

1

Introdução

1.1.

Motivação

O desenvolvimento ou aperfeiçoamento de métodos em Química Computacional é uma tarefa complexa, mas que pode beneficiar diversas áreas da ciência. Aplicações da Química Computacional beneficiam áreas como, por exemplo, o desenvolvimento de novos fármacos, a despoluição da água e do ar, o aperfeiçoamento das tecnologias de comunicação e informação, a produção eficiente de energia, o desenvolvimento de materiais mais leves e resistentes, entre outras.

As teorias da estrutura eletrônica construídas a partir de conceitos básicos de Mecânica Quântica constituem o cerne da Química Computacional, embora existam alguns métodos baseados na Mecânica Clássica. O desenvolvimento das teorias quânticas foi impulsionado por Paul Dirac em 1929 quando escreveu:

O entendimento das leis físicas necessárias para a teoria matemática de grande parte da Física e Química são completamente conhecidas, e a dificuldade é a de somente extrair aplicações dessas leis que conduzem a equações muito complicadas de serem resolvidas. Portanto, torna-se desejável que sejam desenvolvidos métodos aproximados de Mecânica Quântica, os quais podem fornecer explicações de muitas características de sistemas atômicos complexos sem muita computação.

Os métodos da Química Computacional objetivam encontrar a solução da equação de Schrödinger, que descreve a dinâmica de um conjunto de M núcleos e N elétrons em sistemas moleculares. No entanto, a resolução exata dessa equação para sistemas arbitrários ainda não é possível de ser obtida. Boas

aproximações são conseguidas para um conjunto ainda limitado de sistemas. Uma das aproximações mais populares é conhecida como método de *Hartree-Fock*. A qualidade de tal método depende basicamente de duas aproximações: do Hamiltoniano e a da função de onda (SHAVITT, 1963), (SANTOS, 1992).

Uma das implementações mais importantes no método *Hartree-Fock* foi formalizada por *J.C. Roothaan* na década de 50, através da aproximação que ficou popularizada como “*Combinação Linear de Orbitais Atômicos ou Funções de base*” (ROOTHAN, 1951). Um conjunto de funções de base são combinações lineares de funções que produzem uma resposta aproximada da função de onda que representa o sistema real.

Embora o método de *Hartree-Fock* tenha se tornado computacionalmente atrativo, a utilização desse método de modo satisfatório é difícil. São desconhecidos a forma funcional das funções de base e os seus parâmetros. Sendo então, necessária a utilização de funções paramétricas como funções gaussianas ou exponenciais. A utilização de funções adequadas nesse método favorece a redução do custo computacional e, principalmente o aumento da acuracidade.

Felizmente, o método de *Hartree-Fock* utiliza o princípio variacional que garante a possibilidade de sintetizar qualquer função de onda com qualquer conjunto de base. Além disso, o melhor conjunto de base será aquele, cujos elementos quando combinados resultarem em uma função de onda que proporcionar a menor energia para o sistema. Essa afirmação tem uma implicação importante. A busca da parametrização das funções de base pode ser vista como um problema de otimização. Isto constitui então, um cenário favorável para a utilização de técnicas baseadas em Inteligência Computacional.

Denomina-se Inteligência Computacional o conjunto de técnicas inspiradas em princípios naturais, isto é, biológicos, físicos e sociais. Essas técnicas podem ser aplicadas para solucionar problemas cuja solução seja difícil ou impossível de ser obtida pelo uso de ferramentas tradicionais.

Nesse trabalho, são aplicados paradigmas de Inteligência Computacional à construção de funções de base. Tem-se a expectativa que as técnicas inspiradas na natureza forneçam um novo arsenal de ferramentas para o desenvolvimento de funções mais adequadas a demanda da Química Computacional, isto é, bases que tenham um comprometimento entre acuracidade e baixo custo computacional.

1.2.

Objetivos

1.2.1.

Geral

Esta pesquisa tem como objetivo principal desenvolver uma metodologia baseada em princípios evolucionários que possa ser utilizada como ferramenta que auxilie na construção de funções de base para simulações atômicas ou moleculares.

1.2.2.

Específicos

Busca-se desenvolver conjuntos de primitivas gaussianas para sistemas no estado fundamental, para os átomos B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar. Um dos objetivos dessa etapa é avaliar o desempenho de Algoritmos Evolucionários como procedimento de otimização utilizado para sintetizar funções de base. Para isso, são refeitas parametrizações de funções de base já existentes na literatura. Para que seja possível avaliar o desempenho das funções de base propostas, a energia do sistema multieletrônico é comparada com a energia do limite *Hartree-Fock* (FROESE-FISCHER, 1977).

É também, objetivo dessa pesquisa, estudar diferentes formas de gerar parametrizações diferentes para primitivas gaussianas, com polinômios comuns e com combinação de polinômios especiais (*Hermite, Laguerre, Legendre, Chebyshev*) e Redes Neurais do tipo *Multi-Layer Perceptron*.

Objetiva-se, também, responder a uma questão fundamental para a realização de cálculos de estrutura eletrônica para os átomos que possuem mais de um tipo de orbital: Como realizar a distribuição de primitivas para representar os orbitais atômicos e parametrizá-las simultaneamente?

Além disso, também é objetivo dessa dissertação propor um procedimento de construção de conjuntos de funções de base que atendam às especificações pré-estabelecidas.

1.3.

Contribuições

Dentro do contexto de Algoritmos Evolucionários, são elaborados testes sistemáticos que comprovam a superioridade de uma classe desses algoritmos em relação a outros, em se tratando da parametrização de funções de base.

As contribuições desse trabalho não estão restritas dentro do contexto cujas técnicas foram aplicadas, mas são apresentados também novos paradigmas de computação evolucionária que podem ser reaproveitados para a resolução de problemas mais genéricos de programação não-linear. Um exemplo de um novo paradigma apresentado neste trabalho é a extensão do algoritmo evolucionário proposto por (CRUZ, 2007) para um algoritmo que apresenta aspectos co-evolutivos.

São propostas novas abordagens para resolver problemas de otimização com Algoritmos Evolucionários, tais como a utilização de neuro-evolução e a utilização de caos polinomial.

Para a Química Computacional, será proposta uma forma alternativa de se construir conjuntos de primitivas para simulações atômicas utilizando Algoritmos Evolutivos e Co-Evolutivos. A metodologia é aplicada a bases gaussianas, mas pode ser aplicada para realizar construções de qualquer tipo de conjuntos de base.

Diferentemente de outras técnicas propostas na literatura, esse trabalho utiliza um método de otimização global que não somente encontra parametrizações ótimas, mas encontra também distribuições ótimas das primitivas utilizadas, aproveitando o potencial de representação de orbitais atômicos com bases pequenas.

É construído um sistema que emprega otimização multiobjetivo para projetar conjuntos de base que aproximem metas estabelecidas pelo usuário.

Com o desenvolvimento dessa pesquisa, serão publicadas na literatura novas funções de base que podem ser utilizadas como *benchmarks* para o desenvolvimento de novas metodologias.

1.4.

Descrição do Trabalho

Conforme os objetivos descritos anteriormente, esta pesquisa propõe que sejam utilizados Algoritmos Evolucionários, Redes Neurais e expansões polinomiais para realizar a construção de funções de base.

Foram construídas funções de base para os seguintes átomos: B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar.

Além de apresentar uma nova alternativa de aplicação de Algoritmos Evolucionários à Química Computacional, para construir conjuntos de funções de base. É também realizada uma série de comparações de resultados obtidos nesse trabalho com metodologias já disponíveis na literatura.

Este trabalho foi desenvolvido em nove etapas descritas a seguir:

- 1. Um estudo sobre Fundamentos de Mecânica Quântica e Química Computacional.** Para isso realizou-se uma pesquisa bibliográfica. Nesta etapa estudaram-se os princípios básicos da Mecânica Quântica aplicada a sistemas atômicos.
- 2. Um estudo sobre métodos de otimização aplicados ao Método de *Hatree-Fock* para sistemas atômicos.** O estudo destas técnicas resultou na escolha dos Algoritmos Evolutivos como ferramentas de otimização a serem aplicadas na construção de conjuntos de funções de base.
- 3. Um estudo sobre Algoritmos Evolutivos com inspiração quântica.** Nesse estudo, além de serem compiladas as informações necessárias para a implementação de Algoritmos Evolutivos com Inspiração Quântica (*AEIQ*) são também compreendidas as suas vantagens e desvantagens em relação aos modelos tradicionais.
- 4. Um estudo teórico dos principais métodos para realizar a construção de conjuntos de funções de base.** Nessa fase, é feito um estudo de alguns métodos que podem ser utilizados para construir conjuntos de funções de base.
- 5. Definição de um grupo de possibilidades para executar a construção de conjuntos de funções de base.** É definido nesta etapa um conjunto de técnicas que poderiam ser utilizadas para criar de funções de base, tais

como: métodos evolucionários aplicados a parametrização de modelos já existentes; expansões em caos polinomial; utilização de neuro-evolução.

6. **Extensão do modelo de Algoritmos Evolucionários com Inspiração quântica.** Aqui se apresenta uma extensão do algoritmo evolucionário proposto em (CRUZ *et al*, 2005) para o caso co-evolucionário.
7. **Estudo de otimização multiobjetivos.** São estudadas técnicas de otimizar funções satisfazendo a múltiplos critérios.
8. **Implementação do Algoritmo Evolucionário com Inspiração Quântica e de sua extensão para o caso Co-Evolucionário.** Nesta etapa, são implementados os algoritmos em uma linguagem de programação para que seja possível construir os sistemas propostos.
9. **Realização do estudo de casos.** São feitos vários experimentos que empregam as ferramentas desenvolvidas aos modelos já existentes e aos modelos criados nesse trabalho.

1.5.

Organização do Trabalho

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos adicionais, descritos a seguir.

- No capítulo 2, além de apresentar um breve histórico da Química Computacional e Mecânica Quântica, são também apresentados os principais fundamentos necessários para a compreensão deste trabalho;
- No capítulo 3 são apresentadas, de forma detalhada, as principais técnicas utilizadas;
- O capítulo 4 discute diversas formas de executar a construção de funções de base com Algoritmos Evolucionários e por último, mostra-se o desenvolvimento de um algoritmo co-evolucionário com inspiração quântica;
- O capítulo 5 apresenta discussões sobre as aplicações dos métodos e os resultados encontrados em diversos casos.
- Finalmente, o capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho.