

7

Otimização de Agregados Atômicos e Moleculares

7.1

Introdução

Agregados podem ser compostos por átomos ou moléculas. Estes agregados podem possuir entre algumas unidades e milhões de átomos e moléculas (Johnston, 2003). O interesse em agregados cresce, em parte, porque eles constituem uma nova classe de materiais que possuem propriedades diferentes quando comparados às moléculas isoladas ou grandes pedaços de matéria. Por exemplo, alguns metais (ex. paládio) não são magnéticos no estado sólido, mas apresentam magnetismo quando formam agregados. Outra razão importante para este tipo estudo é o entendimento da evolução das propriedades com o aumento gradual do tamanho dos agregados (Johnston, 2003).

A teoria tem um papel muito importante no estudo dos agregados, já que muitas das suas propriedades são difíceis de serem medidas experimentalmente e dados de espectroscopia são geralmente interpretados em termos de modelos teóricos.

Quando um cálculo empírico, semi-empírico ou *ab initio* é usado para descrever as ligações de um agregado, um dos primeiros objetivos é encontrar o arranjo de átomos (ou íons ou moléculas) que corresponde à menor energia, ou seja, o mínimo global (MG) na superfície de energia potencial (Doye, 2004). A importância de encontrar o agregado que corresponde ao mínimo global se dá por este ser o candidato mais provável de ser formado, já que é o mais estável. Porém, dependendo das condições do meio envolvido, estruturas meta-estáveis de baixa energia podem ser formadas, sendo importante estudar não somente o agregado de menor energia, como também aqueles de energia próxima.

Como o número de mínimos aumenta exponencialmente com o aumento do agregado, encontrar o mínimo global é uma tarefa computacionalmente cara. Já foi provado que métodos como simulação Monte Carlo (MC), Dinâmica Molecular (MD) e *Simulated Annealing* (SA) possuem dificuldades para encontrar o mínimo global com alguns tipos de interações (Johnston, 2003). Por esta razão, Algoritmos Genéticos (AG) têm sido muito utilizados na otimização da geometria de agregados

atômicos e moleculares.

7.2

Histórico

A busca pelas geometrias de pequenos agregados depende muito da inicialização da estrutura. Nos últimos anos, Algoritmos Genéticos têm sido usados para encontrar o mínimo global e os mínimos locais de energia mais baixa (Johnston, 2003) (Doye, 2004) (Alexandrova, 2004) (Alexandrova, 2005) (Bazterra, 2004). O uso de Algoritmos Genéticos para a otimização da geometria de agregados teve início na década de 90 por Hartke (Hartke, 1993) e Xiao e Willians (Xiao, 1993) para a otimização de pequenos agregados de silício e agregados moleculares, respectivamente. Em ambos os casos, a geometria dos agregados era codificada por bits. Depois de seu trabalho pioneiro, Hartke publicou o resultado da otimização da geometria por Algoritmos Genéticos para outros agregados, tais como água (Hartke, 2003) e mercúrio (Hartke, 2001).

Uma evolução importante para a otimização dos agregados por Algoritmos Genéticos foi introduzida por Zeiri, que passou a representar a estrutura do agregado por genes reais (Zeiri, 1995). Esta metodologia permitiu representar a posição dos elementos de forma contínua, removendo a necessidade de codificação e decodificação do cromossomo binário. Em seguida, Deaven e Ho desenvolveram um algoritmo híbrido onde uma minimização local por gradiente é aplicada sempre que uma nova estrutura é gerada pelo Algoritmo Genético (Deaven, 1995). A introdução da minimização local transforma a curva do potencial de energia em uma superfície de degraus, onde cada degrau corresponde a uma base de atração, como mostrado na figura 7.1. Esta simplificação facilita consideravelmente a busca pelo mínimo global, reduzindo o espaço de busca do Algoritmo Genético. Neste contexto, a utilização da minimização local corresponde a uma evolução Lamarquiana, ao invés da Darwiniana, já que os indivíduos agregam aos seus cromossomos características que adquiriram pela minimização local, alterando parte do que foi herdado.

Outra melhoria introduzida por Deaven e Ho foi a introdução de um novo operador tri-dimensional, chamado de corte e união (em inglês, "*cut and splice*") (Deaven, 1995). Este operador dá um significado físico maior ao processo de crossover. Neste caso, bons esquemas correspondem às regiões dos agregados pais que possuem energia local baixa. Deaven e Ho aplicaram este operador na otimização de agregados de carbono usando potenciais empíricos, permitindo encontrar muito mais mínimos de baixa energia que outros operadores (Johnston, 2003). Um exemplo deste operador é mostrado na figura 7.2.

Geralmente, pelo alto poder computacional necessário, a otimização de agregados é realizada com o auxílio de métodos empíricos ou semi-empíricos.

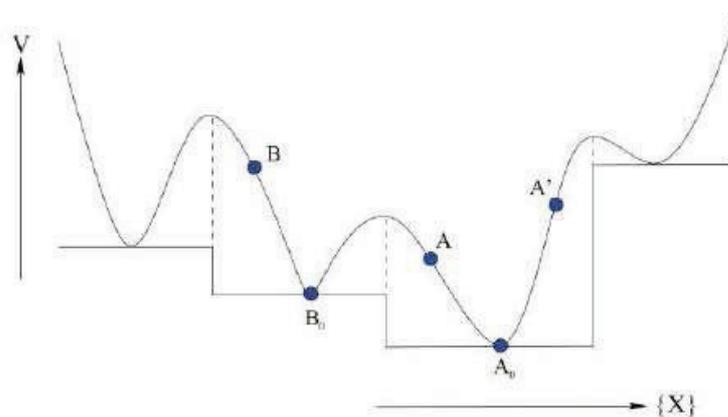


Figura 7.1: Simplificação da superfície de energia por degraus.

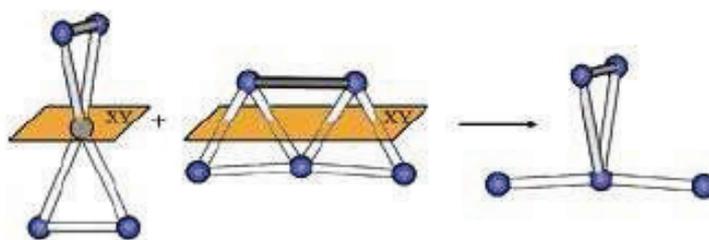


Figura 7.2: Exemplo do operador de crossover criado por Deaven e Ho.

Mais recentemente, Alexandrova e Boldyrev apresentaram a otimização de diversos agregados usando métodos quânticos, tais como DFT (Alexandrova, 2004) (Alexandrova, 2005).

7.3 Descrição do Problema

Neste trabalho a otimização da geometria dos agregados foi realizada seguindo o fluxograma mostrado na figura 7.3.

Em cada ciclo do Algoritmo Genético, um conjunto de novos indivíduos é criado para substituir os piores indivíduos da população. A porcentagem de indivíduos substituídos é chamada de *GAP*. Como proposto por Deaven e Ho (Deaven, 1995), todos os indivíduos criados são otimizados para o mínimo local mais próximo, usando-se um método de gradiente.

As características do Algoritmo Genético são descritas a seguir.

7.3.1 Representação dos Indivíduos e Geração da População Inicial

Conforme já foi discutido, este trabalho visa à otimização da geometria de agregados iônicos e moleculares. A representação do problema pelo cromossomo deve ser diferente para cada um dos dois casos, conforme mostrado a seguir:



Figura 7.3: Fluxograma da otimização de agregados atômicos e moleculares.

- Agregados Atômicos: três genes reais (x , y e z) representam a posição de cada átomo do agregado. Logo, o tamanho do cromossomo é igual a $3N$, onde N é o número total de átomos. A figura 7.4 mostra um exemplo de cromossomo para um agregado com 3 átomos.



Figura 7.4: Cromossomo do agregado iônicos.

- Agregados Moleculares: neste caso são usados seis genes reais (x , y , z , α , β , θ). Os três primeiros genes representam a posição do átomo base da molécula e os outros três genes a orientação da molécula. Logo, o tamanho do cromossomo é igual a $6N$, onde N é o número total de moléculas. A figura 7.5 mostra um exemplo de cromossomo para um agregado com 3 moléculas.



Figura 7.5: Cromossomo do agregado molecular.

Conforme mostra o fluxograma da figura 7.3, o primeiro passo do Algoritmo Genético é a geração da população inicial. O tamanho da população do Algoritmo Genético, N_{pop} , varia de acordo com o número de átomos ou moléculas e é definido pelo usuário. Para os estudos de casos apresentados neste trabalho, este valor não ultrapassa 50. Os indivíduos da população inicial são gerados aleatoriamente, respeitando um limite de máximo espaço, R , definido pelo usuário de acordo com

as distâncias inter-atômicas nos agregados. Todos os indivíduos gerados aleatoriamente na primeira geração são, posteriormente, otimizados para o mínimo local mais próximo.

7.3.2

Avaliação e Seleção dos Genitores

A avaliação de cada um dos indivíduos é dada pela energia obtida por algum cálculo de química computacional.

A seleção dos genitores usada neste trabalho é conhecida como roleta. Neste caso, os indivíduos mais aptos têm uma probabilidade maior de serem escolhidos para gerarem os novos indivíduos. Como o objetivo, neste trabalho, é minimizar a energia, os indivíduos de menor energia devem ter uma probabilidade maior de serem escolhidos. Portanto, com o intuito de auxiliar a evolução do Algoritmo Genético, este trabalho usa um método de normalização linear, com os valores variando entre 1 e N_{pop} . A tabela 7.1 apresenta um exemplo simples de uma população de 10 indivíduos. A segunda coluna mostra a avaliação original do indivíduo, ou seja, a energia do agregado correspondente em uma unidade de medida qualquer. A terceira coluna mostra a aptidão do indivíduo após a aplicação de uma normalização linear de mínimo 5 e máximo 50. Os valores desta última coluna são usados pela roleta para a seleção dos genitores. Logo, como era desejado, um indivíduo de menor energia tem mais probabilidade de ser escolhido do que um indivíduo de maior energia.

Indivíduo	Avaliação Original	Aptidão Normalizada
1	-123,46	50
2	-123,42	45
3	-123,40	40
4	-123,36	35
5	-123,25	30
6	-123,18	25
7	-123,03	20
8	-122,42	15
9	-121,01	10
10	-119,68	5

Tabela 7.1: Aptidão dos indivíduos.

7.3.3

Operadores

Existem dois tipos principais de operadores genéticos responsáveis pela criação de novos indivíduos.

O operador de *crossover* é usualmente aplicado para combinar o material genético de dois genitores para a criação de novos indivíduos. Normalmente, o operador proposto por Deaven e Ho (Deaven, 1995), corte e união, é utilizado com sucesso. Um exemplo deste operador é mostrado na figura 7.2. Apesar do bom desempenho apresentado por este operador, para agregados que apresentam mais de um tipo de elemento pode ser extremamente difícil encontrar uma posição de corte que mantenha o mesmo número de átomos de cada elemento no agregado. Com o intuito de resolver este problema, este trabalho apresenta uma variação deste operador combinada com a metodologia de um operador para problemas baseados em ordem (Michalewicz, 1994).

O funcionamento do operador proposto é descrito a seguir: A figura 7.6 mostra a estrutura de dois agregados que poderiam ser usados para gerar dois novos indivíduos. Para aplicar o operador, é escolhido aleatoriamente o eixo onde os agregados serão cortados e o ponto de corte usado. Suponha que tenha sido escolhido o eixo z (de baixo para cima na página) e o ponto de corte 3, ou seja, os agregados serão cortados abaixo do terceiro átomo de cima para baixo. Caso o procedimento do operador corte e união fosse usado, os novos agregados gerados seriam iguais aos mostrados na figura 7.7. Observe que o agregado à esquerda possuiria 5 átomos do elemento azul e 3 do elemento laranja. O inverso ocorreria com o outro agregado. Obviamente, estes agregados são inválidos, já que o desejado é possuir quatro átomos de cada elemento.

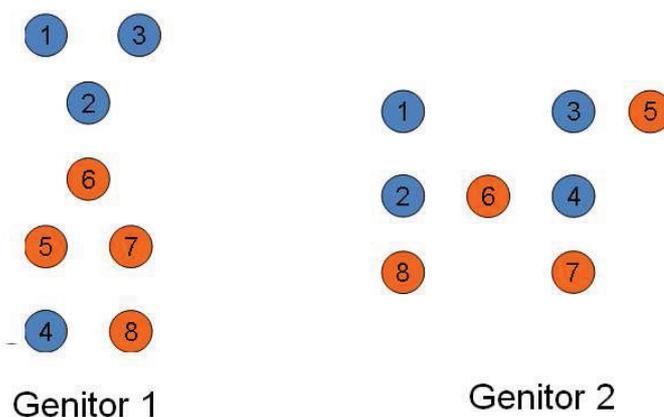


Figura 7.6: Dois agregados genitores.

Para resolver o problema descrito acima e sempre gerar indivíduos válidos, o operador proposto enumera todos os átomos do agregado. Os átomos acima do ponto de corte do agregado 1 (1, 2 e 3) são mantidos em suas posições originais e os átomos abaixo da linha de corte (4, 5, 6, 7 e 8) completam o agregado com as posições ocupadas no agregado 2. O outro filho é formado de maneira semelhante, somente invertendo os agregados. A figura 7.8 mostra os novos indivíduos gerados. Como pode ser visto, o novo operador não gera indivíduos inválidos. A única

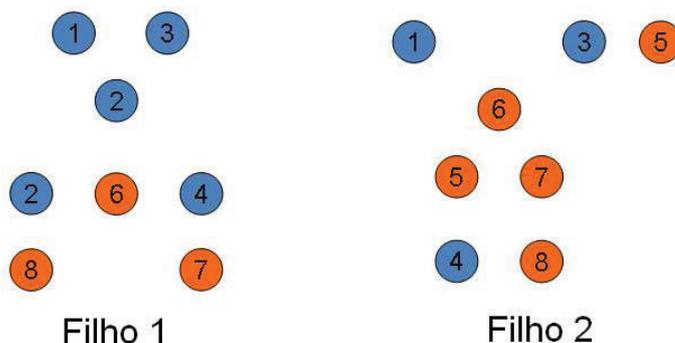


Figura 7.7: Dois filhos inválidos.

desvantagem deste novo operador é a inserção de átomos em uma região de mínimo local, como ocorre na parte superior do filho 2 da figura 7.8.

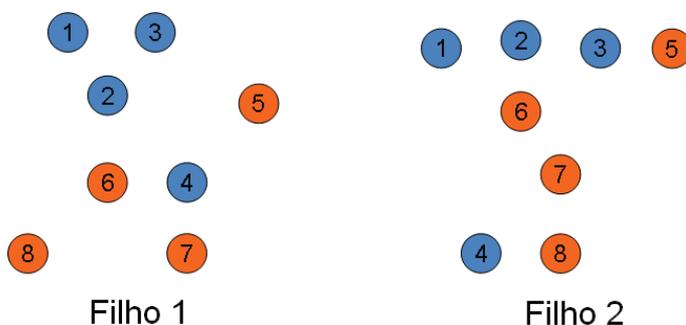


Figura 7.8: Dois novos indivíduos gerados.

Com os objetivos de evitar a estagnação e manter a diversidade da população, um ou mais operadores de mutação são introduzidos no Algoritmo Genético. Johnston apresentou uma diversidade de operadores para agregados atômicos, que podem ser facilmente estendidos aos agregados moleculares (Johnston, 2003). Os operadores são descritos a seguir:

- Deslocamento de átomo: A mutação ocorre pela alteração aleatória das coordenadas geométricas de alguns átomos do agregado;
- Torção: A mutação ocorre pela rotação, no eixo z, da metade superior do agregado. O ângulo de rotação é escolhido aleatoriamente;
- Substituição de agregado: Um agregado completo é substituído por um novo agregado gerado aleatoriamente. O novo agregado é gerado exatamente da mesma forma que os agregados da população inicial;
- Troca de átomo: A mutação ocorre pela troca de pares de átomos de elementos diferentes.

7.4

Agregados de Li e F

7.4.1

Agregados de $(LiF)_nLi^+$

Este experimento visa obter as geometrias mais estáveis para agregados de $(LiF)_nLi^+$, onde $n = 2 - 4$. Os agregados otimizados são usados para explicar os resultados experimentais realizados no laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio, onde uma superfície de LiF policristalino é bombardeada por fragmentos de fissão do ^{252}Cf de $\approx 60 MeV$, ocasionando a emissão de íons secundários que são estudados por espectroscopia de massa. O espectro de íons positivos é dominado pela série $(LiF)_nLi^+$, $n = 0 - 7$, aparecendo com uma abundância de duas ordens de grandeza maior que a série $(LiF)_n^+$ (Fernandez, 2009).

Na busca pela geometria dos agregados, as energias, usadas como aptidões dos indivíduos do Algoritmo Genético, foram obtidas utilizando o método DFT com o funcional híbrido B3LYP e a função de base 3-21G. Todos os cálculos foram realizados usando o programa GAUSSIAN 03 (G03). Neste experimento, o objetivo é encontrar o agregado de menor energia, além de outros de baixa energia. Portanto, todas as estruturas que convergiram com sucesso para um mínimo local durante a evolução foram guardadas em um banco de estruturas e posteriormente refinadas usando-se uma função de base maior, 6-311++G(3df,3pd).

Nestes experimentos o tamanho da população inicial do AG variou entre 15 e 20 indivíduos, dependendo do número de átomos envolvidos. O número de gerações foi sempre igual a 50. O operador de crossover utilizado foi o proposto neste trabalho e descrito anteriormente e a mutação aplicada foi a de deslocamento de átomos. O AG só foi aplicado em agregados com multiplicidade singlete. Para multiplicidades de spin maiores diferentes rodadas dos AG são necessárias, como descrito em (Alexandrova, 2004). Alguns cálculos isolados foram realizados com multiplicidade triplete, porém a energia sempre apresentou um valor maior. Por esta razão, apenas os cálculos com multiplicidade singlete foram considerados.

Em todos os experimentos, o agregado de menor energia foi encontrado nas primeiras cinco gerações. Comportamento semelhante foi observado nos trabalhos (Alexandrova, 2004) e (Alexandrova, 2005). Esta rápida convergência se deve ao fato da otimização tratar agregados com poucos átomos (um máximo de 9 átomos), além do uso de um algoritmo de minimização local eficiente. Ao longo da evolução, os operadores genéticos tiram proveito das estruturas mais estáveis para encontrar outros isômeros de baixa energia.

Os resultados para os experimentos de $n = 2$ são mostrados na tabela 7.2 e para $n = 3$ na tabela 7.3. Os resultados para $n = 4$ são mostrados no apêndice

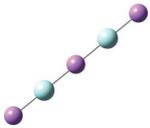
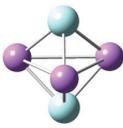
-222.4186509	-222.4045603	-222.3960408
		

Tabela 7.2: Estruturas dos aglomerados $(LiF)_2Li^+$.

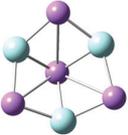
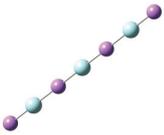
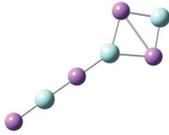
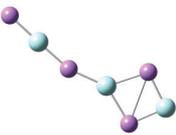
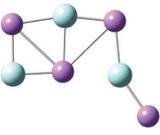
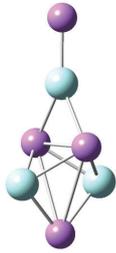
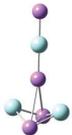
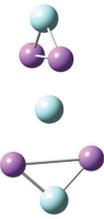
-329.9832686	-329.966228	-329.9636088
		
-329.9631894	-329.96154	-329.9542264
		
-329.9477844	-329.9439183	
		

Tabela 7.3: Estruturas dos aglomerados $(LiF)_3Li^+$.

C. As tabelas mostram as estruturas em ordem crescente de energia (em Hartree). Todas as energias apresentadas foram corrigidas para a energia de ponto zero (do inglês *Zero Point Energy* - ZPE) para obter a energia total ($E_T = SCF + ZPE$). Experimentos com agregados maiores não foram realizados devido ao grande tempo computacional necessário.

Observe que o agregado linear é o mais estável para $n = 2$. Para $n = 3$, a estrutura linear foi encontrada como a segunda mais estável. Uma estrutura tendendo à cúbica é ligeiramente mais estável neste caso. Já para $n = 4$, o Algoritmo Genético não foi capaz de encontrar uma estrutura linear, conforme mostrado no apêndice C. Esta estrutura foi simulada separadamente e a energia obtida foi igual a -437.5114563 Hartrees. Das 17 estruturas encontradas para este caso, apenas quatro possuem energia maior que a energia do agregado linear. O trabalho

(Fernandez, 2009) mostra que as estruturas lineares são cada vez menos estáveis à medida que tamanho do agregado aumenta.

Pode-se concluir que o Algoritmo Genético não foi capaz de encontrar o agregado linear por dois motivos. O primeiro e mais importante é que o cubo de raio R definido para inicializar a população é pequeno para acomodar o agregado linear. Além disso, o agregado linear possui energia relativamente alta quando comparado aos agregados mais estáveis, dificultando a sua formação pelos operadores genéticos. Para contornar este problema, poder-se-ia usar a estratégia adotada em (Alexandrova, 2005), onde agregados lineares e planares são introduzidos já na população inicial.

Apesar das estruturas mais estáveis encontradas neste trabalho serem iguais às aquelas apresentadas anteriormente na literatura, o uso do AG permitiu introduzir uma grande quantidade de isômeros de baixa energia diferentes daqueles apresentados para $n = 3$ e 4 (Haketa, 2002).

7.4.2

Agregados de $(LiF)_n$

Estes experimentos seguem o mesmo método descrito para os agregados de $(LiF)_nLi^+$. A maior diferença é que estes agregados são neutros.

Tal como os agregados da seção anterior, neste caso foram otimizados agregados para $n = 2 - 4$. Os resultados para $n = 2$ estão mostrados na tabela 7.4 e para $n = 3$ na tabela 7.5. Os resultados para $n = 4$ são mostrados no apêndice C. Observe que para este caso, o agregado linear não é o mais estável até mesmo para $n = 2$.

Novamente, este trabalho introduz agregados diferentes daqueles apresentados para $n = 3$ e 4 na literatura (Haketa, 2002).

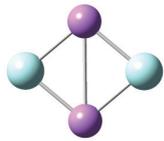
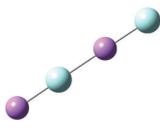
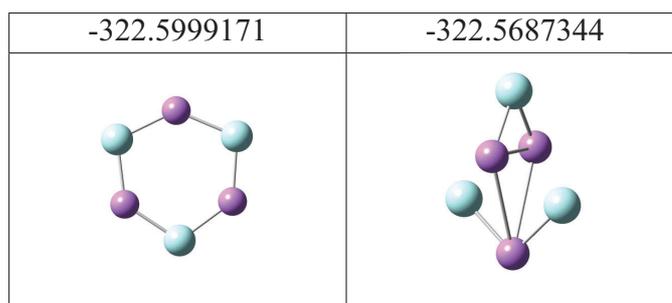
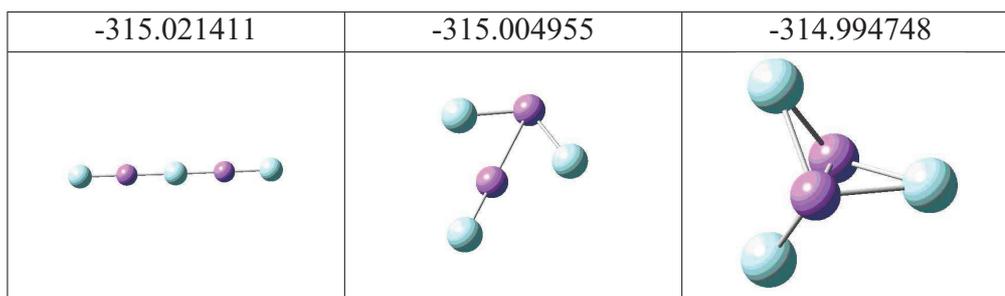
-215.0392339	-214.993798
	

Tabela 7.4: Estruturas dos aglomerados $(LiF)_2$.

7.4.3

Agregados de $(LiF)_nF^-$

Os mesmos experimentos foram realizados para os íons negativos $(LiF)_nF^-$. Os resultados para $n = 2$ são apresentados na tabela 7.6 e para $n = 3$ na tabela 7.7. Os resultados para $n = 4$ e 5 também são mostrado no apêndice C.

Tabela 7.5: Estruturas dos aglomerados $(LiF)_3$.Tabela 7.6: Estruturas dos aglomerados $(LiF)_2F^-$.

Tal como foi observado para os íons positivos, o agregado linear é o mais estável para $n = 2$ e o segundo mais estável para $n = 3$. Para $n = 4$ e 5, os agregados lineares não são tão estáveis, assim como havia sido observado com os agregados positivos. Neste caso, o AG encontrou o agregado linear para $n = 4$ e este é o que possui a nona menor energia. Por outro lado, o agregado linear não foi encontrado para $n = 5$. Este agregado foi calculado separadamente e sua energia é maior do que a dos 14 encontrados.

Os resultados deste trabalho estão presentes em (Fernandez, 2009b) e fazem parte da primeira investigação sobre os agregados de $(LiF)_nF^-$.

7.5

Agregados de H_2O

Agregados de água neutros têm sido extensivamente investigados por um longo período de tempo por fornecerem um entendimento importante das propriedades de moléculas de água, inclusive através do uso de algoritmos evolutivos (Guimarães, 2002) (Nguyen, 2008) (Bandow, 2006) (Silva, 2006). Grande parte dos estudos concentra suas atenções na investigação das mudanças de estruturas e propriedades de pequenos agregados de água com relação ao número de moléculas. Vários resultados de cálculos *ab initio* mostram que o potencial intermolecular água-água praticamente governa a estrutura dos agregados. Além disso, o interesse por potenciais empíricos (mecânica molecular) tem crescido com o objetivo de descrever as interações intermoleculares água-água de maneira mais precisa e com maior rapidez (Fanourgakis, 2006) (Burnham, 2002).

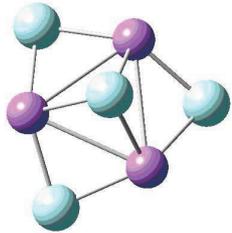
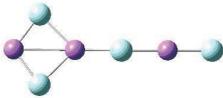
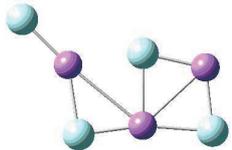
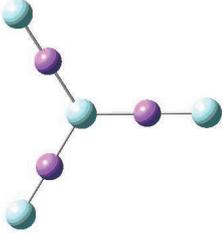
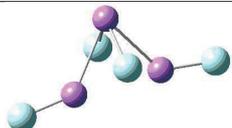
-422.575126	-422.565739	-422.560808
		
-422.557149	-422.549052	-422.540097
		
-422.530358		
		

Tabela 7.7: Estruturas dos aglomerados $(LiF)_3F^-$.

Comparativamente com o número de trabalhos com agregados de água neutros, o estudo de agregados de água iônicos ainda é escasso e poucos trabalhos são encontrados na literatura (Vostrikov, 2006) (Kulkarni, 2008) (Likholyot, 2007).

Este trabalho tem como objetivo o estudo teórico da formação de agregados de água iônicos a partir de experimentos semelhantes àqueles realizados com os agregados de Li e F descritos na seção anterior. Este trabalho foi realizado em três fases distintas, conforme apresentadas a seguir:

- Otimização de agregados de água neutros $(H_2O)_n$, $n = [1, 8]$;
- Obtenção dos agregados positivamente carregados $(H_2O)_n^+$, $n = [1, 8]$
- Obtenção de agregados iônicos através da agregação de íons aos agregados neutros $(H_2O)_nI$, $n = [1, 8]$ onde I pode ser H_2O^+ , H_3O^+ ou OH^- .

Cada uma das etapas serão descritas a seguir.

7.5.1

Agregados de $(H_2O)_n$

Esta primeira etapa apresenta o uso de Algoritmos Genéticos (AG) para encontrar o mínimo global de energia de agregados de água usando o potencial empírico TTM2.1-F. De fato, o método de busca e otimização AG já foi recentemente utilizado para a otimização de agregados de água com o potencial TTM2.1-F para $n = 6 - 34$ (Bandow, 2006).

Em seguida, os agregados obtidos por esta metodologia foram recalculados usando o método DFT B3LYP/6-311++G(2d,2p). O método e função de base escolhidos foram baseados nos resultados apresentados em (Bryantsev, 2009), onde vários níveis de teoria foram usados para o cálculo de agregados de água neutros e ionizados. Os resultados obtidos nesta seção servem como base para a realização das etapas seguintes.

O TTM2-F é um potencial de interação flexível e polarizável desenvolvido por Burnham e Xantheas (Burnham, 2002). Apesar de o modelo ter sido apenas parametrizado com dímeros de água, já foi mostrado que ele é capaz de reproduzir as energias de ligação de agregados de água com grande concordância com os cálculos em MP2 para $n = 2 - 6$ e $n = 20$ (Lagutschenkov, 2005). Neste trabalho nós consideramos o potencial empírico TTM2.1-F, que é uma versão revisada do modelo original e apresenta resultados que resolvem cálculos relacionados ao momento de dipolo de água individuais e pequenas interações intermoleculares (Fanourgakis, 2006).

Os resultados obtidos neste trabalho concordam com os resultados apresentados na literatura (Bandow, 2006) e são apresentados na tabela 7.8. Os agregados mais estáveis para $n = 3, 4$ e 5 formam estruturas em anel.

A primeira estrutura 3D aparece para $n = 6$. Neste caso, o anel não é a estrutura mais estável. A estrutura de menor energia encontrada é em forma de gaiola com quatro anéis quaternários. Este resultado, juntamente com os outros resultados da literatura, sugere que os anéis quádruplos e quádruplos sejam energeticamente mais favoráveis que os anéis sêxtuplos. O Agregado para $n = 7$ é muito próximo do anterior, porém este apresenta três anéis quádruplos, um triplo e um quádruplo. Este último agregado é praticamente um cubo, com um vértice faltando. Finalmente, o agregado para $n = 8$ forma um cubo perfeito, contendo seis anéis quádruplos.

7.5.2

Agregados de $(H_2O)_n^+$

Nesta segunda etapa, os agregados de $(H_2O)_n$ obtidos anteriormente serão usados de base para a obtenção dos agregados positivos. Imagine que os agregados neutros tenham se formado em um processo de bombardeamento semelhante ao que foi descrito para os agregados de Li e F. Suponha agora que, durante o bombardeamento, um agregado neutro e estável tenha sido atingido por um elétron e este tenha arrancado um elétron do agregado, deixando-o com uma carga positiva, conforme ilustrado na figura 7.9.

Os agregados obtidos a partir daqueles neutros e estáveis são mostrados na tabela 7.9. É fácil perceber que a maioria dos agregados iônicos possui geometria diferente dos agregados neutros originais. Para $n = 2$, um dos hidrogênios de uma

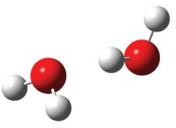
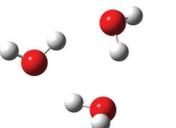
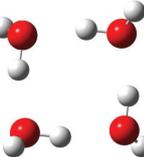
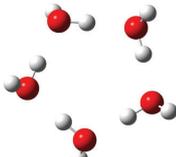
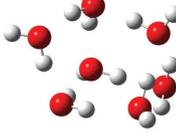
-152,931994	-229,410557
	
-305,891845	-382,367790
	
-458,842485	-535,322505
	
-611,808416	
	

 Tabela 7.8: Estruturas dos aglomerados $(H_2O)_n$.


Figura 7.9: Formação de agregados de água positivos através da perda de um elétron.

molécula parece migrar para a outra molécula, deixando a primeira com apenas um átomo de hidrogênio. Para $n = 3$, as moléculas de água praticamente se mantêm, exceto por um átomo de hidrogênio que se distancia do átomo de oxigênio, mas não o suficiente para migrar para outra molécula. Neste caso, a estrutura em anel é desfeita e há um agregado com uma ligação de hidrogênio e duas moléculas ligadas por uma interação iônica. Já para o caso de $n = 4$, a estrutura é muito semelhante àquela apresentada na tabela 7.8. Porém, esta estrutura encontrada não é um mínimo

verdadeiro, ou seja, é instável. Os diversos cálculos realizados não foram capazes de encontrar um agregado estável para este caso. Pode-se considerar que este composto é uma radical livre catiônico, que são comuns em espectroscopia de massa, apesar de menos estáveis que os radicais livre aniônicos. Estes radicais costumam se fragmentar em misturas de espécies iônicas e radicais livres não carregados.

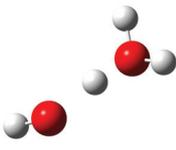
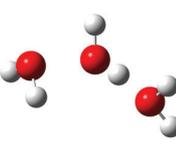
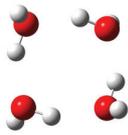
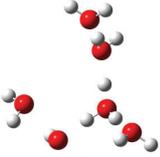
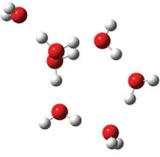
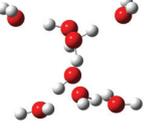
-152,535233	-229,039935
	
-305,492964	-381,981257
	
-458,513164	-535,002857
	
-611,485133	
	

Tabela 7.9: Estruturas dos aglomerados $(H_2O)_n^+$.

Já para $n = 5$, o agregado estável obtido é muito próximo da estrutura do agregado neutro original. Porém, neste caso, o anel formado pelas moléculas está um pouco fora do plano. Para $n = 6$, a estrutura neutra apresentada anteriormente se transforma em uma estrutura mais aberta e, tal como ocorreu para $n = 2$, um átomo de hidrogênio migra para uma outra molécula. Para $n = 7$, a estrutura neutra em formato tendendo a um cubo se transforma em uma estrutura em anel com cinco moléculas, tal como para $n = 5$, ligada a um agregado muito parecido com aquele para $n = 2$ neutro mostrado na tabela 7.8. Finalmente, a estrutura do agregado neutro em forma de cubo para $n = 8$ se transforma em uma estrutura muito diferente, contendo um anel quádruplo, dois anéis quádruplos e dois agregados idênticos àqueles para $n = 2$ neutro.

É curioso observar que apenas para o agregado com quatro moléculas de água não foi possível encontrar uma estrutura iônica estável. Este fato pode ter

ocorrido por duas razões: primeiro, as estruturas estáveis para o agregado iônico com quatro são realmente muito diferentes da estrutura neutra, sendo impossível obtê-la partindo-se da estrutura inicial. A outra possibilidade é a deficiência dos métodos teóricos utilizados, não permitindo encontrar a solução exata. Para eliminar esta hipótese, vários cálculos, em diferentes níveis de teoria, devem ser realizados e seus resultados analisados.

A importância destes cálculos teóricos é fundamental para explicar a geometria dos agregados de água formados experimentalmente. Nesta fase, este trabalho visa explicar a formação de agregados a partir de agregados neutros estáveis, tal como muitos devem se formar na natureza. A próxima fase mostra uma outra alternativa para a formação de agregados iônicos.

7.5.3

Agregados de $(H_2O)_nI$

Tal como foi feito para o caso anterior, os agregados neutros serão usados como base para encontrar novos agregados iônicos. Porém, neste caso vamos considerar que um íon (positivo ou negativo) vai de encontro com o agregado neutro, mas sem energia suficiente para quebrá-lo, ou seja, o íon se ligará à superfície do agregado. Após se adsorver na superfície deste, o novo agregado é relaxado como um todo para encontrar a estrutura mais estável do composto iônico. Todo este processo está ilustrado na figura 7.10.

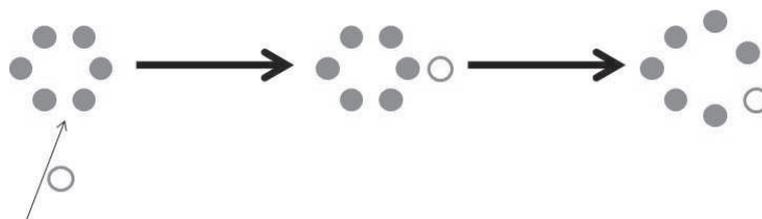


Figura 7.10: Formação de agregados de água iônicos através da agregação de moléculas iônicas.

Contudo, os íons podem se aproximar da superfície do agregado com diversas orientações diferentes e em diferentes posições. Logo, com o intuito de minimizar a quantidade de cálculos e, principalmente, estudar as configurações com maior probabilidade de ocorrer, um Algoritmo Genético foi usado para encontrar a configuração mais estável para o íon na superfície do agregado.

O cromossomo que representa a solução do problema possui sete genes e está ilustrado na figura 7.11. Os três primeiros genes (x , y e z) são usados para definir o vetor que parte do centroide do agregado e indica a posição do íon na superfície deste. O quarto gene (r) indica qual a distância do átomo referência do íon (neste caso o átomo marcado de preto na figura) com relação ao centroide. Por fim, os

três últimos genes (α , β e γ) são usados para definir a orientação do íon, ou seja, a rotação deste. Estes genes representam os ângulos de Euler, que permitem a rotação em uma esfera.

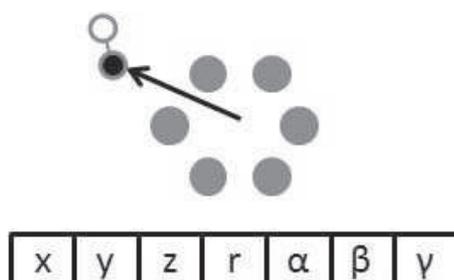


Figura 7.11: O cromossomo para encontrar a posição mais estável do íon na superfície do agregado e a figura ilustrativa do problema em 2D.

Os valores de x , y e z variam de 0 a 1. Os ângulos α e γ variam de $-\pi$ a π e β varia de 0 a π . Já o valor de r varia de 0,5 a 7 Å para $n \leq 6$ e de 1,5 a 9 Å, caso contrário.

Por se tratar de um problema de otimização numérica, decidiu-se utilizar o Algoritmo Evolutivo com Inspiração Quântica (AEIQ), já descrito anteriormente. Os parâmetros do algoritmo usado são listados abaixo:

- Tamanho da População Clássica: 200
- Tamanho da População Quântica: 5
- Porcentagem de Observações: $5/200 = 2,5\%$
- Intervalo de Variações (Gerações): 10
- Taxa de Crossover: 95
- Taxa de Mutação: 10
- Variação da Largura do Pulso: 10
- Gerações: 400
- Rodadas: 5

Os parâmetros acima dizem que 200 soluções são geradas aleatoriamente no início da execução. A cada uma das 399 gerações seguintes, um indivíduo clássico (solução para o problema) é gerado por cada indivíduo quântico (distribuição de probabilidades), totalizando 5 indivíduos por geração. A cada um destes novos indivíduos gerados há uma probabilidade de 95% da aplicação de crossover com outro indivíduo já existente na população, tal como no AG clássico. A cada 10 gerações, a largura da função de distribuição é estreitada ou alargada em 10%, dependendo da evolução do experimento. Se o algoritmo converge, os indivíduos

passam a sofrer mutações para poder explorar melhor o espaço de busca. O AG é repetido 5 vezes de forma independente.

O número de moléculas de água nos agregados estudados variam de 2 a 8 e três íons diferentes foram testados. Para cada uma destas configurações, 5 rodadas independentes do AG foram feitas, totalizando 105 execuções do AG para obter os resultados descritos a seguir.

Os resultados obtidos pelo AG são posteriormente refinados utilizando o mesmo método DFT B3LYP/6-311++G(2d,2p) utilizados nos cálculos anteriores.

Os três íons estudados neste trabalho são: H_2O^+ , H_3O^+ e OH^- . Os resultados são apresentados abaixo.

H_2O^+

Os resultados obtidos para estes agregados são apresentados na tabela 7.10 e estão ordenados por tamanho e energia. Cada agregado é identificado por uma codificação definida como A-B, onde A indica o número de moléculas de água no agregado antes da incorporação do íon e B o número sequencial do agregado. Por exemplo, o código 3-1 indica um íon incorporado em um agregado com 3 moléculas de água e é o mais estável encontrado, enquanto o código 3-2 indica um agregado com o mesmo número de molécula, mas com uma energia maior que a do composto anterior.

Os aglomerados $(H_2O)_nH_2O^+$ obtidos nesta etapa podem ser comparados com os agregados $(H_2O)_{n+1}^+$ obtidos na etapa anterior, já que ambos possuem o mesmo número de moléculas. A única diferença entre os agregados iônicos é a forma como eles foram gerados.

O agregado para $n = 2$ obtido nesta etapa é igual àquele obtido para $n = 3$ na etapa anterior. É importante lembrar que a estrutura para $n = 4$ obtida na etapa anterior não é estável. Já nesta etapa, foram obtidas duas estruturas para $n = 3$. Observe que ambas as estruturas diferem bastante do anel quádruplo instável obtido anteriormente. Já para $n = 4$ nesta etapa, foram obtidas três estruturas diferentes e todas são bem mais estáveis que aquela obtida para $n = 5$ da etapa anterior. É interessante observar que a estrutura menos estável desta etapa é bem parecida com aquela da etapa anterior. Para $n = 5$, as duas estruturas obtidas também são mais estáveis que aquela obtida para $n = 6$ do passo anterior. Ao contrário, a única estrutura encontrada para $n = 6$ é menos estável que a estrutura obtida para $n = 7$ anteriormente. Para o caso de $n = 7$, duas estruturas foram obtidas, sendo que apenas uma possui energia menor que aquela para $n = 8$ do caso anterior. Finalmente, para $n = 8$ uma estrutura cúbica com uma molécula ligada por ponte de hidrogênio foi obtida e não há como compará-la com os agregados da etapa anterior, já que esta possui uma molécula de água a mais.

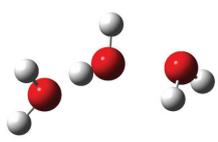
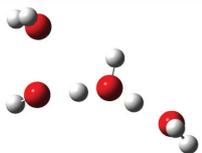
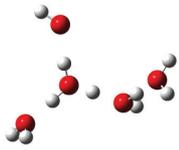
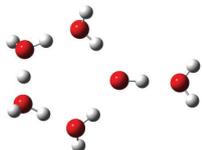
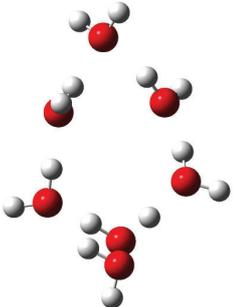
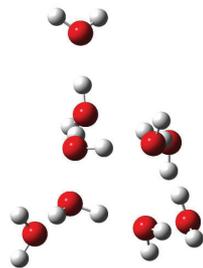
2-1 : -229,039935	3-1 : -305,528305	3-2 : -305,528149
		
4-1 : -382,020716	4-2 : -382,018126	4-3 : -382,014615
		
5-1 : -458,517760	5-2 : -458,510348	6-1 : -534,981337
		
7-1 : -611,485872	7-2 : -611,481029	8-1 : -687,967533
		

Tabela 7.10: Estruturas dos aglomerados $(H_2O)_nH_2O^+$.

Um rápida observação nas estruturas obtidas indica que em alguns agregados há a migração de um átomo de hidrogênio de uma molécula para outra, tal como reportado na etapa anterior. Para todos os casos, exceto para $n = 6$, os agregados formados pela incorporação de um íon aos agregados gerou estruturas mais estáveis que aqueles formados pela perda de um elétron pelo agregado neutro.

H_3O^+

Os resultados obtidos são apresentados tal como para o íon anterior e as estruturas são mostradas na tabela 7.11.

A troca do íon H_2O^+ pelo íon H_3O^+ proporciona algumas mudanças interessantes nas estruturas dos agregados encontrados. Neste caso, todas as moléculas interagem por ligações de hidrogênio. Foi encontrada uma estrutura a menos para n

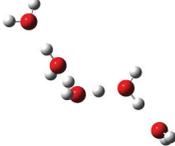
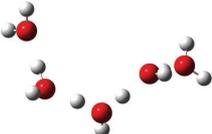
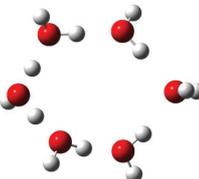
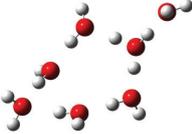
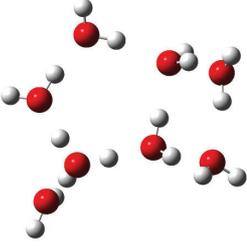
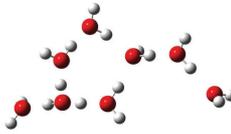
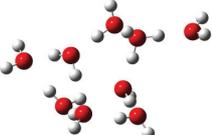
2-1 : -229,751526	3-1 : -306,239206	4-1 : -382,723024
		
4-2 : -382,722868	5-1 : -459,206488	5-2 : -459,204543
		
6-1 : -535,707874	7-1 : -612,172460	7-2 : -612,169866
		
8-1 : -688,647709		
		

Tabela 7.11: Estruturas dos aglomerados $(H_2O)_nH_3O^+$.

= 3 e 4. As geometrias para as estruturas com $n < 7$ são bem parecidas com aquelas anteriores, com algumas variações.

OH^-

Finalmente, os resultados para os agregados formados pela interação com o OH^- são apresentados na tabela 7.12. Tal como foi observado para o caso do H_3O^+ , as geometrias dos agregados formados mostram as moléculas interagindo através de ligações de hidrogênio.

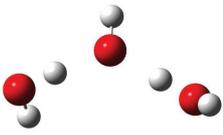
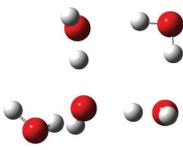
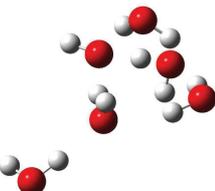
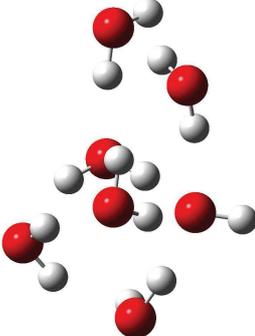
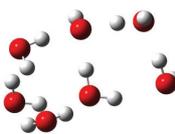
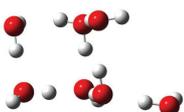
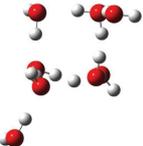
2-1 : -228,835011	3-1 : -305,326858	3-2 : -305,320523
		
4-1 : -381,813574	4-2 : -381,806637	5-1 : -458,300388
		
5-2 : -458,299321	5-3 : -458,293567	6-1 : -534,779925
		
6-2 : -534,777286	6-3 : -534,776742	6-4 : -534,775561
		
7-1 : -611,252050	8-1 : -687,731843	
		

Tabela 7.12: Estruturas dos aglomerados $(H_2O)_nH_3O^+$.