

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Um Algoritmo Genético para o Ajuste de Superfícies
de Energia Potencial de Sistemas Moleculares**

Por

Luiz Fernando Roncaratti Jr.

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Um Algoritmo Genético para o Ajuste de Superfícies
de Energia Potencial de Sistemas Moleculares**

Por

Luiz Fernando Roncaratti Jr.

Orientador

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva

“E dos esforços de Einstein que tentou em vão a unificação das teorias da gravitação e do eletromagnetismo resultou a herança da unificação das quatro interações fundamentais da física: vida, paixão, morte e renascimento dos modelos inventados pelos físicos contemporâneos.”

J. Leite Lopes

Agradecimentos

Agradeço à minha família, fonte de amor constante na minha vida. Isso me ajudou muito. Aos meus amigos companheiros que em muitas vezes foram muito mais geniais do que eu jamais imaginei que alguém poderia ser. Rogério Duarte, Plínio Quartim, Marcelo Leineker, Álvaro Gomes, Osvaldo Queiroz e Carlos Eduardo Quintanilha. Aos bons amigos de longa data. Nara Albernaz, Cirilo Quartim, Leonardo Lima, Santiago Dellape e Maria Joana. Aos amigos da física que fizeram do meu tempo na UnB tempo bom. Nelson Cho, Stella Pereira, Luana Pedroza, Luciano Calheiros, Nanderson Pereira, Maíra Abade, Roberto Louzada, Chrystian de Assis, Hermann Freire, Lucas Salviano, José Roberto Steiner e Lx. Aos amigos da física que com suas mentes espertas contribuíram para as idéias deste e de outros trabalhos. Fábio Macedo, Ismael Costa, Wilian Ferreira, Leonardo Castro e Matheus Paes.

Agradeço aos bons professores do IF sem os quais este trabalho não seria possível, em especial, Ricardo Gargano, Paulo Hora Acioli e meu orientador, Geraldo Magela e Silva.

Agradeço ao Prof. Sebastião Willian da Silva e à Célia Regina que sempre foram atenciosos e prestativos com relação aos interesses dos alunos do IF. À FINATEC por apoiar minha participação no IX LAWNP. À CAPES, pela bolsa de mestrado, que possibilitou este trabalho.

Agradeço à Raiza por ter cruzado a minha linha da vida.

Resumo

O principal objetivo desse trabalho é propor uma técnica de otimização baseada em um algoritmo genético para ajustar superfícies de energia potencial (SEP) a partir de energias eletrônicas obtidas por cálculos *ab initio*. Para apresentar e testar o método, reproduzimos as SEPs dos sistemas diatômicos H_2^+ , Li_2 , LiH e do sistema reativo $Na + HF$.

Abstract

We propose a genetic algorithm optimization technique for fitting potential energy surfaces (PES) through electronic energies obtained by *ab initio* calculations. We present and test the method by reproducing the PES of the following diatomic systems H_2^+ , Li_2 , LiH and the PES of the reactive system $Na + HF$.

Sumário

1	Introdução	12
1.1	Otimização	14
1.2	Evolução Biológica	16
1.3	Algoritmos Genéticos	17
2	Algoritmo Genético	20
2.1	Codificação	20
2.2	Espaço de Busca	24
2.3	Função Objetivo, Função Desempenho e Seleção	25
2.4	Recombinação e Mutação	29
2.5	Alguns Testes	34
2.5.1	P_1 : maximização de uma função de 2 variáveis ($m = 2$)	34
2.5.2	P_2 : maximização de uma função de 2 variáveis ($m = 2$)	35
2.5.3	P_3 : maximização de uma função de 4 variáveis ($m = 4$)	38
2.5.4	P_4 : método dos mínimos quadrados ($m = 6$)	39
2.6	Comentários	42
3	Superfícies de Energia Potencial Moleculares	47
3.1	O Problema Eletrônico	47
3.2	Unidades Atômicas	48
3.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	49

3.4	Cálculos <i>ab initio</i>	51
3.5	Superfícies de energia potencial de moléculas	56
3.5.1	Potenciais diatômicos	57
3.5.2	Expansão de muitos corpos	62
4	Resultados	64
4.1	Potenciais diatômicos	64
4.2	Potencial triatômico	76
5	Conclusão	82
	Referências Bibliográficas	84
	Apêndice A	87
	Apêndice B	95
	Apêndice C	103

Lista de Figuras

1.1	Difração causada por uma fenda simples iluminada; A) intensidade das linhas varia com $(\sin x/x)^2$. B) linhas da figura de difração.	14
1.2	A) Superfície com apenas um máximo. B) Superfície com um máximo global e uma série de máximos locais.	16
2.1	A) Triângulo de Pascal. B) Tamanho da seqüência binária utilizada na representação de um cromossomo. C) Quantidade de estados distintos que a seqüência pode representar se utilizarmos o somatório (2.6). Essa quantidade é igual a quantidade de valores na linha l do triângulo. Cada valor fornece o grau de degenerescência do estado. D) Quantidade de estados distintos que a seqüência pode representar se utilizarmos o somatório (2.7). Essa quantidade é igual a soma dos valores na linha l do triângulo.	23
2.2	A) Escalamento linear contrativo a ser utilizado quando a variância em F é alta. B) Escalamento realizado quando surge um indivíduo muito acima da média. C) Exemplo do caso onde o escalamento levaria a valores negativos da função desempenho.	28
2.3	Recombinação. Exemplo $(l, m) = (8, 4)$. A) Os cromossomos pais X_1 e X_2 se recombinam de acordo com os pontos de recombinação (*) escolhidos aleatoriamente. B) Os cromossomos filhos X'_1 e X'_2 são compostos com as partes complementares dos cromossomos pais.	32
2.4	Superfície do problema teste P_1	34

2.5	Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_1	35
2.6	Superfície do problema teste P_2	36
2.7	Perfil da superfície do problema teste P_2	37
2.8	Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_2 . Podemos observar claramente os dois máximos do problema.	37
2.9	Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_3	38
2.10	Conjunto de pontos do problema teste P_4	39
2.11	A) Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_4 . B) Detalhe da estrutura de transição nas primeiras gerações: a) podemos observar o mínimo local associado ao ajuste onde a segunda gaussiana não é detectada. b) mínimo global.	41
4.1	Sistema H_2^+ . A) Evolução temporal do melhor indivíduo em 50 execuções do AG com a função ER. A seta contínua indica a melhor solução encontrada (melhor melhor indivíduo). A seta tracejada indica a pior solução encontrada (pior melhor indivíduo) pelo AG. No detalhe dessa figura, podemos ver os caminhos traçados por esses indivíduos ao longo das primeiras gerações. B) SEPs construídas com a melhor (—) e com a pior (⋯) solução ER encontrada pelo AG. Os pontos <i>ab initio</i> são representados por (o). . .	69

4.2	Sistema H_2^+ . A) Evolução temporal do melhor indivíduo em 50 execuções do AG com a função BO. A seta contínua indica a melhor solução encontrada (melhor melhor indivíduo). A seta tracejada indica a pior solução encontrada (pior melhor indivíduo) pelo AG. No detalhe dessa figura, podemos ver os caminhos traçados por esses indivíduos ao longo das primeiras gerações. B) SEPs construídas com a melhor (—) e com a pior (⋯) solução BO encontrada pelo AG. Os pontos <i>ab initio</i> são representados por (○). . .	70
4.3	Descrição análoga a da figura (4.1) para o sistema Li_2	71
4.4	Descrição análoga a da figura (4.2) para o sistema Li_2	72
4.5	Descrição análoga a da figura (4.1) para o sistema LiH	73
4.6	Descrição análoga a da figura (4.2) para o sistema LiH	74
4.7	Em A, B e C temos, respectivamente, os coeficientes encontrados nas 50 execuções do AG para os sistemas H_2^+ , Li_2 e LiH . Novamente, as setas contínuas e tracejadas indicam as melhores e as piores soluções encontradas pelo AG.	75
4.8	Sistema reativo $Na + HF$. A SEP encontrada pelo AG é mostrada com o ângulo θ fixo igual a A) 30° , B) 77.2° e C) 180°	80
4.9	Sistema reativo $Na + HF$. As MEPs associadas a SEP encontrada pelo AG são mostradas com o ângulo θ fixo igual a A) 30° , B) 77.2° e C) 180° . .	81

Capítulo 1

Introdução

Um algoritmo é dito genético quando utiliza uma população de indivíduos na busca (ou otimização) da solução de um determinado problema. Cada indivíduo é representado por um código genético (cromossomos) que contém suas características. O problema estudado é representado por uma função (função objetivo) que classifica cada indivíduo na população com relação ao desempenho dos seus cromossomos. Essa classificação serve de base na determinação das probabilidades de seleção. A seleção é inspirada nas idéias de evolução biológica de Darwin. Para completar a analogia, o espaço de busca do algoritmo (todos os cromossomos possíveis) é percorrido pelo algoritmo através das recombinações dos cromossomos de pares de indivíduos selecionados e das realizações de mudanças aleatórias simples (mutações) nos cromossomos da população ao longo de várias gerações.

O conceito de superfície de energia potencial (SEP) de sistemas moleculares é central em química quântica. Do ponto de vista teórico, ele aparece naturalmente como uma consequência da aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) na resolução da equação de Schrödinger para um sistema com muitos elétrons. Nessa aproximação separamos a função de onda que representa o estado do sistema (N elétrons e M núcleos) em uma parte eletrônica e uma parte nuclear. A resolução da equação de Schrödinger da parte eletrônica para várias configurações nucleares fornece as energias eletrônicas como função da configuração nuclear. Essas energias são valores assumidos pela SEP dentro da ABO. Dessa

forma, se resolvemos a equação de Schrödinger da parte eletrônica para n_p configurações nucleares, temos n_p pontos que são representados pela tabela composta com os valores $(\mathbf{R}_p, \mathcal{E}_p)$ onde, \mathbf{R}_p e $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_p(\mathbf{R}_p)$ são respectivamente as coordenadas nucleares e a energia eletrônica da configuração nuclear p . Uma função $\mathbf{V}(\mathbf{X}; \mathbf{R})$ que representa bem a SEP de uma dado sistema molecular se ajusta bem nos pontos $(\mathbf{R}_p, \mathcal{E}_p)$ de forma que as diferenças sejam $\delta_p(\mathbf{X}) = \mathbf{V}_p(\mathbf{X}) - \mathcal{E}_p < \epsilon$, onde $\mathbf{V}_p(\mathbf{X}) = \mathbf{V}(\mathbf{X}; \mathbf{R}_p)$, \mathbf{X} é o conjunto de parâmetros que define a forma da função de ajuste e ϵ é a energia que define a qualidade do ajuste.

Neste trabalho, aplicamos uma técnica de otimização baseada em um algoritmo genético (AG) na obtenção de SEPs de sistemas moleculares. Para isso, esperamos que o AG encontre o conjunto de parâmetros \mathbf{X} , de uma dada função de ajuste $\mathbf{V}(\mathbf{X}; \mathbf{R})$, que minimize a função objetivo definida por

$$S(\mathbf{X}) = \sum_{p=1}^{n_p} \delta_p^2(\mathbf{X}). \quad (1.1)$$

Fazemos isso para os sistemas diatômicos H_2^+ , Li_2 e LiH . Nesses sistemas utilizamos $n_p = 30$ pontos, que são soluções da equação de Schrödinger da parte eletrônica dentro da ABO, e as funções de ajuste conhecidas com Rydberg Extendida (ER) e Bond Order (BO). A primeira dependendo de cinco ($m = 5$) e a segunda de seis parâmetros ($m = 6$).

Além disso ajustamos a SEP do sistema reativo $\text{Na} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}$. Nesse sistema utilizamos $n_p = 243$ pontos *ab initio* e uma função de ajuste que é uma expansão polinomial de funções BO. Essa função depende de setenta e sete parâmetros ($m = 77$).

Em ambos os casos os resultados encontrados estão de bom acordo com os valores encontrados na literatura.

No capítulo 2 apresentamos um descrição detalhado do nosso AG e alguns testes realizados. No capítulo 3 apresentamos os conceitos básicos de química quântica. No capítulo 4 os resultados encontrados pelo AG e no capítulo 5 as conclusões. Nos apêndices A, B e C mostramos os artigos originados desse trabalho.

1.1 Otimização

Para uma dada função analítica $F(\mathbf{X})$, podemos tentar encontrar os valores de \mathbf{X} para os quais a função terá seus valores máximos e mínimos calculando as raízes das derivadas de $F(\mathbf{X})$. Porém sabemos da limitação desse método analítico em várias situações. O caso da figura de difração causada por uma fenda iluminada é um exemplo simples e pode ser visto na figura (1.1). Sabemos que a intensidade das linhas varia com $(\sin x/x)^2$, onde x é a menor distancia entre a fenda e a linha de difração na tela onde a figura é projetada. Calcular as localizações das intensidades máximas pelo processo analítico descrito acima leva a uma equação não linear transcendental que não pode ser resolvida algebricamente para x . O que podemos fazer é plotar a reta $g(x) = x$ e a curva $h(x) = \tan(x)$ no mesmo gráfico e dessa forma encontrar o ponto onde $x = \tan(x)$. A dificuldade com o problema de difração é uma indicação de que é usualmente difícil encontrar mínimos e máximos de funções não triviais. De fato existem varios problemas onde a utilização de métodos de otimização numérica é muito mais vantajoso ou é a única opção.

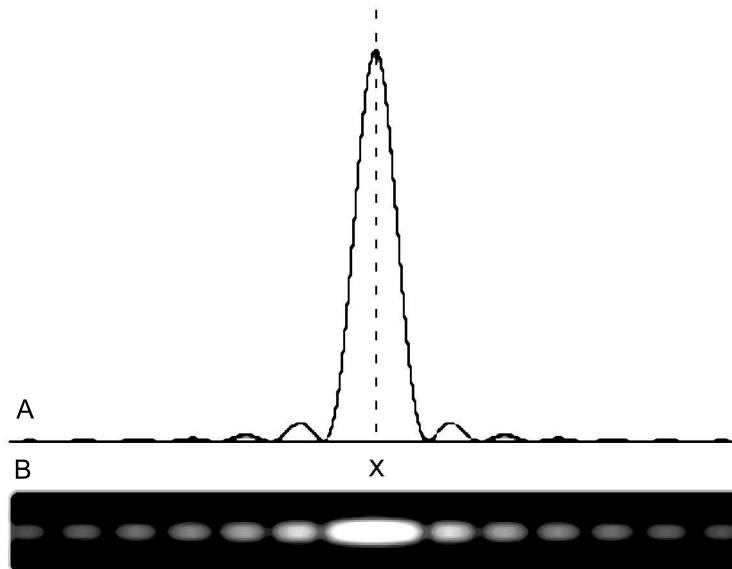


Figura 1.1: Difração causada por uma fenda simples iluminada; A) intensidade das linhas varia com $(\sin x/x)^2$. B) linhas da figura de difração.

Existem vários métodos de otimização numérica descritos na literatura [1]. Parte desses métodos pertencem a categoria de algoritmos do tipo *hill climbing* (HC). Esse tipo de algoritmo, no contexto da maximização de uma função definida em um espaço de parâmetros de duas dimensões, começa escolhendo um ponto de partida no espaço de parâmetros e então determina localmente a direção que leva para um ponto mais alto, se desloca certa distância nessa direção e escolhe novamente a direção que leva para um ponto mais alto, faz isso até encontrar um ponto onde todas as direções levam para um ponto mais baixo. Esta solução é a melhor que o algoritmo consegue encontrar com o ponto de partida inicial. Vários métodos de otimização operam basicamente dessa forma e diferem um do outro na forma de escolher a direção de deslocamento e na escolha da distância percorrida nessa direção.

O método simplex de Nelder e Mead (1965) é um algoritmo do tipo HC. Um simplex é um objeto geométrico com $m + 1$ vértices no espaço de parâmetros m dimensional. No espaço de duas dimensões o simplex é um triângulo, no espaço de três dimensões é um tetraedro e assim por diante. Sendo os valores da função tomados nos pontos que formam os vértices, o vértice com pior desempenho é deslocado através de um movimento do simplex. Os três movimentos possíveis são contração, expansão e reflexão. O movimento é executado de tal maneira que o vértice deslocado deve ter o seu valor melhorado após o movimento. O simplex segue se deslocando dessa forma no espaço de busca até que uma solução aceitável seja encontrada.

Esses métodos funcionam bem em superfícies geradas por funções unimodais como a mostrada na figura (1.2-A). Se considerarmos a figura (1.2-B), podemos ver que a única maneira de um algoritmo HC encontrar o máximo global será se tivermos a sorte de iniciarmos a busca em um ponto suficientemente próximo ao centro dos anéis. Qualquer outro ponto de partida fará com que o algoritmo encontre apenas máximos locais. No caso da figura (1.2-B), o pico central cobre cerca de 1% do espaço de busca. Dessa forma a chance de sucesso do algoritmo será também de 1%. O ponto de partida é uma questão

crítica para métodos do tipo HC que por sua vez, é uma boa estratégia de busca local. A figura (1.2-B) oferece um problema de otimização global.

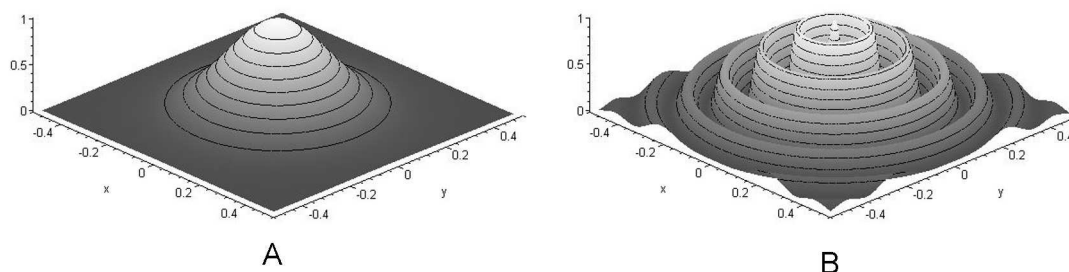


Figura 1.2: A) Superfície com apenas um máximo. B) Superfície com um máximo global e uma série de máximos locais.

1.2 Evolução Biológica

As idéias de evolução e adaptação são anteriores ao livro *A Origem das Espécies* (1859) de Charles Darwin, mas foi Darwin (e de forma mais ou menos simultânea Alfred Russell Wallace) quem primeiro identificou o que continua sendo o principal mecanismo da evolução biológica: a seleção natural. O princípio da seleção natural estabelece que indivíduos melhores adaptados ao ambiente a sua volta terão, na média, mais chances de deixarem descendentes do que os seus colegas menos adaptados.

Para que a seleção natural implique em evolução, dois outros ingredientes são essenciais: (1) herança genética: os descendentes devem manter algum tipo de característica dos seus antepassados; (2) variabilidade: indivíduos diferentes devem coexistir na população para que a seleção possa atuar. O mecanismo por trás desses ingredientes permaneceu inexplicado durante várias décadas porém, nas últimas décadas do século vinte a situação mudou rapidamente e os processos primários de como a hereditariedade é mediada e de como a variação é mantida são agora bem compreendidos. Sabemos que a informação que determina o desenvolvimento de um indivíduo é codificada em uma seqüência linear de

genes que podem adquirir um conjunto finito de configurações. Em espécies que se reproduzem sexualmente, porções complementares dos seus materiais genéticos são combinadas para formar o material genético completo do descendente. Dessa forma temos herança genética. No momento em que o material genético dos pais é combinados para formar o material genético dos filhos erros e alterações aleatórias em alguns genes acontecem ocasionalmente. Esses eventos de mutação, junto com o fato que o novo material genético é composto com uma combinação de partes complementares de outros dois materiais genéticos diferentes, são a fonte de variedade na população.

Podemos pensar os indivíduos que nascem, se alimentam, crescem, se reproduzem e morrem no espaço real como manifestações definidas nos seus genes. O desempenho do indivíduo no mundo real é então algum tipo de função das configurações assumidas pelos seus genes. O que a evolução faz é guiar um aumento gradual no desempenho médio dos indivíduos ao longo de muitas gerações. Isso foi o que Darwin chamou de adaptação e podemos pensar que a coisa toda não passa de um processo de otimização. O importante é que as idéias básicas da seleção natural, herança genética e variância podem ser utilizadas para construir algoritmos robustos para problemas de otimização global.

1.3 Algoritmos Genéticos

Um AG [2, 3, 4] é uma técnica da ciência da computação utilizada para encontrar soluções em problemas de busca e otimização. Esse tipo de algoritmo é uma classe particular dos algoritmos evolutivos que utilizam mecanismos inspirados pela biologia evolucionária tal como herança genética, mutação, seleção natural e recombinação.

AGs são tipicamente implementados através de simulação computacional onde uma população de representações abstratas (cromossomos) de candidatos a solução (indivíduos) de um problema evoluem para melhores soluções. Tradicionalmente, cromossomos são representados por seqüências binárias, porém outras codificações e estruturas de dados são possíveis.

De forma geral, a evolução se inicia a partir de uma população inicial de indivíduos e acontece em gerações. A cada geração o desempenho de cada indivíduo é medido. Com base nisso, múltiplos indivíduos são selecionados e modificados (via recombinação e mutação) para formar a população da próxima geração. Esse procedimento pode ser descrito pelo pseudocódigo abaixo

```
Escolha da população inicial
```

```
Execute
```

```
    Aplicar a seleção
```

```
    Aplicar a recombinação
```

```
    Aplicar a mutação
```

```
    Definir a nova população
```

```
Até que a condição de parada seja verificada
```

É claro que o procedimento descrito acima pode ser executado de várias formas diferentes. A descrição acima é intencionalmente abstrata. Do ponto de vista teórico, pouco se descobriu sobre a influência dos parâmetros, tamanho da população, taxas de mutação e recombinação, tipo de codificação e estrutura de dados na dinâmica de AGs. O primeiro estudo teórico de AGs foi realizado por John Holland, que é considerado o inventor dos AGs, e seus alunos na universidade de Michigan em meados da década de 70. O principal objetivo de Holland não foi desenvolver algoritmos para solucionar problemas específicos, mas dedicar-se ao estudo formal do fenômeno da evolução, como ocorre na natureza, e desenvolver maneiras de importá-los aos sistemas de computação. A idéia era que as peculiaridades da teoria da evolução natural poderiam ser implementadas de forma algorítmica a fim de alcançar uma versão computacional dos processos de evolução. Na década de 90 destacam-se os trabalhos de Michael D. Vose [5, 6], Erik van Nimwegen [7], Adam Prügel-Bennett [8, 9] e Jonatham L. Shapiro [10] no estudo da dinâmica de AGs.

Do ponto de vista prático, muitos modelos de AGs são desenvolvidos de forma exclu-

siva e específica para cada problema. Vale ressaltar também que desse ponto de vista a grande maioria das pesquisas são orientadas para a utilização de AGs como ferramentas de otimização. Em problemas de interesse dos físicos da matéria, destacam-se a utilização de AGs nos trabalhos [11, 12, 13].

Capítulo 2

Algoritmo Genético

Neste capítulo apresentamos uma descrição do algoritmo utilizado. O programa de computador foi escrito na linguagem FORTRAN e os números aleatórios foram gerados utilizando a rotina RAN1 descrita em [1].

2.1 Codificação

No nosso AG a população é codificada em um paralelepípedo discreto binário \mathbf{A} representado por

$$\mathbf{A} = \left\{ A_1, \dots, A_k, \dots, A_n \right\}, \quad (2.1)$$

onde

$$A_k = \begin{bmatrix} a_{11k} & \dots & a_{1jk} & \dots & a_{1mk} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{i1k} & \dots & a_{ijk} & \dots & a_{imk} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{l1k} & \dots & a_{ljk} & \dots & a_{lmk} \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

e $a_{ijk} \in \{0, 1\}$. Os valores i , j e k são números inteiros tais que $1 \leq i \leq l$, $1 \leq j \leq m$ e $1 \leq k \leq n$. Dessa forma temos uma população de n indivíduos, sendo cada um deles caracterizado por m cromossomos (parâmetros) distintos que compõem o genoma do indivíduo k . Cada cromossomo é uma seqüência binária composta com l bits. Ou seja, o elemento a_{ijk} representa o componente i do cromossomo j do indivíduo k . Dessa forma, a estrutura de dados que utilizamos para representar o genoma de cada indivíduo k é uma matriz binária A_k de tamanho $l \times m$ exemplificada em (2.2).

Cada cromossomo é um seqüência binária que representa, por meio de uma codificação, um número real. Dessa forma podemos representar cada coluna de (2.2) por um valor real x_{jk} e o genoma da população pelo objeto \mathbf{X} representado por

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} X_1, & \dots & X_k, & \dots & X_n \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

onde

$$X_k = \left(x_{1k}, \dots, x_{jk}, \dots, x_{mk} \right), \quad (2.4)$$

é o vetor que contém a representação real dos cromossomos do indivíduo k .

Podemos definir de várias maneiras diferentes a codificação que leva $A_k \rightarrow X_k$ e conseqüentemente $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{X}$. Isso depende do valor real x_{jk} sendo uma função arbitrária dos bits contidos na linha (j, k) de \mathbf{A} . Assumimos apenas que

$$x_{jk} \doteq a_{1jk}a_{2jk} \dots a_{ijk} \dots a_{ljk}, \quad (2.5)$$

onde ‘ \doteq ’ significa ‘é representado por’ e $a_{1jk}a_{2jk} \dots a_{ijk} \dots a_{ljk}$ são os bits da linha (j, k) de \mathbf{A} .

Podemos perceber a diferença de codificações diferentes considerando dois casos sim-

ples. No primeiro caso consideramos \bar{x}_{jk} um número inteiro no intervalo $[0, l]$ fazendo

$$\bar{x}_{jk} = \sum_{i=1}^l a_{ijk}. \quad (2.6)$$

Assim cada cromossomo pode assumir $l + 1$ valores inteiros diferentes.

No segundo caso consideramos que cada cromossomo representa um número inteiro \bar{x}_{jk} no intervalo $[0, 2^l - 1]$ fazendo

$$\bar{x}_{jk} = \sum_{i=1}^l a_{ijk} 2^{i-1}. \quad (2.7)$$

Assim cada cromossomo pode assumir 2^l valores inteiros diferentes.

Dessa forma se temos por exemplo $x_{jk} \doteq a_{1jk}a_{2jk}a_{3jk}a_{4jk}a_{5jk}a_{6jk} \doteq 110011$, teremos $\bar{x}_{jk} = 4$ em (2.6) e $\bar{x}_{jk} = 51$ em (2.7). Uma seqüência de $l = 6$ bits como esta tem valor máximo (mínimo) $\bar{x}^{m\cdots} = 5$ (0) e $\bar{x}_{ijk} \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$ em (2.6). Em (2.7), $\bar{x}^{m\cdots} = 63$ (0) e $\bar{x}_{ijk} \in \{0, 1, 2, 3, 4, \dots, 63\}$.

No caso do somatório (2.6) temos uma codificação degenerada. Essa degenerescência surge do fato que toda posição i contribue de forma igual nesse somatório, o que não acontece em (2.7). A relação entre os dois somatórios pode ser ilustrada no triângulo de Pascal mostrado na figura (2.1). Em cada linha l do triângulo temos $l + 1$ números que fornecem quantos valores degenerados temos para cada seqüência binária de tamanho l . Por exemplo, se $l = 2$ temos $2^l = 4$ seqüências binárias possíveis: 00, 01, 10 e 11. Se utilizarmos o somatório (2.6), a segunda e a terceira seqüências são equivalentes pois para ambas teremos $\bar{x}_{jk} = 1$. Com isso temos apenas $l + 1 = 3$ valores diferentes (0, 1 e 2). A linha $l = 2$ do triângulo nos fornece exatamente essa informação, lá temos os $l + 1 = 3$ valores 1 2 1 cujo a soma fornece $1 + 2 + 1 = 2^2 = 4$. Na coluna $l = 3$ temos os $l + 1 = 4$ valores 1 3 3 1 cujo a soma fornece $1 + 3 + 3 + 1 = 2^3 = 8$ e nos informa que as seqüências 001, 010 e 100 são equivalentes pois teremos $\bar{x}_{jk} = 1$ para as três. O mesmo para 011, 110 e 101 pois $\bar{x}_{jk} = 2$.

	l	$l+1$	2^l
1	0	1	1
1 1	1	2	2
1 2 1	2	3	4
1 3 3 1	3	4	8
1 4 6 4 1	4	5	16
1 5 10 10 5 1	5	6	32
⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮
A	B	C	D

Figura 2.1: A) Triângulo de Pascal. B) Tamanho da seqüência binária utilizada na representação de um cromossomo. C) Quantidade de estados distintos que a seqüência pode representar se utilizarmos o somatório (2.6). Essa quantidade é igual a quantidade de valores na linha l do triângulo. Cada valor fornece o grau de degenerescência do estado. D) Quantidade de estados distintos que a seqüência pode representar se utilizarmos o somatório (2.7). Essa quantidade é igual a soma dos valores na linha l do triângulo.

De forma geral queremos ajustar um conjunto de m parâmetros (cromossomos) independentes que podem variar em intervalos arbitrários de valores reais. Então transformamos cada valor inteiro \bar{x}_{jk} no valor real x_{jk} fazendo

$$x_{jk} = \frac{(x_j^{max} - x_j^{min})}{\bar{x}^{max}} \bar{x}_{jk} + x_j^{min}, \quad (2.8)$$

onde \bar{x}^{max} é o valor máximo que o inteiro \bar{x}_{jk} pode assumir. No caso (2.6), $\bar{x}^{max} = l$. No caso (2.7), $\bar{x}^{max} = 2^l - 1$. Dessa forma, o valor real de cada cromossomo j é definido no intervalo arbitrário $\delta_j = [x_j^{min}, x_j^{max}]$. Assim, cada um dos m valores reais x_{jk} que define o indivíduo k possui um intervalo de busca independente cujo o valor mínimo é x_j^{min} e o valor máximo é x_j^{max} .

Nos dois casos, (2.6) e (2.7), a população passa a ser representada em um objeto com uma dimensão a menos representado pela matriz \mathbf{X} de tamanho $m \times n$ onde os elementos são os valores reais x_{jk} . Nesse ponto é importante perceber que em cada geração a população é representada simultaneamente por \mathbf{A} e \mathbf{X} . Os dois objetos são distintos porém equivalentes via codificação apresentada acima. Os operadores de recombinação

e mutação atuam no objeto \mathbf{A} . A seleção atua em \mathbf{X} . Se em \mathbf{A} temos o conjunto de genótipos, com \mathbf{X} obtemos o conjunto de fenótipos na população. Mas de forma prática, cada vetor X_k de \mathbf{X} contém apenas parâmetros que representam uma possível solução de um dado problema que queremos estudar.

Neste trabalho utilizamos nosso AG como ferramenta de otimização numérica na determinação de superfícies de energia potencial. A vantagem de utilizarmos a codificação definida pela (2.7) ao invés da codificação (2.6) é devido a precisão (ou resolução) do espaço de busca do AG.

2.2 Espaço de Busca

Na primeira seção deste capítulo definimos o objeto \mathbf{A} de tamanho $l \times m \times n$. A cada geração este objeto contém n matrizes A_k (2.2) de tamanho $l \times m$ alinhadas na direção k . Sendo $a_{ijk} \in \{0, 1\}$, cada matriz é uma amostra do espaço de busca $\Lambda : A_k = \{A_1, A_2, A_3, \dots, A_{2^{l \times m}}\}$. O tamanho do espaço é $2^{l \times m}$ pois cada matriz tem $l \times m$ elementos que podem adquirir dois valores distintos. Se utilizarmos o somatório (2.6), Λ será um espaço degenerado e apenas $(l + 1)^m$ dos $2^{l \times m}$ valores possíveis serão distintos.

Neste trabalho definimos a precisão do espaço de busca como sendo a menor diferença possível entre os valores reais de dois cromossomos diferentes com a mesma função (j). Ela está diretamente associada com a quantidade de casas decimais utilizadas para representar o cromossomo x_{jk} definido em (2.8) como valor real. Um ponto fundamental dessa transformação é a definição arbitrária do intervalo de busca δ_j de forma independente para cada um dos m cromossomos. Para um dado tamanho l da seqüência binária e um conjunto com m intervalos δ_j , a precisão em cada cromossomo é dada por

$$\varepsilon_j^{-1} = \frac{x_j^{max} - x_j^{min}}{\bar{x}(l)} \quad (2.9)$$

onde $\bar{x}(l)$ é quantidade de valores distintos que uma seqüência binária de tamanho l pode

representar. No caso do somatório (2.6) temos $\bar{x}(l) = l + 1$ e no caso do somatório (2.7) temos $\bar{x}(l) = 2^l$. Com isso podemos ver que nesses casos o tamanho do espaço de busca cresce como potencia m do inverso da precisão.

Se não temos nenhuma informação a respeito da ordem de grandeza dos parâmetros que queremos encontrar temos que definir os intervalos δ_j de tal forma que o espaço de busca possa conter o maior número possível de valores. De (2.9) podemos ver que, para um dado l , a precisão é inversamente proporcional ao tamanho de δ_j . Quando iniciamos o processo de busca em um espaço definido com intervalos δ_j grandes podemos não ter a solução com a precisão exigida pelo problema. Em alguns casos isso não significa que o AG não tenha encontrado a solução global, pode ser apenas que os valores assumidos pelos parâmetros x_{jk} não tenham a precisão suficiente para gerar uma solução aceitável.

Por outro lado, para um dado conjunto de intervalos δ_j , quanto menor o tamanho l das seqüências binárias, menor será a precisão e também o tamanho do espaço de busca. Dessa forma o AG pode percorrer o espaço de busca de forma mais eficiente. Se a solução encontrada não for aceitável, pode ser devido a falta de precisão numérica, podemos então aumentar o valor de l e redefinir os intervalos δ_j em torno da solução encontrada na busca anterior.

Podemos generalizar o que foi dito acima no conceito de espaço de busca dinâmico. A idéia é utilizar informações de gerações passadas para determinar o tamanho e a precisão do espaço de busca nas gerações futuras.

2.3 Função Objetivo, Função Desempenho e Seleção

Podemos dizer que a função objetivo é o problema estudado. Ela é a avaliação bruta do quanto uma possível solução é boa e, dessa forma, classifica todos os indivíduos na população entre a melhor e a pior avaliação bruta.

Seja $F_k = F(\mathbf{X}_k) = F(x_{1k}, \dots, x_{jk}, \dots, x_{mk})$ o valor da função objetivo F do indivíduo k . Se quisermos utilizar um AG para achar o indivíduo cujos cromossomos minimizem F ,

a cada geração avaliamos todos os indivíduos da população e com isso obtemos os valores F_k que são elementos do vetor \mathbf{F} representado por

$$\mathbf{F} = \left(F_1, \dots, F_k, \dots, F_n \right). \quad (2.10)$$

Com isso podemos classificar todos os n indivíduos da população. Essa classificação serve de base para que a seleção aconteça. A cada geração (t), após toda a população ter sido avaliada pela função objetivo, podemos calcular alguns momentos estatísticos em $F(t)$. É interessante calcular os primeiros momentos e com isso obter as medidas de média e variância da população. Essas grandezas são definidas respectivamente por

$$\mu = \sum_{k=1}^n \frac{F_k}{n}, \quad (2.11)$$

$$\delta^2 = \sum_{k=1}^n \frac{(F_k - \mu)^2}{n}, \quad (2.12)$$

e fornecem informações sobre o estado da população que podem ser utilizadas na definição da função desempenho. Essa por sua vez, é uma função arbitrária que avalia o desempenho de cada indivíduo com relação ao resto da população. Pode ser utilizada por exemplo para alterar a pressão seletiva na população, tornando possível manter níveis apropriados de competição ao longo de todas as gerações. Dessa forma, podemos dizer que utilizamos a função objetivo apenas para classificar e então definimos de forma arbitrária a escala da distância entre cada classificado.

Seja $G_k = G(F_k)$ a função desempenho do indivíduo k , podemos então definir a probabilidade de seleção do indivíduo k como sendo

$$P_k = \frac{G_k}{Z}, \quad (2.13)$$

$$Z = \sum_{k=1}^n G_k.$$

Neste trabalho utilizamos

$$G_k = aF_k + b, \quad (2.14)$$

que é um escalamento linear de F_k . Definimos os valores de a e b como sendo

$$a = \frac{(h-1)\mu}{F_{max} - \mu}, \quad (2.15)$$

$$b = \frac{\mu(F_{max} - h\mu)}{F_{max} - \mu}, \quad (2.16)$$

se

$$F_{min} > \frac{(h\mu - F_{max})}{h-1}. \quad (2.17)$$

Caso contrário,

$$a = \frac{\mu}{\mu - F_{min}}, \quad (2.18)$$

$$b = \frac{-\mu F_{min}}{\mu - F_{min}}. \quad (2.19)$$

F_{max} e F_{min} são as avaliações máxima e mínima. Dessa forma, temos uma transformação linear que preserva a média:

$$\mu = \bar{F} = \bar{G} \quad (2.20)$$

e que transforma o indivíduo com avaliação máxima F_{max} em um múltiplo constante h da média, ou seja

$$G_{max} = aF_{max} + b = h\mu. \quad (2.21)$$

A condição (2.17) previne que esta transformação gere valores G_k negativos.

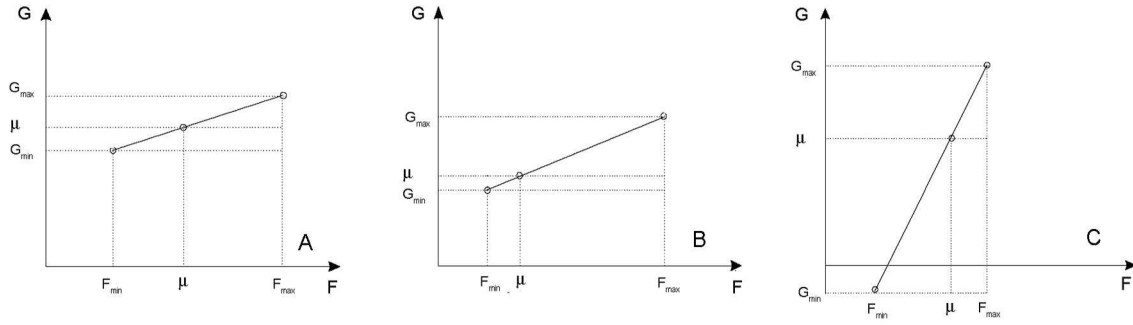


Figura 2.2: A) Escalamento linear contrativo a ser utilizado quando a variância em F é alta. B) Escalamento realizado quando surge um indivíduo muito acima da média. C) Exemplo do caso onde o escalamento levaria a valores negativos da função desempenho.

Esta transformação é útil para impedir a convergência prematura da população. Se utilizarmos a avaliação bruta da função objetivo ($G_k = F_k$) para definirmos a probabilidade de seleção, logo nas primeiras gerações alguns super-indivíduos começam a dominar o processo seletivo. A transformação acima diminui a pressão seletiva nas primeiras gerações e mantém o nível de competição ao longo de todas as gerações.

De fato podemos definir G_k da maneira conveniente para cada caso estudado. Uma outra maneira interessante é definir G_k como sendo

$$G_k = e^{-\beta F_k} \quad (2.22)$$

de tal forma que a probabilidade de seleção fica sendo determinada pela distribuição de Boltzmann e β pode ser utilizado como parâmetro de controle na evolução da população.

Definindo G_k , definimos a probabilidade de seleção P_k que por sua vez será utilizada na construção de uma roleta. Esta roleta é representada pelo vetor $\mathbf{R} = (R_0, R_1, R_2, \dots, R_n)$ cujos elementos são definidos por

$$R_0 = 0, \quad (2.23)$$

$$R_1 = P_1, \quad (2.24)$$

$$R_k = R_{k-1} + P_k, \quad (2.25)$$

com isso

$$\sum_{k=1}^n R_k = 1. \quad (2.26)$$

O processo de seleção é baseado na geração de $n/2$ números aleatórios no intervalo $[0,1]$. Com isso, selecionamos os indivíduos da seguinte maneira: gera-se um número aleatório ξ ; se $R_{k-1} \geq \xi \leq R_k$; selecionamos o indivíduo k fazendo $s_\alpha = k$. Repetimos o procedimento $n/2$ vezes e com isso temos os $n/2$ selecionados. De fato, como temos o objeto \mathbf{A} mapeado, só precisamos saber os $n/2$ rótulos dos selecionados. Essa informação é armazenada no vetor $\mathbf{s} = (s_1, \dots, s_\alpha, \dots, s_{n/2})$. Assim, por exemplo, se temos uma população com $n = 12$ indivíduos e em uma dada geração temos $\mathbf{s} = (2, 5, 8, 1, 5, 6)$. Isso significa que nessa geração os indivíduos X_1, X_2, X_5, X_6 e X_8 foram selecionados para recombinação sendo que o indivíduo X_5 foi selecionado duas vezes.

Podemos ainda incrementar o processo de seleção fazendo uma roleta sem repetição e adotando uma estratégia elitista. A primeira é facilmente implementada fazendo-se $R_k = 0$ logo após a seleção do indivíduo k . A segunda consiste na introdução de n_e cópias do rótulo do melhor indivíduo em \mathbf{s} .

2.4 Recombinação e Mutação

Na seção anterior vimos que o resultado da seleção é o vetor \mathbf{s} . A disposição dos rótulos selecionados em \mathbf{s} é aleatória. Dessa forma se definirmos os pares como sendo formados por indivíduos vizinhos em \mathbf{s} estaremos recombinação pares de indivíduos escolhidos aleatoriamente entre os selecionados. Definimos os pares em \mathbf{s} de tal forma que

$$\mathbf{s} = ((s_1, s_2), \dots, (s_\alpha, s_{\alpha+1}), \dots, (s_{n/2-1}, s_{n/2})). \quad (2.27)$$

Para que o algoritmo funcione corretamente e os procedimentos descritos sejam simplificados devemos escolher sempre $n = 4 \times n'$ com $n' = 0, 1, 2, \dots$, ou seja, a população deve ter um número de indivíduos que seja múltiplo de 4.

A recombinação, ou *crossover*, é uma permutação genética entre pares de cromossomos. No nosso algoritmo temos n indivíduos com m cromossomos, dessa forma na população temos um total de $m \times n$ cromossomos. Cada um possui os rótulos j e k que servem para localizar a seqüência (linha) binária que o representa no objeto \mathbf{A} . O vetor \mathbf{s} nos informa quais os rótulos k devemos utilizar para formar os pares que irão se recombinar. Além disso recombina-se sempre os cromossomos com rótulos j iguais, por exemplo, o par $(s_\alpha, s_{\alpha+1})$ significa que iremos recombinar os cromossomos $x_{1\alpha}$ com $x_{1\alpha+1}$, $x_{2\alpha}$ com $x_{2\alpha+1}$, \dots , $x_{j\alpha}$ com $x_{j\alpha+1}$, \dots , e $x_{m\alpha}$ com $x_{m\alpha+1}$. Se j é o rótulo que indica a função do cromossomo, podemos dizer que recombina-se apenas cromossomos que tem a mesma função.

A recombinação é baseada na geração de $m \times n/2$ números aleatórios. Esses números servem para determinar, de forma aleatória em cada par de cromossomos, os pontos de recombinação. Utilizamos 2 pontos de recombinação que geram três partes complementares em cada cromossomo de forma exemplificada na figura (2.3).

Dessa forma, quando recombina-se $n/2$ indivíduos geramos $n/2$ novos indivíduos. Se chamarmos os primeiros de pais e os segundos de filhos, podemos dizer que definimos a próxima geração juntando os $n/2$ pais com os $n/2$ filhos. Os $n/2$ indivíduos que não foram selecionados são completamente eliminados. Fazemos isso da seguinte maneira: os cromossomos selecionados formam o objeto \mathbf{A}_s , onde

$$\mathbf{A}_s = \left\{ A_{s_1}, \dots, A_{s_\alpha}, \dots, A_{s_{n/2}} \right\}, \quad (2.28)$$

é um subconjunto de \mathbf{A} (2.1). Geramos um objeto auxiliar \mathbf{A}' , de tamanho $l \times m \times n/2$ cujo os elementos são $a'_{ij\alpha}$, que irá conter os cromossomos recombinados fazendo

de $\alpha = 1, n/2, 2$

de $j = 1, m$

de $i = 1, \xi_1$

$$a'_{ij\alpha} = a_{ijs\alpha}$$

$$a'_{ij\alpha+1} = a_{ijs\alpha+1}$$

de $i = \xi_1 + 1, \xi_2$

$$a'_{ij\alpha} = a_{ijs\alpha+1}$$

$$a'_{ij\alpha+1} = a_{ijs\alpha}$$

de $i = \xi_2 + 1, m$

$$a'_{ij\alpha} = a_{ijs\alpha}$$

$$a'_{ij\alpha+1} = a_{ijs\alpha+1}$$

onde $\xi_1 < \xi_2 < l$ são números inteiros aleatórios gerados em cada recombinação; juntamos \mathbf{A}_s e \mathbf{A}' e redefinimos \mathbf{A}

$$\mathbf{A}(t+1) = \left\{ \mathbf{A}_s(t), \mathbf{A}'(t) \right\}. \quad (2.29)$$

Dessa maneira mantemos a população com um número n fixo de indivíduos.

A mutação é baseada na geração de $l \times m \times n$ números aleatórios. Essa é quantidade de bits no objeto \mathbf{A} e cada um desses bits tem uma probabilidade de mutação q . Com isso, para cada bit na população geramos um número aleatório ξ , se $\xi \leq q$ faz-se $a_{ijk} = \mathbf{mod}(a_{ijk} + 1, 2)$. Como $a_{ijk} \in \{0, 1\}$, essa operação troca o bit a_{ijk} com probabilidade q .

Na seção anterior falamos da estratégia elitista. No nosso AG ela consiste na introdução de $n_e = n_{e0} + n_{e1} + n_{e2}$ cópias do melhor indivíduo no vetor \mathbf{s} . Seja κ o rótulo do melhor indivíduo, então substituímos no vetor \mathbf{s} n_e cópias de κ . Podemos fazer isso de várias maneiras. Uma delas seria introduzir essas cópias de forma aleatórias em \mathbf{s} . Mas devemos lembrar que as posições em \mathbf{s} determinam os pares que irão se recombinar. Considerando que nós só queremos perder o indivíduo κ se encontrarmos algum indivíduo

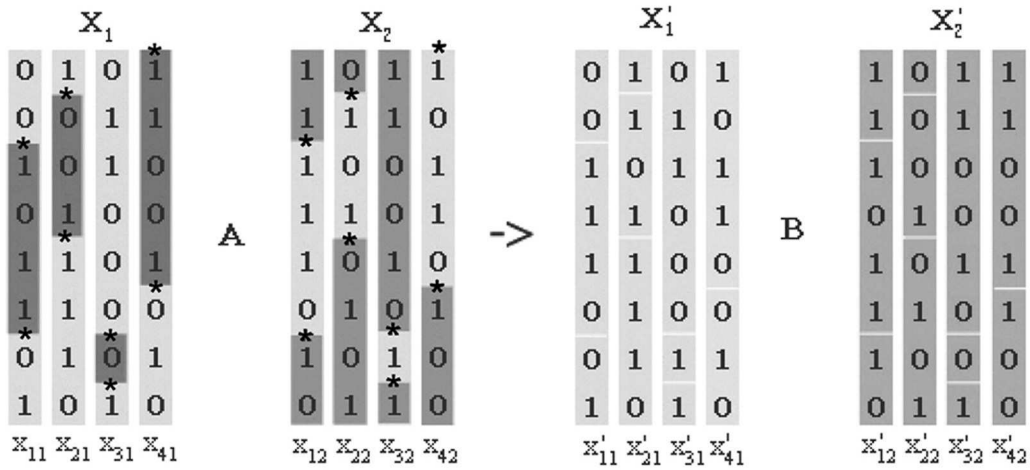


Figura 2.3: Recombinação. Exemplo $(l, m) = (8, 4)$. A) Os cromossomos pais X_1 e X_2 se recombinam de acordo com os pontos de recombinação (*) escolhidos aleatoriamente. B) Os cromossomos filhos X'_1 e X'_2 são compostos com as partes complementares dos cromossomos pais.

que seja melhor do que ele e que, em alguns casos, a recombinação pode ter um efeito bastante destrutivo na preservação do indivíduo κ , utilizamos a estratégia elitista da seguinte maneira: dividimos o vetor \mathbf{s} em três regiões

$$\mathbf{s} = \left(\underbrace{s_1, s_2}_{n_{e0}}, \underbrace{s_3, \dots, s_{n_{e1}+2}}_{n_{e1}}, \underbrace{s_{n_{e1}+3}, \dots, s_{n/2}}_{n/2-n_{e1}-n_{e0}} \right), \quad (2.30)$$

e fazemos

de $\alpha = 1, n_{e1} + 2$

$$s_\alpha = \kappa$$

de $\alpha = n_{e1} + 3, n/2$

de $i = 1, n_{e2}$

se $\alpha = \xi(i)$

$$s_\alpha = \kappa$$

onde $\xi = (\xi(1), \dots, \xi(i), \dots, \xi(n_{e2}))$ são n_{e2} números aleatórios inteiros definidos no intervalo $[n_{e1} + 3, n/2]$. Com isso, os primeiros $n_{e1} + 2$ indivíduos selecionados serão recombinados entre si e dessa forma a recombinação não os afeta. Se definirmos as diferentes probabilidades de mutação em cada uma dessas regiões (definidas em **A**) por $q_0 = 0$, q_1 e q_2 , teremos que os dois primeiros indivíduos selecionados serão substituídos por κ e não serão afetados nem pela recombinação (eles são iguais) e nem pela mutação ($q_0 = 0$). Os n_{e2} seguintes serão substituídos por κ e dessa forma, só serão afetados pela mutação com probabilidade q_1 . Os selecionados restantes serão recombinados, afetados com uma probabilidade de mutação q_2 e n_{e2} deles, escolhidos de forma aleatória, serão substituídos por cópias do indivíduo κ . Isso tudo serve pra dizer como os pais vão gerar os filhos. Do que foi dito, concluímos que os filhos serão de quatro tipos: clones de κ , mutações de κ , κ recombinado com s_α e s_α recombinado com $s_{\alpha'}$. O primeiro tipo serve para manter o código do indivíduo κ intacto. Os que são do segundo e terceiro tipo atuam, respectivamente, como perturbações locais e não locais no indivíduo κ . Os que são do quarto tipo executam a varredura canônica (recombinação-mutação de selecionados) do espaço de busca.

2.5 Alguns Testes

Nessa seção testamos nosso AG em quatro problemas. Para cada problema executamos o AG 100 vezes. Em todas as vezes, utilizamos a população inicial aleatória, uma população com 100 indivíduos ($n = 100$), codificação binária (2.7) com 30 bits ($l = 30$), probabilidade de mutação de 1% em cada bit ($q_1 = q_2 = 0.01$), estratégia elitista ($n_{el} = n_{e0} + n_{e1} + n_{e2} = 2 + 3 + 5 = 10$), roleta sem repetição e a função desempenho definida em (2.14) com ($h = 2$).

2.5.1 P_1 : maximização de uma função de 2 variáveis ($m = 2$)

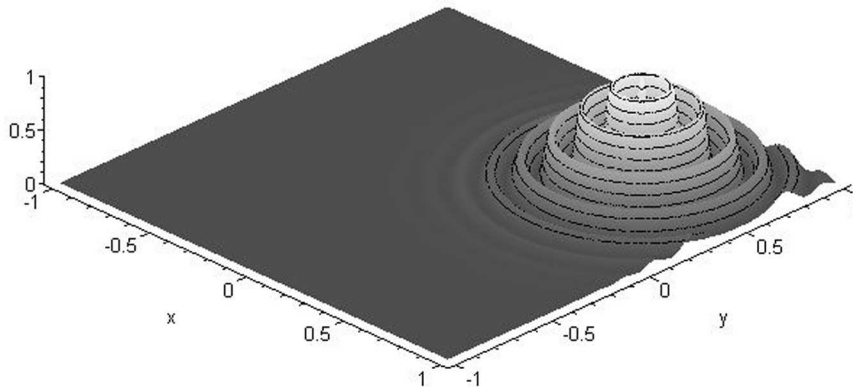


Figura 2.4: Superfície do problema teste P_1 .

Nosso primeiro problema teste (P_1) é a superfície mostrada na figura (2.4) e matematicamente definida por

$$F_1(x, y) = \cos^2(n\pi r)e^{-r^2/\sigma^2}, \quad (2.31)$$

$$r^2 = (x - 0.5)^2 + (y - 0.5)^2, \quad (2.32)$$

onde $n = 9$, $\sigma^2 = 0.15$ são constantes e $x, y \in [-1, 1]$, ou seja, $\delta_x = \delta_y = [-1, 1]$. O

máximo global é localizado em $(x, y) = (0.5, 0.5)$ onde $F_1(x, y) = 1.0$. Esse máximo global é cercado por anéis concêntricos de máximos locais, centrados no máximo global. O pico correspondente ao máximo global cobre uma área de tamanho $\pi/(4n^2)$ da superfície. Se algum método do tipo *hill climbing* for utilizado, a probabilidade de escolhermos um ponto de partida que seja próximo o suficiente desse pico para que o método possa encontrar o máximo global é somente de 0.25% para $n = 9$ e $\delta_x = \delta_y = [-1, 1]$. A figura (2.5) mostra

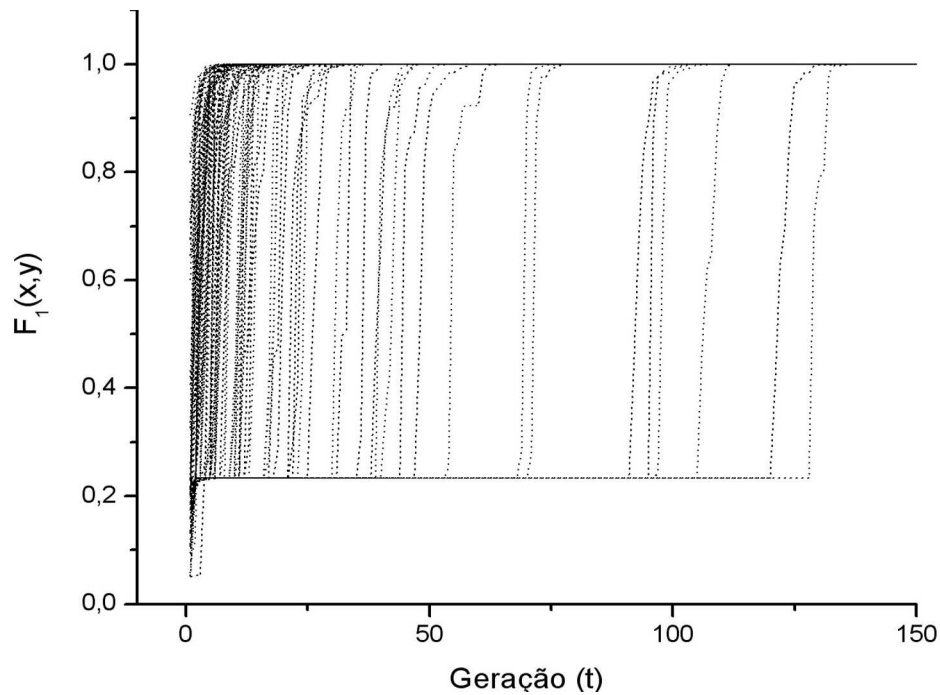


Figura 2.5: Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_1 .

a evolução temporal do melhor indivíduo avaliado na população ao longo de 150 gerações. Podemos ver que em todas as 100 execuções o AG encontrou o máximo global.

2.5.2 P_2 : maximização de uma função de 2 variáveis ($m = 2$)

A função teste do problema P_2 é a superfície mostrada na figura (2.6). Novamente queremos encontrar os parâmetros (x, y) que forneçam o valor máximo dessa função,

matematicamente definida por

$$\begin{aligned} F_2(x, y) &= (0.8)e^{-r_1^2/(0.3)^2} + (0.879008)e^{-r_2^2/(0.03)^2}, \\ r_1^2 &= (x - 0.5)^2 + (y - 0.5)^2, \\ r_2^2 &= (x - 0.6)^2 + (y - 0.1)^2, \end{aligned} \tag{2.33}$$

onde $x, y \in [-1, 1]$. O valor máximo $F_2(x, y) = 1$ é no ponto $(x, y) = (0.6, 0.1)$ que corresponde ao pico da gaussiana mais estreita. P_2 é um problema de otimização global com apenas dois máximos sendo onde, novamente, o máximo global cobre apenas cerca de 0.25% do espaço de parâmetros. A figura (2.8) mostra a evolução temporal do melhor indivíduo avaliado na população ao longo de 5000 gerações. Das 100 execuções, o AG encontrou o máximo global em 86.

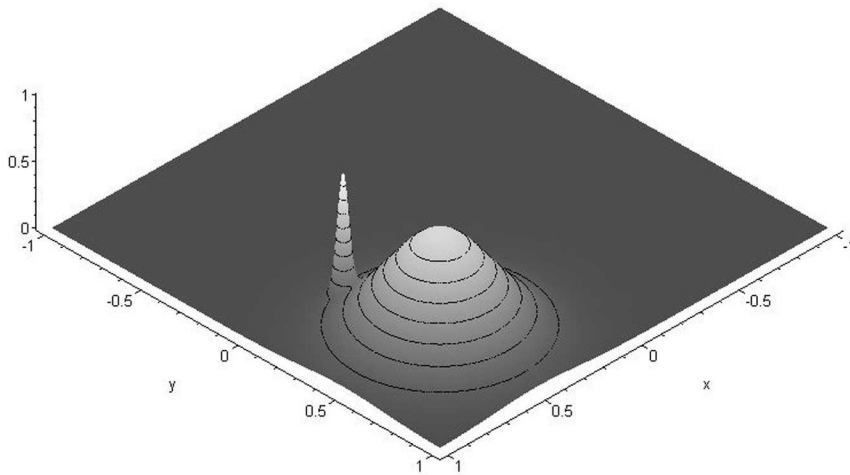


Figura 2.6: Superfície do problema teste P_2 .

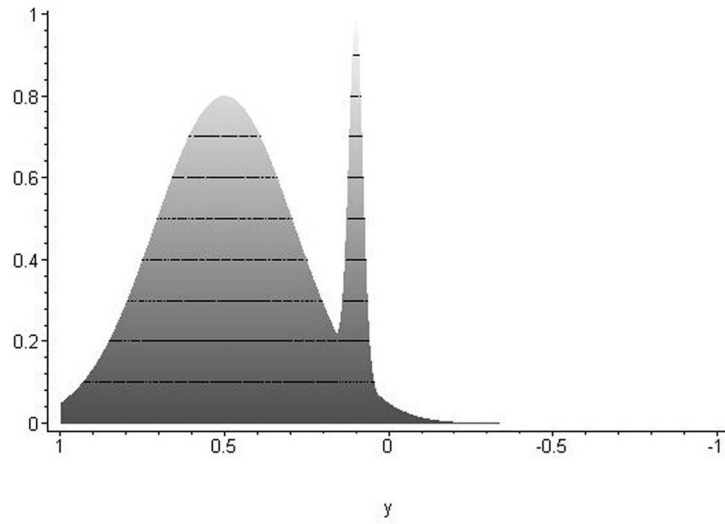


Figura 2.7: Perfil da superfície do problema teste P_2 .

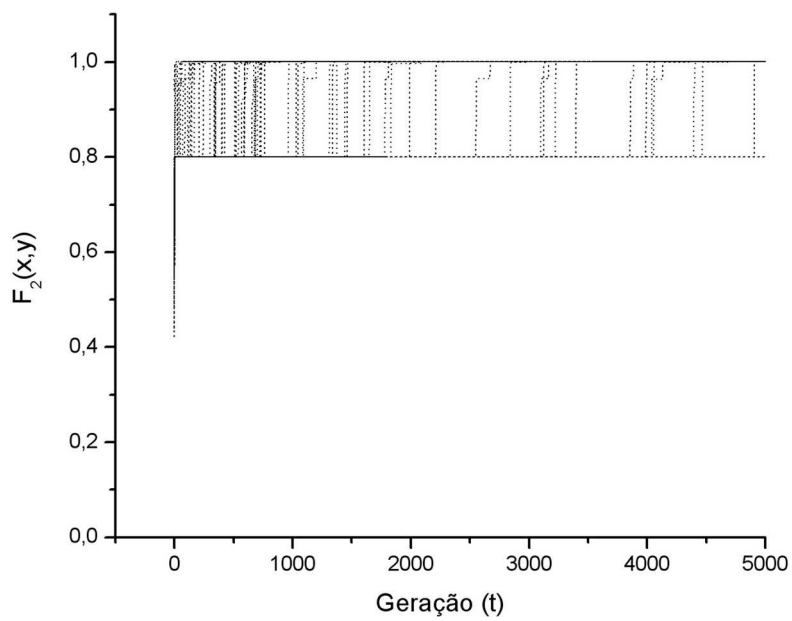


Figura 2.8: Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_2 . Podemos observar claramente os dois máximos do problema.

2.5.3 P_3 : maximização de uma função de 4 variáveis ($m = 4$)

O problema teste P_3 é uma generalização do P_1 para quatro variáveis independentes (x,y,w,z) :

$$F_3(x, y, w, z) = \cos^2(n\pi r)e^{-r^2/\sigma^2}, \quad (2.34)$$
$$r^2 = (x - 0.5)^2 + (y - 0.5)^2 + (w - 0.5)^2 + (z - 0.5)^2,$$

novamente com $n = 9$, $\sigma^2 = 0.15$ e $x, y, w, z \in [-1, 1]$. Comparando a performance entre P_1 e P_3 podemos obter uma medida da escalabilidade do método. Isso significa ter uma idéia da performance do método com o aumento do espaço de parâmetros. A figura (2.9) mostra a evolução temporal do melhor indivíduo avaliado na população ao longo de 10000 gerações. Das 100 execuções, o AG encontrou o máximo global em 64. Ao longo das 150 primeiras gerações o AG encontrou o máximo global em 17 execuções. Mostrando assim o bom desempenho do AG.

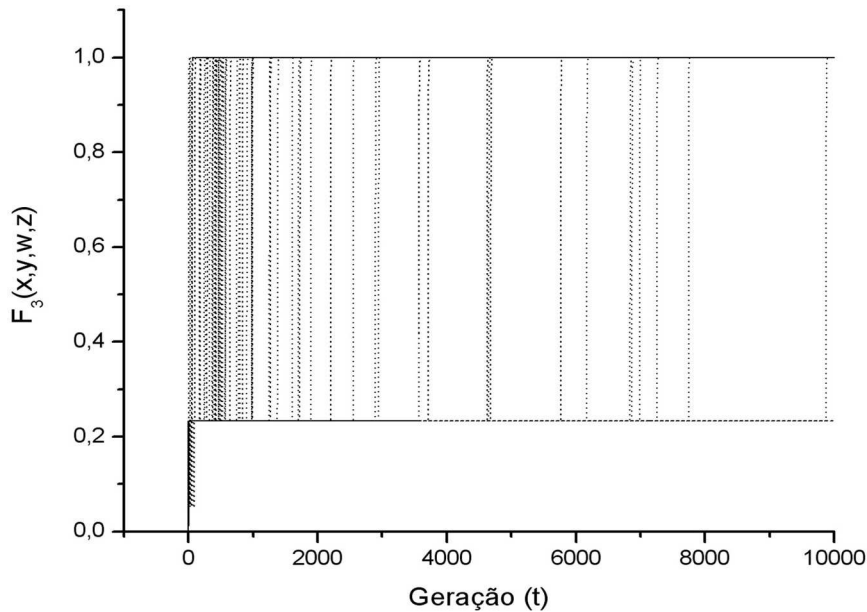


Figura 2.9: Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_3 .

2.5.4 P_4 : método dos mínimos quadrados ($m = 6$)

O método dos mínimos quadrados é uma técnica de otimização matemática que busca encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças ordenadas (resíduos) entre a função de ajuste e os dados. Essa técnica é comumente usada em ajuste de curvas.

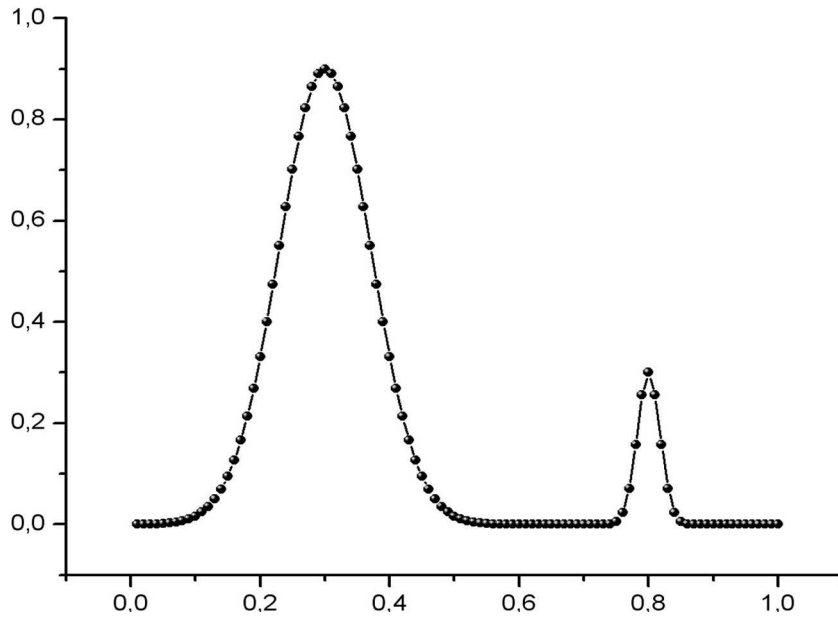


Figura 2.10: Conjunto de pontos do problema teste P_4 .

No quarto problema teste P_4 a função de ajuste é definida como a soma de duas gaussianas:

$$f_4(A_1, \mu_1, \sigma_1, A_2, \mu_2, \sigma_2) = A_1 e^{-(x-\mu_1)^2/\sigma_1^2} + A_2 e^{-(x-\mu_2)^2/\sigma_2^2}. \quad (2.35)$$

Queremos ajusta-la no conjunto de 100 pontos definidos pelos pares ordenados (x_p, f_p) mostrados na figura (2.10). Esses pontos são gerados com a função de ajuste f_4 utilizando-se o conjunto de parâmetros:

$$(A_1, \mu_1, \sigma_1, A_2, \mu_2, \sigma_2) = (0,9, 0,3, 0,1, 0,3, 0,8, 0,025), \quad (2.36)$$

que é portanto a solução que melhor minimiza a função

$$F_4(x_p; A_1, \mu_1, \sigma_1, A_2, \mu_2, \sigma_2) = \sum_{p=1}^{100} [f_p - f_4(x_p; A_1, \mu_1, \sigma_1, A_2, \mu_2, \sigma_2)]^2, \quad (2.37)$$

com relação aos 6 parâmetros que definem as duas gaussianas na Eq.(2.35).

Na figura (2.10) podemos ver que o processo de minimização é dominado pela primeira gaussiana pois ela tem maior amplitude, é mais larga e dessa forma, a discretização homogênea definida nos valores x_p faz com que esta contenha mais pontos do que a segunda gaussiana. Ajustar somente a primeira gaussiana fornece resíduos razoavelmente baixos ($F_4 \simeq 0.3$). O ajuste global exige que a segunda gaussiana seja detectada e somente dessa forma $F_4 \rightarrow 0$.

Novamente definimos o espaço de parâmetros $A_1, \mu_1, \sigma_1, A_2, \mu_2, \sigma_2 \in \{-1, 1\}$. A figura (2.11) mostra a evolução temporal do melhor indivíduo avaliado na população ao longo de 20000 gerações. Das 100 execuções, o AG encontrou o mínimo global em 57, ou seja, com essa quantidade de gerações a segunda gaussiana foi detectada em 57% das execuções. Portanto, com uma repetição moderada da execução do programa (100 vezes) consegue-se em boa medida encontrar excelentes resultados com esse AG.

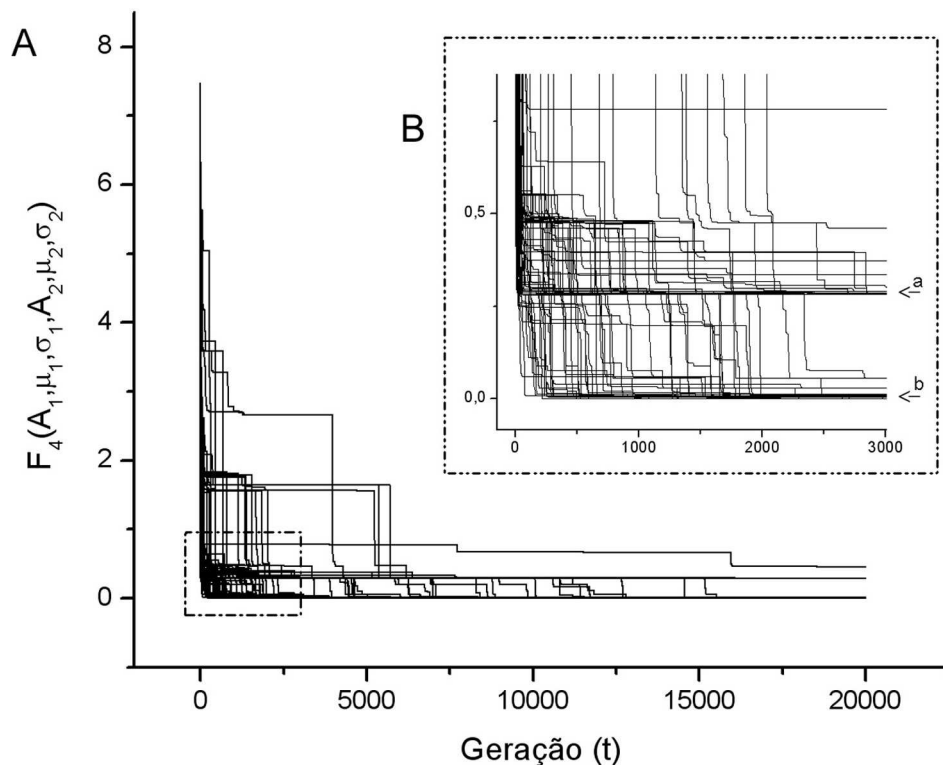


Figura 2.11: A) Evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG no problema teste P_4 . B) Detalhe da estrutura de transição nas primeiras gerações: a) podemos observar o mínimo local associado ao ajuste onde a segunda gaussiana não é detectada. b) mínimo global.

2.6 Comentários

Na seção anterior, mostramos alguns testes da técnica apresentada no capítulo. O objetivo era encontrar soluções ótimas (máximos ou mínimos) em cada problema teste. Vale ressaltar que problemas de máximo são trivialmente relacionados com problemas de mínimo via troca de sinal ($F(X_{max}) \rightarrow -F(X_{min})$). Apresentamos como resultados as figuras (2.5), (2.8), (2.9) e (2.11). Cada figura mostra a evolução temporal do melhor indivíduo na população em 100 execuções do AG. O melhor indivíduo é aquele cujo conjunto de cromossomos é a melhor solução do problema. Podemos perceber nessas figuras estruturas de transições que fornecem algumas informações sobre a topografia da função objetivo do problema. Um exemplo claro disso pode ser observado comparando-se as figuras (2.7) e (2.8): Na segunda figura, temos dois patamares que representam os picos mostrados na primeira. Na figura (2.11) encontramos estruturas de transições mais complexas mesmo assim, podemos distinguir o mínimo global do mínimos local onde a segunda gaussiana não é detectada.

Nos problemas P_2 , P_3 e P_4 o AG não encontra a solução em 100% dos testes. Lembramos que nesses testes utilizamos sempre um número fixo de gerações. Dessa forma em algumas execuções o AG encontra a solução mais rapidamente do que em outras. Podemos pensar que nas execuções mal sucedidas o AG não teve tempo suficiente para encontrar a solução, ou seja, com um número N_{ad} de gerações adicionais o número de execuções bem sucedidas aumentaria de alguma forma proporcional a N_{ad} . Entender tal comportamento tem sido um dos nossos objetos de estudo porém isso foge dos objetivos desse trabalho.

De fato, o AG funciona bem para diversos valores diferentes dos parâmetros definidos no início dessa seção (l, n, q, h e n_{el}). Testamos alguns casos e nessa seção mostramos os resultados obtidos com os parâmetros que fornecem uma boa relação custo-benefício, ou melhor, tempo-solução.

Da forma como o programa foi escrito, o tempo de uma execução, com 150 gerações, do AG no problema teste P_1 é de aproximadamente dez segundos em uma máquina Pentium

IV de 1.6GHz. Nos outros problemas o tempo gasto é semelhante. O principal parâmetro que influencia no tempo de execução é o tamanho da população n . Isso é natural tendo em vista que a cada geração temos que computar a função objetivo n vezes. A função objetivo depende principalmente do número de cromossomos m e dessa forma acaba dependendo também do tamanho l de cada cromossomo. Nos casos onde queremos ajustar curvas com o método dos mínimos quadrados, o número de pontos n_p também influencia de forma significativa no tempo gasto para se computar a função objetivo.

Na prática, o AG funciona como uma ferramenta que precisa ser calibrada (ou sintonizada) para que funcione corretamente. Isso torna o AG uma técnica robusta e genérica, pois pode ser calibrada para cada caso específico.

A estratégia elitista faz com que o melhor indivíduo encontrado em uma geração só seja perdido caso um indivíduo melhor seja encontrado na geração seguinte. Isso faz com que a evolução temporal do melhor indivíduo seja sempre crescente (decrecente) ou constante. Além disso, pode ser vista como uma introdução de nichos na população. O nicho dos clones garante a sobrevivência do melhor código. O nicho dos mutantes funciona de forma parecida com um simplex na forma de seqüência binária evoluindo localmente na região do espaço de parâmetros, próxima ao indivíduo κ . O resto da população forma uma subpopulação de grande diversidade (roleta sem repetição) com um número fixo n_{e2} de indivíduos κ .

A função do tipo mínimo quadrado definida por:

$$S(X) = \sum_{p=1}^{n_p} [V(X; R_p) - E_p]^2, \quad (2.38)$$

desempenha importante papel nesse trabalho. As funções objetivo consideradas nesse trabalho são dessa forma, diferindo apenas no tipo da função de ajuste $V(X; R_p)$ e na quantidade de pontos do ajuste n_p .

A condição de minimização da função S é satisfeita fazendo-se $dS = 0$, ou seja, necessitaríamos calcular as derivadas da função S com relação aos parâmetros $\{X\} =$

$\{x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_m\}$ da função de ajuste. Dessa forma encontramos um sistema de equações denominado equações normais que conduz ao melhor ajuste dos pontos (R_p, E_p) pela função $V(X; R)$ escolhida. Para cada tipo de função de ajuste existe um sistema de equações normais que minimiza S .

As equações normais são obtidas a partir das condições para minimização do desvio quadrático:

$$\frac{\partial S}{\partial x_1} = \frac{\partial S}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial x_m} = 0. \quad (2.39)$$

Se considerarmos, por exemplo, uma função de ajuste polinomial de grau m definida por

$$V(X; R) = x_0 + x_1 R + x_2 R^2 + \dots + x_m R^m, \quad (2.40)$$

encontramos o sistema de equações normais que pode ser colocado na forma matricial definida por

$$\mathbf{M}X = B, \quad (2.41)$$

onde

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} n & \sum R_p & \sum R_p^2 & \dots & \sum R_p^m \\ \sum R_p & \sum R_p^2 & \sum R_p^3 & \dots & \sum R_p^{m+1} \\ \sum R_p^2 & \sum R_p^3 & \sum R_p^4 & \dots & \sum R_p^{m+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum R_p^m & \sum R_p^{m+1} & \sum R_p^{m+2} & \dots & \sum R_p^{2m} \end{bmatrix}, \quad (2.42)$$

$$X = \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \sum V_p \\ \sum R_p V_p \\ \sum R_p^2 V_p \\ \vdots \\ \sum R_p^m V_p \end{bmatrix}, \quad (2.43)$$

onde $\sum = \sum_{p=1}^{n_p}$. Dessa forma, ajustar uma função polinomial de grau m em n_p pontos é equivalente a resolver a equação matricial (2.41).

Se a função de ajuste é não linear e ainda assim quisermos encontrar os coeficientes de ajuste via sistema de equações normais, antes de calcular as derivadas, podemos tentar linearizar a função de ajuste. Se a função de ajuste for, por exemplo, uma função exponencial representada por

$$V(a, b; R) = ae^{bR}, \quad (2.44)$$

onde a e b são os parâmetros do ajuste, podemos linearizar essa função aplicando o logaritmo nos dois lados da Eq. (2.44), obtendo assim

$$\ln(V) = \ln(a) + bR, \quad (2.45)$$

e redefinir as variáveis como

$$V' = \ln(V), \quad (2.46)$$

$$a_0 = \ln(a), \quad (2.47)$$

$$a_1 = b, \quad (2.48)$$

dessa forma teríamos

$$V' = a_0 + a_1 R, \quad (2.49)$$

que é a função de ajuste exponencial linearizada. Com essa função podemos obter o sistema de equações normais da mesma maneira que é feito para o caso onde a função de ajuste é polinomial.

Podemos usar isso para medir a dificuldade do problema onde o AG está sendo utilizado. No caso dos sistemas diatômicos, utilizamos dois tipos de função de ajuste, ambas não lineares, com $m = 5$ (ER) e $m = 6$ (BO) parâmetros de ajuste e $n_p = 30$ pontos para serem ajustados. Nesses casos, os m coeficientes que melhor ajustam os n_p pontos são encontrados se, de alguma forma, linearizarmos as funções ER e BO e resolvermos a equação matricial (2.41) definida pela matriz \mathbf{M} de tamanho $m \times m = 25$ (ER) e $m \times m = 36$ (BO). No caso triatômico, temos que a função de ajuste é polinomial, com $m = 77$ coeficientes e $n_p = 243$ pontos. A matriz que define as equações normais nesse caso tem então o tamanho $m \times m = 77 \times 77 = 5929$.

Esperamos que AG encontre as solução apenas com as avaliações da população, sem derivadas ou sistemas para resolver.

Capítulo 3

Superfícies de Energia Potencial

Moleculares

O conceito de superfície de energia potencial (SEP) de sistemas moleculares é central em química quântica. Do ponto de vista teórico aparece naturalmente como uma consequência da aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) na resolução da equação de Schrödinger para um sistema com muitos elétrons.

3.1 O Problema Eletrônico

O objetivo é encontrar soluções aproximadas da equação Schrödinger não relativística e independente do tempo

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \mathcal{E}|\Phi\rangle \quad (3.1)$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano para um sistema com núcleos e elétrons descritos pelos vetores de posição \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i respectivamente. A distância entre o elétron i e o núcleo A é $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$; a distância entre os elétrons i e j é $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e a distância entre os núcleos A e B é $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. Em unidades atômicas, a Hamiltoniana para

o sistema de N elétrons e M núcleos é

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.2)$$

Na equação acima, $M_A = m_A/m_e$, é a fração da massa do núcleo A pela massa do elétron, Z_A é o número atômico do núcleo A . Os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem, respectivamente, diferenciações com respeito as coordenadas i dos elétrons e A dos núcleos. O primeiro termo na Eq.(3.2) representa o operador de energia cinética dos elétrons; o segundo termo a energia cinética do núcleos; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto termo representa a repulsão coulombiana entre elétrons; o quinto termo representa a repulsão coulombiana entre entre núcleos.

3.2 Unidades Atômicas

Essas sistema de unidades pode ser visto de forma natural se considerarmos o exemplo da equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio. No sistema internacional de unidades (SI), temos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \mathcal{E} \phi \quad (3.3)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m_e e e são a massa e a carga do elétron. Para colocarmos esta equação em uma forma adimensional fazemos $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ e obtemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = \mathcal{E} \phi'. \quad (3.4)$$

As constantes na frente dos operadores de energia cinética e potencial podem ser fatorados de tal forma que

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \mathcal{E}_a \quad (3.5)$$

onde \mathcal{E}_a é a unidade atômica (ua) de energia chamada Hartree. Resolvendo a Eq. (3.5) para λ encontramos

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0. \quad (3.6)$$

Portanto λ é unidade atômica (ua) de comprimento chamada Bohr e a_0 é o raio de Bohr. Fazendo $\mathcal{E}' = \mathcal{E}/\mathcal{E}_a$ temos

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \phi' = \mathcal{E}' \phi' \quad (3.7)$$

que é equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio em unidades atômicas. A solução dessa equação para o estado fundamental do átomo de hidrogênio fornece $\mathcal{E}' = -0.5$ ua = -0.5 Hartrees. Outros fatores de conversão que não são do SI mas que são necessários para leitura da literatura existente são: $a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$ e $\mathcal{E}_a = 27.211 \text{ eV} = 627.51 \text{ kcal/mol}$.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é central na química quântica atual. Discutiremos essa aproximação qualitativamente. O Aspecto quantitativo dessa aproximação, incluindo o cálculo de correções, é discutido em [14, 16].

Os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e por isso se movem mais lentamente. Portanto, uma boa aproximação é considerar que os elétrons em uma molécula se movem em um campo gerado por núcleos fixos. Com essa aproximação o segundo termo de (3.2),

que representa a energia cinética dos núcleos, pode ser ignorado e o último termo, que representa a repulsão entre núcleos, pode ser considerado constante. Qualquer constante adicionada ao operador é apenas adicionada aos seus autovalores e não afeta as suas autofunções. Com isso, os termos restantes em (3.2) formam a Hamiltoniana eletrônica ou Hamiltoniana que descreve o movimento de N elétrons em um campo de M cargas pontuais,

$$\mathcal{H}_{ele} = T + V + U = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.8)$$

A solução da equação de Schrödinger, onde o operador é a Hamiltoniana eletrônica,

$$\mathcal{H}_{ele} \Phi_{ele} = \mathcal{E}_{ele} \Phi_{ele}, \quad (3.9)$$

é a função de onda eletrônica, $\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$, que descreve o movimento dos elétrons dependendo explicitamente das coordenadas eletrônica e parametricamente das coordenadas nucleares. Dessa forma temos os autovalores equivalentes as energias eletrônicas $\mathcal{E}_{ele} = \mathcal{E}_{ele}(\{\mathbf{R}_A\})$. Por dependência paramétrica queremos dizer que, para diferentes arranjos dos núcleos, Φ_{ele} representa diferentes funções das coordenadas eletrônicas. As coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em Φ_{ele} .

A energia total para núcleos fixos deve considerar a repulsão nuclear constante então,

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.10)$$

As equações acima constituem o problema eletrônico.

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível resolver o problema nuclear com as mesmas considerações do problema eletrônico. Como os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, uma aproximação razoável consiste em trocar as coordenadas eletrônicas da Eq.(3.2) por seus valores médios calculados com a função de onda eletrônica

Φ_{ele} . Isso gera a hamiltoniana nuclear para o movimento dos núcleos sobre o campo médio dos elétrons,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{nuc} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&\quad + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \\
&= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \mathcal{E}_{ele}(\{\mathbf{R}_A\}) \\
&= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}). \tag{3.11}
\end{aligned}$$

A energia total, $\mathcal{E}_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$, fornece o potencial para o movimento nuclear. Essa função constitui a superfície de energia potencial (SEP) do sistema molecular descrito pela Eq.(3.2). Dessa forma, na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos se movem em uma SEP obtida com a resolução do problema eletrônico. As soluções, $\Phi_{nuc} = \Phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\})$, da equação de Schrödinger nuclear,

$$\mathcal{H}_{nuc} \Phi_{nuc} = \mathcal{E} \Phi_{nuc}, \tag{3.12}$$

descrevem a vibração, rotação e translação da molécula e \mathcal{E} , que é a aproximação de Born-Oppenheimer para a energia total da molécula, inclui as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A função de onda aproximada correspondente a Eq.(3.1) é

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}). \tag{3.13}$$

3.4 Cálculos *ab initio*

Podemos obter informações sobre SEPs através de técnicas experimentais, tal como espectroscópia, cinética de gases e espalhamento de feixes moleculares ou, como mostramos

na seção anterior, calculando soluções aproximadas da equação de Schrödinger da parte eletrônica considerando a aproximação de Born-Oppenheimer. Usualmente, técnicas experimentais fornecem informações sobre áreas locais especiais da superfície enquanto que os cálculos aproximados são, em princípio, capazes de fornecer informações de toda a superfície. Exceto para os sistemas mais simples, cálculos aproximados não conseguem fornecer dados com a precisão alcançada pelos melhores experimentos, porém, podemos olhar primeiramente para os cálculos para obtermos informações daquelas partes da superfície que não são facilmente analisadas por experimentos.

A história de cálculos quânticos de SEPs começa nos primórdios da mecânica quântica com os estudos da superfície da molécula H_3 na década de 30. Um modelo teórico simples [17] é suficiente para mostrar que a reação de troca de isótopos $D + H_2 \rightarrow H + HD$ acontece via uma transição colinear de estados onde as distâncias $D - H$ e $H - H$ são iguais, fato que não é facilmente deduzido dos experimentos.

Até o meio da década de 60, cálculos de SEPs eram baseados em Hamiltonianas modelo ou em aproximações consideráveis na resolução da equação de Schrödinger para Hamiltonianas exatas. Com o advento dos computadores digitais as técnicas numéricas disponíveis para solução de hamiltonianas exatas evoluíram drasticamente e agora temos disponíveis na literatura uma grande quantidade de resultados *ab initio*. Podemos encontrar estudos detalhados dessas técnicas em [14, 18, 19].

Grande parte das técnicas disponíveis são variacionais e fazem uso da teoria do orbital molecular (MO), campo autoconsistente (SCF) e configuração de interação (CI). Um orbital é a função de onda de um elétron no átomo ou molécula. Na aproximação SCF resolver a Eq.(3.9) significa resolver a equação de autovalor chamada de equação de Hartree-Fock (HF)

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i) \quad (3.14)$$

onde $\chi(\mathbf{x}_i)$ é um orbital que depende das coordenadas espaciais e de spin do elétron i , e

$f(i)$ é o operador de um elétron chamado operador de Fock e que tem a forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M v^{HF}(i) \quad (3.15)$$

onde $v^{HF}(i)$ é o potencial médio experimentado pelo elétron i devido a presença dos outros elétrons. A essência da aproximação HF é substituir o complicado problema de muitos elétrons por problemas de um elétron onde a repulsão elétron-elétron é tratada na forma de um campo médio. O potencial $v^{HF}(i)$, ou de forma equivalente, o campo sentido pelo elétron i , depende do orbital que é autofunção na Eq.(3.14). Dessa forma temos uma equação não linear cuja solução fornece um conjunto $\{\chi_k\}$ de orbitais HF ortonormais com energias $\{\varepsilon_k\}$. O produto anti-simétrico formado com os N orbitais com menores energias é representado pelo determinante de Slater que é a melhor aproximação, na forma de um determinante simples, para a função de onda do estado fundamental do sistema.

O termo SCF se justifica na forma utilizada para encontrar a solução da Eq.(3.14). A idéia básica do SCF é simples. Com uma escolha inicial dos orbitais podemos calcular o campo médio $v^{HF}(i)$ e então a resolver a equação linear encontrando novos orbitais que são utilizados para um novo campo médio. Repetimos o processo até que a auto-consistência seja alcançada, ou seja, o campo médio não muda e os orbitais utilizados na construção do operador de Fock são as autofunções da Eq.(3.14).

Uma configuração é uma enumeração da ocupação dos orbitais. Por exemplo, o estado fundamental do átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Uma função de onda SCF é associada com uma configuração simples. Se a configuração é de camada fechada (todos os orbitais ou são completamente preenchidos ou são vazios) então a função de onda SCF é um produto anti-simétrico de orbitais com a função do spin do elétron ($\alpha = \uparrow$ e $\beta = \downarrow$). Esse produto anti-simétrico é representado por um determinante de Slater. Para configurações de camadas abertas pode ser necessário mais de um determinante na representação da

função de onda para obtermos a simetria de spin correta.

De forma geral, funções de onda com apenas um determinante fornecem boas energias relativas entre estados da mesma molécula ou entre estados de diferentes moléculas que tenham o mesmo número de pares de elétrons (orbitais contendo dois elétrons). Porém, fornecem valores ruins de energias relativas entre estados com diferentes números de pares de elétrons. Isso usualmente significa que as energias de dissociação para quebra das ligações covalentes são ruins. Para obtermos melhores energias de dissociação é necessário ir além do SCF. Isso pode ser feito utilizando o método CI para obtenção da energia de correlação. Nesse método utilizamos como função uma combinação linear de determinantes. Em um sistema com N elétrons, se considerarmos K orbitais, podemos construir $\binom{2K}{N}$ determinantes. Um representa o estado fundamental e os outros os estados excitados possíveis em um sistema de N elétrons em K orbitais.

Além dessas técnicas destacam-se, nos cálculos de estrutura eletrônica, a teoria do funcional da densidade [15] e a teoria de perturbação de muitos corpos [14].

A parte espacial (ψ_k) dos orbitais moleculares são usualmente obtidas como uma combinação linear de funções específicas ϕ_μ que são chamadas de base

$$\psi_k = \sum_{\mu} c_{k\mu} \phi_{\mu}. \quad (3.16)$$

As funções ϕ_{μ} , são associadas com orbitais atômicos dos componentes da molécula e a Eq.(3.16) é conhecida como aproximação por combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Se considerarmos apenas uma função para cada orbital atômico ocupado no estado fundamental de cada átomo (e.g. orbital $1s$ para o H , orbitais $1s$, $2s$ e três orbitais $2p$ para o C), temos uma base mínima. Se considerarmos duas funções ϕ_{μ} para cada orbital atômico, então a base é dita de qualidade *double-zeta*. Funções que não aparecem na configuração de estado fundamental (e.g. orbital $2p$ para o H ou orbital $3d$ para o C) são chamadas funções de polarização. Geralmente, bases de

qualidade double-zeta e que usam funções de polarização são aproximações suficientes para o limite Hartree-Fock, que é a melhor energia possível, para a o estado fundamental, obtida variacionalmente considerando apenas um determinante na representação do orbital.

As funções usadas como orbitais atômicos podem ser por exemplo funções exponenciais:

$$\phi_{nlm} = r^n e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.17)$$

conhecidas como orbitais do tipo Slater (STOs) ou funções gaussianas:

$$\phi_{nlm} = r^n e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.18)$$

conhecidas como orbitais gaussianos (GTOs). Em ambos os casos, as funções são produtos de uma função radial com uma função angular que são os harmônicos esféricos. STOs são representações mais precisas dos orbitais atômicos mas as GTOs são computacionalmente mais economicas para funções de onda SCF ou SCF-CI.

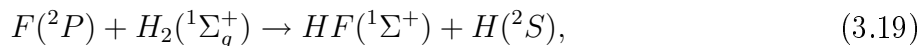
A maiorias dos cálculos de moléculas poliatômicas usam bases GTO mas muitas vezes isso significa que estamos representando STOs como pequenas expansões de GTOs. Por exemplo, o simbolo STO-3G para a base significa que cada STO é aproximada por uma combinação linear de três GTOs. Os coeficientes da combinação são escolhidos para minimizar a diferença entre a STO e a STO-3G. Existem muitas expansões de GTOs que são utilizadas nos cálculos atuais.

Muitos programas de computadores foram escritos com o objetivos de realizar cálculos *ab initio* e alguns podem ser considerados como caixas pretas que podem ser utilizadas por pessoas com pouco conhecimento de química quântica.

3.5 Superfícies de energia potencial de moléculas

O conceito de SEP em sistemas moleculares é definido pela aproximação de Born-Oppenheimer na separação da parte eletrônica do movimento nuclear. Uma SEP molecular é o potencial que determina o movimento dos núcleos. Na aproximação de Born-Oppenheimer os elétrons ajustam suas posições instantaneamente para qualquer movimento dos núcleos de tal forma que a SEP é a mesma para átomos em movimento em uma molécula ou para átomos em colisão um com o outro. Esse tipo de movimento é dito adiabático: a dinâmica do sistema é associada com apenas uma SEP. Existem vários processos moleculares onde o sistema faz transições entre diferentes SEPs. Esses são chamados de processos não adiabáticos e eles surgem de fatores não considerados na aproximação Born-Oppenheimer.

A importância dos processos adiabáticos nas reações químicas foi primeiro enfatizada por London [20], que sugeriu que a maioria das reações são adiabáticas. Portanto numa reação do tipo



a probabilidade da reação ocorrer, em princípio, pode ser calculada considerando a dinâmica de três átomos sob influência de uma única SEP, que é função das posições relativas dos três átomos.

Outro importante campo da física química que pode ser amplamente entendido via processos adiabáticos é a espectroscopia. Os estados ligados de moléculas podem ser classificados via definição de estados eletrônicos, vibracionais, rotacionais e de spin nuclear, e a energia total como a soma das energias desses estados. Em particular, A SEP associada a um estado eletrônico de uma molécula determina as energias vibracionais associadas ao estado.

Atualmente temos disponíveis técnicas computacionais que permitem determinar os

níveis de energia de moléculas resolvendo a equação de Schrödinger com precisão suficiente para comparações com os resultados experimentais. A SEP associada a um estado eletrônico específico é a energia eletrônica desse estado para todas as configurações nucleares possíveis. Portanto, calcular a SEP a partir da equação de Schrödinger significa resolver essa equação várias vezes, uma para cada configuração necessária para se construir uma representação adequada da SEP.

Por exemplo, a forma de um sistema triatômico (A, B e C) é definida por três variáveis (três distâncias internucleares: R_{AB} , R_{BC} e R_{CA}) de tal forma que a SEP será obtida como uma tabela com os valores do potencial tomados em um *grid* tri-dimensional de variáveis, ou seja, $(R_{ABp}, R_{BCp}, R_{CAp}; \mathcal{E}_p)$. O próximo passo é ajustar esses valores em uma forma analítica (função de ajuste). O trabalho computacional cresce rapidamente com relação ao número de átomos. Este tratamento *ab initio* é importante pois fornece informações de regiões da SEP inacessíveis aos experimentos.

3.5.1 Potenciais diatômicos

Os potenciais diatômicos são os problemas mais simples e bem documentados [21]. Além disso existem várias técnicas experimentais capazes de obter esses potenciais, principalmente via espectroscopia e espalhamento de feixes moleculares.

As formas para potenciais diatômicos mais conhecidos são a função de Morse:

$$V(R) = D_e(e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)}), \quad (3.20)$$

e a função de Lennard-Jones:

$$V(R) = 4\varepsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]. \quad (3.21)$$

A função de Morse é geralmente utilizada para dois átomos que formam uma ligação química, por exemplo os estados fundamentais de dois átomos de hidrogênio, e a função

de Lennard-Jones para átomos não ligados sujeito a forças de Van der Waals, por exemplo, dois átomos de neon.

Podemos acrescentar um termo repulsivo em uma forma exponencial simples e obter uma função parecida com a de Lennard-Jones:

$$V(R) = Ae^{-kR} - CR^{-6}, \quad (3.22)$$

que é uma representação razoável para um gás inerte.

A função de Morse não reproduz corretamente a forma assintótica do potencial para grandes valores de R , mas é uma representação adequada da regiões próximas ao mínimo do potencial. O parâmetro α da função de Morse pode ser determinado a partir do espectro infravermelho da molécula. Na aproximação harmônica a frequência vibracional da molécula AB é dada por

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}, \quad (3.23)$$

onde m é a massa reduzida:

$$m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad (3.24)$$

e f é a força constante:

$$f = \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e}. \quad (3.25)$$

Para a função de Morse temos

$$f = 2D_e\alpha^2, \quad (3.26)$$

portanto, α pode ser determinado se ν_0 e D_e são conhecidos.

Para um oscilador harmônico (potencial parabólico) os níveis de energia vibracional obedecem a equação

$$E_v = (v + 1/2)h\nu_0, \quad (3.27)$$

onde $v = 1, 2, 3, \dots$, ν_0 é dado na Eq.(3.23) e as energias são medidas com relação ao mínimo do potencial. O primeiro nível $v = 0$, tem energia $1/2h\nu_0$, que é a energia mínima desse oscilador. Os próximos níveis são igualmente espaçados por $h\nu_0$. Nas moléculas reais, os níveis de energia vibracionais ficam cada vez mais próximos na direção que se aproxima do limite de dissociação.

As linhas espectrais de rotação-vibração podem ser classificadas por dois números quânticos: v que é o número quântico vibracional definido na Eq.(3.27), e J que é o número quântico rotacional ($J = 0, 1, 2, \dots$). É encontrado empiricamente que a energia do nível (v, J) pode ser expressa como a expansão nas variáveis $(v + 1/2)$ e $J(J + 1)$ [22]:

$$\begin{aligned} \frac{E(v, J)}{hc} &= \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (3.28) \\ &+ [A_e - \alpha_e(v + 1/2) + \dots]J(J + 1) \\ &+ [B_e - \beta_e(v + 1/2) + \dots]J^2(J + 1)^2 + \dots \end{aligned}$$

Em 1932 Dunham [23] derivou, via teoria da perturbação, expressões para os níveis de energia rotacionais-vibracionais de moléculas diatômicas em termos das derivadas do potencial na distância de equilíbrio. A expansão de Taylor do potencial em torno de R_e tem a forma

$$\begin{aligned} V(R) &= V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 \quad (3.29) \\ &+ \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 + \dots \end{aligned}$$

que pode ser escrito como

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2}f_2\rho^2 + \frac{1}{6}f_3\rho^3 + \frac{1}{24}f_4\rho^4 + \dots \quad (3.30)$$

onde $\rho = R - R_{eq}$ e f_2 , f_3 e f_4 são as segunda, terceira e quarta derivadas do potencial em $\rho = 0$.

Como foi mostrado por Dunham, as derivadas do potencial podem ser obtidas a partir dos parâmetros na Eq.(3.29). Se identificarmos ν_0 com $c\omega_e$ e f com f_2 . Da Eq.(3.23) temos

$$f_2 = 4\pi^2 m\omega_e^2 c^2. \quad (3.31)$$

A terceira derivada pode ser determinada a partir de α_e usando a expressão

$$f_3 = \frac{-3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6A_e^2} \right) \quad (3.32)$$

e a quarta derivada a partir de $\omega_e x_e$ com

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6A_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e x_e}{A_e} \right]. \quad (3.33)$$

Em princípio, derivadas de ordem maior podem ser obtidas a partir dos termos de ordem maior na Eq.(3.30), mas na prática é raro ir além de f_4 .

Podemos introduzir mais flexibilidade na função de Morse, e dessa forma melhorar sua capacidade de se ajustar a um conjunto de pontos, multiplicando, por exemplo, a parte repulsiva por um polinômio em $\rho = R - R_e$, dessa forma temos

$$V(\rho) = D_e [(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \dots)e^{-2\alpha\rho} - 2e^{-\alpha\rho}]. \quad (3.34)$$

Uma função mais satisfatória que pode ser estendida para ajustar derivadas de ordem

elevada do potencial foi primeiro sugerida por Rydberg [24] e é definida por

$$V_R(\rho) = -D_e(1 + a\rho)e^{-a\rho}. \quad (3.35)$$

Essa função tem um mínimo de profundidade D_e em $\rho = 0$ e a sua segunda em $\rho = 0$ é dada por

$$f_2 = a^2 D_e. \quad (3.36)$$

Da mesma forma que a função de Morse, função de Rydberg é uma boa representação de um potencial diatômico típico. Murrell e Sorbie [25], mostraram que é mais fácil ajustar derivadas de ordem mais elevadas extendendo a ordem do polinômio na função de Rydberg.

A função de Rydberg extendida (ER) é definida por

$$V_{ER}(\rho) = -D_e(1 + \sum_k a_k \rho^k) e^{-\gamma\rho}, \quad (3.37)$$

e tem o mínimo em $\rho = 0$ se $\gamma = a_1$. Para ajustarmos as derivadas f_2 , f_3 e f_4 precisamos de um polinômio de grau três. Com isso temos

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2), \\ -f_3 &= D_e(2a_1^3 - 6a_1a_2 + 6a_3), \\ f_4 &= D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3). \end{aligned} \quad (3.38)$$

Os coeficientes a_2 e a_3 podem ser eliminados das expressões acima fornecendo assim um polinômio de quarto grau em a_1 :

$$D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0 \quad (3.39)$$

que tem, para a maioria dos parâmetros espectroscópicos, apenas uma raiz positiva. Essa equação pode ser resolvida para essa raiz e com isso a_2 e a_3 podem ser determinados em (3.39).

Outro tipo de função que reproduz bem potenciais moléculares são as chamadas funções Bond Order (BO) definidas por

$$V_{BO} = \sum_k a_k (e^{-\beta\rho})^k, \quad (3.40)$$

que tem o mínimo de profundidade $D_e = \sum_k a_k$ em $\rho = 0$.

3.5.2 Expansão de muitos corpos

Uma aproximação para SEPs é a expansão de muitos corpos, para uma molécula com N núcleos, definida por [26, 27]:

$$V_{ABC\dots N} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) + \dots \quad (3.41)$$

$V_A^{(1)}$ é a energia do átomo A no estado produzido pela remoção adiabática desse átomo da molécula. $\sum V_A^{(1)}$ é a soma de todos os termos de um corpo. Se a energia zero é escolhida com todos os átomos no estado fundamental então $V_A^{(1)}$ só é diferente de zero se na dissociação o átomo A ficar em um estado excitado.

$V^{(2)}(R_{AB})$ é o termo de dois corpos que é função da separação entre dois átomos e que tende assintoticamente para zero quando R_{AB} tende ao infinito. $\sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ indica a soma sobre todos os termos de dois corpos na molécula.

$V_{ABC}^{(3)}$ é o termo de três corpos da energia que depende das dimensões do triângulo ABC formado pelos três corpos. Essa escolha, da dependência funcional do termo de três corpos da energia com as três distâncias internucleares, é interessante pois queremos que esse termo seja zero caso um dos três átomos seja removido para o infinito. Essa condição é facilmente implementada usando as distâncias internucleares como variáveis.

Cada termo na expansão de muitos corpos deve ser representado por alguma forma funcional que esteja de acordo com as condições impostas para manter a consistência da expansão. Se considerarmos por exemplo um sistema triatômico, o termo de três corpos pode ser escrito como uma expansão polinomial de funções BO para potenciais diatômicos definida por

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) = \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} \eta_{AB}^i \eta_{BC}^j \eta_{CA}^k, \quad (3.42)$$

onde $\eta_m = e^{-\beta_m(R_m - R_{me})}$, $m = AB, BC, CA$ e R_{me} é a distância de equilíbrio entre o par m .

Capítulo 4

Resultados

Nesse capítulo apresentamos como resultados as SEPs dos sistemas diatômicos H_2^+ , Li_2 e LiH . Apresentamos também a SEP da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$. Em todos os casos, o problema consiste basicamente em ajustar uma forma funcional para um conjunto de pontos. Esses pontos são as energias *ab initio* obtidas na resolução aproximada da equação de Schrödinger independente do tempo. Para isso, utilizamos o método dos mínimos quadrados. O que o AG faz é procurar, dentro dos parâmetros livres da forma funcional escolhida, o conjunto de parâmetros que minimiza o desvio médio quadrático entre a os pontos *ab initio* e a função de ajuste.

4.1 Potenciais diatômicos

Nessa seção reproduzimos as SEPs, curvas nesses casos, dos sistemas H_2^+ , Li_2 e LiH utilizando as formas funcionais ER e BO apresentadas no capítulo 3. As constantes moleculares e as SEPs do dímero e do hidreto de lítio são de grande interesse para os químicos teóricos, spectroscopistas e astrofísicos. O sistema H_2^+ constitui a molécula mais simples e provavelmente mais estudada de todas. Essas moléculas são relativamente pequenas e podem ser tratadas com bastante precisão. Não é surpresa que elas sejam usadas como testes de aplicações de novas metodologias. Além disso, esses sistemas foram

estudados intensamente de forma experimental.

As funções de ajuste utilizadas nesses casos são as funções ER e BO definidas respectivamente por:

$$V_{ER}(\rho) = D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)e^{-a_1\rho}, \quad (4.1)$$

$$V_{BO}(\rho) = b_1e^{-\beta\rho} + b_2e^{-2\beta\rho} + b_3e^{-3\beta\rho} + b_4e^{-4\beta\rho}, \quad (4.2)$$

onde $\rho = R - R_{eq}$ é a distância do ponto de equilíbrio. Os parâmetros de ajuste são $\{\mathbf{X}\} = \{x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_m\} = \{a_1, a_2, a_3, D_e, R_{eq}\}$ ($m = 5$) e $\{\mathbf{X}\} = \{b_1, b_2, b_3, b_4, \beta, R_{eq}\}$ ($m = 6$), respectivamente, nas funções ER e BO.

No caso H_2^+ , utilizamos $n_p = 30$ pontos *ab initio*. Esses pontos estão em unidades atômicas e foram divulgados em [28]. No caso Li_2 e LiH utilizamos respectivamente $n_p = 26$ e $n_p = 30$ pontos *ab initio*. Esses pontos são encontrados em [29] e as energias são dadas em Kcal/mol e as distâncias em Å. Com esses pontos *ab initio* e as Eqs. (4.1) e (4.2) podemos escrever as funções objetivo definidas por

$$S_D(\mathbf{X}) = \sum_{p=1}^{n_p} [V_D(\mathbf{X}; R_p) - \mathcal{E}_p]^2, \quad (4.3)$$

onde $D = ER, BO$ e os pontos *ab initio* são definidos pelos pares ordenados (\mathcal{E}_p, R_p) . Essa é a função objetivo do AG mas iremos usar a partir de agora S_D como sendo o desvio médio quadrático (dmq) definido por

$$S_D \rightarrow \sqrt{S_D/n_p}. \quad (4.4)$$

Soluções aceitáveis são aquelas onde o dmq é menor que 1.0 kcal/mol.

De fato, para cada caso ($H_2^+ - ER$, $H_2^+ - BO$, $Li_2 - ER$, $Li_2 - BO$, $LiH - ER$ e $LiH - BO$) o AG consegue encontrar várias soluções aceitáveis. As figuras (4.1-A), (4.2-

A), (4.3-A), (4.4-A), (4.5-A) e (4.6-A) mostram a evolução temporal do melhor indivíduo em 50 execuções do AG. As setas contínuas indicam a melhor solução encontrada (melhor melhor indivíduo) pelo AG. As setas tracejadas indicam a pior solução encontrada (pior melhor indivíduo) pelo AG. Nos detalhes dessas figuras, podemos ver os caminhos traçados por esses indivíduos ao longo das primeiras gerações. Nas figuras (4.1-B), (4.2-B), (4.3-B), (4.4-B), (4.5-B) e (4.6-B) podemos ver as SEPs geradas com as melhores e com as piores soluções encontradas pelo AG em cada caso. Na figura (4.7) temos as distribuições dos coeficientes encontrados em cada uma das 50 execuções para cada caso apresentado. Novamente, as setas contínuas e tracejadas indicam as melhores e as piores soluções encontradas pelo AG.

Estes resultados foram encontrados utilizando o AG com a seguinte configuração: $l = 30$, $m = 5$ ($m = 6$ BO), $n = 100$, $h = 2.0$, $q_1 = 0.05$, $q_2 = 0.01$, $n_{e1} = 2$, $n_{e2} = 8$ e 5000 gerações. Utilizamos a recombinação de dois pontos aleatórios, roleta de seleção sem repetição e estratégia elitista. O significado disso é descrito no capítulo 2.

Em todos os casos, executamos inicialmente o AG em um espaço de busca grande, de baixa resolução, definido por exemplo com os valores $\delta_j^0 = [x_j^{min0}, x_j^{max0}] = [-1000, 1000]$ e $l_0 = 15$. Isso nos mostra a ordem de grandeza de cada coeficiente. Com isso redefinimos o espaço de busca com, por exemplo, os valores $\delta_j^1 = [x_j^{min1}, x_j^{max1}] = [x_j^{*0} - 100, x_j^{*0} + 100]$, onde x_j^{*0} é o coeficiente j do melhor ajuste encontrado anteriormente, e $l_1 = 20$. Em seguida fazemos $\delta_j^2 = [x_j^{min2}, x_j^{max2}] = [x_j^{*1} - 10, x_j^{*1} + 10]$ e $l_2 = 25$, e finalmente $\delta_j^3 = [x_j^{min3}, x_j^{max3}] = [x_j^{*2} - 1, x_j^{*2} + 1]$ e $l_3 = 30$. As figuras (4.1-A), (4.2-A), (4.3-A), (4.4-A), (4.5-A) e (4.6-A) foram feitas com esse último espaço de busca (δ_j^3 e l_3).

Esse procedimento é feito apenas para os δ_j dos coeficientes (a_1, a_2, a_3 e b_1, b_2, b_3, b_4). No caso dos diátomos, apenas olhando a curva formada pelos pontos, podemos ter uma idéia da ordem de grandeza dos parâmetros R_e , D_e e β . Dessa forma, os δ_j associados a esses valores são sempre definidos nas regiões no entorno de valores conhecidos para cada diátomo diferente.

Os resultados encontrados estão de bom acordo com os resultados disponíveis na literatura. Uma análise mais detalhada desses resultados, incluindo os cálculos de constantes espectroscópicas a partir dessas SEPs, pode ser encontrada no apêndice A.

Tabela 4.1: Melhores parâmetros encontrados pelo AG para o sistema H_2^+ utilizando a função ER (4.1). Os valores são dados em unidades atômicas.

a_1	1.42119469
a_2	1.51568964
a_3	0.23044153
r_{eq}	1.984375
D_e	0.10156249
S	0.00046185

Tabela 4.2: Melhores parâmetros encontrados pelo AG para o sistema H_2^+ utilizando a função BO (4.2). Os valores são dados em unidades atômicas.

b_1	0.0986821266
b_2	0.0571172716
b_3	-0.0052146853
b_4	-0.0480255128
β	0.48125
r_{eq}	1.99689273
D_e	0.1025592
S	0.00143536959

Tabela 4.3: Melhores parâmetros encontrados pelo AG para o sistema Li_2 utilizando a função ER (4.1). As energias são em Kcal/mol e as distâncias entre núcleos em Å.

a_1	2.08132721
a_2	1.44306288
a_3	0.42127102
r_{eq}	2.70390606
D_e	24.1676625
S	0.06124872

Tabela 4.4: Melhores parâmetros encontrados pelo AG para o sistema Li_2 utilizando a função BO (4.2). As energias são em Kcal/mol e as distâncias entre núcleos em Å.

b_1	-8.76916070
b_2	99.3504612
b_3	-83.3206542
b_4	16.7393537
β	0.56787109
r_{eq}	2.79879837
D_e	24.12
S	0.159749

Tabela 4.5: Melhores parâmetros encontrados pelo AG para o sistema LiH utilizando a função ER (4.1). As energias são em Kcal/mol e as distâncias entre núcleos em Å.

a_1	2.64284073
a_2	2.37070313
a_3	1.21105957
r_{eq}	1.60765381
D_e	56.7667708
S	0.25660202

Tabela 4.6: Melhores parâmetros encontrados pelo AG para o sistema LiH utilizando a função BO (4.2). As energias são em Kcal/mol e as distâncias entre núcleos em Å.

b_1	-29.4523774
b_2	235.897696
b_3	-167.447079
b_4	17.3408862
β	0.64843750
r_{eq}	1.65703125
D_e	56.3391266
S	0.39813643

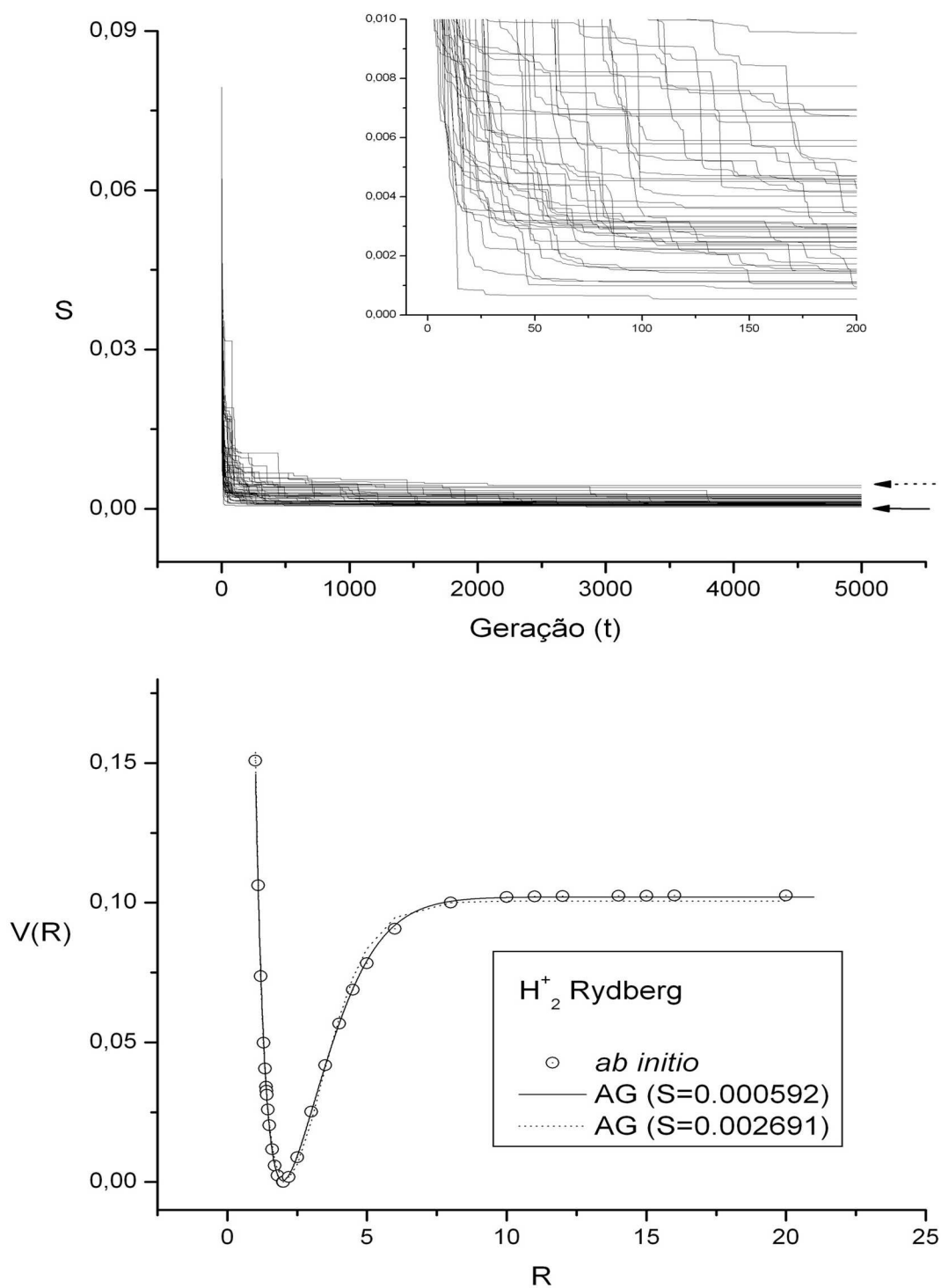


Figura 4.1: Sistema H_2^+ . A) Evolução temporal do melhor indivíduo em 50 execuções do AG com a função ER. A seta contínua indica a melhor solução encontrada (melhor melhor indivíduo). A seta tracejada indica a pior solução encontrada (pior melhor indivíduo) pelo AG. No detalhe dessa figura, podemos ver os caminhos traçados por esses indivíduos ao longo das primeiras gerações. B) SEPs construídas com a melhor (—) e com a pior (⋯) solução ER encontrada pelo AG. Os pontos *ab initio* são representados por (○).

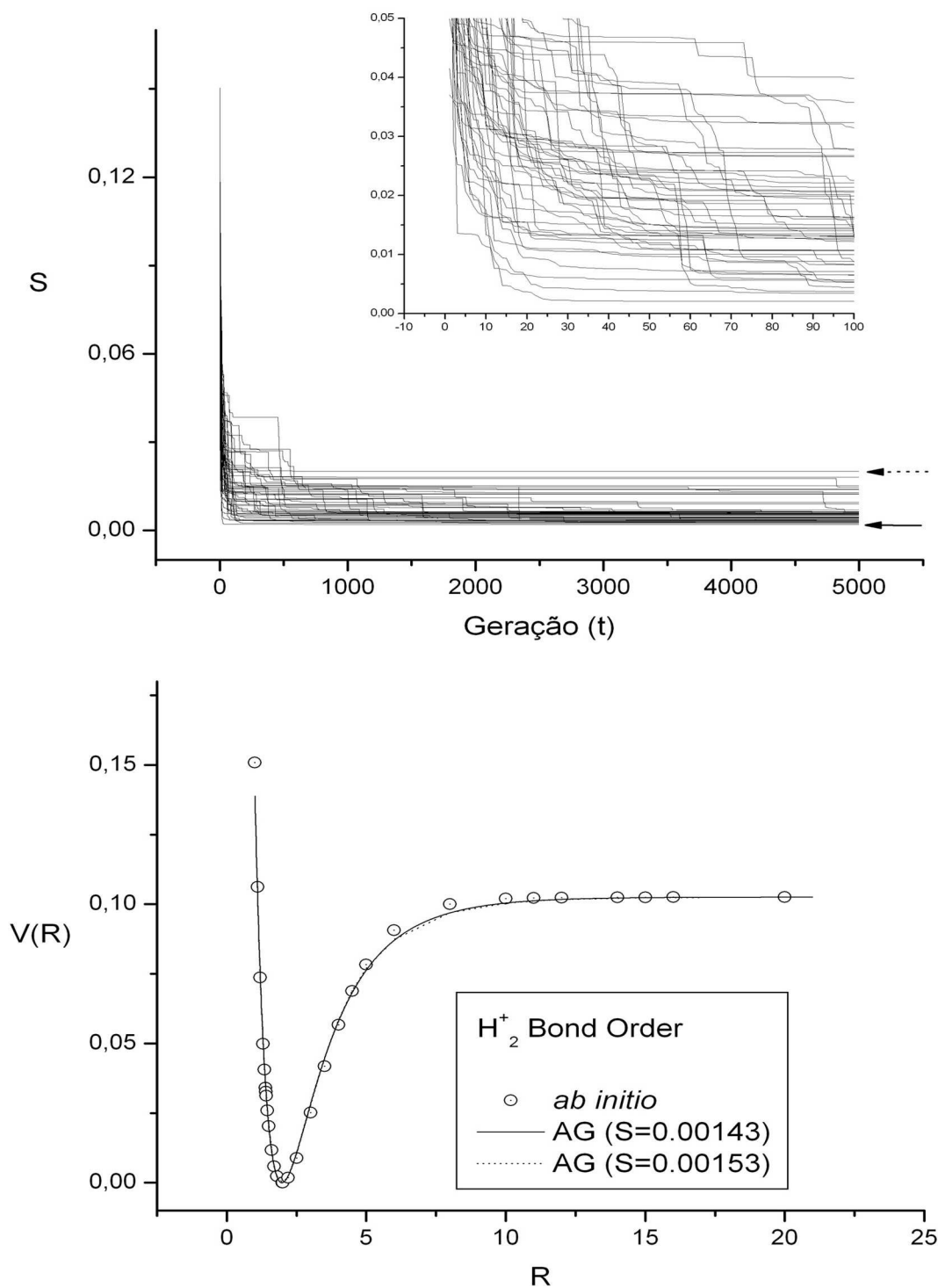


Figura 4.2: Sistema H_2^+ . A) Evolução temporal do melhor indivíduo em 50 execuções do AG com a função BO. A seta contínua indica a melhor solução encontrada (melhor melhor indivíduo). A seta tracejada indica a pior solução encontrada (pior melhor indivíduo) pelo AG. No detalhe dessa figura, podemos ver os caminhos traçados por esses indivíduos ao longo das primeiras gerações. B) SEPs construídas com a melhor (—) e com a pior (⋯) solução BO encontrada pelo AG. Os pontos *ab initio* são representados por (\circ).

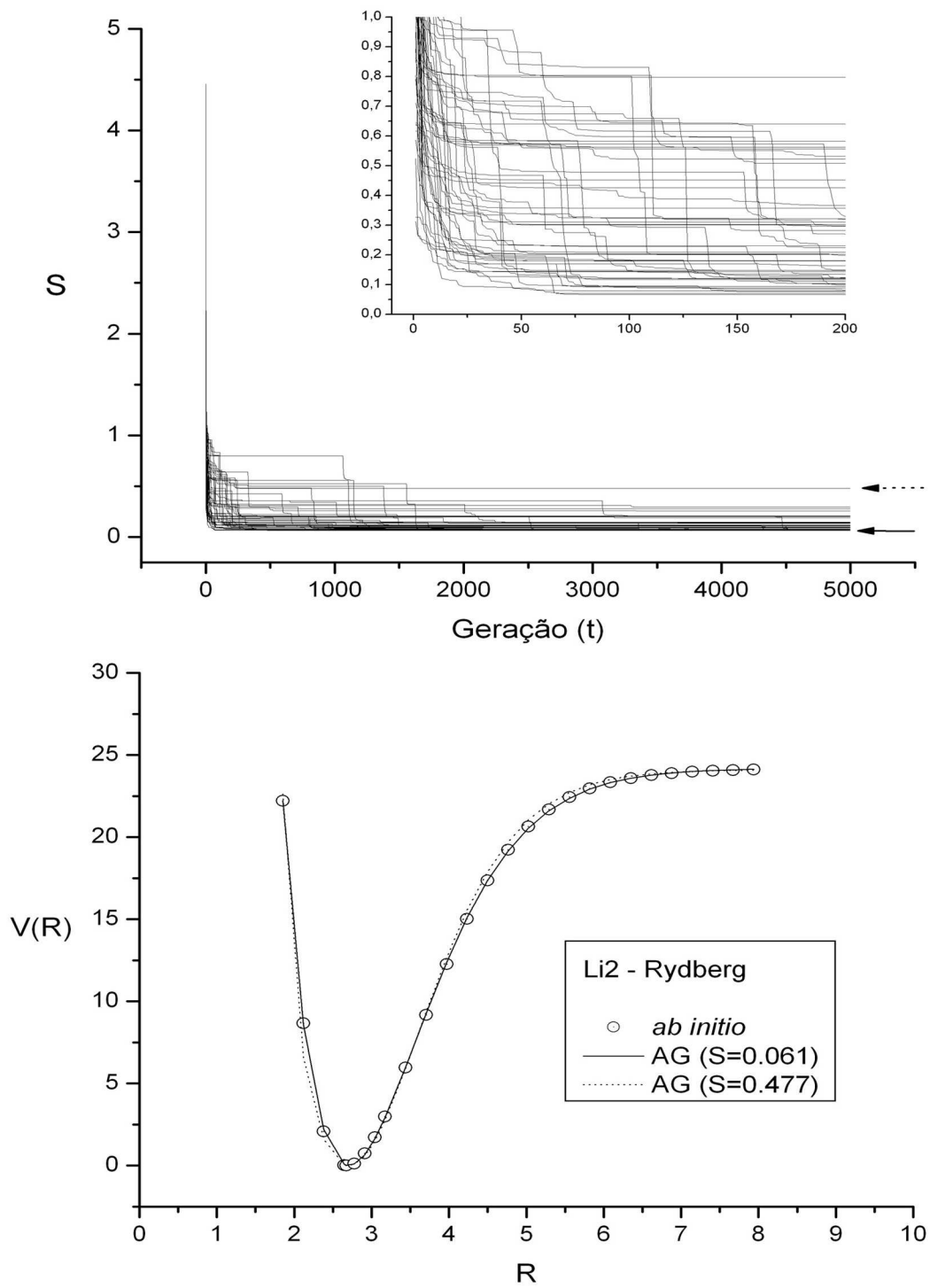


Figura 4.3: Descrição análoga a da figura (4.1) para o sistema Li_2 .

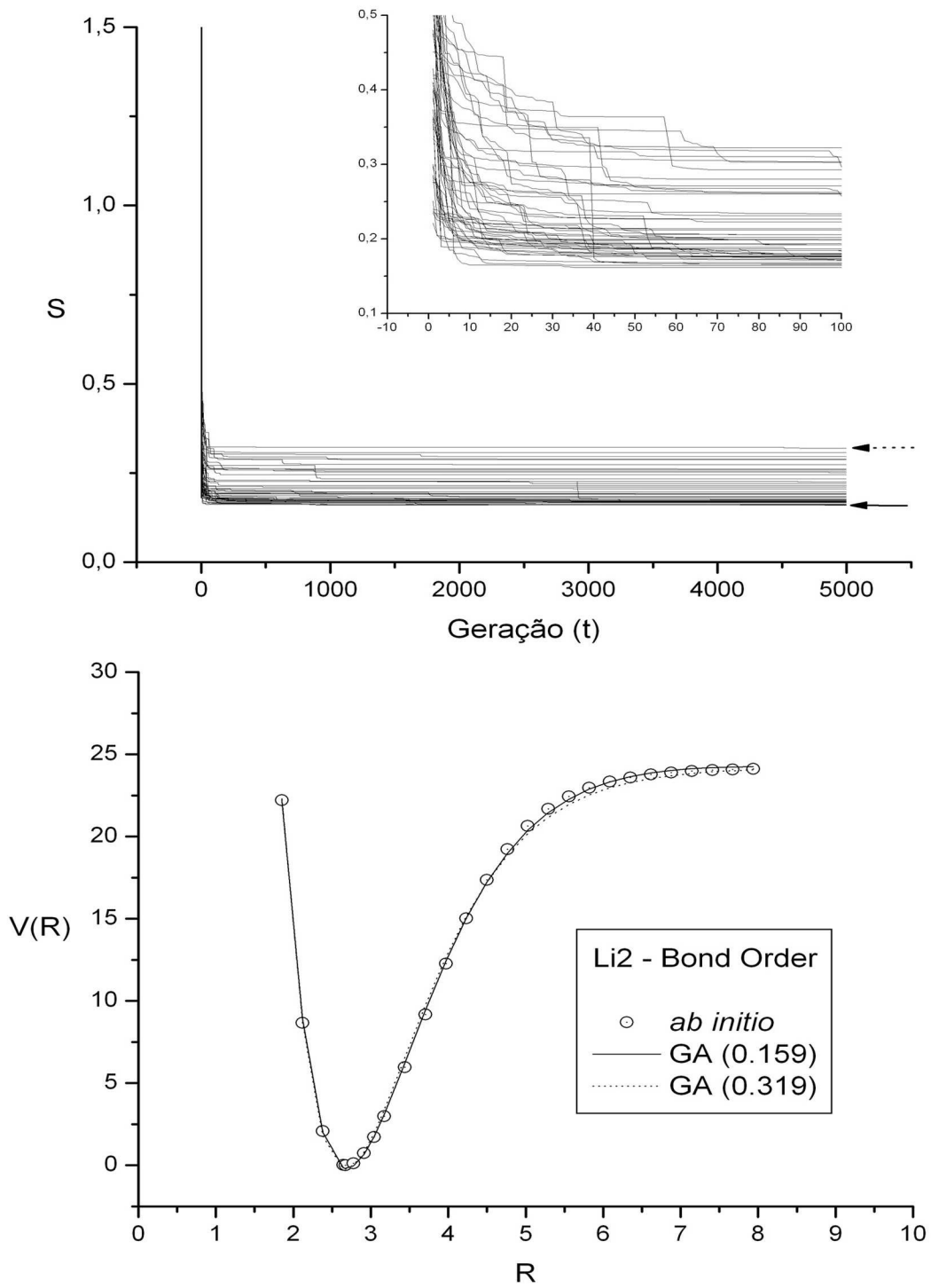


Figura 4.4: Descrição análoga a da figura (4.2) para o sistema Li_2 .

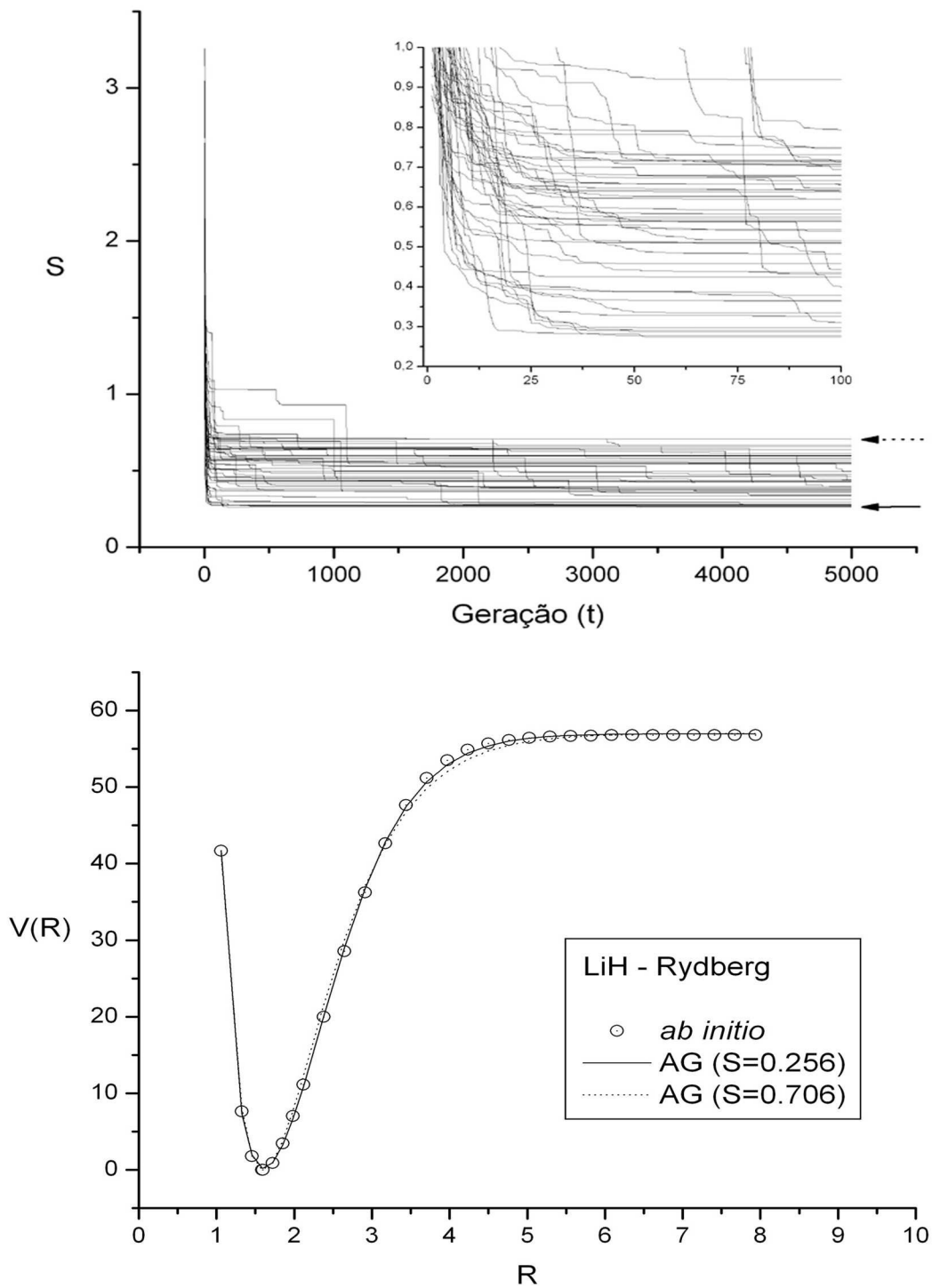


Figura 4.5: Descrição análoga a da figura (4.1) para o sistema LiH .

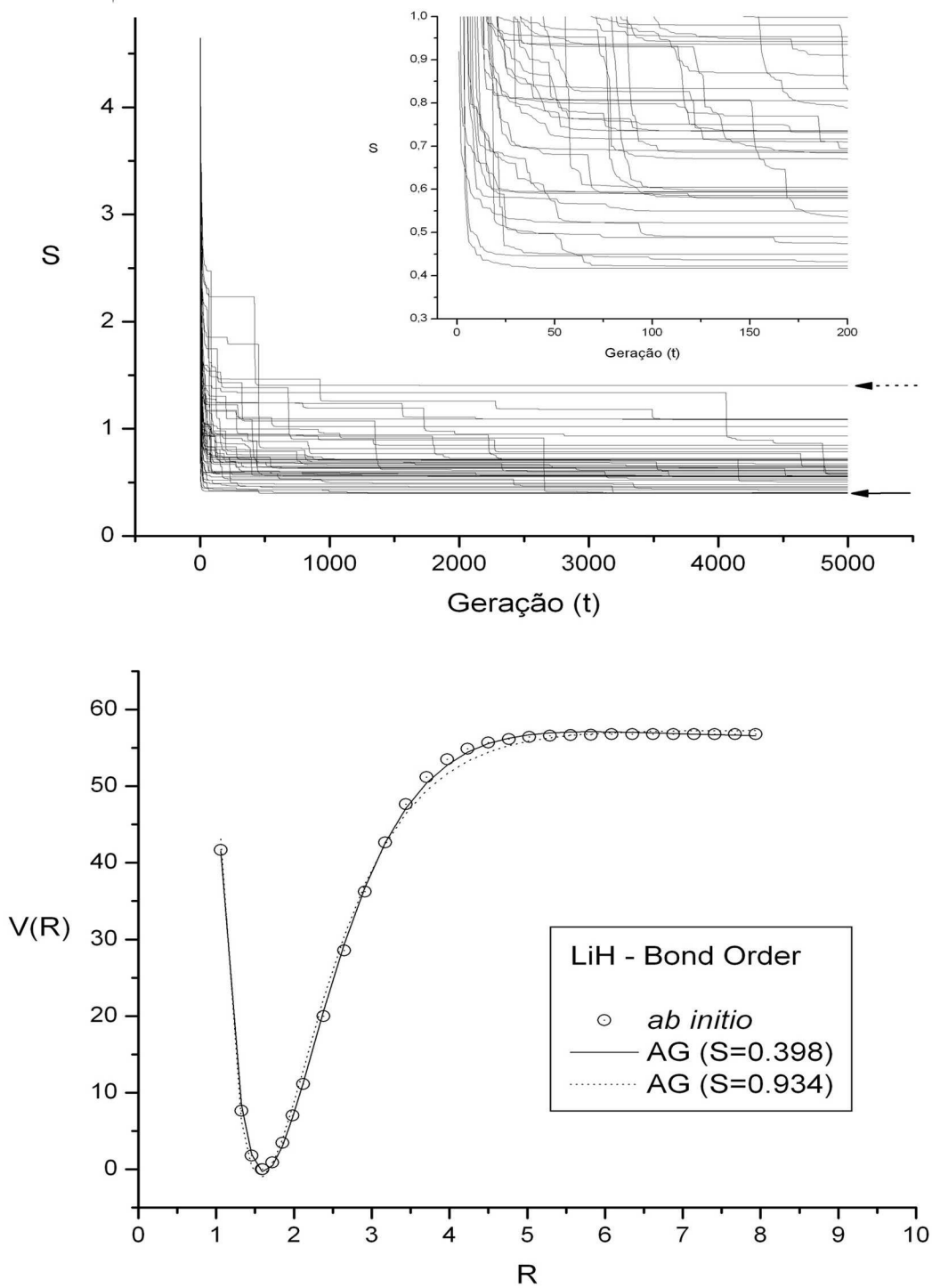


Figura 4.6: Descrição análoga a da figura (4.2) para o sistema LiH .

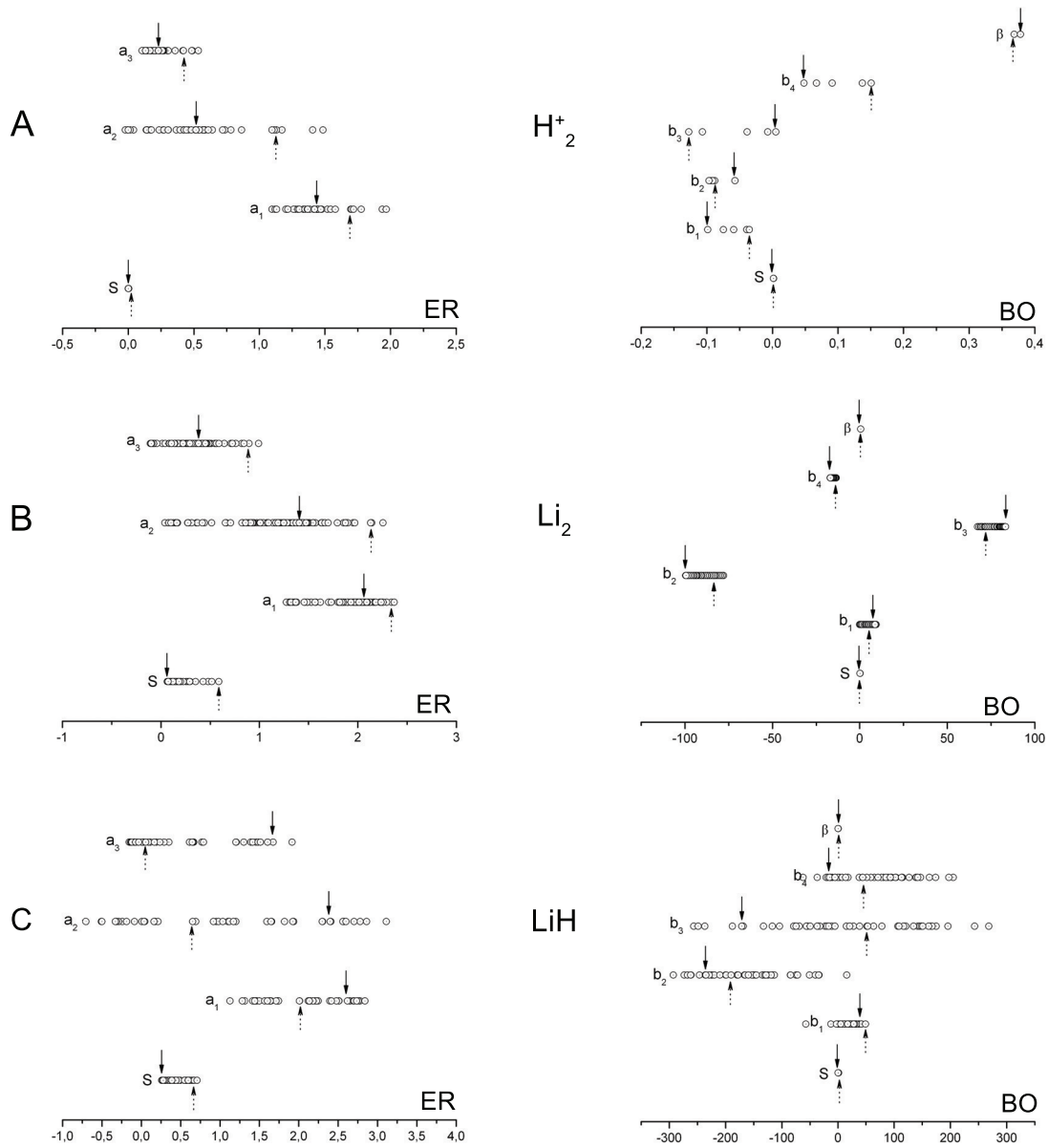
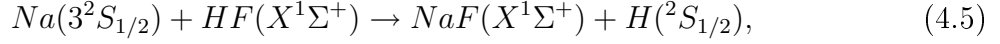


Figura 4.7: Em A, B e C temos, respectivamente, os coeficientes encontrados nas 50 execuções do AG para os sistemas H_2^+ , Li_2 e LiH . Novamente, as setas contínuas e tracejadas indicam as melhores e as piores soluções encontradas pelo AG.

4.2 Potencial triatômico

Nesta seção obtemos a SEP da reação envolvendo o ácido fluorídrico (HF) e um metal alcalino (Na) representada por



utilizando como função de ajuste a expansão polinomial de funções BO e os pontos *ab initio* publicados por Laganà *et al* [30]. A motivação para a escolha dessa reação é a sua alta endoergicidade e também por ser um reação colinear [31]. Além disso, esse processo reativo vem sendo estudado experimentalmente [32, 33], teoricamente [34, 35] e computacionalmente [36].

Laganà *et al.* construíram a SEP da reação $Na + HF$ considerando o total de 425 pontos *ab initio*, sendo 42 deles (Tabela 2 da Ref.[30]) calculados na região que melhor caracteriza as geometrias $Na - HF$ e $F - NaH$. Esses 425 pontos cobrem uma área relevante da superfície considerando o ângulo formado pelas distâncias internucleares NaF e HF , igual a $\theta=0^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ and 180° . A representação analítica da SEP foi obtida usando a expansão polinomial de funções BO para dois e três corpos. Os termos de dois corpos foram construídos utilizando a Eq. (4.2) para ajustar os diatômicos NaF e HF . O termo de três corpos foi ajustado usando a expansão polinomial de funções BO representada por

$$V(R_{NaF}, R_{HF}, R_{NaH}) = \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^5 \sum_{k=0}^5 a_{ijk} \eta_{NaF}^i \eta_{HF}^j \eta_{NaH}^k \quad (4.6)$$

com $i + j + k \leq 6$ e pelo menos dois índices diferentes de zero. A Eq. (4.6) é um polinômio de funções BO descrito por 77 coeficientes. As quantidades η_m são definidas por

$$\eta_M = e^{-\beta_M(R_M - R_{eM})} \quad (4.7)$$

onde $M = NaF$, HF e NaH , são os parâmetros que indicam as distâncias interatômicas do sistema reativo $Na + HF$. Os valores utilizados são: $R_{eNaF} = 1.92595 \text{ \AA}$, $R_{eHF} = 0.91681 \text{ \AA}$, $R_{eNaH} = 1.88740 \text{ \AA}$, $\beta_{NaF} = 0.88260 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta_{HF} = 2.19406 \text{ \AA}^{-1}$ and $\beta_{NaH} = 1.19798 \text{ \AA}^{-1}$.

Neste trabalho consideramos apenas 243 pontos dos 425 publicados por Laganà. Dessa forma, temos um ajuste global onde o AG deve encontrar os 77 coeficientes que melhor ajustem a Eq.(4.6) em 243 pontos. Para isso, novamente definimos a função avaliação como sendo do tipo mínimo quadrado

$$S_{3BO}(\mathbf{X}) = \sum_{p=1}^{n_p} [V_D(\mathbf{X}; R_{NaFp}, R_{HFp}, R_{NaHp}) - \mathcal{E}_p]^2, \quad (4.8)$$

porém, agora a função de ajuste é para três coordenadas, pois os pontos são da forma $(R_{NaFp}, R_{HFp}, R_{NaHp}; \mathcal{E}_p)$, e $\{\mathbf{X}\} = \{a_{100}, a_{200}, \dots, a_{111}, \dots, a_{ijk}, \dots, a_{510}\}$ ($m = 77$).

Neste caso temos uma função de ajuste linear pois, diferente da seção anterior, consideramos R_e e β fixos. Apesar de ser uma função linear, a função de ajuste (4.6) gera uma função objetivo computacionalmente cara (77×243 termos). Os coeficientes encontrados pelo AG são mostrados na tabela (4.7). Essa solução teve um desvio médio quadrático $S_{3BO} = 0.25 \text{ Kcal/mol}$. Essa SEP é mostrada na figura (4.8) com o ângulo θ fixo igual a A) 30° , B) 77.2° e C) 180° . Na figura (4.9) temos os caminhos de energia mínima (MEPs) das SEPs mostradas na figura (4.8). Essas MEPs são descritas em termos de um ângulo ϕ que é um ângulo de varredura, no plano onde a SEP é projetada, com relação ao eixo da coordenada do reagente HF .

Utilizamos o AG com a mesma configuração de parâmetros usada no ajuste dos diátomos da seção anterior. Exceto no número de gerações que neste caso foi de 50000. De forma semelhante ao que foi feito no caso dos diátomos, executamos inicialmente o AG em um espaço de busca grande de baixa resolução definido por exemplo com os valores $\delta_j^0 = [x_j^{min0}, x_j^{max0}] = [-10000, 10000]$ e $l_0 = 10$, até chegarmos em $\delta_j^4 = [x_j^{min4}, x_j^{max4}] = [x_j^{*3} - 1, x_j^{*3} + 1]$ e $l_4 = 30$.

Os resultados encontrados estão de bom acordo com os resultados disponíveis na literatura. A qualidade dos resultados pode ser visto principalmente no comportamento das MEPs geradas com os coeficientes encontrados. Uma análise mais detalhada desses resultados pode ser encontrada na forma de artigo no apêndice B.

Tabela 4.7: Coeficientes (Kcal/mol) encontrados pelo AG para o sistema $Na + HF$.

a_{ijk}	i	j	k	a_{ijk}	i	j	k
-.306652213x10 ³	1	0	0	.154007168x10 ²	1	2	2
.340192379x10 ³	2	0	0	-.373620122x10 ¹	1	2	3
-.255607454x10 ³	3	0	0	-.228197478x10 ²	1	3	0
.982458048x10 ²	4	0	0	-.747920955x10 ²	1	3	1
-.293524473x10 ³	0	1	0	.145451925x10 ²	1	3	2
.177532304x10 ³	0	2	0	.267614848x10 ³	1	4	0
-.39324702x10 ²	0	3	0	.163502219x10 ²	1	4	1
.141315171x10 ²	0	4	0	-.722678436x10 ²	1	5	0
-.989060904x10 ²	0	0	1	-.781884174x10 ³	2	0	1
.656454212x10 ²	0	0	2	.280647062x10 ³	2	0	2
-.14817526x10 ²	0	0	3	.571812073x10 ²	2	0	3
.302807924x10 ¹	0	0	4	-.434796038x10 ²	2	0	4
.141262929x10 ²	0	1	1	-.103732088x10 ⁴	2	1	0
-.907353392x10 ¹	0	1	2	.290375682x10 ³	2	1	1
.618984796x10 ²	0	1	3	-.964447908x10 ²	2	1	2
-.118497362x10 ²	0	1	4	-.743005471x10 ¹	2	1	3
-.707766194x10 ¹	0	1	5	.105653468x10 ⁴	2	2	0
.692426579x10 ²	0	2	1	-.391133693x10 ²	2	2	1
-.125374613x10 ³	0	2	2	-.796425832x10 ¹	2	2	2
-.152740958x10 ²	0	2	3	-.416672911x10 ³	2	3	0
.86466874x10 ¹	0	2	4	-.222050269x10 ²	2	3	1
.607286269x10 ²	0	3	1	.580961193x10 ²	2	4	0
.773420092x10 ²	0	3	2	.612684773x10 ³	3	0	1
-.100454752x10 ²	0	3	3	-.245706225x10 ³	3	0	2
-.844822048x10 ²	0	4	1	.537198805x10 ²	3	0	3
-.107302707x10 ²	0	4	2	.520636389x10 ³	3	1	0
.199310148x10 ²	0	5	1	-.11485817x10 ³	3	1	1
.43595539x10 ³	1	0	1	.378941105x10 ⁰	3	1	2
-.153727626x10 ³	1	0	2	-.312500339x10 ³	3	2	0
-.234081744x10 ²	1	0	3	.293249874x10 ²	3	2	1
-.493407059x10 ¹	1	0	4	.633680268x10 ²	3	3	0
.992614849x10 ¹	1	0	5	-.187852456x10 ³	4	0	1
.983517263x10 ³	1	1	0	.171140643x10 ²	4	0	2
-.346826233x10 ³	1	1	1	-.15087795x10 ³	4	1	0
.972616646x10 ²	1	1	2	.479562662x10 ²	4	1	1
-.250389965x10 ²	1	1	3	.23152828x10 ²	4	2	0
.246853766x10 ²	1	1	4	.27726868x10 ²	5	0	1
-.861838273x10 ³	1	2	0	.126767492x10 ²	5	1	0
.171256749x10 ³	1	2	1				

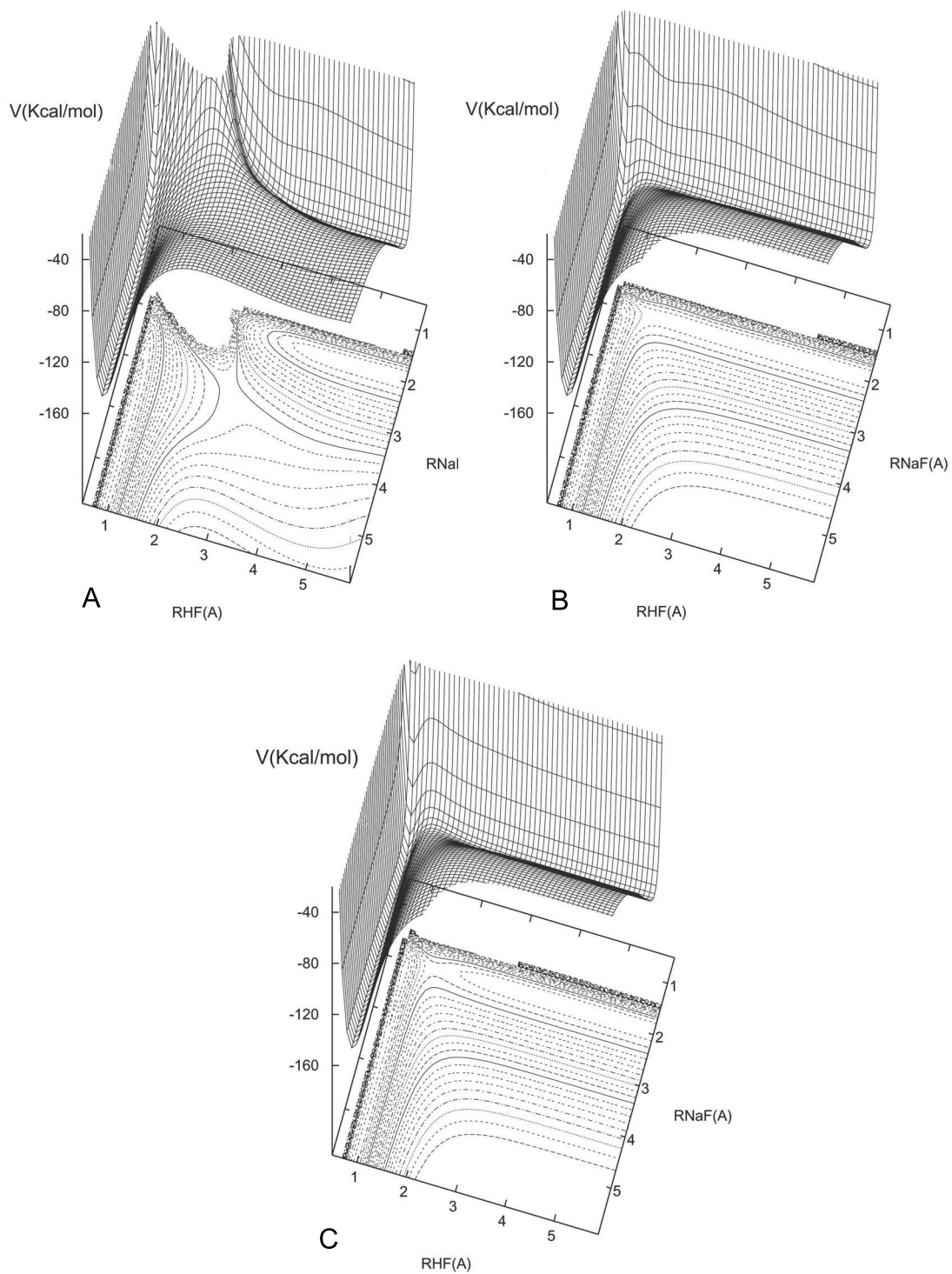


Figura 4.8: Sistema reativo $Na + HF$. A SEP encontrada pelo AG é mostrada com o ângulo θ fixo igual a A) 30° , B) 77.2° e C) 180° .

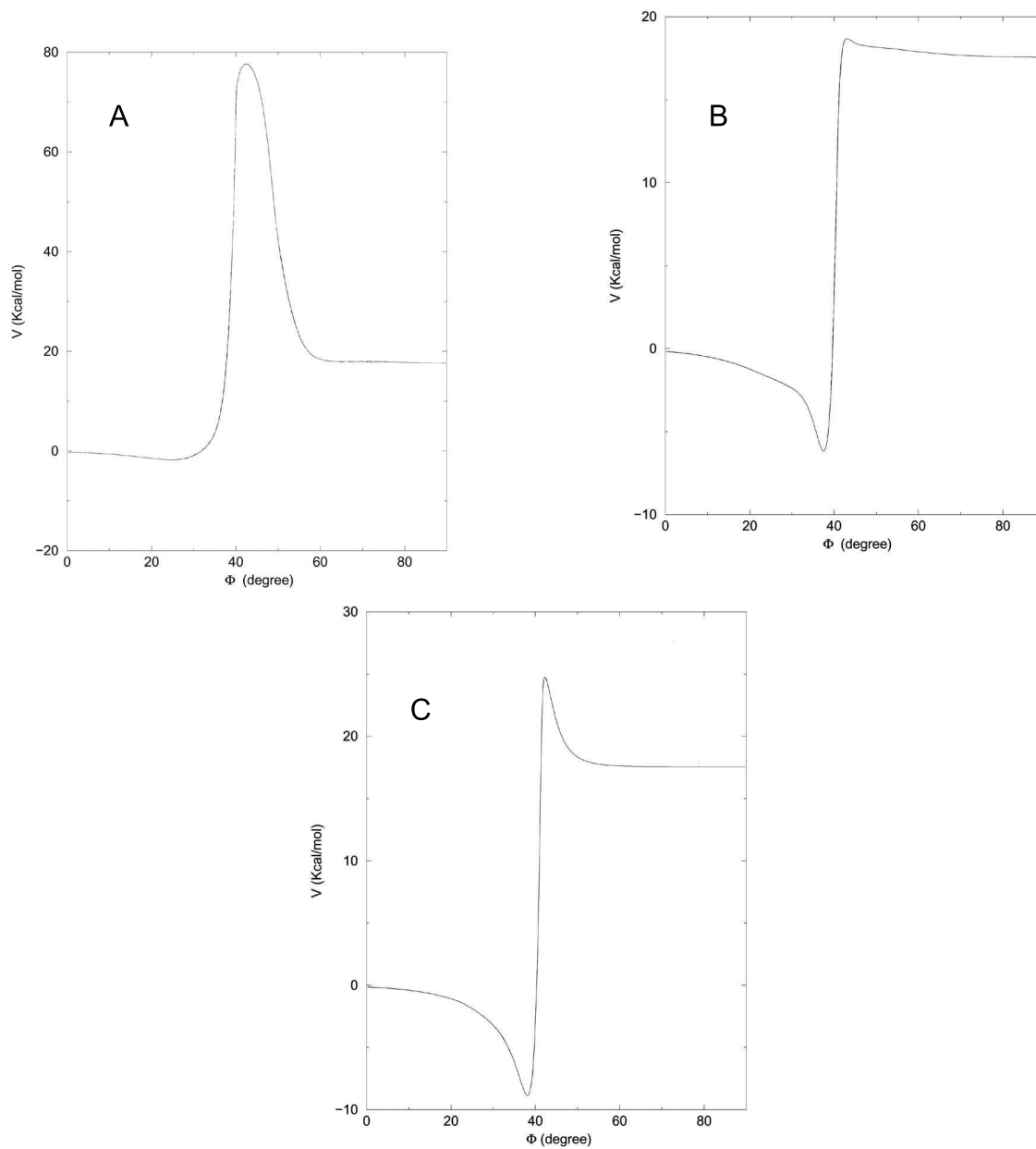


Figura 4.9: Sistema relativo $Na + HF$. As MEPs associadas a SEP encontrada pelo AG são mostradas com o ângulo θ fixo igual a A) 30° , B) 77.2° e C) 180° .

Capítulo 5

Conclusão

Algoritmos genéticos são interessantes pela sua utilidade como ferramentas de otimização numérica e também pela sua dinâmica populacional. De fato temos na literatura e na internet centenas de referências e aplicações dessa técnica como base na simulação da dinâmica de populações e mecanismo primário utilizado no aprendizado de máquinas. Porém, entender como a dinâmica de um AG é influenciada pelos parâmetros de configuração do algoritmo ainda é um problema aberto.

Nesse trabalho utilizamos um AG como ferramenta de otimização numérica. Para isso, fizemos algumas alterações (estratégia elitista com nichos, roleta sem repetição e função desempenho e espaço de busca dinâmico) no que é conhecido com AG canônico. O problema estudado é introduzido através da função objetivo e no nosso caso ela é sempre do tipo mínimos quadrados. Isso é devido ao fato que o nosso objetivo é ajustar funções conhecidas em pontos que representam energias eletrônicas para várias configurações nucleares de sistemas moleculares.

Para testar e apresentar o método, reproduzimos as SEPs de três sistemas diatômicos e a SEP de um sistema reativo de três corpos. Os primeiros casos já podem ser considerados como problemas difíceis de se encontrar a solução pois, apesar de quantidade baixa de parâmetros e pontos no ajuste, utilizamos funções não lineares. No caso do sistema reativo a principal dificuldade é a grande quantidade de parâmetros e pontos no ajuste.

A forma como os intervalos de busca (independentes em cada parâmetro) são definidas no nosso AG torna a busca pela solução mais eficiente e garante uma precisão adequada no resultado.

Em todos os casos encontramos várias soluções aceitáveis. Isso pode ser devido a definição de solução aceitável ($\chi < 1.0\text{Kcal/mol}$), a existência de vários mínimos locais na função objetivo, ou as duas coisas ao mesmo tempo. De qualquer forma, um consenso a respeito da resposta dessa questão deve ser fundamentada nos resultados obtidos a partir das SEPs encontradas. Nesse trabalho, nos concentramos na implementação do AG e na obtenção das SEPs.

As constantes espectroscópicas calculadas com as SEPs dos diatômicos encontradas pelo AG são de bom acordo com as referências experimentais e com outros ajustes disponíveis na literatura. Os valores da MEP calculada com a SEP do sistema reativo também estão de bom acordo com as SEPs disponíveis na literatura.

Estes bons resultados nos levaram a escrever três artigos que são mostrados nos apêndices dessa dissertação. Esses artigos foram submetidos para revistas especializadas e atualmente estão sob avaliação dos árbitros. O primeiro e o segundo artigo tratam dos assuntos aqui expostos. No terceiro artigo (apêndice C) utilizamos o AG para fazer um estudo da SEP do aglomerado H_5^+ ref.[37], ou seja, encontrar o mínimos global (geometria de equilíbrio) e mínimos locais (possíveis geometrias que ocorrem na dissociação do aglomerado). Em coordenadas cartesianas essa SEP é uma função definida em um espaço de quinze dimensões. Entre os nossos resultado encontramos que a mudança de coordenadas proposta é mal definida pois gera a mesma geometria para dois conjuntos de coordenadas cartesianas diferentes.

Podemos concluir que um AG, da forma como foi apresentado, é uma boa opção para o ajuste de SEPs. A principal vantagem desse método é que ele funciona como uma ferramenta bastante configurável, oferecendo dessa forma várias opções para o usuário e fazendo do processo de otimização uma tarefa interativa.

Referências Bibliográficas

- [1] W. H. Press et al., *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. New York: Cambridge Univ. Press, 1986.
- [2] Goldberg, David E., *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley Pub. Co. 1989.
- [3] Whitley, Darrell, David E. Goldberg, Erick Cantu-Paz, Lee Spector, Ian Parmee, Hans-Georg Beyer (Eds.). *GECCO 2000: Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference*. Morgan Kaufmann. 2000.
- [4] J. H. Holland, *Adaptation in natural and artificial systems*, MIT press, 1992.
- [5] M. D. Vose, M. D. and Wright, A. D. (1994). Simple Genetic Algorithms with Linear Fitness. *Evolutionary Computation*, 2: pp. 347-368.
- [6] Vose, M. D. (1993). A critical examination of the schema theorem. *Technical Report CS-93-212, University of Tennessee, Knoxville Tennessee*.
- [7] Nimwegen, E., Crutchfield, J., Mitchell, M.: Statistical dynamics of the royal road genetic algorithm. *Theoretical Computer Science*, Vol. 229, No. 1, (1999) 41-102
- [8] A. Prugel-Bennett and J. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1305-1309 (1994).
- [9] Jonathan L. Shapiro and Adam Prugel-Bennett. Maximum entropy analysis of genetic algorithm operators. *Lecture Notes in Computer Science*, 993:14-24, 1995.

- [10] J. L. Shapiro. Statistical mechanics theory of genetic algorithms. In L. Kallel, B. Naudts, and A. Rogers, editors, *Theoretical Aspects of Evolutionary Computing*, pages 87 - 108. Springer, 2001.
- [11] D. M. Deaven and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288-291 (1995).
- [12] F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **53**, 12549-12552 (1996).
- [13] V. E. Bazterra, O. Oña, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba, and J. C. Facelli *Phys. Rev. A* **69**, 053202 (2004).
- [14] A. Szabo and NS Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, 1996.
- [15] Robert G. Parr, Yang Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Press, 1994.
- [16] B. T. Sutcliffe, Fundamentals of computational quantum chemistry, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry*, G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe and A. Veillard (Eds.), Reidel, Boston, 1975.
- [17] J. N. Murrel, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas, *Molecular Potencial Energy Functions*, Wiley Chinchester, 1984.
- [18] H. F. Schaefer, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1972.
- [19] H. F. Schaefer (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, *Methods of Eletronic Structure*; Vol. 4, *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, 1977.
- [20] F. London, *Z. Eletrochem.*, 35, 552(1927).

- [21] J. Goodisman, *Diatomic Interaction Potential Theory, Vols. 1 and 2*, Academic Press, New York, 1973.
- [22] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1979.
- [23] J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).
- [24] R. Rydberg, *Z. Phys.*, **73**, 376 (1931).
- [25] J. N. Murrell and K. S. Sorbie, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 1552 (1974).
- [26] A. J. C. Varandas and J. N. Murrell, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **62**, 92 (1977).
- [27] S. Carter, I. M. Mills and J. N. Murrell, *Mol. Phys.*, **39**, 203 (1980)
- [28] S. A. Alexander, R. L. Coldwell, *Chemical Physics Letters*. **413**, 253-257 (2005).
- [29] Angelo M. Maniero and Paulo H. Acioli, *International Journal of Quantum Chemistry* **103**, 711-717 (2005).
- [30] A. Laganà, J. M. Alvariño, M. L. Hernandez, P. Palmieri, E. García and T. Martinez. *J. Chem. Phys.* **106**, 10222 (1997).
- [31] R. Gargano, S. Crocchianti, A. Laganà and G. A. Parker, *J. Chem. Phys.*, **108**, 6266 (1998).
- [32] F. E. Bartoszek, B. A. Blackwell, J. C. Polanyi and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 3400.
- [33] R. Düren, U. Lackschweitz, S. Milosovic and H. J. Waldapfel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85**
- [34] A. Laganà, S. Crocchianti, O. Ochoa de Aspuru, R. Gargano, and G.A. Parker, *Lect. Notes Comput. Science*. **1041**, 361 (1996).

- [35] R. Gargano, *Journal of molecular Structure(Theochem)* **539** 215-222 (2001).
- [36] Alessandra F.A. Vilela, Kleber C. Mundim e R. Gargano, *Chemical Physics Letters* **359** 420-427 (2002).
- [37] W. P. Kraemer, V. Špirko, and O. Bludsky, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 500(1994).

Apêndice A

A genetic algorithm to build diatomic potentials

Luiz Fernando Roncaratti,* Ricardo Gargano, and Geraldo Magela e Silva

Institute of Physics, University of Brasilia

(Dated: November 14, 2005)

Through the last years, several types of numerical and combinatorial optimization algorithms have been used as useful tools to minimize functional forms. Generally, when those forms are non-linear or occur in problems without a specific optimization method, stochastic methods based on search algorithms have shown good results due to its smaller susceptibility to be trapped in a local minimum. Besides that, they can easily be implemented to work with other techniques, in this class of algorithms, the genetic ones have received special attention because they are a robust optimization tool. An algorithm can be named genetic when it uses some kind of codification to transform a set of possible solutions of a given problem in a population that will evolve subject to operators inspired, or not, by mechanisms of natural selection. In other words, they work with a population of solutions to obtain better solutions in the next generation. To do this, they use only information of cost and prize. In this work, we propose a genetic algorithm optimization technique (GAOT) to fit diatomic potential energy curves. In order to show this method, we obtain the analytical functions of the H_2^+ and Li_2 systems using the *ab initio* energy calculations as well as Rydberg trial function. These studies show that the quality of the GAOT fitting is comparable to the best optimization techniques recommended to fit diatomic systems. The introduction of this new technique is very important because it arises as a new option to fit potential energy surfaces for reactive scattering dynamics.

I. INTRODUCTION

Genetic algorithms [1–6] have been applied successfully in the description of a variety of global minimization problems as well as have attracted significant attention due to their suitability for large-scale optimization problems, specially for those in which a desired global minimum is hidden among many local minima.

The main object of this paper is to propose a genetic algorithm technique for fitting the potential energy curves (PEC) to points obtained by *ab-initio* calculations. In order to present and to test the method, we reproduce the PEC of the following diatomic systems H_2^+ and Li_2 using a Rydberg functional form [7]. The molecular constants and PEC of the and lithium dimer have been of great interest to theoretical chemists, spectroscopists and astrophysicists. The H_2^+ system is the most simple and probably the most studied molecule. These molecules are relatively small and can be treated very accurately. It is not a surprise that they are used for testing and applications of new methodologies [8]. Further, these systems has been intensely investigated in experimental basis.

Following, we outline how the paper is organized. In Section 2 we present the main characteristics of the GAOT used in our calculations. The details of the fitting are shown in Section 3. Our conclusions and detailed comparison with other methods are contained in the Section 4.

II. MODEL

A. The Problem

In order to find the PEC of H_2^+ and Li_2 we want that the GAOT finds a set of parameters $[\mathbf{a}] = [a_1, a_2, \dots, a_m]$ that minimize the mean square deviation of Rydberg functional form. We employed this functional form to adjust to *ab initio* points of these diatomic systems. Given a set of n_p ordered pairs (e_p, r_p) of *ab initio* points, where e_p is the energies and r_p is the distance between the nuclei, we want to find a functional form $V([\mathbf{a}], r)$ that minimizes the mean square deviation

$$S = \sum_p^{n_p} \delta_p^2 = \sum_p^{n_p} (e_p - \bar{e}_p)^2 \quad (1)$$

*roncaratti@fis.unb.br

where $\bar{e}_p \equiv V([\mathbf{a}], r_p)$.

In this work we employ the Rydberg form, $V^{ry}([\mathbf{a}], \rho)$, to adjust the potential of diatomic systems through a stochastic optimization technique based on GAOT. Our method is general and we can calculate the PES of systems with more degrees of freedom. To find the potential form of a given system, we need a set of points that we want to adjust. With the total energies as a function of the nuclear configurations we have to choose an appropriate compact form to represent them. In this work, the Rydberg form is given by

$$V^{ry}([\mathbf{a}], \rho) = -D_e \left(1 + \sum_{j=1}^{m'} a_j \rho^j\right) e^{-a_1 \rho} \quad (2)$$

The dissociation energy is given by

$$D_e = -V^{ry}([\mathbf{a}], 0) \quad (3)$$

where $\rho = r - r_{eq}$ and r_{eq} is the equilibrium bond length of the system. In this work we use $m' = 3$ for the Rydberg form.

B. Codification

In our GAOT the population is coded in a binary discrete cube named \mathbf{A} , with $l \times m \times n$ bits. The elements of \mathbf{A} , a_{ijk} , are either 0 or 1, with i, j, k integers numbers $1 \leq i \leq n$, $1 \leq j \leq m$, $1 \leq k \leq n$. The label i refers to the component i of the *gene* j of the individual k . Therefore, A represents a population of n individuals, each one of them have a genetic code with m genes. Each *gene* is a binary string with l bits.

The genetic code of the individual k is given by

$$[\bar{\mathbf{a}}]_k = [\bar{a}_{1k}, \bar{a}_{2k}, \dots, \bar{a}_{mk}], \quad (4)$$

$$\bar{a}_{jk} = \sum_{i=1}^l 2^{i-1} a_{ijk} \quad (5)$$

is a integer number composed with the binary string $a_{1jk}a_{2jk}..a_{ijk}..a_{ljk}$. It is defined on the interval $[0, 2^l - 1]$. To define the real search space for each parameter, we transform

$$\bar{a}_{jk} \rightarrow a_{jk} \equiv \frac{(a_j^{max} - a_j^{min})}{2^l - 1} \bar{a}_{jk} + a_j^{min} \quad (6)$$

where a_{jk} is a real number defined on the interval

$$\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}]. \quad (7)$$

Now we define the phenotype of the individual k

$$V_{kp}^{ry} \equiv V([\mathbf{a}]_k, \rho_{kp}) = -a_{5k} (1 + a_{1k} \rho_{kp} + a_{2k} \rho_{kp}^2 + a_{3k} \rho_{kp}^3) e^{-a_1 \rho_{kp}} \quad (8)$$

where $[\mathbf{a}]_k = [a_{1k}, a_{2k}, a_{3k}, a_{4k}, a_{5k}]$, $\rho_{kp} = r_p - a_{4k}$ and r_p is the interatomic distance of the system. The gene a_{5k} represents the dissociation energy. By this way we have $m = m' + 2 = 5$ independent parameters to optimize. With this we define the fitness of a phenotype k

$$F_k = S_{max} - S_k \quad (9)$$

$$S_k = \sum_p^{n_p} (\delta_{kp})^2 = \sum_p^{n_p} (e_p - V_{kp}^{ry})^2 \quad (10)$$

where S_{max} is worst individual in the population.

C. Operators

In our GAOT we use the most common operators: selection, recombination and mutation. The selection operator normalize the vector F_k

$$P_k = \frac{F_k}{\sum F_k} \quad (11)$$

that represents the probability of each individual been selected for a recombination through a roulette spinning. For the purpose of this work we selected $n/2$ individuals (parents) that will generate, through the recombination operator, $n/2$ new individuals (offsprings). So, to make a new generation we joint the $n/2$ old strings (parents) with a $n/2$ new strings (offsprings) in order to maintain a population with fixed number n . The recombination operator is a cross-over operator that recombine the binary string of each gene j of two random selected individuals to form two new individuals. In this work we use a two random point cross-over.

The mutation operator flip N_{mut} random selected bits in a population. We choose N_{mut} to make the probability of change of a given bit equal to 0.01 per cent. So, in a population of $l \times m \times n$ bits, we make

$$q = \frac{N_{mut}}{l \times m \times n} \quad (12)$$

where q is the probability of change in one bit.

D. Linear scaling and elitist strategy

When we use the GAOT in a minimization procedure we want to find a solution that is a global minimum. In fact, this solution can be found by a group of individuals or by all individuals in a population. When all the population converges to a single solution, this solution could not be a global minimum, but a local minimum. This is called premature convergence and it can be avoided by the linear scaling [1]. This procedure enhances the probability that several minima will coexists in the population. A general linear scaling in S_k is given by

$$S'_k = aS_k + b. \quad (13)$$

In this work we define

$$e = \frac{S_{max} - g\bar{S}}{g - 1} \quad (14)$$

if $S_{min} \geq e$

$$\begin{aligned} a &= \frac{(g-1)\bar{S}}{S_{max} - \bar{S}} \\ b &= \frac{(S_{max} - g\bar{S})\bar{S}}{S_{max} - \bar{S}} \end{aligned} \quad (15)$$

and if $S_{min} < e$

$$\begin{aligned} a &= \frac{\bar{S}}{\bar{S} - S_{min}} \\ b &= -\frac{\bar{S}S_{min}}{\bar{S} - S_{min}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Where S_{max} and S_{min} are the worst and the best phenotypes, respectively. \bar{S} is the mean value of the phenotypes of the population. In this way, we maintain the average $\bar{S}'_k = \bar{S}_k$, set $S'_{max} = g\bar{S}$ if $S_{max} \gg \bar{S}$ and $S'_{min} = 0$ if $S_{min} \ll \bar{S}$. g is a arbitrary value to control the selective pressure. Expression (14) avoids negative values for S'_k . The selection operator normalize the vector $F'_k = g\bar{S} - S'_k$. In fact, this linear scaling has lowered the selective pressure on the population. Through this, and setting a correct mutation rate, we maintain the variety of the population and therefore we avoid the convergence of the population. The elitist strategy consists of copying an arbitrary number

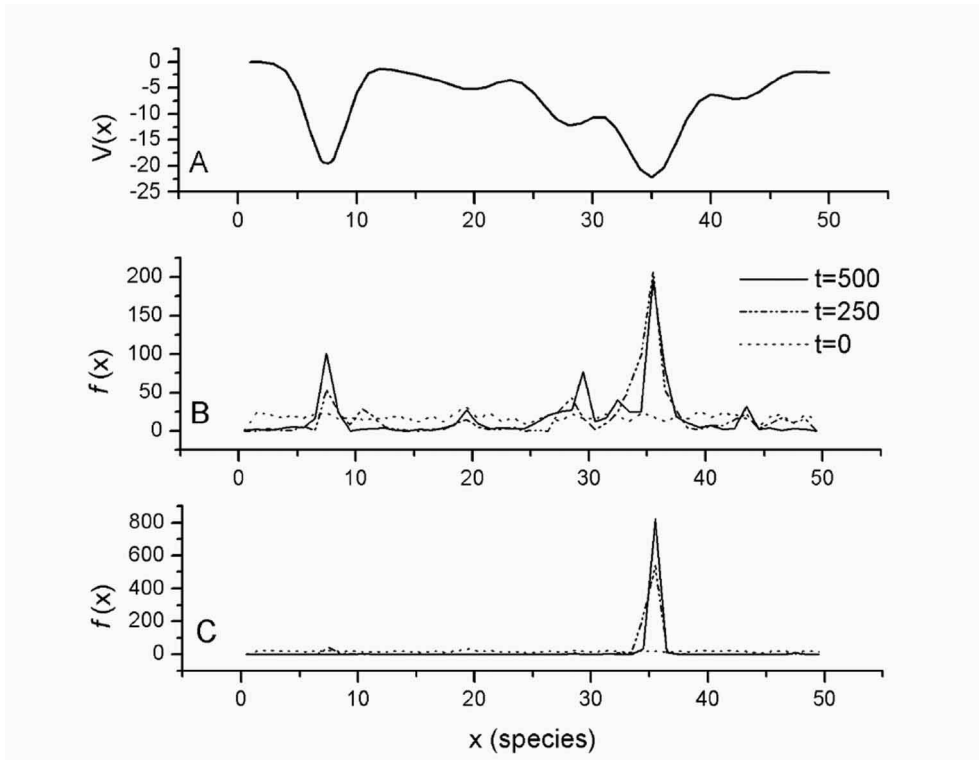


FIG. 1: (A) Test function $V(x)$. Frequency of each individual in the population after 250 and 500 generations with (B) linear fit on ($g=1.1, N_{el} = 8$) and (C) linear fit off.

N_{el} of the best individual on the population in the next generation. It warrants that this individual will not be extinguished. Here an example is useful. We want to find the minimum of the unidimensional test function

$$V(x) = - \left(20e^{-0.2(x-7.5)^2} + 2e^{-0.09(x-15)^2} + 5e^{-0.09(x-20)^2} + 12e^{-0.09(x-28)^2} + 22e^{-0.09(x-35)^2} + 2e^{-0.09(x-50)^2} + 7e^{-0.2(x-42.5)^2} \right)$$

at the interval $[0, 50]$. In Fig. 1 we show the form of this function and the frequency of each individual appearing in the population, after 250 and 500 generations. We present the results with S'_k or S_k . It is clear the effect of the linear fit in the population dynamics. When we use S'_k , after 500 generations, the 880 individuals in the population make a signature of the function $V(x)$.

III. RESULTS

We run 50 times the algorithm for each case to evaluate the performance of the method. After extensive trials of the parameters values we take as parameters for all cases: $n=800$, $l=30$, $m=6$ or 8 , $q=0.01$, $N_{el}=40$ and a 1000 generations. It should be pointed out that the algorithm is very robust and it works properly with a wide range of these parameters. The initial population were always random numbers.

All the runs produced a subpopulation of acceptable solutions. We defined as acceptable solutions when the root mean square (rms) and the difference per point are smaller than 1.0 Kcal/mol. Actually, for each run, we found a great number of acceptable solutions. Figure 2 shows the distribution of individuals in the region of interest (acceptable solutions) after a 1000 generation of the fifty runs for Li2 PEC. Similar results has been found for H2+.

Initially we employed the GAOT to obtain the potential curves of H_2^+ ion molecule using a set of highly accurate molecular energies (table 1 of reference [9]) and Rydberg function (see equation 2) with r_{eq} and D_e free to change. In the Rydberg form r_{eq} and D_e are the *genes* a_4 and a_5 respectively. So, we chose their search intervals, δ_4 and δ_5 , close to the regions where we have experimental values for these parameters [9]. In Table I are shown the parameters

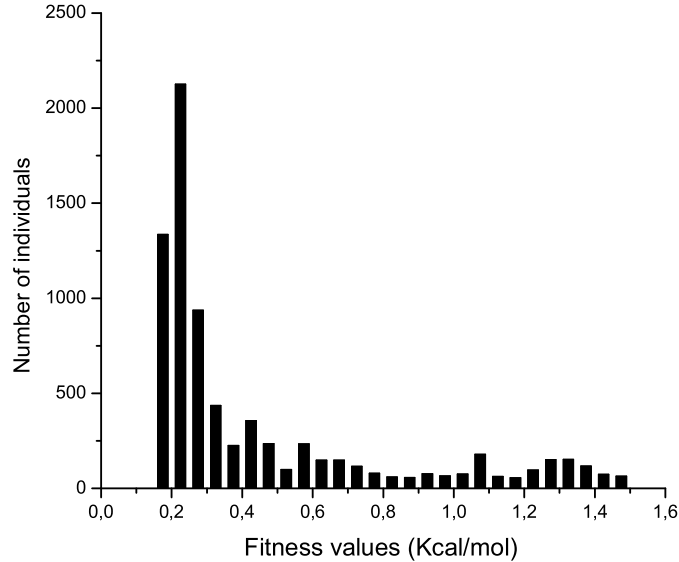


FIG. 2: Distribution of individuals in the region of interest (acceptable solutions) after a 1000 generation of the fifty runs for Li_2 PEC.

obtained by our fitting using the GAOT. The rms deviation value S in this fitting was of the 0.927×10^{-04} Hartree (about 0.05810 kcal/mol). The figure 3 shows a comparison between the GAOT and *ab initio* PEC. From this figure one can see that both GAOT and *ab initio* PEC are in a good agreement. Once a PEC has been fitted to an analytical form, both diatomic vibrational energies and spectra can be determined from the radial Schrödinger equation [10]. So, to better test our fitting, we resolved the radial Schrödinger equation using our H_2^+ PEC through DVR method [11]. The Table II shows the comparison among the spectra values obtained using the GAOT PEC with the spectra of the reference [9]. One can see from these comparisons that GAOT spectra are in good agreement with that found in the literature.

To complete our test about the efficiency of the GAOT, we also fit the PEC for the Li_2 system from *ab initio* energies. To make this we used the *ab initio* energies of reference [12] and the Rydberg analytical function. We obtained good results for this molecule with r_{eq} and D_e free parameters in the minimization process. In this case, the rms deviation value was about 0.3062884602 kcal/mol, $r_{eq} = 2.6732799A^o$ and $D_e = 24.44413$ kcal/mol. The GAOT results obtained for Li_2 molecule are in Table III. In figure 4 are represented both GAOT and *ab initio* PEC of the Li_2 system. From this figure one can see that GAOT and *ab initio* PEC are in a good agreement. In the Table IV, we compare the Li_2 spectra obtained via GAOT PEC and two other spectra found in the literature, FCIPP [12] and RKR [12], respectively. From this comparison one can note that GAOT spectra are in good agreement with both FCIPP and RKR spectra.

Table I: Parameters obtained of GAOT fitting for H_2^+ in Rydberg form. Energy and nuclear distances are given in atomic units.

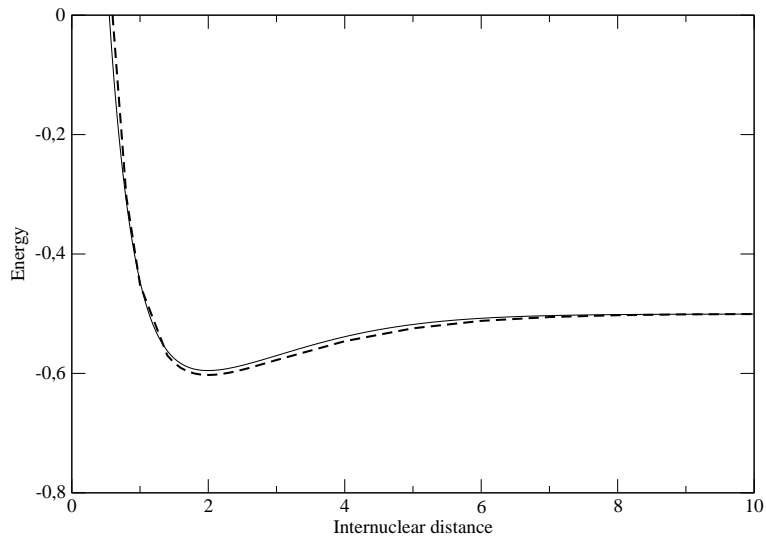
Parameters	H_2^+
a_1	1.4960937607
a_2	0.5767577799
a_3	0.21384215222
r_{eq}	1.9970569317
D_e	0.0946586828

Table II: H_2^+ spectra given in cm^{-1}

	GAOT spectra	Reference [9]
1	2190.1104	2192.022
2	4256.9176	4256.714
3	6204.1122	6198.318

Table III: Parameters obtained of GAOT fitting for Li_2 in a Rydberg form. Energy in Kcal/mol and nuclear distances in Angstroms.

Parameters	Li_2
a_1	1.91967773
a_2	1.078125
a_3	0.22248840
r_{eq}	2.69008356

FIG. 3: Comparison between the GAOT (solid line) and *ab initio* (dashed line) PEC of H_2^+ system.

IV. CONCLUSIONS

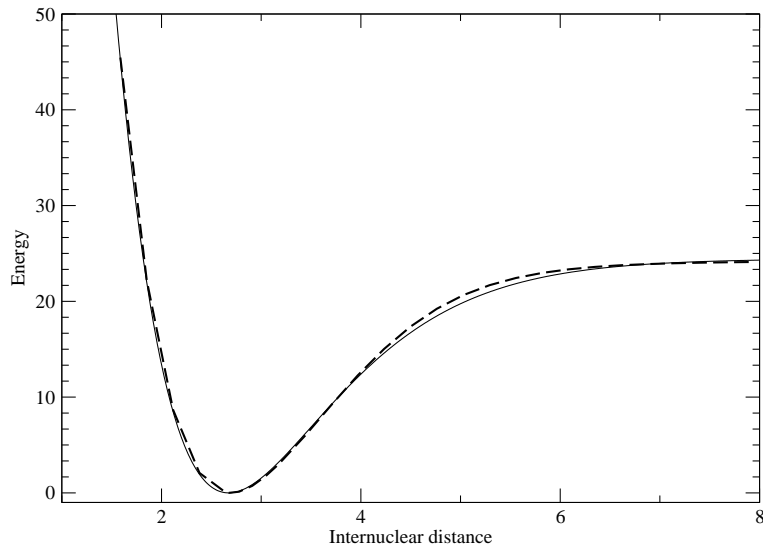
The genetic algorithm is a useful minimization tool. We can use it to obtain the potential curve of diatomic systems by adjust *ab initio* or experimental data. The dynamics of the population in the GAOT given us important information about the studied system, in special when we find the distribution of the local minima. Understand this dynamics and developing tools and theories to control them is important for employed the GAOT in several classes of physical problems. This study was very important, so it enables the GAOT to fit potential energy surface (PES) of the bond and scattering systems.

V. ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to know the Brazilian Science and Technology Council (CNPq), CAPES and FINATEC by support financial.

Table IV: Li_2 spectra given in cm^{-1}

	GAOT spectra	FCIPP[12]	RKR[12]
1	347.42	346.05	346.46
2	688.69	686.65	687.86
3	1023.79	1021.71	1024.08
4	1352.65	1351.15	1355.01
5	1675.21	1674.88	1680.54
6	1991.43	1992.81	2000.56
7	2301.24	2304.85	2314.95
8	2604.59	2610.92	2623.58

FIG. 4: Comparison between the GAOT(solid line) and *ab initio*(dashed line) PEC of Li_2 system.

VI. REFERENCES

-
- [1] D. A. Goldberg. Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1989.
 - [2] J. H. Holland, Adaptation in natural and artificial systems, MIT press, 1992.
 - [3] D. M. Deaven and K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. 75, 288-291 (1995).
 - [4] F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, Phys. Rev. B 53, 12549-12552 (1996).
 - [5] A. PrugelBennett and J. L. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 72, 1305-1309 (1994) .
 - [6] V. E. Bazterra, O. Oa, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba, and J. C. Facelli Phys. Rev. A 69, 053202 (2004).
 - [7] J. N. Murrel, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas, Molecular Potencial Energy Functions, Wiley Chinchester, 1984.
 - [8] W. B. Silva, E. A. Corrêa, P. H. Acioli and R. Gargano, International Journal of Quantum Chemistry. 95 (2003) 149-152.
 - [9] S. A. Alexander, R. L. Coldwell, Chemical Physics Letters. 413 253-257 (2005).
 - [10] L. Pauling, E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
 - [11] A. S. Dickinson and P. R. Certain, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4209.
 - [12] Angelo M. Maniero and Paulo H. Acioli, International Journal of Quantum Chemistry 103, 711-717 (2005).

Apêndice B

FITTING POTENTIAL ENERGY SURFACE OF REACTIVE SYSTEM VIA GENETIC ALGORITHM

Wiliam Ferreira da Cunha, Luiz Fernando Roncaratti,* Ricardo Gargano, and Geraldo Magela e Silva

Institute of Physics, University of Brasilia

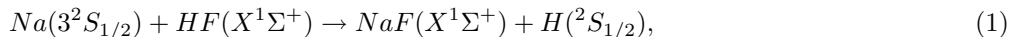
(Dated: November 14, 2005)

In this work, we present a new fitting of the $Na + HF$ potential energy surface (PES) utilizing a new optimization method based in Genetic Algorithm. Topology studies, such as isoenergetic contours and Minimum Energy Path (MEP), show that the quality of this new PES is comparable to the best PES of literature. These facts, suggests that this new approach can be utilized as new tool to fit PES of reactive systems.

I. INTRODUCTION

Genetic algorithms [1–6] have been applied successfully in the description of a variety of global minimization problems. It have as well attracted significant attention due to their suitability for large-scale optimization problems, specially for those in which a desired global minimum is hidden among many local minima.

The main object of this paper is to propose a genetic algorithm optimization technique(GAOT) for fitting the PES through electronic energies obtained by *ab initio* calculations. In order to present and to test the method, we reproduce the PES of the reaction involving HF and an alkali metal, namely



utilizing as a trial function a Bond Order (BO) polynomial expansion [7] as well as *ab initio* calculations published by Laganà *et al*[8]. The motivation behind the choice of this reaction is its high endoergicity and its bent transition state [13]. Further more, this reactive process has been experimentally [9, 12], theoretically [14, 16] and computational investigated [17].

This paper is organized as follows. In Section 2, we present the main characteristics of the GAOT. The details of the GAOT fitting and its comparison with other SEPs are shown in the Section 3. Our conclusions are contained in the Section 4.

II. MODEL

A. The Problem

In order to fit a given functional form $V([\mathbf{a}], \vec{r})$ in some set of n_p points (\vec{r}_p, e_p) , we want that the GAOT finds a set of parameters $[\mathbf{a}] = [a_1, a_2, \dots, a_m]$ that minimize the mean square deviation

$$S = \sum_p^{n_p} \delta_p^2 = \sum_p^{n_p} (e_p - \bar{e}_p)^2 \quad (2)$$

where $\bar{e}_p \equiv V([\mathbf{a}], \vec{r}_p)$.

B. Codification

In our genetic algorithm the population is coded in a binary discrete cube named \mathbf{A} , with $l \times m \times n$ bits. The elements of \mathbf{A} , a_{ijk} , are either 0 or 1, with i, j, k integers numbers $1 \leq i \leq n$, $1 \leq j \leq m$, $1 \leq k \leq l$. The label i refers to the component i of the *gene* j of the individual k . Therefore, \mathbf{A} represents a population of n individuals, each one of them have a genetic code with m *genes*. Each *gene* is a binary string with l bits.

*roncaratti@fis.unb.br

The genetic code of the individual k is given by

$$[\bar{\mathbf{a}}]_k = [\bar{a}_{1k}, \bar{a}_{2k}, \dots, \bar{a}_{mk}],$$

were

$$\bar{a}_{jk} = \sum_{i=1}^l 2^{i-1} a_{ijk} \quad (3)$$

is a integer number composed with the binary string $a_{1jk}a_{2jk}\dots a_{ljk}$. It is defined on the interval $[0, 2^l - 1]$. To define the real search space for each parameter, we transform

$$\bar{a}_{jk} \rightarrow a_{jk} \equiv \frac{(a_j^{max} - a_j^{min})}{2^l - 1} \bar{a}_{jk} + a_j^{min} \quad (4)$$

were a_{jk} is a real number defined on the interval $\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}]$.

$$\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}]. \quad (5)$$

Now we define the phenotype of the individual k , $V_k \equiv V([\mathbf{a}]_k, \vec{r})$ where

$$[\mathbf{a}]_k = [a_{1k}, a_{2k}, \dots, a_{jk}, \dots, a_{mk}] \quad (6)$$

is a set of coefficients that characterize the individual k . With this we define the fitness of a phenotype k

$$F_k = S_{max} - S_k$$

where

$$S_k = \sum_p^{n_p} (\delta_{kp})^2 = \sum_p^{n_p} (e_p - V_{kp})^2 \quad (7)$$

and S_{max} is worst individual in the population. $V_{kp} \equiv V([\mathbf{a}]_k, \vec{r}_p)$ and δ_{kp} is the difference among the *ab initio* energy e_p and the fit of the individual k in the configuration $\vec{r} = \vec{r}_p$.

C. Operators

We use the most common operators: selection, recombination and mutation. The selection operator normalize the vector S_k

$$P_k = \frac{S_k}{\sum S_k} \quad (8)$$

that represents the probability of each individual been selected for a recombination through a roulette spinning. For the purpose of this work we selected $n/2$ individuals (parents) that will generate, through the recombination operator, $n/2$ new individuals (offsprings). So, to make a new generation we joint the $n/2$ old strings (parents) with a $n/2$ new strings (offsprings) in order to maintain a population with fixed number n . The recombination operator is a cross-over operator that recombine the binary string of each gene j of two random selected individuals to form two new individuals. In this work we use a two random point cross-over.

The mutation operator flip N_{mut} random selected bits in a population. We choose N_{mut} to make the probability of change of a given bit equal to 0.01 per cent. So, in a population of $l \times m \times n$ bits, we make

$$q = \frac{N_{mut}}{l \times m \times n} \quad (9)$$

where q is the probability of change in one bit.

The elitist strategy consists of copying an arbitrary number N_{el} of the best individual on the population in the next generation. It warrants that this individual will not be extinguished.

III. FITTING THE *AB INITIO* PES

Laganà *et al.* construed the BO5 PES of the Na+HF reaction considering a total of the 425 *ab initio* values[8], being 42 values (Table 2 of the Ref.[8]) calculated in the region that better characterize the collinear Na-HF and F-NaH geometries (insertion). All these 425 energy values cover a relevant portion of the surface at θ , the angle formed by the NaF and HF internuclear distances, equal to $\theta=0^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ and 180° . Analytical representations of the BO5 PES were obtained using a BO polynomial expansion for both two- and three-body terms[7], following the standard many-body form. Each two-body term was construed fitting a polynomial of the fourth order in the related BO variables. The three-body term was fitted using the BO polynomial expansion given by

$$V(R_{NaF}, R_{HF}, R_{NaH}) = \sum_{x=0}^5 \sum_{y=0}^5 \sum_{z=0}^5 a_{xyz} \eta_{NaF}^x \eta_{HF}^y \eta_{NaH}^z \quad (10)$$

with $x + y + z \leq 6$ and at least two indices differing from zero. The quantities η_m are defined as

$$\eta_M = e^{-\beta_M(R_M - R_{eM})} \quad (11)$$

with $M=NaF, HF$ and NaH , where the parameters values of the Na+HF reactive process are $R_{eNaF} = 1.92595 \text{ \AA}$, $R_{eHF} = 0.91681 \text{ \AA}$, $R_{eNaH} = 1.88740 \text{ \AA}$, $\beta_{NaF} = 0.88260 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta_{HF} = 2.19406 \text{ \AA}^{-1}$ and $\beta_{NaH} = 1.19798 \text{ \AA}^{-1}$.

In order to use the GAOT method to reproduce the Na+HF PES, we used only the BO polynomial expansion for three-body term given by Eq. (10), with the same powers utilized to fit the BO5 PES. It should be pointed that we used only 243 of a total of the 425 *ab initio* values used to produce the BO5 PES. This number was the same used in the GSA PES fitting [17] (see table 1 of the Ref.[8]).

Using the notation of Section II and Eq. (10) we define the phenotype of the individual k

$$V_k \equiv V([\mathbf{a}]_k, R_{NaF}, R_{HF}, R_{NaH}) = \sum_{j=1}^m a_{jk} \eta_{NaF}^{x_j} \eta_{HF}^{y_j} \eta_{NaH}^{z_j} \quad (12)$$

where m is the number of coefficients that we use in the expansion. Each coefficient a_{jk} had a specific fixed combination of powers (x_j, y_j, z_j) . In this way, we guarantee that the fittest individual in the population had a set of coefficients $[\mathbf{a}]_k$ (6) that better fit the Eq. (10).

In this work, we define as an acceptable solution the set of 77 coefficients (4) that fit the expansion (10) to 243 *ab initio* points in a way that the root mean square deviation (2) be less than 1,0 Kcal/mol. In fact, we can find a large number of acceptable solutions. The set of all solutions is the definition of search space (Γ). The length of Γ is defined by the number m of coefficients and the length l of the binary codification. Each one of the 77 coefficients, that define the individual k , can assume 2^l distinct values. So, an individual in the population is only one possibility among $2^{l \times m}$. This value defines the length of Γ . The precision of Γ describes the number of digits that are used to express a real value a_{jk} and shows the minimal difference between two possible values of a_{jk} . Being each coefficient defined on an arbitrary interval δ_j (5), the precision of the coefficient a_{jk} is

$$\frac{a_j^{max} - a_j^{min}}{2^l}. \quad (13)$$

If we do not have any information about the order of magnitude of the a_{jk} values, we must choose the intervals δ_j 's such that they cover the greatest number of values. However, after some generations, we obtained more precise information about the order of magnitude of each coefficient a_{jk} . In order to improve the performance of the standard GAOT, we include in our technique the concept of dynamic search space. It consist in the use of information of past generations to determine the length and precision of the search space for the next generations. For the first generations, when we have few information about the order of magnitude of the coefficients, we do not need many digits to represent a real number a_{jk} , that is, we use a low precision codification given by a low value of l . In this way, we make Γ a "small" search space and the GAOT can find the regions of acceptable solutions faster. Once found some of these regions we can redefine the intervals δ_j 's and rise the precision rising the length of binary codification l . After extensive trials of the parameters values we take $m = 77$, $n = 100$, $q = 0,01$ and $N_{el} = 10$. Beside that, we always start the GAOT with a random population defined in the initial intervals $\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}] = [-10^5, 10^5]$ and set the initial value for the length of the binary codification $l = 12$. In this way we had a search space of length $2^{l \times m} = 2^{12 \times 77} = 2^{924}$ and the minimal difference of two possible values of a_{jk} is $\frac{10^5}{2^{11}} \cong 49$. After 1000 generations we

redefine $l = l + 4$ and $\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}]$ where $a_j^{min} = a_{jbest} + a_j^{min} \times 10^{-1}$, $a_j^{max} = a_{jbest} + a_j^{max} \times 10^{-1}$ and a_{jbest} is the fittest individual in the population found along the last 1000 generations. We set 10000 generations for each run of the GAOT. It should be pointed out that the algorithm is very robust and works properly with an wide range of these parameters.

Coefficients and powers of the polynomial given by Eq.10 for the GAOT PES are showed in the table I. We plot in the figure 1 the GAOT PES, considering $\theta=30.0^\circ$ (a), $\theta=180.0^\circ$ (b) and $\theta=77.2^\circ$ (c), with the respective isoenergetic contours. The dashed contours are taken between -160 and -40 kcal/mol and them are spaced each other by 5 kcal/mol. One can see that the global shape of the GAOT PES is closed similar to both GSA and BO5 PES [17].

To better test the new PES, we plot in figure 2 the GAOT fixed angle minimum energy paths (GAOT MEP) of the Na+HF reaction considering $\theta=30.0^\circ$ (a), $\theta=180.0^\circ$ (b) and $\theta=77.2^\circ$ (c), respectively. In these figures are also shown both GSA and BO5 MEPs. In all these MEPs the zero energy was set at the BO5 Na+HF asymptote. All these figures show that overall shape of the GAOT, BO5 and GSA MEP are very similar. At $\theta=77.20^\circ$ the barrier of the BO5 reaction is minimum and increases when moving towards collinear or towards more bent geometries. The same value was found for GAOT PES. In the table II are represented the values of the reactant energy, product energy, barrier height and well depth of the BO5, GSA and GAOT MEPs considering the following values of the $\theta=30^\circ$, 60° , 77.20° , 90° , 120° , 150° and 180° . In the region of the Na+HF reactant, the differences of the energies find between the BO5-GAOT and GSA-GAOT MEP, for all values of the θ (see the II), are about 0.02 kcal/mol and 0.73 kcal/mol, respectively. However, in the NaF+H product region these differences are about 0.14 and 0.48 kcal/mol, respectively. In the well region, the maximum differences of the energies between BO5-GAOT and GSA-GAOT are about 0.26 and 0.52 kcal/mol, respectively. The maximum values of these differences in the barrier region are about 0.5 and 1.2 kcal/mol, respectively.

IV. CONCLUSIONS

In this work, we have presented the GAOT method as a new option to fit PES for reactive system. Plots of the GAOT PES and BO5, GSA and GAOT MEP of the Na+HF system were made considering different values of the \widehat{NaFH} angle. From comparison among these plots, we concluded that these PES have the same global shape. The values of the reactant energy, product energy, barrier height and well depth of these MEP at the principal \widehat{NaFH} angle considered were very small, within of the error acceptable to reactive process. This ample topologies studies reveals that quality of the GAOT PES is comparable the with the best PES find for Na+HF reaction, i.e, BO5 and GSA PES.

In a future work, we will present a complete study of the dynamics properties of the Na+HF reaction utilizing the GAOT PES. These properties will be compared with the dynamics properties determined with the both BO5 GSA PES.

V. ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by Brazilian Science and Technology Council (CNPq) and CAPES.

-
- [1] D. A. Goldberg. Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1989.
 - [2] J. H. Holland, Adaptation in natural and artificial systems, MIT press, 1992.
 - [3] D. M. Deaven and K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. 75, 288-291 (1995).
 - [4] F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, Phys. Rev. B 53, 12549-12552 (1996).
 - [5] A. PrugelBennett and J. L. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 72, 1305-1309 (1994) .
 - [6] V. E. Bazterra, O. Oa, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba, and J. C. Facelli Phys. Rev. A 69, 053202 (2004).
 - [7] E. García and A. Laganà, *Mol. Phys.* **55**, 621 (1985); *ibid.* 629.
 - [8] A. Laganà, J. M. Alvarino, M. L. Hernandez, P. Palmieri, E. García and T. Martinez. *J. Chem. Phys.* **106**, 10222 (1997).
 - [9] F. E. Bartoszek, B. A. Blackwell, J. C. Polanyi and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 3400.
 - [10] P. S. Weiss, J. M. Mestdagh, M. H. Cowinsky, B. A. Balbo and Y. T. Lee, *Chem. Phys.* **126** (1988) 93.
 - [11] H. J. Loesch, M. Hoffmeister and F. Stienkemeyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85** (1989) 1052.
 - [12] R. Düren, U. Lackschweitz, S. Milosovic and H. J. Waldapfel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85** (1989) 1017.
 - [13] R. Gargano, S. Crocchianti, A. Laganà and G. A. Parker, *J. Chem. Phys.*, **108**, 6266 (1998).

- [14] A. Laganà, S. Crocchianti, O. Ochoa de Aspuru, R. Gargano, and G.A. Parker, *Lect. Notes Comput. Science.* **1041**, 361 (1996).
- [15] M. P. Miranda and R. Gargano. *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 3-4, 257-264, (1999).
- [16] R. Gargano, *Journal of molecular Structure(Theochem)* **539** 215-222 (2001).
- [17] R. Gargano, *Chemical Physics Letters* **359** 420-427 (2002).

\mathbf{a}_{xyz}	\mathbf{x}	\mathbf{y}	\mathbf{z}	\mathbf{a}_{xyz}	\mathbf{x}	\mathbf{y}	\mathbf{z}
$-.306652213 \times 10^3$	1	0	0	$.154007168 \times 10^2$	1	2	2
$.340192379 \times 10^3$	2	0	0	$-.373620122 \times 10^1$	1	2	3
$-.255607454 \times 10^3$	3	0	0	$-.228197478 \times 10^2$	1	3	0
$.982458048 \times 10^2$	4	0	0	$-.747920955 \times 10^2$	1	3	1
$-.293524473 \times 10^3$	0	1	0	$.145451925 \times 10^2$	1	3	2
$.177532304 \times 10^3$	0	2	0	$.267614848 \times 10^3$	1	4	0
$-.39324702 \times 10^2$	0	3	0	$.163502219 \times 10^2$	1	4	1
$.141315171 \times 10^2$	0	4	0	$-.722678436 \times 10^2$	1	5	0
$-.989060904 \times 10^2$	0	0	1	$-.781884174 \times 10^3$	2	0	1
$.656454212 \times 10^2$	0	0	2	$.280647062 \times 10^3$	2	0	2
$-.14817526 \times 10^2$	0	0	3	$.571812073 \times 10^2$	2	0	3
$.302807924 \times 10^1$	0	0	4	$-.434796038 \times 10^2$	2	0	4
$.141262929 \times 10^2$	0	1	1	$-.103732088 \times 10^4$	2	1	0
$-.907353392 \times 10^1$	0	1	2	$.290375682 \times 10^3$	2	1	1
$.618984796 \times 10^2$	0	1	3	$-.964447908 \times 10^2$	2	1	2
$-.118497362 \times 10^2$	0	1	4	$-.743005471 \times 10^1$	2	1	3
$-.707766194 \times 10^1$	0	1	5	$.105653468 \times 10^4$	2	2	0
$.692426579 \times 10^2$	0	2	1	$-.391133693 \times 10^2$	2	2	1
$-.125374613 \times 10^3$	0	2	2	$-.796425832 \times 10^1$	2	2	2
$-.152740958 \times 10^2$	0	2	3	$-.416672911 \times 10^3$	2	3	0
$.86466874 \times 10^1$	0	2	4	$-.222050269 \times 10^2$	2	3	1
$.607286269 \times 10^2$	0	3	1	$.580961193 \times 10^2$	2	4	0
$.773420092 \times 10^2$	0	3	2	$.612684773 \times 10^3$	3	0	1
$-.100454752 \times 10^2$	0	3	3	$-.245706225 \times 10^3$	3	0	2
$-.844822048 \times 10^2$	0	4	1	$.537198805 \times 10^2$	3	0	3
$-.107302707 \times 10^2$	0	4	2	$.520636389 \times 10^3$	3	1	0
$.199310148 \times 10^2$	0	5	1	$-.11485817 \times 10^3$	3	1	1
$.43595539 \times 10^3$	1	0	1	$.378941105 \times 10^0$	3	1	2
$-.153727626 \times 10^3$	1	0	2	$-.312500339 \times 10^3$	3	2	0
$-.234081744 \times 10^2$	1	0	3	$.293249874 \times 10^2$	3	2	1
$-.493407059 \times 10^1$	1	0	4	$.633680268 \times 10^2$	3	3	0
$.992614849 \times 10^1$	1	0	5	$-.187852456 \times 10^3$	4	0	1
$.983517263 \times 10^3$	1	1	0	$.171140643 \times 10^2$	4	0	2
$-.346826233 \times 10^3$	1	1	1	$-.15087795 \times 10^3$	4	1	0
$.972616646 \times 10^2$	1	1	2	$.479562662 \times 10^2$	4	1	1
$-.250389965 \times 10^2$	1	1	3	$.23152828 \times 10^2$	4	2	0
$.246853766 \times 10^2$	1	1	4	$.27726868 \times 10^2$	5	0	1
$-.861838273 \times 10^3$	1	2	0	$.126767492 \times 10^2$	5	1	0
$.171256749 \times 10^3$	1	2	1				

TABLE I:

Θ	MEP	Reactant	Product	Barrier	Well
30°	BO5	-0.2303	17.6297	77.6465	-1.7699
	GSA	-0.9266	17.9334	78.7675	-2.0017
	GAOT	-0.2144	17.4871	77.5946	-1.7776
60°	BO5	-0.1978	17.5697	23.2639	-3.1729
	GSA	-0.9001	17.8983	23.3119	-3.0291
	GAOT	-0.1819	17.4256	23.0681	-3.3211
77.20°	BO5	-0.1817	17.5518	18.6754	-6.1842
	GSA	-0.8869	17.8874	18.5825	-5.9927
	GAOT	-0.1659	17.4072	18.5229	-6.3219
90°	BO5	-0.1724	17.5444	18.9925	-7.3662
	GSA	-0.8793	17.8829	19.4903	-7.1637
	GAOT	-0.1565	17.3996	19.4439	-7.4910
120°	BO5	-0.1586	17.5371	22.7954	-8.3329
	GSA	-0.8681	17.8784	22.7551	-8.1231
	GAOT	-0.1427	17.3996	22.6442	-8.4518
150°	BO5	-0.1525	17.5351	24.3159	-8.7335
	GSA	-0.8631	17.8772	24.3115	-8.4731
	GAOT	-0.1366	17.3889	24.5618	-8.9936
180°	BO5	-0.1508	17.5347	24.7239	-8.8681
	GSA	-0.8617	17.8769	24.7062	-8.6105
	GAOT	-0.1349	17.3884	24.5618	-8.9936

TABLE II:

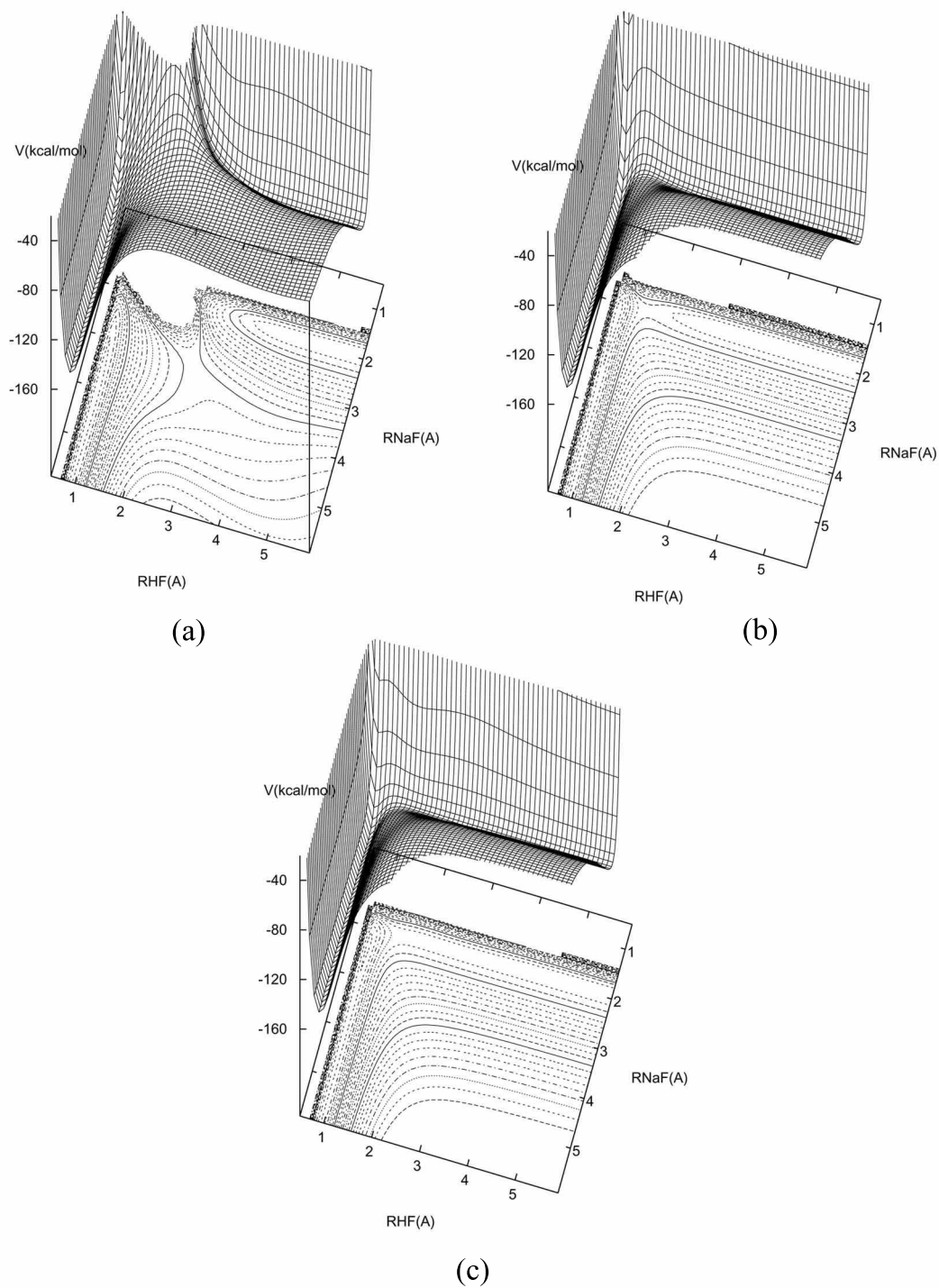


FIG. 1: The figure shows the isoenergetic contours of the GAOT PES, at $\theta=30.0^\circ$ (a), $\theta=180.0^\circ$ (b) and $\theta=77.2^\circ$ (c). The zero energy was set at the Na+HF asymptote. The dashed contours are taken between -160 and -40 kcal/mol and they are spaced each other by 5 kcal/mol.

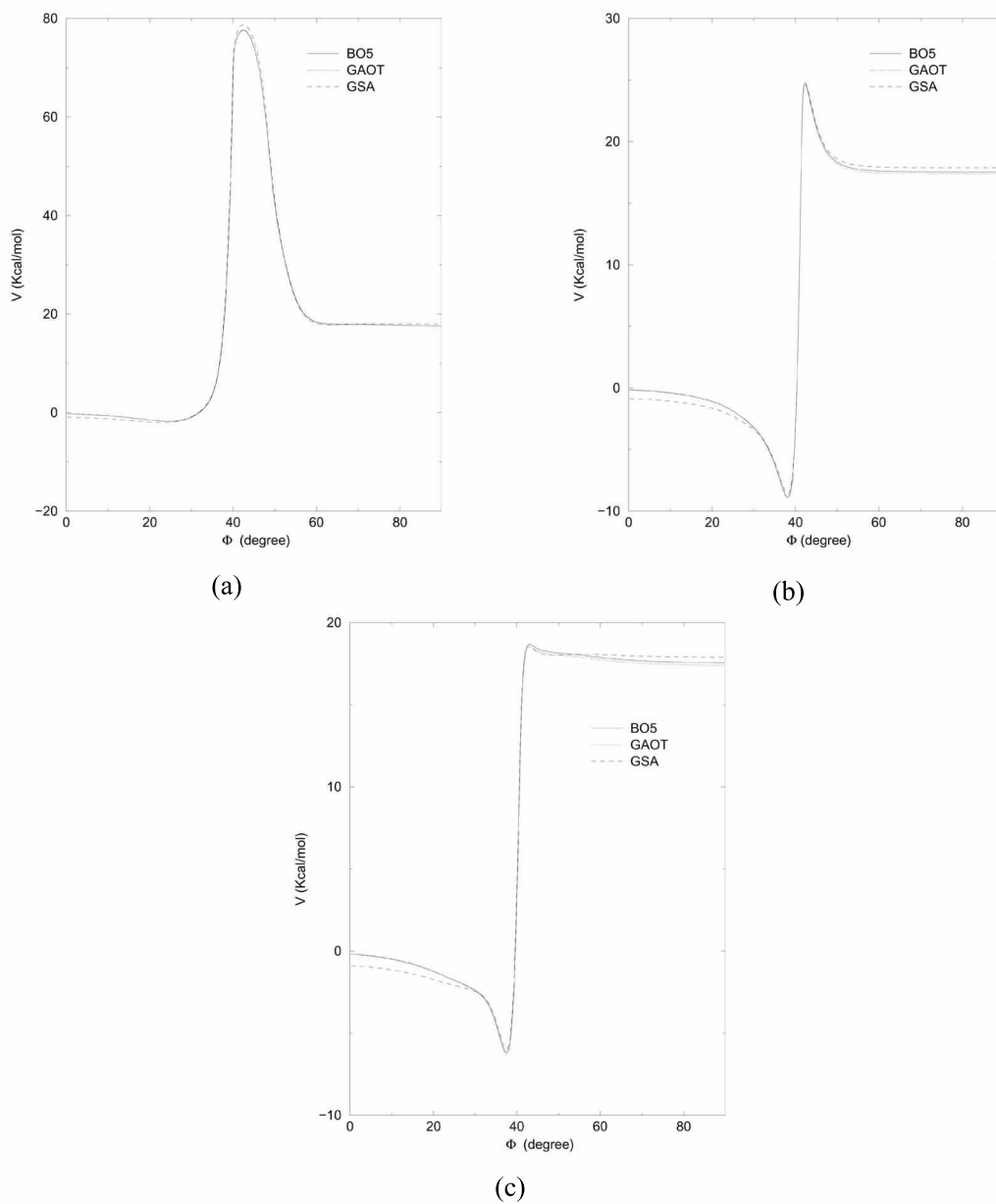


FIG. 2: The figure shows the plots of the BO5, GSA and GAOT MEP for the Na+HF reaction calculated at $\theta = 30.0^\circ$ (a), $\theta = 180.0^\circ$ (b) and $\theta = 77.2^\circ$ (c). The Φ angle is associated with the definition of the MEP (see text for discussion).

Apêndice C

Vibrational spectrum of the H_5^+ molecule using quantum Monte Carlo

Washington Barbosa da Silva , Luiz Roncaratti, Geraldo Magela e Silva, and Paulo Hora Acioli
Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, 70919-970 Brasília - DF, Brazil

(Dated:)

In this article we present a characterization of the vibrational spectrum of the H_5^+ molecule using the correlation function quantum Monte Carlo (CFQMC) method and a genetic algorithm study of the topology of the potential energy surface used in this work. The vibrational modes associated with the H_3^+ - H_2 torsion and stretching possess very flat minima. As a consequence the fundamental frequencies corresponding to these modes are poorly described in the harmonic approximation. The vibrational frequencies obtained in this work are in good agreement with the available experimental data as well as other computational methods found in literature. In our genetic algorithm study of the potential energy surface using cartesian coordinates we have found some unexpected minima. A careful analysis shows that some of these minima are described by the same curvilinear coordinates in which the potential is described. However, they represent nonequivalent molecular geometries.

I. INTRODUCTION

The presence of a molecular or atomic ion in a H_2 atmosphere results in the formation of hydrogen ionic clusters $X^+(H_2)_n$. Properties of these clusters, such as solvation-shell distributions [1, 2], binding energies [3–5], and vibrational spectrum [5, 6], have been theoretically investigated for a large variety of ionic cores X^+ .

The H_2 units are connected to the core mainly by means of monopole/induced-dipole interactions, although there is some charge transfer from the H_2 units in the first solvation shell to the positive center. As a consequence of this kind of interaction, binding energies lie on the range of 3-10 kcal/mol [7–9] that is not enough to destroy the molecular identity of each H_2 unit. On the other hand, these binding energies are enough large to make the hydrogen clusters potentially useful in storage of hydrogen fuel, by taking advantage of the cluster formation in the positive-charged sites of adequate crystalline materials [10, 11].

The first species of the homogeneous series $H_3^+(H_2)_n$, the H_5^+ , is an atypical hydrogen cluster [12]. Its electronic properties does not fit in those of the large members of the series [2, 6]. As Ohta *et al.* have recently shown [12], one main reason for such anomalous behavior is the isomerization process



which take places even for very low temperatures.

Since its detection in 1962 [13], many experimental studies of dissociation energies and thermochemical properties of the H_n^+ clusters have been performed [3, 14–16]. For the purpose of the present work, the investigations performed by Okumura *et al* [14] using infrared vibrational predissociation spectroscopy are particularly relevant. They observed the broad and structureless vibrational bands corresponding to the H_2 and the H_3^+ units into the $(H_2)_n$ ionic clusters for $n = 1-6$ and analyzed the dependence of the shift of these vibrations with the size of the cluster. A similar approach was latter used by Bae [17].

Numerous *ab initio* calculations have been carried out [1–6, 11, 12, 15, 18–24, 26] aiming to determine their equilibrium structures, low-lying stationary points and dissociation energies. A very detailed *ab initio* investigation of the H_5^+ cluster was carried out by Yamaguchi *et al* [3]. They revealed a quite complicated structure of the interaction potential: ten distinct stationary points were located. Their high-level calculations predicted a C_{2v} structure as the global minimum. Špirko *et al.* studied the potential energy surface of H_5^+ and its corresponding vibrational spectrum using the multi-reference configuration interaction (MR-CI) methodology [25–27]. Besides these works there are only a few theoretical papers dedicated to the infrared spectrum of H_5^+ and they are all restricted to the harmonic frequencies [3, 5, 11, 21, 22]. A recent work by Barbatti and Chaer Nascimento examined in some depth the vibrational spectra of H_{2n+1}^+ using the VSCF methodology [6]. As mentioned above, in addition to the scarce theoretical data only the experimental results of Okumura [14] and Bae [17] are available for the vibrational spectrum of this system. Therefore a more complete characterization of this system is warranted. The focus of this work is to provide a detailed description of the vibrational spectrum of H_5^+ .

A full description of the vibrational spectrum of H_5^+ needs to take into account nine degrees of freedom. The computational effort in the traditional variational methods that rely on integration using normal quadratures is prohibitive. One of the alternatives to overcome such shortcoming is the use of Monte Carlo methods to calculate the multidimensional integrals which appear in time independent problems, [28–33] which do not present the same limitations of the variational methods. This method has been applied successfully for the computation of the vibrational and

ro-vibrational spectra of triatomic and tetratomic molecules [30–38]. In this work we used the CFQMC methodology to obtain the vibrational states of the H_5^+ molecule. We also study the PES used in this work using the genetic algorithm [49–54]. This article is organized as follows. A short description of CFQMC methodology and of the genetic algorithm is given in the next section. Sec. III is devoted to the presentation of the results, and in sec. IV the discussion and concluding remarks are presented.

II. METHODOLOGY

A. Correlation Function Quantum Monte Carlo

We start from the Born-Oppenheimer nuclear Hamiltonian of a molecular system (in the center-of-mass reference frame)

$$H = - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{R}), \quad (2)$$

where \mathbf{R} is the vector of the coordinates of all particles of the system, $V(\mathbf{R})$ is the potential energy of the nuclei. The vibrational energy levels of the system will be then computed by solving the eigenvalue problem:

$$H\Phi_i(\mathbf{R}) = E_i\Phi_i(\mathbf{R}), \quad (3)$$

where E_i and $\Phi_i(\mathbf{R})$ are the eigenvalues and eigenvectors of H . Given a trial basis set of m known functions $f_i(\mathbf{R})$ we can define the following generalized eigenvalue problem

$$\sum_{j=1}^m [H_{ij} - \Lambda_k N_{ij}] d_{kj} = 0, \quad (4)$$

where d_k is the k^{th} eigenvector and Λ_k its associated eigenvalue, and

$$\begin{aligned} N_{ij} &= \int d\mathbf{R} f_i(\mathbf{R}) f_j(\mathbf{R}), \\ H_{ij} &= \int d\mathbf{R} f_i(\mathbf{R}) H f_j(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (5)$$

are the overlap and Hamiltonian matrix elements associated with the basis set. The matrix elements defined in Eq.(5) are evaluated using Monte Carlo integration techniques. The only difference of this method and the traditional variational methods is the use of Monte Carlo to compute the integrals. Of course an accurate spectra will depend on the quality of the basis set $\{f_i(\mathbf{R})\}$. In this work we use the basis set of reference [30]. Namely, for the ground state

$$\psi_0 = \exp\left(\sum_{\nu\mu} \Delta S_\nu A_{\nu\mu} \Delta S_\mu\right) \quad (6)$$

with $\Delta S_\nu = S_\nu - S_\nu^0$, and $S_\nu = |r_i - r_j|$ the distance between atoms i and j , and $S_\nu^0 = |r_i - r_j|^0$ the equilibrium distance between atoms i and j . The variational parameters $A_{\nu\mu}$ are optimized in order to minimize the variational energy or its variance. The trial functions for the excited states are given by

$$f_i = \psi_0 \prod_{\nu} (\Delta S_\nu)^{n_\nu^{(i)}}. \quad (7)$$

This basis set was applied successfully in the study of vibrational spectra of 2-, 3- and 4-atom molecules [28, 30–38]. An improvement to this methodology is the use of the diffusion Monte Carlo techniques to “project” out the excited state spectrum. We restricted ourselves to the variational implementation of the method in order to have a comparison in the same footing of this technique with the VSCF, which is also a variational based method.

Another important aspect related to the accuracy of the CFQMC is the quality of the potential energy surface (PES) describing the motion of the nuclei. In this work the PES of Špirko *et al.* [26] fitted to MR-CI all-electron computations at 110 different configurations of the nuclei was used. A set of curvilinear coordinates was used to facilitate the computation of the vibrational spectrum. The purpose of the CFQMC calculations is twofold. First, to show that the method can be applied to compute the spectrum of a 5-atom molecule. Second, to determine the accuracy of the PES of ref. [26].

B. Genetic Algorithm

In our genetic algorithm the population is coded in a binary discrete cube named \mathbf{A} , with $l \times m \times n$ bits. The elements of \mathbf{A} , a_{ijk} , are either 0 or 1, with i, j, k integers numbers $1 \leq i \leq l$, $1 \leq j \leq m$, $1 \leq k \leq n$. The label i refers to the component i of the gene j of the individual k . Therefore, \mathbf{A} represents a population of n individuals, each one of them have a genetic code with m genes. Each gene is a binary string with l bits.

The genetic code of the individual k is given by

$$[\bar{\mathbf{a}}]_k = [\bar{a}_{1k}, \bar{a}_{2k}, \dots, \bar{a}_{mk}],$$

were

$$\bar{a}_{jk} = \sum_{i=1}^l 2^{i-1} a_{ijk} \quad (8)$$

is a integer number composed with the binary string $a_{1jk}a_{2jk}..a_{ijk}..a_{ljk}$. It is defined on the interval $[0, 2^l - 1]$. To define the real search space for each parameter, we transform

$$\bar{a}_{jk} \rightarrow a_{jk} \equiv \frac{(a_j^{max} - a_j^{min})}{2^l - 1} \bar{a}_{jk} + a_j^{min} \quad (9)$$

where a_{jk} is a real number defined on the interval $\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}]$.

We define the phenotype of the individual k , $V_k \equiv V([\mathbf{a}]_k)$ where $[\mathbf{a}]_k = [\mathbf{a}_{1k}, \mathbf{a}_{2k}, \dots, \mathbf{a}_{jk}, \dots, \mathbf{a}_{mk}]$ is a set of coefficients that characterize the individual k . With this we define the fitness of a phenotype k (set of coordinates)

$$F_k = S_{max} - S_k$$

where S_k is the energy given by the SEP for this phenotype, and S_{max} is the worst individual in the population.

We use the most common operators: selection, recombination and mutation. The selection operator normalize the vector S_k

$$P_k = \frac{S_k}{\sum S_k} \quad (10)$$

that represents the probability of each individual been selected for a recombination through a roulette spinning. For the purpose of this work we selected $n/2$ individuals (parents) that will generate, through the recombination operator, $n/2$ new individuals (offsprings). So, to make a new generation we joint the $n/2$ old strings (parents) with $n/2$ new strings (offsprings) in order to maintain the population with fixed number n . The recombination operator is a cross-over operator that recombine the binary string of each gene j of two random selected individuals to form two new individuals. In this work we use a two random point cross-over.

The mutation operator flip N_{mut} random selected bits in a population. We choose N_{mut} to make the probability of change of a given bit equal to 0.01 per cent. So, in a population of $l \times m \times n$ bits, we make

$$q = \frac{N_{mut}}{l \times m \times n} \quad (11)$$

where q is the probability of change of one bit.

An elitist strategy is used. It consists of copying an arbitrary number N_{el} of the best individual on the population in the next generation. It warrants that this individual will not be extinguished.

We found a large number of acceptable solutions. The set of all solutions is the definition of search space (Γ). The length of Γ is defined by the number m of coefficients and the length l of the binary codification. Each one of the 12 coefficients (coordinates), that define the individual k , can assume 2^l distinct values. So, an individual in the population is only one possibility among $2^{l \times m}$. This value defines the length of Γ . The length of Γ describes the number of digits that are used to express a real value a_{jk} and shows the minimal difference between two possible values of a_{jk} . Being each coefficient defined on an arbitrary interval δ_j , the precision of the coefficient a_{jk} is

$$\frac{a_j^{max} - a_j^{min}}{2^l}. \quad (12)$$

If we do not have any information about the order of magnitude of the a_{jk} values, we must choose the δ_j 's intervals such that they cover the greatest number of values. However, after some generations, we obtained more precise information about the order of magnitude of each coordinate a_{jk} . In order to improve the performance of a standard genetic algorithm (GA), we include in our technique the concept of dynamic search space. It consists in the use of information of past generations to determine the length and precision of the search space for the next generations. For the first generations, when we have few information about the magnitude of the coordinates, we do not need many digits to represent a real number a_{jk} , that is, we use a low precision codification given by a low value of l . In this way, we make Γ a "small" search space and the GA can find the regions of acceptable solutions faster. Once found some of these regions we can redefine the δ_j 's intervals and rise the precision rising the length of binary codification l . After extensive trials of the parameters values we take $m = 12$, $n = 100$, $q = 0,01$ and $N_{el} = 10$. Beside that, we always start the GA with a random population defined in the initial intervals $\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}] = [-10, 10]$ and set the initial value for the length of the binary codification $l = 12$. In this way we had a search space of length $2^{l \times m} = 2^{12 \times 12} = 2^{144}$ and the minimal difference of two possible values of a_{jk} is $\frac{10}{2^{11}} \simeq 49 \times 10^{-4}$. After 1000 generations we redefine $l = l + 4$ and $\delta_j = [a_j^{min}, a_j^{max}]$ where $a_j^{min} = a_{jbest} + a_j^{min} \times 10^{-1}$, $a_j^{max} = a_{jbest} + a_j^{max} \times 10^{-1}$ and a_{jbest} is the fittest individual in the population found along the last 1000 generations. We set 10000 generations for each run of the GA. It should be pointed out that the algorithm is very robust and works properly with a wide range of these parameters.

III. RESULTS

For well-behaved systems a first, usually good, description of the fundamental vibrational frequencies is the harmonic approximation. In Table I we present the harmonic frequencies corresponding to the PES of ref. [26], used in our CFQMC computations, together with those obtained at MP2/6-311G(d,3p) level as the first step in the VSCF methodology, the ones obtained by Prosmi *et al.* using the QCISD(T)/cc-PVQZ [22], and the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ of Prosmi *et al.* [5]. The results are in reasonable agreement with each other. The largest discrepancy is observed in the normal mode corresponding to the second skeletal motion. Whereas the value obtained using the PES of ref. [26] is 1660 cm^{-1} , the frequencies obtained using the MP2-VSCF, the QCISD(T)/cc-PVQZ and the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ are 1201 , 1170 , and 1174 cm^{-1} , respectively. This difference may be due to either the difference in the levels of computation, or to the fitting of the PES itself. Unfortunately, in ref. [26] the frequencies in the harmonic approximation are not presented and this question may not be uniquely answered. To gauge the validity of the harmonic approximation one must include the anharmonic effects. These effects were considered at the CFQMC level of computation.

In Table II we consider the anharmonic effects at the CFQMC(VMC) level of calculation. For comparison, the results of Špirko *et al.* [26] methodology and some available experimental results are also included. As mentioned above, the computation of the spectra was performed using the CFQMC method in the variational form. The basis set consisted of 220 basis functions and the parameters of the wave function used in our calculations were adjusted to minimize the energy of the ground state and the first nine excited states. As one can see, there is a reasonable agreement between all the computations. In particular, the results for the 8th and 9th states obtained in reference [26], which correspond to the H_3^+ symmetric stretching and the H_2 stretching motions, are in good agreement with the experimental results of ref. [14]. The CFQMC results differ a little and they are closer to the values of the frequencies of the H_2 and H_3^+ isolated molecules. Although the CFQMC of these frequencies in the H_5^+ are shifted in the right direction the shifts are much smaller than the ones predicted by the experiment.

In FIG. 1 we display the fundamental frequencies of the H_2 , H_3^+ , and H_5^+ molecules in the harmonic approximation, using the CFQMC, and the experimental results [14]. A similar analysis of the MP2-VSCF results is presented in ref. [6]. In all cases the frequency corresponding to the symmetric stretching of H_3^+ is blue-shifted in the H_5^+ complex and the one corresponding to the H_2 stretching motion is red-shifted. However, the shifts predicted by the CFQMC are much smaller than the ones predicted by the harmonic approximation, the experiment and the MP2-VSCF computations. This difference may be due to the coordinates used to fit the PES used in the CFQMC computations. This PES uses a set of curvilinear coordinates [26] which are ill-defined as two completely different and non-equivalent set of configurations of the five atoms correspond to the same set of curvilinear coordinates. In the case of the harmonic approximation or in the original calculations of ref. [26], the computations are performed close to the minimum and this ill-definition of the coordinates do not affect the final frequencies. In the case of the CFQMC the integral is evaluated in the whole space, therefore, making the results more susceptible to the choice of coordinates used to describe the PES. Nevertheless, our calculations seem to be describing the stretching motion of the H_2 and the symmetric stretching of H_3^+ as independent of all the other vibrational modes.

The CFQMC results are limited by the quality of the PES but has the advantage that one can compute the full spectrum, limited of course by the size of the basis set. In FIG. 2 we present the results of all the vibrational frequencies obtained in our CFQMC up to 5000 cm^{-1} . The lines are broadened by 30 cm^{-1} . The full arrows indicate the

fundamental frequencies as obtained by our CFQMC computations, while the dotted arrows indicate the experimental results [14]. The experimental results fall in overtones of our computed results rather than fundamental frequencies.

Because of the disagreement between the CFQMC computed frequencies of the H_2 stretch and the symmetric stretching H_3^+ in H_5^+ , with the experiment and other computations we decided to perform an additional study of the topology of the PES used in this work. We decided to search for other minima besides the accepted C_{2v} minimum. This search is performed with the genetic algorithm which has been demonstrated to be a very robust method for global minimum search.

The initial population was completely random and after a few generations we observed the different minima (local and global). Fig. 3a shows two candidates for the global minimum. The energies of the two minima are identical. Further analysis shows that in the curvilinear coordinates in which the potential is defined they are identical minima.

Based on the minima of Fig. 3a we started a new population and run the program for a few more generations. The minima of Fig. 3a are again among the lowest energy structures. However, a new lower energy minimum is found. This minimum is displayed on Fig. 3b. As one can see this candidate for global minimum is a configuration in which the H_2 and the H_3^+ molecules appear as not bound. This explains why the CFQMC computations frequencies of the H_2 stretch and the symmetric stretching H_3^+ modes are very close to their free values. The CFQMC integration samples configuration in the whole space and they will include the structure of Fig. 3b. The same does not happen with the harmonic frequencies as they were computed near the accepted C_{2v} global minimum.

IV. CONCLUSION

We have obtained the vibrational energies of the H_5^+ cluster in the harmonic approximation and by using the correlation function quantum Monte Carlo (CFQMC) methodology. The lowest frequencies of the H_5^+ are not well described in the harmonic approximation due to the flatness of the potential energy surface of the complex. The only available experimental data for this system are the frequencies of the stretching motion of the H_2 and the symmetric stretch of H_3^+ obtained by IR predissociation experiments in the H_5^+ complex. These frequencies are red- and blue-shifted when compared to these frequencies in the free molecules. We have seen that the shifts using CFQMC are smaller than the shifts obtained by the harmonic approximation and the experiment.

Our genetic algorithm search of a global minimum revealed two interesting facts about the PES of ref. [26]. First, their choice of curvilinear coordinates is ill-defined, non-equivalent configuration in cartesian coordinate have identical curvilinear coordinates. Second, and most important, the global minimum is a configuration in which the H_2 and H_3^+ molecules are not bound. This explains the small values of the shifts of the frequencies of the stretching motion of the H_2 and the symmetric stretch of H_3^+ when compared to their values in the free molecules.

In conclusion, our CFQMC and genetic algorithm study of the PES of ref. [26] shows a good agreement with other computations and the available experimental data. The differences are explained in terms of the definition of the curvilinear coordinates used in the definition of the PES. As a future work we are proposing to reparametrize the PES in more appropriate coordinates with additional CFQMC computations.

V. ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by CNPq and CAPES through grants to the authors.

-
- [1] M. Farizon, H. Chermette, and B. Farizon-Mazuy, *J. Chem. Phys.* **96**, 1325 (1992).
- [2] M. Barbatti, G. Jalbert, and M.A.C. Nascimento, *J. Chem. Phys.* **114**, 7066 (2001).
- [3] Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, B. Remington, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **86**, 5072(1987).
- [4] M. Barbatti, G. Jalbert, and M.A.C. Nascimento, *J. Phys. Chem. A* **106**, 551 (2002).
- [5] R. Prosimiti, A. A. Buchchenko, P. Villareal, G. Delgado-Barrio, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 426(2001).
- [6] M. Barbatti and M.A.C. Nascimento, *J. Chem. Phys.* **119**, 5444 (2003).
- [7] P. R. Kemper, J. Bushnell, M. T. Bowers, G. I. Gellene, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8590 (1998).
- [8] R. W. Gora, S. Roszak, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9138 (1999).
- [9] M. Barbatti and M.A.C. Nascimento, *Braz. J. Phys.* **33**, 792 (2003).
- [10] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **285**, 91 (1999).
- [11] W.-Q. Deng, X. Xu, and W. A. Goddard, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166103 (2004).
- [12] Y. Ohta, J. Ohta, and K. Kinugawa, *J. Chem. Phys.* **121**, 10911 (2004).
- [13] P. H. Dawson, A. W. Thickner, *J. Chem. Phys.* **37**, 672(1962).
- [14] M. Okumura, L. I. Yeh, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **88**, 79(1988).
- [15] U. Nagashima, K. Morokuma, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **96**, 4294(1992).
- [16] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, S. Louc, N. Goncalves, M. Barbatti, H. Luna, Ginette Jalbert, N. V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P. Buchet, M. Carré, and T.D. Märk, *Phys. Rev. Letters* **86**, 4263 (2001).
- [17] Y.K. Bae, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 179 (1991).
- [18] R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta*, **39**, 149(1975).
- [19] Y. Yamaguchi Y, J. F. Gaw, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **78**, 4074(1983).
- [20] I. Štich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, *J. Chem. Phys.* **107**, 9482(1997).
- [21] M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, N. V. de Castro Faria and H. Chermette, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 45(1991).
- [22] R. Prosimiti, P. Villareal, and G. Delgado-Barrio, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4768 (2003).
- [23] G. E. Moyano and M. A. Collins, *J. Chem. Phys.* **119**, 5510 (2003).
- [24] I. A. Howard, J. A. Alonso, N. H. March, A. Rubio, and C. Van Alsenoy, *Phys. Rev. A*
- [25] V. Špirko and W.P. Kraemer, *J. Mol. Spectrosc.* **159**, 521 (1993).
- [26] W. P. Kraemer, V. Špirko, and O. Bludsky, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 500(1994).
- [27] V. Špirko, W.P. Kraemer, and P. Soldán, *J. Mol. Spectrosc.* **183**, 218 (1997). **68**, 065201 (2003).
- [28] D. M. Ceperley and B. Bernu, *J. Chem. Phys.* **89**, 6316 (1988).
- [29] B. Bernu, D. M. Ceperley and W. A. Lester, Jr., *J. Chem. Phys.* **93**, 553 (1990).
- [30] P. H. Acioli and J. J. Soares Neto, *THEOCHEM (J. Mol. Struct.)* **464**, 145 (1999).
- [31] P. H. Acioli, L. S. Costa and F. V. Prudente, *J. Chem. Phys.* **111**, 6311 (1999).
- [32] F. V. Prudente, L. S. Costa, and P. H. Acioli, *J. Phys. B* **33**, R285(2000).
- [33] W. B. da Silva and P. H. Acioli, *J. Chem. Phys.* **114**, 9720(2001).
- [34] P. H. Acioli, L. S. Costa, and F. V. Prudente, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 121 (2000).
- [35] F. V. Prudente and P. H. Acioli, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 249 (1999).
- [36] F. V. Prudente and J. J. Soares Neto, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 43 (1999).
- [37] F. V. Prudente, P. H. Acioli and J. J. Soares Neto, *J. Chem. Phys.* **109**, 8801 (1998).
- [38] W. B. da Silva, E. A. Correa, P. H. Acioli, and R. Gargano, *Int. J. Q. Chemistry* **95**, 149-152(2003).
- [39] G. M. Chaban, J. O. Jung, and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **111**, 1823(1999).
- [40] J. O. Jung and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10332(1996).
- [41] J. O. Jung and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10682(1996).
- [42] J. O. Jung and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10332 (1996).
- [43] G. M. Chaban, S. S. Xantheas, R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4952 (2003).
- [44] J. O. Jung and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10682 (1996).
- [45] J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **68**, 608 (1978).
- [46] R. B. Gerber and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 195 (1979).
- [47] J.-O. Jung and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10332 (1996).
- [48] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347(1993).
- [49] D. A. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1989.
- [50] J. H. Holland, *Adaptation in natural and artificial systems*, MIT press, 1992.
- [51] D. M. Deaven and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288-291 (1995).
- [52] F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **53**, 12549-12552 (1996).
- [53] A. PrugelBennett and J. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1305-1309 (1994) .
- [54] V. E. Bazterra, O. OM. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba, and J. C. Facelli *Phys. Rev. A* **69**, 053202 (2004).

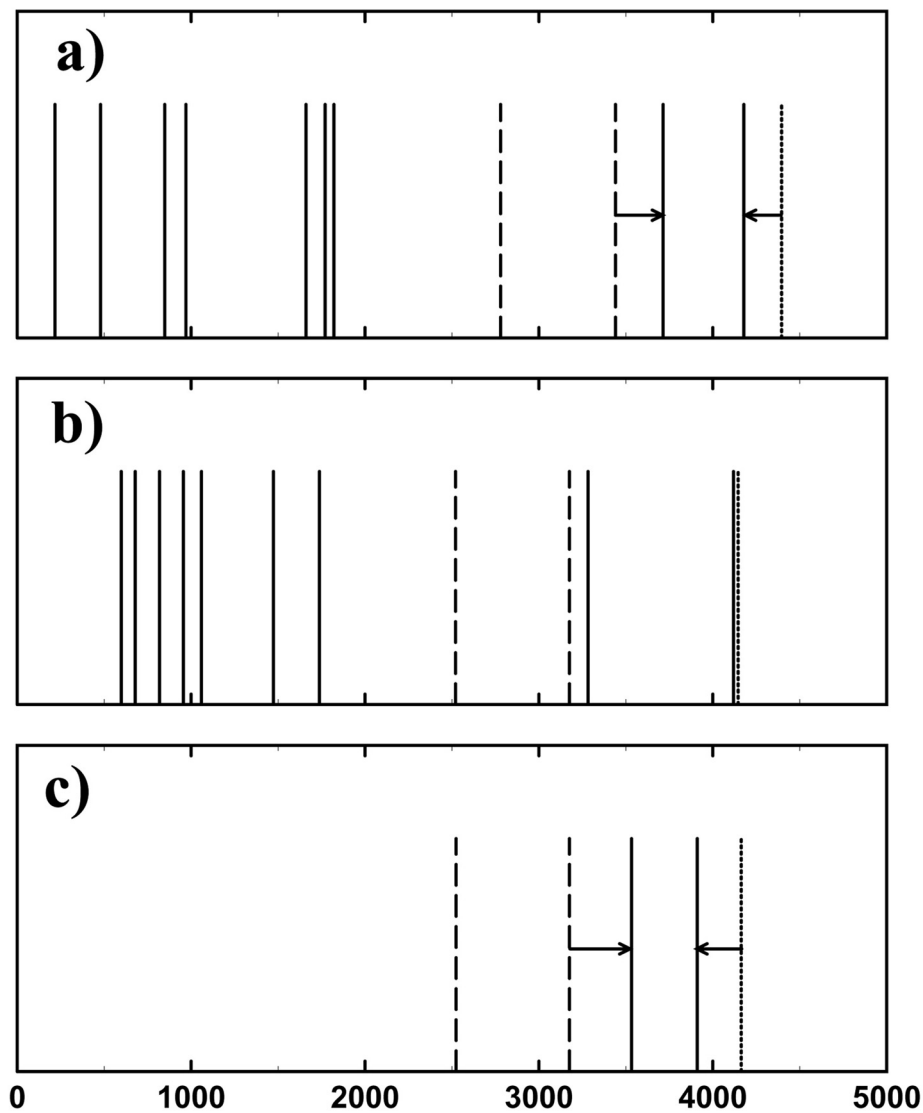


FIG. 1: Comparison between the frequencies of the H_2 and H_3^+ molecules within H_5^+ cluster with H_2 and H_3^+ isolated molecules. a) Harmonic approximation to PES of ref.[26]. b) CFQMC computations using the PES of ref.[26]. c) Experiment [14]. Full lines represent the frequencies of the H_5^+ cluster. Dotted lines represent the frequency of the isolated H_2 molecule. Dashed lines represent the frequencies of the isolated H_3^+ molecule.

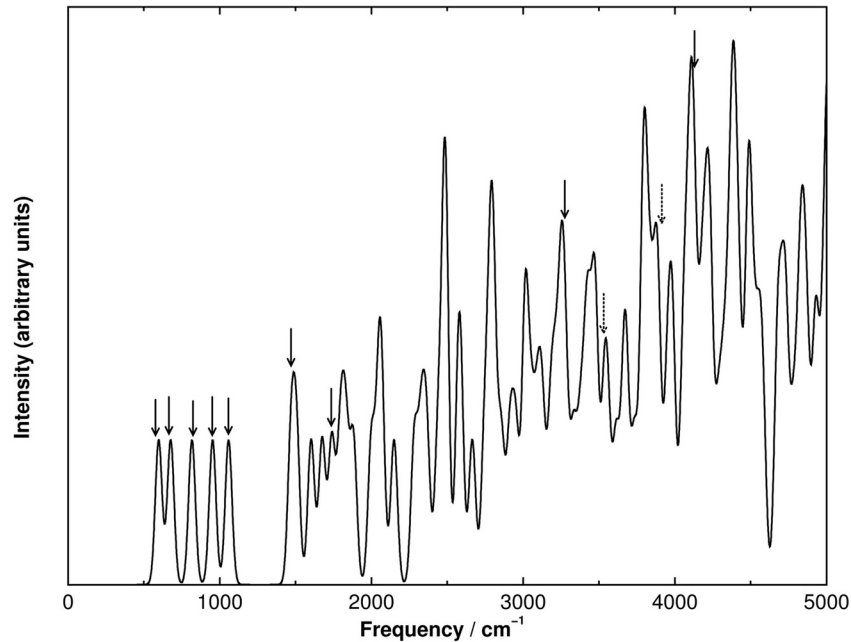


FIG. 2: The full CFQMC-computed vibrational spectrum of the H_5^+ cluster up to 5000 cm^{-1} . The lines were broadened by 30 cm^{-1} . The full arrows correspond to the fundamental frequencies. The dotted arrows correspond to the measured frequencies of the H_2 and H_3^+ in the H_5^+ cluster[14].

TABLE I: Vibrational frequencies in the harmonic approximation of the H_5^+ (cm^{-1})

Mode	PES of Ref. [26] ^a	MP2 ^b	Prosmi I ^c	Prosmi II ^d	Main feature
1 (a_2)	215	211	206	206	H_3^+ - H_2 torsion
2 (a_1)	477	482	495	502	H_3^+ - H_2 stretch
3 (b_2)	848	822	812	815	H_3^+ rocking
4 (b_1)	970	881	866	868	Skeletal motion
5 (b_1)	1660	1201	1170	1174	Skeletal motion
6 (a_1)	1768	1862	1838	1840	H_3^+ bending
7 (b_2)	1819	2186	2131	2134	H_3^+ asym. stretch
8 (a_1)	3714	3761	3668	3670	H_3^+ sym. stretch
9 (a_1)	4177	4247	4115	4118	H_2 stretching

^a Present work.

^b MP2/6-311G(p,3d), present work.

^c CCSD(T)/aug-cc-pVTZ [22].

^d QCISD(T)/cc-pVQZ Ref. [5].

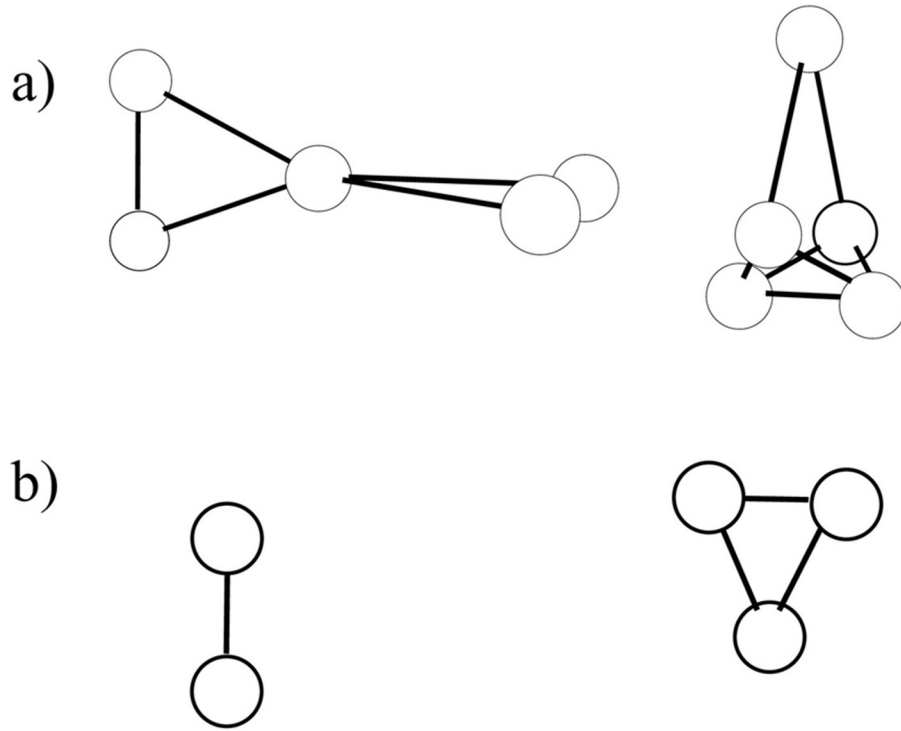


FIG. 3: a) Two candidates for global minima of H_5^+ molecules. b) Global minimum of the H_5^+ as defined by the PES of ref. [26]

TABLE II: Vibrational frequencies of the H_5^+ (cm^{-1})

States	CFQMC ^a	Špirko [26]	MP2-VSCF ^a	Exp [14]
1	598	622	596	-
2	676	-	776	-
3	817	-	879	-
4	952	973	989	-
5	1058	1238	1142	-
6	1471	1383	1173	-
7	1738	-	1735	-
8	3281	3471	3515	3532
9	4117	3897	3921	3910

^a Present work.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)