

6

Otimização de Funções de Base

6.1

Introdução

Historicamente, os cálculos quânticos para moléculas são realizados como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - do inglês “*Linear Combination of Atomic Orbitals*”). Isto significa que os orbitais moleculares são formados como uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (6-1)$$

onde ψ_i é o i -ésimo orbital molecular, $c_{\mu i}$ são os coeficientes da combinação linear, ϕ_{μ} é o μ -ésimo orbital atômico e n é o número de orbitais atômicos.

Resumidamente, orbitais atômicos são soluções da equação Hartree-Fock para o átomo, ou seja, uma função de onda para um elétron no átomo. Posteriormente, o termo orbital atômico foi substituído por “funções de base” ou “contrações”, quando apropriado. Os primeiros tipos de funções de base utilizados foram os orbitais do tipo Slater (STO - do inglês, “*Slater Type Orbital*”) devido à suas similaridades com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. Os orbitais STO são descritos pela equação 6-2 em razão das coordenadas esféricas:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (6-2)$$

onde N é uma constante de normalização, ζ é o expoente, r , θ e ϕ são as coordenadas esféricas e Y_{lm} é a parte do momento angular. O n , l e m são os números quânticos: principal, momento angular e magnético, respectivamente.

Porém, funções deste tipo são computacionalmente muito caras para o cálculo de integrais de dois elétrons. Por esta razão, os orbitais do tipo Gaussiana (GTO - do inglês, “*Gaussian Type Orbitals*”) foram introduzidos. A forma das funções STO pode ser aproximada por uma soma de funções GTO com diferentes expoentes e coeficientes. Mesmo que se utilize 4 ou 5 funções GTO para representar uma função STO, o cálculo das integrais de dois elétrons será muito mais rápido com esta configuração do que usando a STO original. A GTO é expressa da seguinte forma:

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (6-3)$$

onde N é uma constante de normalização, α é o expoente, x , y e z são coordenadas cartesianas. l , m e n não são números quânticos, mas sim expoentes integrais nas coordenadas cartesianas. $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Alguns autores consideram impróprio chamar as funções gaussianas de orbitais atômicos do tipo Gaussiana (GTO), já que elas não são realmente orbitais. Na literatura recente, elas são frequentemente chamadas de primitivas gaussianas.

As primitivas gaussianas são normalmente obtidas a partir de cálculos quânticos em átomos (ex.: “*Hartree-Fock*”). Frequentemente, os expoentes são variados até a energia mínima do átomo ser obtida (Clementi, 1990). Em alguns casos, os expoentes são otimizados individualmente. Em outros, os expoentes são relacionados uns com os outros por alguma equação e os parâmetros desta equação são otimizados (ex.: funções de base “*even tempered*” e “*well-tempered*”). As primitivas derivadas destes cálculos descrevem átomos isolados e não podem descrever com precisão as deformações dos orbitais atômicos devido à presença de outros átomos na molécula. Funções de base para cálculos moleculares são normalmente aumentadas com outras funções específicas.

Para cálculos moleculares, as primitivas gaussianas devem ser contraídas, ou seja, certa combinação linear destas funções vai ser usada com uma função de base. O termo contração, neste caso, significa: uma combinação linear de primitivas gaussianas para ser usada como função de base. Tal função de base terá seus expoentes e coeficientes fixos e estas contrações são também chamadas de CGTO. Para ilustrar esta situação, um exemplo da literatura será apresentado (Szabo, 1989). Os expoentes e coeficientes da expansão gaussiana que minimizam a energia do átomo de hidrogênio foram derivados por Huzinaga em 1965. Quatro gaussianas do tipo s são usadas para representar o orbital $1s$ do hidrogênio da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \psi_{1s} = & 0,50907N_1e^{-0,123317r^2} + 0,47449N_2e^{-0,453757r^2} + \\ & 0,13424N_3e^{-2,0130r^2} + 0,01906N_4e^{-13,3615r^2} \end{aligned} \quad (6-4)$$

onde N_i é uma constante de normalização para uma dada primitiva. No caso de gaussianas do tipo s é igual $(2\alpha/\pi)^{3/4}$.

Estas primitivas são agrupadas em duas contrações. A primeira contração contém apenas uma primitiva:

$$\phi_1 = N_1e^{-0,123317r^2} \quad (6-5)$$

Já as outras três primitivas estão presentes na segunda contração:

$$\phi_2 = N[0,47449N_2e^{-0,453757r^2} + 0,13424N_3e^{-2,0130r^2} + 0,01906N_4e^{-13,3615r^2}] \quad (6-6)$$

onde N é uma constante de normalização para toda a contração.

Neste caso, 4 primitivas foram contraídas para 2 funções de base. Isto é frequentemente denotado como uma contração $(4s) \rightarrow [2s]$. Os coeficientes da função ϕ_2 são então fixados em cálculos moleculares subsequentes.

Obviamente, os melhores resultados seriam obtidos se fosse permitido variar todos os coeficientes da expansão gaussiana durante o cálculo molecular. Além disso, o custo computacional para o cálculo de integrais em Hartree-Fock depende da quarta potência do número de primitivas gaussianas. Porém, todos os passos subsequentes dependem do número de funções de base, ou seja, o número de contrações. O espaço em disco necessário para armazenar os cálculos das integrais também é proporcional ao número de funções de base. Portanto, se cada primitiva corresponder a uma função de base o custo computacional aumenta consideravelmente.

Este trabalho visa à otimização dos expoentes das primitivas gaussianas, logo os métodos de contração de funções de base não serão discutidos de maneira aprofundada.

6.2

Criando uma Função de Base

Não existe um método definitivo para gerar funções de base. Segundo Leach, a construção de uma nova função de base é uma arte (Leach, 2001). Na verdade, existem diversos métodos bem estabelecidos que resultaram em um grande número de funções de base diferentes. Até porque, uma função de base pode ser muito boa para determinadas propriedades e átomos, mas pode ser muito ruim para outros.

O desenvolvimento de uma função de base para cálculos moleculares é uma tarefa que demanda muito tempo de processamento. O grande número de parâmetros (expoentes) a ser otimizado e a natureza não linear deste problema de otimização induz os pesquisadores a usarem as funções de base otimizadas para átomos em moléculas e grandes sistemas (Gomes, 2006). Com o objetivo de resolver o problema computacional, métodos alternativos foram desenvolvidos, eliminando a necessidade de determinar todos os expoentes (Gomes, 2006) (Somorjai, 1968) (Somorjai, 1969) (Bishop, 1970) (Mohallem, 1986).

A seguir algumas possibilidades de se criar funções de base serão mostradas e os resultados obtidos neste trabalho serão discutidos.

6.3

Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock - GCHF

O Método da Coordenada Geradora (MCG) foi introduzido por Griffin, Hill e Wheeler nos anos 50 (Hill, 1953) (Griffin, 1957). Mohallem mostrou que a verdadeira capacidade do método MCG é alcançada quando uma discretização é aplicada com o propósito de se obter uma melhor integração numérica da equação GHW (Mohallem, 1986). O método MCG foi amplamente aplicado em física nuclear (Wong, 1975) e posteriormente em sistemas atômicos e moleculares (Lathouwers, 1978) (Chattopadhyayfs, 1981).

Em 1986, o método da coordenada geradora Hartree-Fock (GCHF) foi introduzido como uma nova técnica para gerar funções de base do tipo gaussiana (GTF) e do tipo Slater (STF). Este método tem se mostrado bastante eficiente na construção e adaptação de conjuntos de funções de base atômicas. O método GCHF já foi usado com sucesso na geração de funções de bases gaussianas universais (UGBSs) (Jorge, 1997) e funções de bases gaussianas adaptadas (AGBSs) (Jorge, 1999b) para átomos leves e pesados.

No método GCHF, as funções de um elétron são escolhidas como uma transformada integral (Mohallem, 1986), isto é:

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha), \quad i = 1, \dots, n \quad (6-7)$$

onde ϕ_i são as funções geradoras (devem ser STF, GTF ou outro tipo de função), f_i são as funções de peso e α é a coordenada geradora. A existência das funções peso é condição fundamental para o uso do MCG. A análise do comportamento das funções peso pelo MCG permite ajustar os conjuntos de bases atômicas, de modo a obter a melhor descrição dos elétrons. À exceção de alguns sistemas simples, a expressão da função peso é desconhecida, o que inviabiliza a solução analítica da transformada integral dada pela equação acima. O recurso, neste caso, é fazer uma discretização numérica desta integral. A solução é realizada através da escolha apropriada de um conjunto discreto de pontos no espaço da coordenada geradora, representada por:

$$\Omega_k = \Omega_{min} + (k - 1)\Delta\Omega, \quad k = 1, \dots, N \quad (6-8)$$

onde o conjunto de discretização é definido pelos seguintes parâmetros: um valor inicial (Ω_{min}), um incremento ($\Delta\Omega$) e o número de primitivas usadas (N), para uma dada simetria (s, p, d, ...). A busca da melhor representação é obtida utilizando-se a energia total do estado eletrônico fundamental como critério de minimização. As coordenadas geradoras são obtidas pela seguinte função:

$$\Omega_k = \ln \alpha_k/A, \quad A > 1. \quad (6-9)$$

Portanto, o método GCHF original usa apenas uma sequência aritmética de pontos igualmente espaçados, como mostra a equação 6-8, para gerar as funções de base (Mohallem, 1986). O conjunto de base gerado por este método é conhecido como SOGBs (do inglês, *Single Optimized Gaussian Basis Set*) (Jorge, 1999).

Com o intuito de aprimorar o método descrito anteriormente, foi proposto o uso de duas ou três sequências aritméticas, gerando as funções de base DOGBs (double) e TOGBs (triple), respectivamente (Jorge, 1999).

Nesta nova alternativa, as coordenadas geradoras são discretizadas, para cada simetria s, p, d e f, em duas

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, M \\ \Omega_{min}^1 + (k-1)\Delta\Omega^1, & k = M+1, \dots, N \end{cases} \quad (6-10)$$

e três

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, j \\ \Omega_{min}^1 + (k-1)\Delta\Omega^1, & k = j+1, \dots, M \\ \Omega_{min}^2 + (k-1)\Delta\Omega^2, & k = M+1, \dots, N \end{cases} \quad (6-11)$$

seqüências aritméticas independentes, respectivamente.

Observe que o número de parâmetros a ser otimizado para as equações 6-10 e 6-11 é, respectivamente, duas e três vezes maior do que o GCHF original. Também é importante perceber que quando se utiliza estas duas últimas equações, os valores de Ω_j não são mais igualmente espaçados.

6.4

Expansão Polinomial

Uma alternativa para o procedimento de discretização apresentado anteriormente é o uso de expressões polinomiais para o Ω_k , proposto em (Klobukowski, 1993) e (Klobukowski, 1994). A equação tem a seguinte forma:

$$\Omega_k = \sum_{i=0}^N p_{i,l}(k-1)^i, \quad j = 1, \dots, M_l \quad (6-12)$$

onde N é igual a 4 e M_l é o número de primitivas para a simetria l .

Se a equação 6-12 for truncada no segundo termo, ela se torna equivalente à equação 6-8. Porém, um ponto negativo desta nova alternativa é o aumento do número de parâmetros otimizados (cinco por simetria). Em (Gomes, 2006), tal desvantagem é destacada por causar um impacto negativo na otimização de funções de base de elementos pesados.

No trabalho (Gomes, 2006), alternativas aos esquemas de discretização propostos são investigados, com o objetivo de melhorar a acurácia das funções de base, mantendo o procedimento de otimização o mais simples possível. Para isto, foram sugeridas diferentes expressões para a expansão polinomial de Ω_k , permitindo au-

mentar a flexibilidade na descrição da distribuição dos expoentes. As expressões sugeridas são mostradas abaixo:

$$\Omega_k = p_{0,l} + p_{1,l}(j-1) + p_{2,l}(j-1)^3 + p_{3,l}(j-1)^5 \quad (6-13)$$

$$\Omega_k = p_{0,l} + p_{1,l}(j-1) + p_{2,l}(j-1)^2 + p_{3,l}(j-1)^4 \quad (6-14)$$

$$\Omega_k = p_{0,l} + p_{1,l}(j-1) + p_{2,l}(j-1)^2 + p_{3,l}(j-1)^3 + p_{4,l}(j-1)^5 \quad (6-15)$$

onde $j = 1, \dots, M_l$, M_l é o número de primitivas e $p_{k,l}$ são os parâmetros a serem otimizados para cada simetria l . Estas equações foram sugeridas com o objetivo de aproximar ou melhorar os resultados obtidos em (Klobukowski, 1993) e (Klobukowski, 1994).

Para estes casos, foram realizados cálculos para funções de base com um número de primitivas gaussianas para a simetria p , M_p , igual o número de primitivas para a simetria s menos 6, ou seja, $M_p = M_s - 6$. Estes valores foram escolhidos baseados nos resultados obtidos em (Klobukowski, 1994).

6.5

Detalhes Computacionais

Todos os parâmetros deste estudo foram otimizados utilizando a biblioteca de algoritmos genéticos GACOM, do laboratório ICA da PUC-Rio. Para se obter o valor da energia dos átomos durante a otimização, foi utilizado o programa GAUSSIAN (G03). Para os átomos de camada fechada, a energia foi obtida através de cálculos de Hartree-Fock restrito (RHF), já para átomos de camada aberta foi usado o Hartree-Fock aberto restrito (ROHF), conforme usado na literatura (Gomes, 2006) (Jorge, 1999).

6.6

Resultados e Discussões

A primeira abordagem utilizada visa à otimização dos parâmetros do método GCHF descrito anteriormente. Foram calculadas as energias HF dos átomos da primeira linha da tabela periódica (Li - Ne) no estado fundamental. Para garantir uma comparação justa, foram escolhidas funções de base do tipo gaussianas (GTF) do mesmo tamanho daquelas apresentadas em (Jorge, 1999). Foram otimizados os parâmetros das heurísticas SOGBSs, DOGBSs e TOGBSs, conforme descritas anteriormente. Em todos os experimentos o valor da constante A foi considerado igual a 6, conforme usado em (Jorge, 1999).

Foram otimizados os parâmetros apresentados em (Jorge, 1999), considerando uma variação máxima de 100%. Portanto, os genes do cromossomo as-

sumem valores reais entre 0 e 2. Logo, os novos parâmetros do método GCHF são dados por $P_{novo} = \Delta_g * P_{velho}$, onde Δ_g é o valor do gene e P_{velho} é o valor original do parâmetro.

A tabela 6.1 mostra o tamanho das funções otimizadas para cada átomo da primeira linha da tabela periódica, além do tamanho do cromossomo de cada experimento.

Átomo	Tamanho da Função	SOGBSs	DOGBSs	TOGBSs
$Li(^2S)$	18s	2	4	6
$Be(^1S)$	18s	2	4	6
$B(^2P)$	20s11p	4	8	12
$C(^3P)$	20s11p	4	8	12
$N(^4S)$	20s11p	4	8	12
$O(^3P)$	20s11p	4	8	12
$F(^2P)$	20s11p	4	8	12
$Ne(^1S)$	20s11p	4	8	12

Tabela 6.1: A primeira coluna apresenta o átomo, juntamente com a multiplicidade e termo de simetria. A segunda coluna apresenta o tamanho das funções de base. As últimas três colunas mostram o tamanho do cromossomo para cada experimento.

Conforme descrito anteriormente, nas heurísticas DOGBSs e TOGBSs duas e três sequências aritméticas, respectivamente, são usadas para gerar os expoentes das funções gaussianas. Neste trabalho as sequências aritméticas foram divididas como mostrado na tabela 6.2, exatamente como realizado em (Jorge, 1999).

Átomos	Tamanho da Função	DOGBSs	TOGBSs
Li - Be	18s	13 - 5	13 - 3 - 2
B - Ne	20s11p	15 - 5 8 - 3	15 - 3 - 2 8 - 2 - 1

Tabela 6.2: Tamanho das sequências aritméticas usadas para gerar os expoentes das funções gaussianas.

A tabela 6.3 apresenta os resultados obtidos. Para todos os átomos os valores apresentados são as diferenças em micro-hartree (10^{-6}hartree) para o estado fundamental (Bunge,1992). A terceira coluna apresenta as diferenças de energia obtidas pelo Gaussian (G03) usando os parâmetros originais de (Jorge, 1999), a quarta coluna apresenta as diferenças de energias obtidas pela otimização com o Algoritmo Genético e, por fim, a última coluna apresenta as energias do estado fundamental (Bunge,1992).

Os valores em negrito na tabela 6.3 indicam a menor energia entre o método com os parâmetros originais de (Jorge, 1999) e o método com os parâmetros otimizados pelo Algoritmo Genético. O AG apresenta menor energia para todos os casos, exceto para o átomo de flúor com a heurística SOGBSs. Observe que as

energias dos métodos usando a heurística SOGBs são muito próximas, indicando que os parâmetros originais da referência (Jorge, 1999) são bem otimizados para este caso. Já para o caso das heurísticas DOGBs e TOGBs, o Algoritmo Genético obtém energias significativamente mais baixas, principalmente para o átomo de neônio, o mais pesado de todos os testados.

Para cada um dos 24 experimentos foram executadas 5 rodadas do Algoritmo Genético. Os valores apresentados na tabela 6.3 são os da melhor rodada de cada um destes experimentos.

Também é importante observar que diferentemente do método proposto por (Jorge, 1999), as energias das heurísticas DOGBs e TOGBs obtidas pelos parâmetros otimizados pelo Algoritmo Genético não apresentam uma diferença muito grande. Isto ocorre devido à boa otimização dos parâmetros pelo AG para o caso do DOGBs, aproximando-se das energias obtidas pelos parâmetros ótimos da heurística TOGBs. Isto só não ocorre para o átomo de neônio, onde a energia da heurística TOGBs é significativamente menor que a energia obtida na heurística DOGBs.

A tabela 6.4 apresenta os cromossomos dos melhores indivíduos para cada otimização do Algoritmo Genético. Para o mesmo experimento, os parâmetros correspondentes aos orbitais s e p estão em linhas diferentes. Os átomos Li e Be só possuem o orbital s e, conseqüentemente, apenas uma linha de cromossomo é mostrada.

Observe na tabela 6.4 que os genes dos cromossomos referentes à heurística SOGBs são todos próximos de 1, confirmando que os parâmetros da referência (Jorge, 1999) são ótimos. Já os cromossomos referentes à heurística TOGBs não apresentam um padrão definido, variando de átomo para átomo e simetria para simetria.

O comportamento mais interessante ocorre nos cromossomos referentes à heurística DOGBs. Observe que os dois primeiros genes de cada orbital possuem valores próximos de 1. O primeiro sempre um pouco maior e o segundo sempre um pouco menor. Já os dois genes seguintes possuem valores maiores, sendo que o terceiro gene sempre se aproxima do limite superior permitido. Este comportamento sugere que o intervalo de valores escolhido para os genes ($[0; 2]$) talvez não seja o mais adequado, já que o terceiro gene de cada orbital poderia assumir valores maiores.

Para verificar o comportamento da otimização, um novo experimento com o átomo de Ne (DOGBs) foi realizado com os valores dos genes variando no intervalo $[0; 4]$. O melhor experimento apresentou um resultado de -128,547074 hartrees, contra a energia -128,547068 hartrees encontrada anteriormente. O cromossomo desta nova solução é apresentado na tabela 6.5. Conforme esperado, ob-

Átomo	Heurística	Originais	Otimizados	HF Numérico
$Li(^2S)$	SOGBSs	3,2	3,2	-7,432726927
$Li(^2S)$	DOGBSSs	2,8	1,4	-7,432726927
$Li(^2S)$	TOGBSSs	2,2	1,4	-7,432726927
$Be(^1S)$	SOGBSs	6,4	6,4	-14,57302316
$Be(^1S)$	DOGBSSs	5,6	2,9	-14,57302316
$Be(^1S)$	TOGBSSs	4,3	2,8	-14,57302316
$B(^2P)$	SOGBSs	4,4	4,4	-24,52906072
$B(^2P)$	DOGBSSs	3,9	2,8	-24,52906072
$B(^2P)$	TOGBSSs	3,2	2,7	-24,52906072
$C(^3P)$	SOGBSs	6,8	6,8	-37,68861895
$C(^3P)$	DOGBSSs	5,8	4,0	-37,68861895
$C(^3P)$	TOGBSSs	4,2	3,8	-37,68861895
$N(^4S)$	SOGBSs	11,7	11,7	-54,40093419
$N(^4S)$	DOGBSSs	10,0	7,0	-54,40093419
$N(^4S)$	TOGBSSs	7,2	7,0	-54,40093419
$O(^3P)$	SOGBSs	20	19	-74,80939815
$O(^3P)$	DOGBSSs	17	12	-74,80939815
$O(^3P)$	TOGBSSs	12	11	-74,80939815
$F(^2P)$	SOGBSs	31	33	-99,40934933
$F(^2P)$	DOGBSSs	27	19	-99,40934933
$F(^2P)$	TOGBSSs	19	18	-99,40934933
$Ne(^1S)$	SOGBSs	46,4	46,3	-128,547098
$Ne(^1S)$	DOGBSSs	40,8	29,4	-128,547098
$Ne(^1S)$	TOGBSSs	29,0	22,3	-128,547098

Tabela 6.3: Diferença (micro-hartree) entre as energias obtidas e a energia do estado fundamental dos átomos da primeira linha da tabela periódica. A última coluna mostra o estado fundamental de cada átomo.

serve que o terceiro gene de cada orbital ultrapassou o valor limite anteriormente definido (2,0). Porém, estes genes não assumiram valores muito altos (próximo de 4,0), o que poderia prejudicar o desempenho da função de base. Os outros genes apresentaram comportamento semelhante aos experimentos anteriores.

Em todos os experimentos realizados, o Algoritmo Genético foi executado com os seguintes parâmetros:

- Tamanho da População: 100
- Número de gerações: ver tabela 6.6
- Taxa inicial de crossover: 85%
- Taxa final de crossover: 60%
- Taxa inicial de mutação uniforme: 10%
- Taxa final de mutação uniforme: 40%
- Taxa inicial de mutação não uniforme: 10%

Átomo	Heurística	Cromossomo
$Li(^2S)$	SOGBSs	0,9992 1,0036
$Li(^2S)$	DOGBSSs	1,0142 0,9681 1,9964 1,2911
$Li(^2S)$	TOGBSSs	1,0112 0,9760 1,8732 1,2760 1,7070 1,1707
$Be(^1S)$	SOGBSs	1,0006 1,0030
$Be(^1S)$	DOGBSSs	1,0063 0,9730 1,9921 1,2583
$Be(^1S)$	TOGBSSs	1,0064 0,9764 1,9090 1,2451 1,8410 1,1658
$B(^2P)$	SOGBSs	1,0011 0,9983 0,9883 0,9963
$B(^2P)$	DOGBSSs	1,0030 0,9805 1,9949 1,1974 0,9955 0,9690 1,8859 1,3903
$B(^2P)$	TOGBSSs	1,0096 0,9839 1,7628 1,1563 1,1061 1,0079 0,9936 0,9706 1,4971 1,2232 0,9834 1,0036
$C(^3P)$	SOGBSs	1,0022 0,9983 1,0042 1,0000
$C(^3P)$	DOGBSSs	1,0003 0,9813 1,9543 1,1607 1,0130 0,9720 1,7057 1,2555
$C(^3P)$	TOGBSSs	1,0051 0,9895 1,6602 1,1178 1,0479 1,0007 0,1579 1,2316 0,9805 0,9757 1,0028 0,9835
$N(^4S)$	SOGBSs	0,9998 0,9982 1,0026 0,9965
$N(^4S)$	DOGBSSs	1,0064 0,9865 1,9206 1,1328 1,0166 0,9729 1,8286 1,2659
$N(^4S)$	TOGBSSs	1,0053 0,9903 1,6455 1,2515 1,5576 0,8210 0,6507 0,7172 0,9570 0,9719 0,4040 0,8354
$O(^3P)$	SOGBSs	1,0033 0,9982 1,0190 1,0035
$O(^3P)$	DOGBSSs	1,0007 0,9852 1,8856 1,1109 1,0230 0,9804 1,8047 1,2406
$O(^4P)$	TOGBSSs	1,0158 0,9846 1,9785 1,1325 1,7692 1,0666 1,5556 1,0729 1,0726 0,9969 1,5160 1,0956
$F(^2P)$	SOGBSs	1,0014 0,9980 1,0079 0,9999
$F(^2P)$	DOGBSSs	1,0048 0,9910 1,8218 1,0896 1,0169 0,9753 1,9035 1,2464
$F(^2P)$	TOGBSSs	1,0161 0,9850 1,9937 1,1184 1,2247 1,0110 0,5824 0,9766 0,9938 0,9874 1,0198 0,9957
$Ne(^1S)$	SOGBSs	1,0038 0,9979 1,0080 1,0021
$Ne(^1S)$	DOGBSSs	0,9962 0,9855 1,9403 1,0845 1,0051 0,9767 1,8595 1,2129
$Ne(^1S)$	TOGBSSs	1,0118 0,9870 1,5760 1,1988 1,3917 0,7942 1,0284 0,9719 1,6937 0,1714 0,7286 0,9459

Tabela 6.4: Os cromossomos de todas as otimizações.

Átomo	Heurística	Cromossomo			
$Ne(1S)$	DOGBSs	1.0189	0.96923	3.4360	1.2275
		1.0154	0.9641	2.5523	1.3932

Tabela 6.5: O cromossomo da otimização do Ne. Genes variam de 0 a 4.

- Taxa final de mutação não uniforme: 60%
- *gap* (Porcentagem da população substituída): 85%

Átomos	Heurística	Número de Gerações
Li-Be	SOGBSs	100
Li-Be	DOGBSs	300
Li-Be	TOGBSSs	500
B-Ne	SOGBSs	150
B-Ne	DOGBSs	700
B-Ne	TOGBSSs	900

Tabela 6.6: Número de Gerações nos experimentos.

Estes parâmetros foram escolhidos após a realização de alguns experimentos preliminares.

A segunda alternativa realizada neste trabalho visa à otimização dos parâmetros da expansão polinomial. Porém, neste caso, os autores em (Gomes, 2006) e (Klobukowski, 1994) não forneceram os valores dos parâmetros otimizados por eles. Desta forma, este trabalho realizou a otimização paramétrica sem nenhuma informação prévia. Além disso, o número de primitivas em cada uma das simetrias também é otimizado. Por exemplo, uma função de base 12s 4p contém 16 primitivas gaussianas. Contudo, esta distribuição entre as simetrias *s* e *p* pode não ser a ótima.

Em (Gomes, 2006), os autores apresentam uma tabela comparativa dos resultados dos modelos propostos com aqueles obtidos em (Klobukowski, 1994). Os cálculos foram realizados para 12 diferentes tipos de átomos, sendo que para cada átomo, 9 diferentes combinações de simetria foram testadas. Os resultados obtidos em (Gomes, 2006) se aproximam daqueles apresentados em (Klobukowski, 1994), porém são ligeiramente piores. Por esta razão, este trabalho está focado apenas na otimização da expansão polinomial original proposta em (Klobukowski, 1994) A tabela 6.7 apresenta as diferenças de energia para o estado fundamental, em microhartree, para os átomos de C e Ne obtidos nos dois trabalhos.

Devido ao grande número de diferentes experimentos e o alto custo computacional associado, serão apresentados apenas os resultados obtidos para os átomos de C e Ne. Para cada átomo, 5 diferentes quantidades de primitivas foram testadas. As tabelas 6.8 e 6.9 apresentam os resultados para os átomos de C e Ne, respectivamente.

Função de Base	C	Ne
10s4p	5401	55145
11s5p	1457	13871
12s6p	428	3725
13s7p	140	1078
14s8p	52	341
15s9p	20	116
16s10p	8	42
17s11p	4	16
18s12p	2	7

Tabela 6.7: Diferenças de energia (micro-hartree) entre os resultados obtidos pelo polinômio sugerido em (Klobukowski, 1994) e o estado fundamental para os átomos de C e Ne.

Número de Primitivas	FB	ΔE original	FB	ΔE otimizado
14	10s4p	5401	9s5p	3643
18	12s6p	428	12s6p	440
22	14s8p	52	14s8p	52
26	16s10p	8	16s10p	8
30	18s12p	2	19s11p	1

Tabela 6.8: Comparação dos resultados obtidos pelo polinômio sugerido em (Klobukowski, 1994) com aqueles otimizados neste trabalho. Todos para o átomo de C.

Número de Primitivas	FB	ΔE original	FB	ΔE otimizado
14	10s4p	55145	9s5p	20196
18	12s6p	3725	11s7p	2065
22	14s8p	341	13s9p	277
26	16s10p	42	16s10p	42
30	18s12p	7	18s12p	6

Tabela 6.9: Comparação dos resultados obtidos pelo polinômio sugerido em (Klobukowski, 1994) com aqueles otimizados neste trabalho. Todos para o átomo de Ne.

Nos resultados apresentados nas tabelas 6.8 e 6.9 as melhores funções de base têm seus resultados destacados em negrito.

Pode-se observar, através dos resultados apresentados na tabela 6.8, que o método de otimização usado encontrou melhores resultados para duas quantidades de primitivas diferentes (14 e 30 primitivas). Em ambos os resultados a distribuição das primitivas é diferente daquela apresentada em (Klobukowski, 1994). Para o total de 14 primitivas gaussianas, o resultado encontrado diminuiu o número de primitivas para a simetria s de uma unidade. O resultado para este caso teve uma melhora de 32,52%. Já para o caso com um total de 30 primitivas, a otimização aumentou o número de primitivas s de uma unidade. Neste caso, o número de primitivas é muito grande e a energia muito próxima do estado fundamental. Por outro lado, para as outras três configurações a distribuição das primitivas ficou exatamente como proposta em (Klobukowski, 1994), sendo que para duas delas (22 e 26 primitivas) o resultado foi o mesmo. Para o caso de 18 primitivas, o resultado obtido foi pior do que o proposto pela literatura.

Já para o átomo de Ne, a tabela 6.9 mostra que a distribuição das primitivas encontradas diminuiu o número de gaussianas para a simetria s de uma unidade para as três primeiras configurações (14, 18 e 22 primitivas). Para estas três configurações, a melhora obtida foi de 63,37%, 44,56% e 18,77%, respectivamente. Já para as outras duas configurações, a distribuição de primitivas se manteve igual. O resultado para o total de 26 primitivas foi igual ao anterior, enquanto que para 30 primitivas a energia diminuiu de 1 micro-hartree.

Neste caso, utilizou-se uma heurística co-evolucionária com três diferentes espécies. Duas espécies foram usadas para otimizar os parâmetros das simetrias s e p e uma espécie otimizou a distribuição das simetrias. Todas as espécies foram otimizadas por um algoritmo evolucionário com inspiração quântica (AEIQ-R). Cinco experimentos foram realizados para cada configuração. Apenas os melhores resultados são apresentados. Os parâmetros utilizados pelo GA estão listados a seguir:

- Tamanho da População Clássica: 100
- Tamanho da População Quântica: 2
- Número de Observações: 5
- Número de gerações: 600
- Taxa de crossover: 100%
- Taxa de mutação: 5%

Por fim, a última alternativa realizada visa otimizar diretamente cada um dos expoentes, independente de uma função relacionada. Neste caso a quantidade de

parâmetros a serem otimizados é bem maior. Para um orbital com N expoentes, a representação do cromossomo será definida da seguinte forma:

$$\text{cromossomo} = [\alpha_1 \quad \Delta_2 \quad \Delta_3 \quad \dots \quad \Delta_N] \quad (6-16)$$

onde α_1 é o expoente inicial, com valor no intervalo de 0 a 1 e Δ_i o fator de multiplicação para o novo expoente, no intervalo [1.3 6]. Logo, o valor do i-ésimo expoente é dado pela equação 6-17.

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} * \Delta_i \quad (6-17)$$

O valor de 1,3 é suficiente para evitar a dependência linear entre os expoentes, enquanto que o valor máximo igual a 6 evita expoentes com valores extremamente grandes.

Dois experimentos foram realizados para o átomo de neônio. Cinco experimentos foram realizados para funções de base de tamanhos diferentes. Os resultados são apresentados na tabela 6.10.

Tamanho da Função	AG	(Partridge, 1989)	HF numérico (Bunge,1992)
13s 8p	-128,546677	-128,546677	-128,547098
18s 13p	-128,547094	-128,547094	-128,547098

Tabela 6.10: Resultados obtidos para o átomo de neônio.

Observe que os valores obtidos são iguais àqueles apresentados em (Partridge, 1989). A obtenção de resultados idênticos sugere que os parâmetros otimizados em (Partridge, 1989) são ótimos. Porém, os resultados obtidos anteriormente na literatura necessitam de um bom ponto de partida, obtidos normalmente a partir de funções de base já otimizadas. Por outro lado, o AG não necessita de nenhuma informação preliminar e parte de uma solução totalmente aleatória. Obviamente, a metodologia proposta neste trabalho é muito mais eficiente, principalmente na otimização de funções de base totalmente novas.