



Iury Steiner de Oliveira Bezerra

**Otimização da Distribuição em Orbitais e Parametrização
de Primitivas Gaussianas para o Modelo de Hartree-Fock
por Algoritmos Evolucionários**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica
da PUC-Rio.

Orientador: Marco Aurélio C. Pacheco
Co-orientador: André Silva Pimentel

Rio de Janeiro
Setembro de 2009



Iury Steiner de Oliveira Bezerra

**Otimização da distribuição em orbitais e parametrização
de primitivas Gaussianas para o modelo de Hartree-Fock
por Algoritmos Evolucionários**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica da
PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo
assinada.

Prof. Marco Aurélio Cavalcanti Pacheco
Orientador

Departamento de Engenharia Elétrica - PUC-Rio

Prof. André Silva Pimentel
Co-orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. André Vargas Abs da Cruz
Pesquisador do ICA – DEE/PUC-Rio

Prof. Alberico Borges Ferreira da Silva
Universidade de São Paulo

Profa. Valeska da Rocha Caffarena
Petrobrás

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de setembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Iury Steiner de Oliveira Bezerra

Graduou-se em Recursos Hídricos / Saneamento Ambiental pelo Instituto Centro de Ensino Tecnológico em 2006, posteriormente em Automática pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará em 2007, e concluiu o mestrado em Engenharia Elétrica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2009).

Ficha Catalográfica

Bezerra, Iury Steiner de Oliveira

Otimização da distribuição em orbitais e parametrização de primitivas gaussianas para o modelo de Hartree-Fock por algoritmos evolucionários / Iury Steiner de Oliveira Bezerra ; orientadores: Marco Aurélio C. Pacheco, André Silva Pimentel. – 2009.

120 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Engenharia elétrica – Teses. 2. Nanotecnologia. 3. Química computacional. 4. Química quântica. 5. Mecânica quântica. 6. Algoritmos evolucionários. 7. Rede neurais. 8. Algoritmos genéticos. I. Pacheco, Marco Aurelio Cavalcanti. II. Pimentel, André Silva .III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. IV. Título.

CDD: 621.3

Aos meus pais e aos meus irmãos.

Agradecimentos

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao meu orientador e amigo Marco Aurélio C. Pacheco, por ter apostado em mim e por ter me dado crédito.

A minha querida professora Marley que também depositou muita confiança em mim.

Ao meu co-orientador André Silva Pimentel pelo apoio e parceria no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos demais professores pelos ensinamentos.

Aos amigos Juan, Yván, André, Dilza, Karla, Omar e Renato, pelo apoio e ensinamentos transferidos durante longos bate-papos.

Aos amigos Anderson, Leandro, Cyro, Bruno, Mioshy, Alexandre e Daniel.

Aos amigos Bernado e Manoella pelo suporte e apoio.

Aos meus pais, pela educação, atenção e carinho de todas as horas.

Aos amigos que torceram por mim durante esse período que estou longe de casa.

Aos amigos do ICA por seu contínuo apoio e colaboração.

À minha futura esposa Mirian pelo carinho e paciência.

Resumo

Bezerra, Iury Steiner de Oliveira; Pacheco, Marco Aurélio C. **Otimização da distribuição em orbitais e parametrização de primitivas gaussianas para o modelo de Hartree-Fock por Algoritmos Evolucionários.** Rio de Janeiro, 2009. 120p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O desenvolvimento da Nanociência e da Nanotecnologia dependem em grande parte do avanço da Química Computacional. Nesse contexto, um dos conceitos mais importantes é o conjunto de funções de base. Essas são combinações lineares de funções que produzem uma solução aproximada da equação de Schrödinger para átomo de muitos elétrons e sistemas moleculares. A construção de funções de base é uma tarefa complexa e influencia a rapidez e a precisão de cálculos de estrutura eletrônica. Esse trabalho propõe uma metodologia baseada em Algoritmos Co-Evolucionários para realizar a parametrização e buscar a melhor forma de se utilizar primitivas gaussianas utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica. Esta pesquisa avaliou diferentes formas de realizar a construção de funções de base com o emprego de Algoritmos Evolucionários. O trabalho apresenta uma metodologia inédita para realizar a construção de funções de base, que parametriza e distribui as primitivas gaussianas dentre os orbitais especificados. Como estudo de caso a ferramenta desenvolvida foi aplicada para construir funções de base para os seguintes átomos: B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar. Em todos os casos, os resultados da aplicação metodologia que usa algoritmos co-evolucionários, foram superiores aos presentes na literatura. Com base na metodologia, é construído um sistema que torna viável a busca de funções de base que satisfaçam a um critério previamente especificado, no qual o usuário pode definir uma determinada precisão e a metodologia procura o número mínimo de parâmetros e a respectiva distribuição que aproxima a meta estabelecida.

Palavras-chave

Nanotecnologia; Química Computacional; Química Quântica; Mecânica Quântica; Algoritmos Evolucionários; Rede Neurais; Algoritmos Genéticos.

Abstract

Bezerra, Iury Steiner de Oliveira; Pacheco, Marco Aurélio C. (Advisor). **Optimization of Orbital's Distribution and Gaussian Primitives Parameterization to Hartree-Fock Model by Evolutionaries Algorithms.** Rio de Janeiro, 2009. 120p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The development of nanoscience and nanotechnology has a strong dependency on the advance of computational chemistry. In this context, one of the most important concepts is the basis functions set. This linear combination of functions provides an approximate solution to Schrödinger equation for many electron atoms and molecular systems. The construction of basis function is a complex task and influences on the speed and precision of the electronic structures calculus. Conventional non-linear programming techniques have been extensively used in parameterization, but they cannot be used to build a set of basis functions. This work intends to propose a methodology based in Evolutionary Algorithms to parameterize and search for the best way of using Gaussian primitives in calculus of electronic structure. The advantage of using evolutionary techniques is the ability to obtain good solutions for the continuous non-linear programming problems, which are at the same time discrete. Also, there are no necessary previous knowledge of good(standard) solutions for a certain problem. This work had evaluated different ways of build basis functions with the use of evolutionary algorithms. This essay inserts an unprecedented methodology in literature to perform construction of atomic basis functions. The tool developed here was applied to build the basis functions for the following atoms: B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar. All cases of the applied methodology, which uses co-evolutionary algorithms, present better results than the ones described in literature.

KEYWORDS

Nanotechnology; Computational Chemistry; Quantum Chemistry; Quantum Mechanics; Evolutionaries Algorithms; Neural Network; Genetic Algorithm.

Sumário

1	Introdução	14
1.1.	Motivação	14
1.2.	Objetivos	16
1.2.1.	Geral	16
1.2.2.	Específicos	16
1.3.	Contribuições	17
1.4.	Descrição do Trabalho	18
1.5.	Organização do Trabalho	19
2	Fundamentos de Mecânica Quântica e Química Computacional	20
2.1.	Introdução	20
2.2.	A equação de Schrödinger, a função de onda e os operadores	23
2.3.	O operador Hamiltoniano, as aproximações de Born-Oppenheimer e do Campo Central	25
2.4.	O Método de Hartree-Fock	27
2.5.	Equações de Roothan-Hall ou Equações Seculares	32
2.6.	Funções de base	33
3	Construções de funções de base no modelo de Hartree-Fock	37
3.1.	Especificação e otimização de funções de base	37
3.2.	Introdução à otimização	37
3.2.1.	Fundamentos de programação não-linear	38
3.2.2.	Modelos determinísticos e estocásticos	39
3.2.3.	Otimização multiobjetivo e distância ao alvo	41
3.2.4.	Fundamentos de programação evolucionária	43
3.2.5.	Algoritmos Evolutivos com Inspiração Quântica	45
3.3.	Algoritmo Evolucionário com Inspiração Quântica para Resolução de Problemas de Representação Real	46
3.4.	Um Estudo Bibliográfico sobre a Especificação e Otimização de Funções de base	54
4	Otimização Evolucionária da Distribuição e Parametrização	58
4.1.	Projeto de funções de base	58

4.2. Construção de funções de base por Algoritmos Evolucionários	61
4.2.1. Otimização simultânea de todos os coeficientes	64
4.2.2. Redes Neurais e Neuro-evolução aplicados à síntese de funções de base	64
4.2.3. Expansões em Caos Polinomial aplicados à síntese de funções de base	68
4.2.4. Expansões polinomiais aplicadas à síntese de funções de base	70
4.3. Síntese de funções de base por algoritmos co-evolucionários com inspiração quântica	71
4.4. Otimização multiobjetivos aplicada à construção de funções de base	73
5 Estudo de Casos e Discussão	76
5.1. Síntese de funções de base por Algoritmos Genéticos convencionais e por Algoritmos Evolucionários com inspiração quântica	77
5.1.1. Otimização simultânea de todos os expoentes	79
5.1.2. Aplicação de expansões polinomiais à construção de funções de base	81
5.1.3. Aplicação de neuro-evolução à construção de funções de base	86
5.1.4. Aplicações de expansões em caos polinomial à síntese de funções de base	88
5.1.5. Comparação entre modelos de parametrização	89
5.1.6. Aplicações do modelo co-evolucionário com inspiração quântica à distribuição e parametrização de primitivas gaussianas	91
5.1.7. Aplicações do modelo co-evolucionário com inspiração quântica à resolução de problemas multiobjetivos na construção de funções de base	101
6 Conclusões	104

Lista de figuras

Figura 2-1 Orbitais s, p e d de um átomo hidrogenóide.	22
Figura 2-2 Taxonomia dos métodos de modelagem molecular.	23
Figura 2-3 Melhor ajuste de funções Gaussianas a funções tipo Slater com diferentes parâmetros pelo critério de mínimos quadrados.	35
Figura 2-4 Aproximação de um orbital tipo Slater por combinação linear de funções Gaussianas de até três termos.	36
Figura 3-1 Ilustra uma função que possui mínimos locais e globais.	39
Figura 3-2 Taxonomia dos métodos de otimização global, determinísticos e estocásticos.	40
Figura 3-3 Esquema de evolução dos AGs Clássicos.	44
Figura 3-4 Pseudocódigo do AEIQ-R.	46
Figura 3-5 Representação de um indivíduo composto por funções de densidade de probabilidade uniformes.	47
Figura 3-6 Funções de probabilidade acumulada associadas a cada gene de um indivíduo quântico	48
Figura 3-7 Diagrama completo do Sistema Evolutivo com Inspiração Quântica	53
Figura 4-1 Fluxograma da construção de funções de base por Algoritmos Evolucionários.	63
Figura 4-2 Rede neural tipo feed forward.	65
Figura 4-3 Decodificação do cromossomo utilizado na neuro-evolução.	67
Figura 4-4 Curvas que representam séries utilizadas para gerar coeficientes.	68
Figura 4-5 Decodificação do cromossomo utilizado na expansão em caos polinomial.	70
Figura 4-6 Decodificação do cromossomo utilizado em expansões polinomiais.	70
Figura 4-7 Colaboração de vários indivíduos compondo um cromossomo.	72
Figura 4-8 Esquema de co-evolução empregando três espécies.	73

Figura 5-1 Curvas de evolução do AG e do AEIQ aplicados à parametrização da base 20s11p do Ne.	78
Figura 5-2 Melhores curvas de evolução do AG e AEIQ aplicados à construção da função de base 20s11p do Ne comparadas ao resultado apresentado em (JORGE & CASTRO, 1999).	78
Figura 5-3 Evolução do AEIQ aplicado para otimizar a base 20s11p do Ne	79
Figura 5-4 Regressão polinomial de ordem quatro aplicada à construção de funções de base.	83
Figura 5-5 Curvas médias de evolução para otimização da função de base 18s13p para o átomo de Ar.	85
Figura 5-6 Curvas de evolução do AEIQ aplicado à evolução de uma rede feedforward para o problema de construir funções de base.	87
Figura 5-7 Expansões em caos de Hermite, Legendre e Laguerre aplicadas à construção da função 20s11p do Ne.	88
Figura 5-8 Comparação entre a neuro-evolução, expansões polinomiais de ordem quatro e expansões de Laguerre.	89
Figura 5-9 Decodificação da solução apresentada pelo modelo co-evolutivo	92
Figura 5-10 Histograma e frequência acumulada relativa das diferenças percentuais entre os valores obtidos pelo AEIQ e (KLUBOKOWKI, 1994).	97
Figura 5-11 Evolução do AEIQ co-evolucionário utilizado para construir uma função de base com 30 termos para o átomo de Ne.	98
Figura 5-12 Histograma percentuais sugeridos pelo AIEQ co-evolutivo para representar o orbital s	100
Figura 5-13 Evolução de três espécies no modelo AIEQ co-evolutivo para otimização multiobjetivo	103

Lista de tabelas

Tabela 4-1 Exemplo de parametrizações de funções de base para o Ne.	59
Tabela 5-1 Múltiplas configurações de algoritmos evolutivos.	77
Tabela 5-2 Configuração do AEIQ aplicado para otimizar a base 20s11p do Ne.	80
Tabela 5-3 Cromossomos apresentados pelo AEIQ como melhores soluções para a otimização da base 20s11p do Ne.	80
Tabela 5-4 Energias da função de base 20s11p do átomo Ne obtidas por três execuções do AEIQ.	80
Tabela 5-5 Decodificação do cromossomo apresentado na Tabela 5-3.	82
Tabela 5-6 Diferenças entre a energia em hartrees obtida pelo AEIQ, AGBS e o NHF em microhartrees resultantes da aplicação do modelo polinomial de grau cinco.	84
Tabela 5-7 Diferenças entre a energia em hartrees obtida pelo AEIQ, AGBS e o NHF em microhartrees resultantes da aplicação do modelo polinomial de grau quatro.	84
Tabela 5-8 Diferenças entre a energia em hartrees obtida pelo AEIQ e o NHF em microhartrees da aplicação do modelo polinomial de ordem cinco.	84
Tabela 5-9 Diferenças entre a energia em hartrees obtida pelo AEIQ e o NHF em microhartrees da aplicação do modelo polinomial de ordem quatro.	85
Tabela 5-10 Configurações do AEIQ aplicado à evolução de uma rede feedforward para o problema de construir funções de base.	87
Tabela 5-11 Melhores resultados da aplicação do modelo neuro-evolutivo em relação ao NFH.	87
Tabela 5-12 Melhores resultados das expansões em caos para a base 20s11p do Ne em relação ao NFH.	89
Tabela 5-13 Diferenças de energia de correlação eletrônica em microhartrees obtidas pelo AEIQ co-evolutivo com polinômios de	

ordem quatro e as de (KLUBOKOWKI, 1994) para os átomos: B, C, Ne, N, O, F, Na, Mg.	94
Tabela 5-14 Diferenças de energia de correlação eletrônica em microhartrees obtidas pelo AEIQ co-evolutivo com polinômios de ordem quatro e as de (KLUBOKOWKI, 1994) para os átomos: Al, Si, P, S, Cl, O, Ar.	95
Tabela 5-15 Configurações do AEIQ co-evolutivo utilizado para construir funções de base para os átomos B, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ar.	97
Tabela 5-16 Distribuição de primitivas gaussianas encontradas pelo AEIQ comparadas com os resultados apresentados em (KLUBOKOWKI, 1994).	99
Tabela 5-17 Valores de energia de correlação eletrônica requisitados para o Ne com base mínima.	101
Tabela 5-18 Configuração do AIEQ co-evolutivo multiobjetivo.	102
Tabela 6-1 Limites Hatree-Fock para os átomos de números atômicos de 3 a 44.	110
Tabela 6-2 Cromossomos resultados da otimização da base 25s15p Ne com o modelo polinomial de ordem cinco .	111
Tabela 6-3 Cromossomos resultados para aplicação do modelo neuro-evolutivo para construir a função de base 20s11p do Ne.	111
Tabela 6-4 Melhores cromossomos resultados dentre de cinco otimizações empregando o modelo co-evolutivo com polinômios de ordem 4.	112
Tabela 6-5 Cromossomos resultados da otimização empregando o modelo co-evolutivo multiobjetivo de ordem 4.	116
Tabela 6-6 Diferenças de energia de correlação eletrônica em microhartrees obtidas pelo AEIQ co-evolutivo com polinômios de ordem cinco e as de (KLUBOKOWKI, 1994) para os átomos: B, P, C, Ne, N, O, F, Ne, Na, Mg.	117
Tabela 6-7 Diferenças de energia de correlação eletrônica em microhartrees obtidas pelo AEIQ co-evolutivo com polinômios de ordem cinco e as de (KLUBOKOWKI, 1994) para os átomos: Al, Si, P, S, Cl, O, Ar.	118