	-263.648530	C_1	97	38	-578.190853	C_1
50	15	-270.658086	C_2	98	40	-584.556381	C_1
51	16	-276.007398	C_1	99	40	-591.591133	C_1
52	16	-282.974620	C_s	100	40	-598.135329	C_1

Tabela C.6 – Mínimos globais dos clusters ${\sf BLJ}_N$ (N=5-100) com $\sigma^{BB}/\sigma^{AA}=1.30$ encontrados com o método RBHMC para as composições indicadas. Energias totais e o grupos pontuais de simetria (GP) são mostrados.

$\overline{}$	N_A	Energia (ϵ)	PG	N	N_A	Energia (ϵ)	PG
5	3	-9.151532	D_{3h}	53	19	-292.286192	C_s
6	2	-12.751325	D_{4h}	54	19	-299.477866	D_{5h}
7	5	-16.576776	C_{2v}	55	19	-306.733764	C_{5v}
8	2	-20.400814	C_{2v}	56	19	-313.981977	D_{5h}
9	3	-24.644760	C_{2v}	57	20	-318.655257	C_s
10	1	-29.896713	D_{3h}	58	20	-325.589970	C_{2v}
11	3	-34.749685	D_{4d}	59	23	-331.286991	C_s
12	4	-39.203335	C_1	60	23	-338.396340	C_{2v}
13	7	-45.601094	C_{5v}	61	23	-345.440684	C_s
14	7	-49.421887	C_s	62	23	-352.541258	D_{3h}
15	7	-54.222875	C_s	63	23	-357.469508	C_{3v}
16	4	-59.470682	C_2	64	24	-363.997742	C_s
17	5	-64.790023	C_s	65	26	-369.664027	C_s
18	7	-70.151377	C_{5v}	66	26	-376.666635	T_d
19	7	-76.859376	D_{5h}	67	27	-381.697668	C_2
20	8	-81.777835	C_s	68	28	-387.094070	C_s
21	8	-86.806107	C_1	69	26	-393.423819	C_s
22	9	-92.720013	C_s	70	24	-400.540009	C_s
23	11	-99.606519	D_{3h}	71	26	-407.103445	C_1
24	9	-104.674634	C_s	72	26	-414.312666	C_s
25	12	-110.621882	C_s	73	26	-420.923993	C_1
26	10	-117.480017	C_{3v}	74	32	-427.714840	C_{2v}
27	10	-122.587527	C_s	75	32	-434.557994	C_1
28	12	-128.415202	C_s	76	32	-441.662589	C_2
29	11	-135.341699	C_{2v}	77	32	-448.595192	C_1
30	12	-140.458045	C_s	78	32	-455.747811	C_{2v}
31	14	-146.375980	C_1	79	34	-462.413785	C_s
32	14	-153.348422	C_2	80	34	-469.652236	C_2
33	12	-159.598157	C_s	81	34	-476.399256	C_s
34	12	-166.653616	C_{5v}	82	35	-483.437070	C_s
35	13	-171.853006	C_s	83	36	-490.324955	C_1
36	14	-177.844845	C_s	84	36	-497.524938	C_s
37	15	-184.724505	C_s	85	36	-504.660242	C_1
38	13	-191.184019	C_1	86	36	-511.844354	C_{2v}
39	13	-198.228135	C_{2v}	87	38	-518.785356	C_s
40	14	-204.963823	C_s	88	38	-525.996499	C_{6h}
41	14	-212.073757	C_s	89	38	-530.791989	C_s
42	14	-219.163369	C_{3v}	90	38	-536.557438	C_2
43	15	-226.239574	C_{2v}	91	36	-542.989912	C_{2v}
44	13	-233.385520	C_{5v}	92	37	-549.757224	C_1
45	13	-240.676356	I_h	93	38	-556.443498	C_2
46	15	-245.364214	C_1	94	39	-562.752019	C_1
47	14	-251.181462	C_s	95	40	-568.973141	C_1
48	14	-258.057115	C_{3v}	96	41	-576.517002	C_s
49	17	-264.146588	C_1	97	41	-583.871531	C_{3v}
50	18	-271.250575	C_s	98	42	-589.019404	C_1
51	19	-277.913411	C_s	99	42	-597.350577	C_1
52	19	-285.100422	C_s	100	42	-604.233674	C_s