

OTIMIZAÇÃO DE AGREGADOS ATÔMICOS UTILIZANDO G.A.

Aluno: André Luiz C. de A. Reis
Orientador: Marco Aurélio Cavalcanti Pacheco
Co-Orientador: Omar Paranaíba Vilela Neto

Introdução

Agregados iônicos e moleculares podem ser compostos por átomos ou moléculas. Estes agregados podem possuir entre algumas unidades e milhões de átomos e moléculas [3]. O interesse em agregados cresce, em parte, porque eles constituem um novo tipo de material que possui propriedades diferentes quando comparado à moléculas isoladas ou grandes pedaços de matéria. Por exemplo, alguns metais (ex. paládio) não são magnéticos no estado sólido, mas apresentam magnetismo diferente de zero quando formam agregados. Outra razão importante para este tipo estudo é o entendimento da evolução das propriedades com o aumento gradual do tamanho dos agregados [3].

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

Quando um cálculo empírico, semi-empírico ou *ab initio* é usado para descrever as ligações de um agregado, um dos primeiros objetivos é encontrar o arranjo de átomos (ou íons ou moléculas) que corresponde à menor energia, ou seja, o mínimo global (MG) na superfície de energia potencial [4]. A importância de encontrar o agregado correspondente ao mínimo global se dá por este ser o candidato mais provável de ser formado, já que é o mais estável. Porém, dependendo das condições do meio envolvido, estruturas meta-estáveis de baixa energia podem ser formadas, sendo importante estudar não somente o agregado de menor energia, como também aqueles de energia baixa.

Como o número de mínimos aumenta exponencialmente com o aumento do agregado, encontrar o mínimo global é uma tarefa computacionalmente cara. Já foi provado que métodos como simulação Monte Carlo (MC), Dinâmica Molecular (MD) e *Simulated Annealing* (SA) encontram dificuldades em encontrar o mínimo global para alguns tipos de interações interatômicas [3]. Por esta razão, Algoritmos Genéticos têm encontrado um crescente uso na otimização da geometria atômica e molecular de agregados.

Otimização de Agregados Iônicos e Moleculares

A) Histórico

A busca pelas geometrias de pequenos agregados depende muito da inicialização da estrutura. Nos últimos anos, Algoritmos Genéticos têm sido usados para encontrar o mínimo global e os mínimos locais de energia mais baixa [3] [4]. O uso de Algoritmos Genéticos para a otimização da geometria de agregados teve início na década de 90 por Hartke [5] e Xiao e Willians [8] para a otimização de pequenos agregados de silício e agregados moleculares, respectivamente. Em ambos os casos, a geometria dos agregados era codificada por bits. Depois de seu trabalho pioneiro, Hartke publicou o resultado da otimização da geometria por Algoritmos Genéticos para outros agregados, tais como água [7] e mercúrio [6].

Uma evolução importante para a otimização dos agregados por Algoritmos Genéticos foi introduzida por Zeiri, que passou a representar a estrutura do agregado por genes reais [9]. Esta metodologia permitiu representar a posição dos elementos de forma contínua, removendo a necessidade de codificação e decodificação do cromossomo binário. Em seguida, Deaven e Ho desenvolveram um algoritmo híbrido onde uma minimização local por gradiente é aplicada sempre que uma nova estrutura é gerada pelo Algoritmo Genético [10]. A introdução da minimização local transforma a curva do potencial de energia em uma superfície de degraus, onde cada degrau corresponde a uma base de atração, como mostrado na figura 1. Esta simplificação facilita consideravelmente a busca pelo mínimo global, reduzindo o espaço de busca do Algoritmo Genético. Neste contexto, a utilização da minimização local corresponde a uma evolução Lamarquiana, ao invés da Darwiniana, já que os indivíduos agregam ao seus cromossomos características que adquiriram pela minimização local, alterando parte do que foi herdado.

Outra melhoria introduzida por Deaven e Ho foi a introdução de um novo operador tri-dimensional, chamado de corte e união (em ingles, "*cut and splice*") [10]. Este operador dá um significado físico maior ao processo de crossover. Neste caso, bons esquemas correspondem às regiões dos agregados pais que possuem energia local baixa. Deaven e Ho aplicaram este operador na otimização de agregados de carbono usando potenciais empíricos, permitindo encontrar muitos mais mínimos de baixa energia que outros operadores [3]. Um exemplo deste operador é mostrado na figura 1.

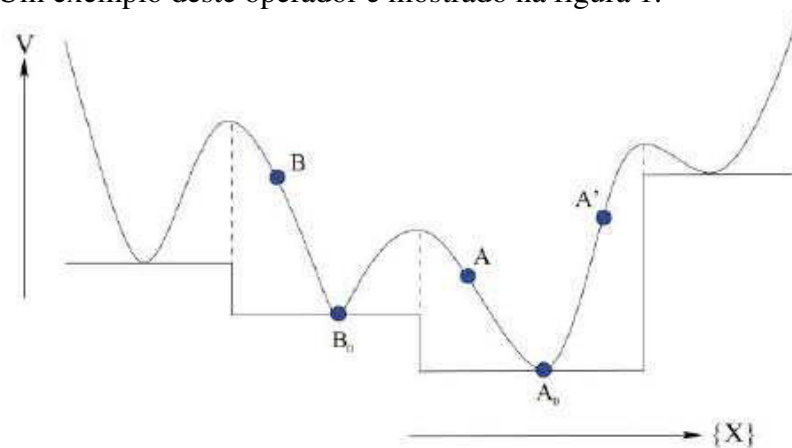


Figura1 : Simplificação da superfície de energia por degraus.

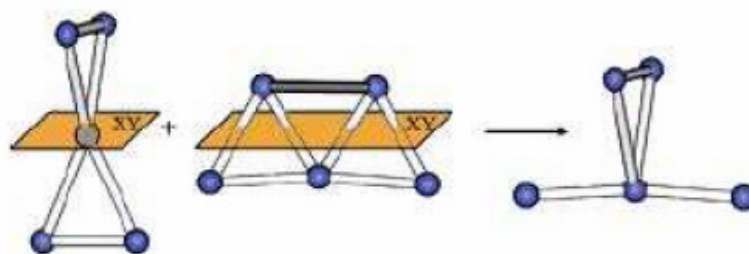


Figura 2 : Exemplo do operador de crossover criado por Deaven e Ho.

Geralmente, pelo alto poder computacional necessário, a otimização de agregados é realizada com o auxílio de métodos empíricos ou semi-empíricos. Mais recentemente, Alexandrova e Boldyrev apresentaram a otimização de diversos agregados usando métodos quânticos, tais como DFT [11] [12].

B) Descrição do Problema

Neste trabalho, a otimização da geometria dos agregados foi realizada seguindo o fluxograma mostrado na figura 3.

Em cada ciclo do Algoritmo Genético, um conjunto de novos indivíduos é criado para substituir os piores indivíduos da população. A porcentagem de indivíduos substituídos é chamada de *GAP*. Como proposto por Deaven e Ho [10], todos os indivíduos criados são otimizados para o mínimo local mais próximo, usando-se um método de gradiente.

As características do Algoritmo Genético são descritas a seguir.

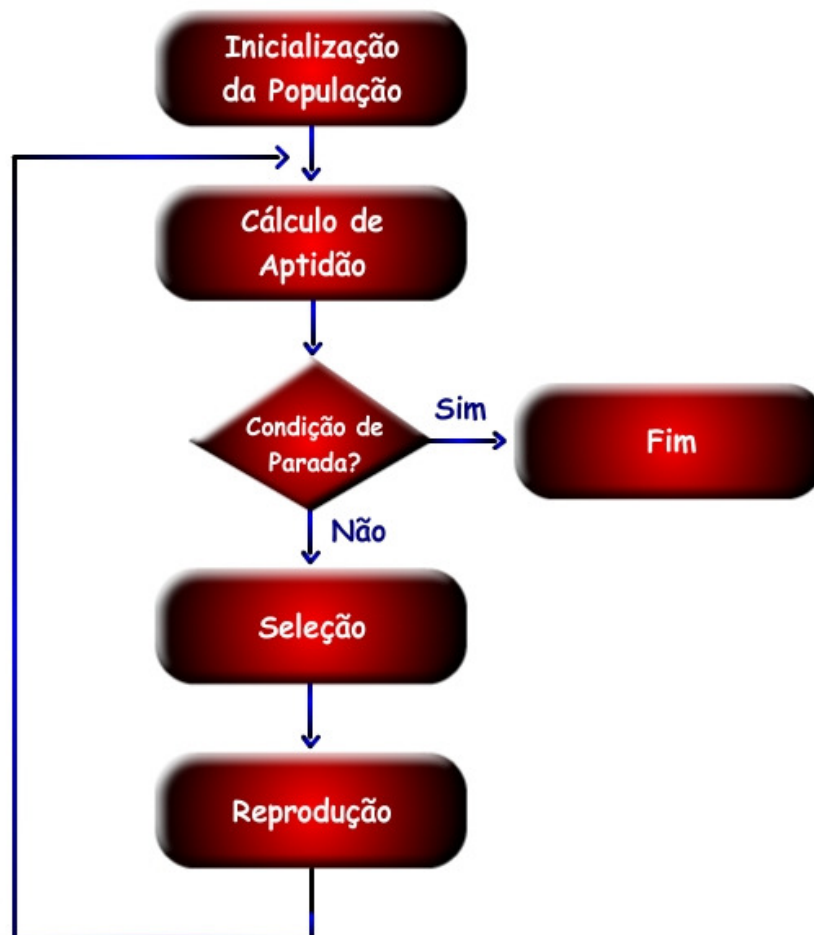


Figura 3: Fluxograma da otimização de agregados atômicos e moleculares.

Representação dos Indivíduos e Geração da População Inicial

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

Agregados Atômicos: três genes reais (x , y e z) representam a posição de cada átomo do agregado. Logo, o tamanho do cromossomo é igual a $3N$, onde N é o número total de átomos. A figura 4 mostra um exemplo de cromossomo para um agregado com 3 átomos.

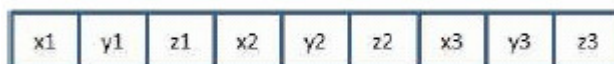


Figura 4: Cromossomo do agregado iônicos.

Agregados Moleculares: neste caso são usados seis genes reais (x , y , z , α , β , θ). Os três primeiros genes representam a posição do átomo base da molécula e os outros três genes a orientação da molécula. Logo, o tamanho do cromossomo é igual a $6N$, onde N é o número total de moléculas. A figura 5 mostra um exemplo de cromossomo para um agregado com 3 moléculas.



Figura 5: Cromossomo do agregado molecular.

Conforme mostra o fluxograma da figura 3, o primeiro passo do Algoritmo Genético é a geração da população inicial. O tamanho da população do Algoritmo Genético, N_{pop} , varia de acordo com o número de átomos ou moléculas e é definido pelo usuário. Para os estudos de casos apresentados neste trabalho, este valor não ultrapassa 50. Os indivíduos da população inicial são gerados aleatoriamente, respeitando um limite máximo, R , definido pelo usuário de acordo com as distâncias inter-atômicas nos agregados. Todos os indivíduos gerados aleatoriamente na primeira geração são, posteriormente, otimizados para o mínimo local mais próximo.

C) Avaliação e Seleção dos Genitores

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

A seleção dos genitores usada neste trabalho é conhecida como roleta. Neste caso, os indivíduos mais aptos têm uma probabilidade maior de serem escolhidos para gerarem os novos indivíduos. Como o objetivo, neste trabalho, é minimizar a energia, os indivíduos de menor energia devem ter uma probabilidade maior de serem escolhidos. Portanto, com o intuito de auxiliar a evolução do Algoritmo Genético, este trabalho usa um método de normalização linear, com os valores variando entre 1 e N_{pop} . A figura 6 apresenta um exemplo simples de uma população de 10 indivíduos. A segunda coluna mostra a avaliação original do indivíduo, ou seja, a energia do agregado correspondente. A terceira coluna mostra a aptidão do indivíduo após a aplicação de uma normalização linear de mínimo 5 e máximo 50. Este último valor é usado pela roleta para a seleção dos genitores. Logo, como era

desejado, um indivíduo de menor energia tem mais probabilidade de ser escolhido do que um indivíduo de maior energia.

Indivíduo	Avaliação Original	Aptidão Normalizada
1	-123,4658	50
2	-123,42	45
3	-123,4001	40
4	-123,368	35
5	-123,258	30
6	-123,18	25
7	-123,03	20
8	-122,424	15
9	-121,01	10
10	-119,68	5

Figura 6: Aptidão dos indivíduos.

D) Operadores

Existem dois tipos principais de operadores genéticos responsáveis pela criação de novos indivíduos. O operador de *crossover* é usualmente aplicado para combinar o material genético de dois genitores para a criação de novos indivíduos. Normalmente, o operador proposto por Deaven e Ho [10], corte e união, é utilizado com sucesso. Um exemplo deste operador é mostrado na figura 2. Apesar do bom desempenho apresentado por este operador, para agregados que apresentam mais de um tipo de elemento pode ser extremamente difícil encontrar uma posição de corte que mantenha o mesmo número de átomos de cada elemento no agregado. Com o intuito de resolver este problema, este trabalho apresenta uma variação deste operador combinada com a metodologia de um operador para problemas baseados em ordem [13].

O funcionamento do operador proposto é descrito a seguir: A figura 7 mostra a estrutura de dois agregados que poderiam ser usados para gerar dois novos indivíduos. Para aplicar o operador, é escolhido aleatoriamente o eixo onde os agregados serão cortados e o ponto de corte usado. Suponha que tenha sido escolhido o eixo z e o ponto de corte 3, ou seja, os agregados serão cortados abaixo do terceiro átomo de cima para baixo. Caso o procedimento do operador corte e união fosse usado, os novos agregados gerados seriam iguais aos mostrados na figura 8. Observe que o agregado à esquerda possuiria 5 átomos do elemento azul e 3 do elemento laranja. O inverso ocorreria com o outro agregado. Obviamente, estes agregados são inválidos, já que o desejado é possuir quatro átomos de cada elemento.

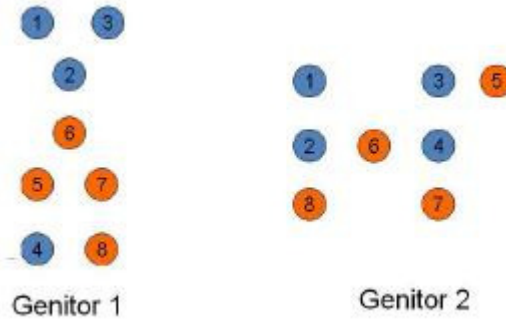


Figura 7 : Dois agregados genitores.

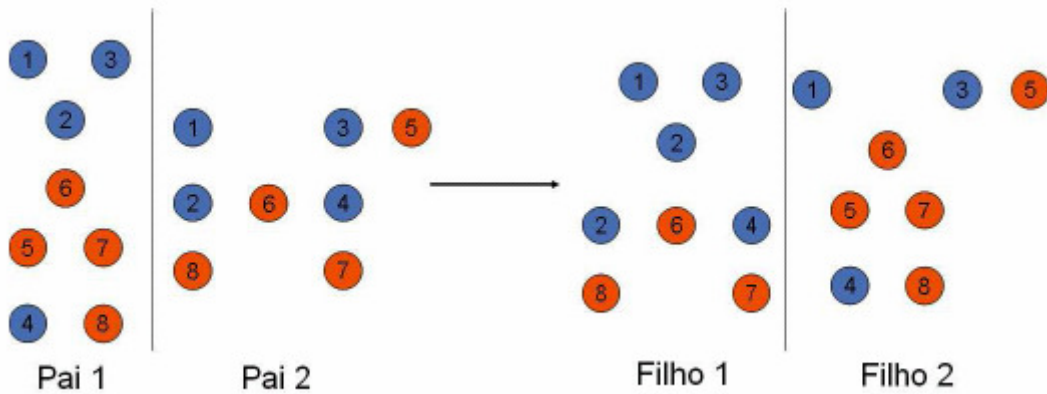


Figura 8: Dois filhos inválidos.

Para resolver o problema descrito acima e sempre gerar indivíduos válidos, o operador proposto enumera todos os átomos do agregado. Os átomos acima do ponto de corte do agregado 1 (1, 2 e 3) são mantidos em suas posições originais e os átomos abaixo da linha de corte (4, 5, 6, 7 e 8) completam o agregado com as posições ocupadas no agregado 2. O outro filho é formado de maneira semelhante, somente invertendo os agregados. A figura 9 mostra os novos indivíduos gerados. Como pode ser visto, o novo operador não gera indivíduo inválidos. A desvantagem deste novo operador é a inserção de átomos em uma região de mínimo local, como ocorre na parte superior do filho 2 da figura 9.

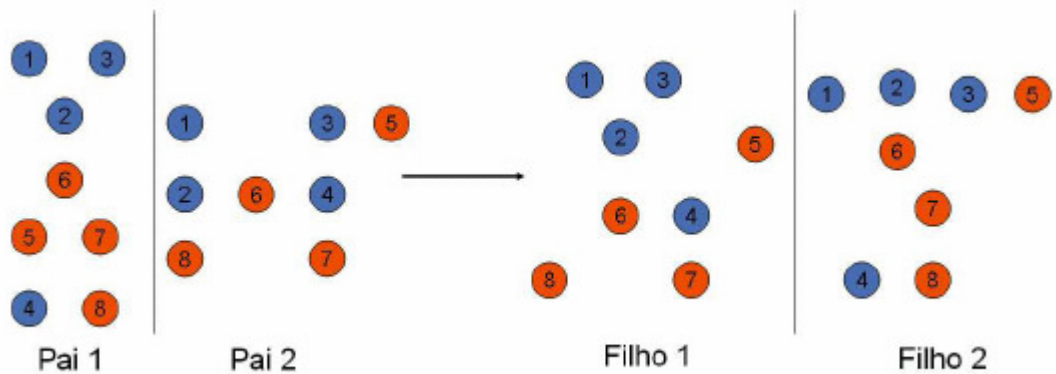


Figura 9: Dois novos indivíduos gerados.

Com os objetivos de evitar a estagnação e manter a diversidade da população, um ou mais operadores de mutação são introduzidos no Algoritmo Genético. Johnston apresentou uma diversidade de operadores para agregados atômicos, que podem ser facilmente estendidos aos agregados moleculares [03]. Os operadores são descritos a seguir:

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

Resultados

Foi desenvolvido um aplicativo que encontra os mínimos globais de energia, além dos mínimos locais de baixa energia de agregados atômicos, utilizando os Algoritmos Genéticos juntamente com potenciais empíricos.

O aplicativo faz as minimizações locais usando o gradiente decrescente pelo método quase-newton L-BFGS[3] e o cálculo da energia pelo potencial de Gupta, mostrado na figura 10. Essas escolhas foram tomadas levando em consideração que a precisão não é a mais importante e sim a rapidez do processo. Outras funções de avaliação, como os cálculos ab initio, são mais precisas, porém requer um alto poder de processamento. A Figura 11 apresenta 2 agregados de Pd e Pt otimizados.

$$V_{\text{clus}} = \sum_i^N \{V^r(i) - V^m(i)\}$$

$$V^r(i) = \sum_j^N A(a,b) \exp\left(-p(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right)$$

$$V^m(i) = \left[\sum_j^N \zeta^2(a,b) \exp\left(-2q(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Figura 10: Equações do Potencial de Gupta.

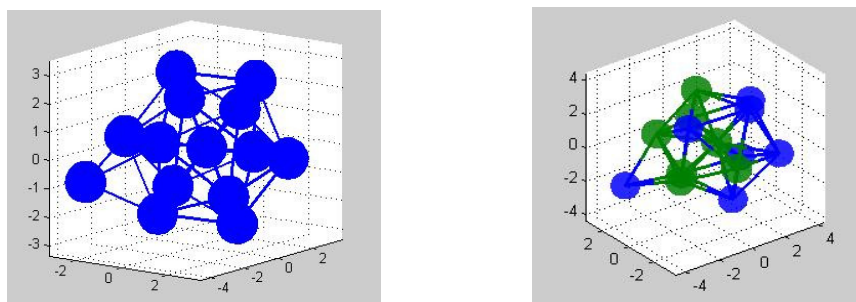


Figura 11: 2 agregados otimizados.

Conclusões

Este trabalho propôs investigar o apoio das técnicas de Inteligência Computacional no desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia. Tal apoio pode ser denominado "Nanotecnologia Computacional Inteligente". Vários estudos de caso são apresentados e propostos de forma a investigar o apoio das técnicas de IC na síntese, caracterização, simulação e otimização de estruturas nanométricas e subnanométricas.

O uso de Redes Neurais Artificiais é apresentado para inferir as características de nanoestruturas a partir dos parâmetros de entrada para a síntese. De posse destes sistemas de inferência, pode-se usar um Algoritmo Genético para obter o conjunto de parâmetros ótimo para sintetizar a nanoestrutura desejada. Os cálculos de modelagem molecular dependem fortemente dos parâmetros usados. Os métodos de mecânica molecular e semi-empírico necessitam de parâmetros bem otimizados, de forma a reproduzir os resultados experimentais. Já os métodos *ab initio*, utilizam funções gaussianas para aproximar as funções de onda dos átomos. As funções gaussianas utilizadas necessitam de expoentes otimizados para a boa representação destas funções de onda. Por fim, os agregados atômicos e moleculares têm sido largamente estudados e Algoritmos Genéticos são usados para a obtenção do isômero de menor energia e outros isômeros de baixa energia.

Os resultados preliminares obtidos neste trabalho indicam que os métodos de Inteligência Computacional poderão ter um impacto positivo no desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia. Como previsto na introdução deste trabalho, as técnicas de IC podem ser utilizadas na caracterização, síntese, simulação e otimização de estruturas nanométricas e sub-nanométricas.

Referências

- 1 - GOLDBERG, D. **Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning**, Addison Wesley, 1989.
- 2 - PACHECO, M. **Algoritmos Genéticos: Princípios e Aplicações**, 1999.
- 3 - JOHNSTON, R.L. **Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries**, 2003.
- 4 - DOYE, J.; LEARY, R.; LOCATELLI, M. ; SCHOEN, F.. **Global Optimization of Morse Clusters by Potential Energy Transformations**. *Inform Journal on Computing*, 16(4):371–379, 2004.
- 5 - HARTKE, B.. **Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms**. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(39):9973–9976, 1993.
- 6- HARTKE, B.; FLAD, H. ; DOLG, M.. **Structures of mercury clusters in a quantum-empirical hybrid model**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23):5121–5129, 2001.
- 7 - HARTKE, B.. **Size-dependent transition from all-surface to interior molecule structures in pure neutral water clusters**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(2):275–284, 2003.
- 8- XIAO, Y.; WILLIAMS, D.. **Genetic algorithm: a new approach to the prediction of the structure of molecular clusters**. *Chemical Physics Letters*, 215(1-3):17–24, 1993.
- 9 - ZEIRI, Y.. **Prediction of the lowest energy structure of clusters using a genetic algorithm**. *Physical Review E*, 51(4):2769–2772, 1995.
- 10 - DEAVEN, D.; HO, K.. **Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm**. *Physical Review Letters*, 75(2):288–291, 1995.
- 11 - ALEXANDROVA, A.; BOLDYREV, A.; FU, Y.; YANG, X.; WANG, X. ; WANG, L.. **Structure of the NaCl (x= 1–4) clusters via ab initio genetic algorithm and photoelectron spectroscopy**. *The Journal of Chemical Physics*, 121:5709, 2004.
- 12 - ALEXANDROVA, A.; BOLDYREV, A.. **Search for the Li_n 0/(n) 5-7) Lowest-Energy Structures Using the ab Initio Gradient Embedded Genetic Algorithm (GEGA)**. Elucidation of the Chemical Bonding in the Lithium Clusters. *J. Chem. Theory Comput*, 1(4):566–580, 2005.
- 13 - MICHALEWICZ, Z.. **Genetic algorithms + data structures = evolution programs (2nd, extended ed.)**. Springer-Verlag New York, Inc., New York, NY, USA, 1994.