

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Tese de Doutorado

**FORMULAÇÕES ALTERNATIVAS PARA A DINÂMICA DE
REAÇÕES DE NÚCLEOS UTILIZANDO AS Q-FUNÇÕES**

Cristiano de Siqueira Esteves

Orientador: Prof.Dr. Kleber Carlos Mundim

BRASÍLIA

13 de Janeiro de 2009

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

**FORMULAÇÕES ALTERNATIVAS PARA A DINÂMICA DE
REAÇÕES DE NÚCLEOS UTILIZANDO AS Q-FUNÇÕES**

Cristiano de Siqueira Esteves

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como requisito par-
cial para obtenção do título de Doutor em
Química.*

ORIENTADOR: *Prof.Dr. Kleber Carlos Mundim*

BRASÍLIA
13 de Janeiro de 2009

FOLHA DE APROVAÇÃO

*Dedico está tese aos meus pais José e Terezinha, a minha esposa
Fábia e ao meu filho Otávio.*

Agradecimentos

- Esta tese é a conquista de um objetivo que vem sendo perseguido desde o meu vestibular a dez anos. Objetivo este que só foi alcançado através de muita luta. Não é fácil ser um estudante. O incentivo recebido dos familiares e amigos foi o combustível que me moveu nesta jornada. Agora, em sinal de meu reconhecimento agradeço a todos.
- Aos meus pais, que sempre se dedicaram na minha formação, desde os meus primeiros passos na pré-escola até este momento em que me encontro. Sem eles, tenho certeza que não estaria aqui concluindo meu doutorado.
- Agradeço também, a minha querida esposa Fábiana, que me acompanha desde a época do vestibular. Companheira de todos os momentos que sempre me deu força pra seguir em frente na minha formação.
- Neste momento final, onde acreditamos que todas as forças se esgotaram, uma pessoa apareceu em minha vida e me deu uma injeção de força. Esta pessoa é meu filho Otávio, que mesmo sem saber teve uma grande participação na conclusão deste trabalho.
- A todos os meus familiares, pelo apoio incondicional e pelas palavras de incentivo. Em especial agradeço meu sogro Sudré e minha sogra Gildete, que acompanharam todo o meu esforço e me apoiaram sempre que necessitei.
- Agradeço meu orientador, Professor Kleber Mundim, pela forma em que me orientou, estando sempre presente e disponível para discussões em qualquer que fosse o tema. Estas discussões foram de grande importância em minha formação.
- Ao longo desses quatro anos e meio que estive em Brasília, fiz grandes amizades que com certeza terei pro resto de minha vida. Amizades como a do Professor Ricardo Gargano não é comum nos dias de hoje. Devo ao Prof. Gargano um sincero obrigado pela ajuda intelectual na elaboração deste trabalho.
- Agradeço aos meus amigos da kit, Heibbe, Wender, Luciano e Guilherme. Tivemos grandes momentos de descontração que jamais serão esquecidos. Eles foram minha família em Brasília.

- Aos meus amigos do LMSC, Alexandre, Adão, Fernando Rangel, Luana, Lurdes, Rodrigo, João, Pedrinho, Alessandra, Daniel, Prof. Fernando e Prof. Marçal, que conviveram comigo durante este período de doutorado.
- Aos amigos do LaQMOS (Denio, Juliana, Lígia, Otilie, Rafael, Ricardo e Sayuri) que fizeram parte do meu dia a dia na UnB.
- Aos amigos Lucimar e Afrânio, que sempre participaram das discussões que se estenderam até o boteco "Por do Sol".
- Agradeço a todos os colegas, funcionários e professores que não foram citados, mas que contribuíram para meu bem estar e minha formação.
- Agradeço a Deus por este trabalho e por ter colocado todas estas pessoas em minha vida.

Este trabalho foi financiado pelo CNPq.

Resumo

Esta tese está voltada para o estudo de dinâmica de reações de núcleos utilizando novas formas funcionais para o ajuste de curvas de energia potencial (CEP) e superfície de energia potencial (SEP). As funções mais utilizadas em ajustes de CEPs e SEPs são expressas em termos de combinações de exponenciais. As novas formas funcionais são obtidas substituindo a exponencial convencional das funções originais pela exponencial generalizada (q-exponencial). Como consequência desta mudança temos funções altamente flexíveis, capazes de reduzir o erro no ajuste e diminuir o esforço computacional. Estas novas funções foram utilizadas no ajuste das CEPs de dois sistemas diatômicos (Li_2 e H_2^+) e no ajuste da SEP do sistema reativo $\text{Na}+\text{HF}$. Para testar a qualidade destas novas funções, foram calculadas para os sistemas diatômicos as seguintes propriedades: espectros vibracionais e constantes espectroscópicas. Já para o teste da nova SEP, foi realizado um estudo topológico detalhado e em seguida foram realizados cálculos quasi-clássicos na obtenção das propriedades dinâmicas do sistema. Todos os testes realizados mostraram que as novas formas funcionais oferecem uma qualidade no ajuste comparável com as melhores funções disponíveis na literatura.

Abstract

This thesis focus on the dynamics of reactions of nuclei using new functional forms to adjust potential energy curves (PEC) and potential energy surface (PES). Usually, combinations of exponential functions are employed in the adjustment of PECs and PESs. Here, new functional forms were obtained substituting conventional exponential functions by generalized exponentials, known in the literature as q-exponentials. As a consequence of this change, we have a highly flexible function, allowing a reduced error in the adjustment and also much smaller computational time. These new functions were used to adjust the PECs of two diatomic systems (Li_2 e H_2^+) and also to adjust the PES of the reactive system $Na+HF$. In order to test the quality of these new functions the vibrational spectra and spectroscopic constants of diatomic systems have been calculated. A detailed topological study was carried out, to test the new PES. After that, quasi-classical calculations were done in order to study dynamical properties of the system. All tests have shown that the new functional forms offer a high quality in the adjustment when compared to the best available functions in the literature.

Conteúdo

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	x
1 Introdução	1
2 Métodos de Aproximação em Química Quântica	7
2.1 Introdução	7
2.2 Sistema Molecular	8
2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	9
2.3 Aproximação de Hartree-Fock	10
2.3.1 Função de Onda e Determinante de Slater	10
2.3.2 A equação de Hartree-Fock	13
2.3.3 Equação de Hartree-Fock-Roothaan	17
2.4 Funções base	21
2.5 A função q-Exponencial	25
2.6 O Método q-Hartree-Fock	27
3 Dinâmica de núcleos	34
3.1 Introdução	34
3.2 Superfície de Energia Potencial (SEP)	35
3.2.1 Expansão de Muitos Corpos	38
3.2.2 Método Quasi-Clássico das Trajetórias (QCT)	39
3.3 Curvas de Energia Potencial (CEP)	47
3.3.1 Polinômios em coordenadas Bond-Order.	48
3.3.2 Função de Rydberg Generalizada.	49
4 Métodos de otimização.	51
4.1 O método Simplex.	52
4.2 O método <i>Simulated Annealing</i>	59
4.3 O método Generalized Simulated Annealing.	61

4.3.1	A função de Distribuição de Visitação Generalizada	61
4.3.2	A Generalização da Temperatura	63
4.3.3	Probabilidade de Aceitação Generalizada.	64
4.4	O método Híbrido utilizado no ajuste da SEP $Na+HF$	66
5	Obtenção de curvas de energia potencial (CEPs) de sistemas diatômicos usando as q-funções.	68
5.1	Introdução	68
5.2	As funções generalizadas (q-Funções)	69
5.3	Ajuste de CEPs dos sistemas diatômicos (H_2^+ e Li_2)	69
5.3.1	CEPs da molécula de H_2^+	70
5.3.2	CEPs da molécula de Li_2	74
6	Superfície de Energia Potencial utilizando as q-Funções.	79
6.1	Introdução	79
6.2	A generalização dos polinômios em coordenadas <i>Bond Order</i>	80
6.3	Estudo Topológico do Sistema Reativo $Na+HF$	81
6.4	Propriedades Dinâmicas da Reação $Na+HF$	90
6.4.1	Seção de Choque	90
6.4.2	Distribuição Translacional dos produtos	91
6.4.3	Distribuição Vibracional dos produtos	93
6.4.4	Distribuição rotacional dos produtos	94
7	Conclusões e Perspectivas	95
7.1	Conclusões	95
7.1.1	CEP's dos sistemas diatômicos H_2^+ e Li_2	95
7.1.2	SEP do sistema reativo $Na + HF$	96
7.2	Perspectivas	98
7.2.1	Dinâmica de Reações de Núcleos via método q-Hartree-Fock.	98
	Referências Bibliográficas	101

Lista de Tabelas

5.1	<i>Parâmetros obtidos para as CEPs Ryd e q-Ryd da molécula de H_2^+.</i>	70
5.2	<i>Espectro H_2^+ dado em cm^{-1}.</i>	73
5.3	<i>Constantes espectroscópicas H_2^+ dadas em cm^{-1}.</i>	73
5.4	<i>Parâmetros obtidos para as CEPs BO e qBO da molécula de Li_2.</i>	74
5.5	<i>Espectro Li_2 dado em cm^{-1}.</i>	77
5.6	<i>Constantes espectroscópicas Li_2 dadas em cm^{-1}.</i>	78
6.1	<i>Coeficiente obtidos para o ajuste da SEP qBO, em kcal/mol, da reação $Na+HF$.</i>	82
6.2	<i>Comparação entre as MEPs da SEP BO5, GSA, qBO da reação $Na+HF$ para diferentes valores de θ em graus e energias em kcal/mol.</i>	89

Lista de Figuras

2.1	<i>Função q-exponencial esboçada para diferentes valores do parâmetro q. No caso em que q=1 a q-exponencial é equivalente à função exponencial usual, que é representada por uma linha preta.</i>	27
2.2	<i>Comparação do tempo de CPU para cálculo das integrais bi-eletrônicas de um aglomerado de átomos de hidrogênio utilizando os conjuntos de funções base (a)STO-3G e (b)STO-6G, versus a função equivalente qMorse. Os cálculos foram realizados em um computador P4 2GHz. . .</i>	30
2.3	<i>Integral STO-6G e qMorse ajustada para elemento de matriz (a) I_{7441}, (b) I_{9422}, (c) I_{9476} e (d) I_{9884} da integral de dois-elétrons do sistemas molecular N_2.</i>	32
2.4	<i>Curvas de Energia Potencial para o sistema O_2 obtida com o método Hartree-Fock (utilizando a base de Slater) e o método q-Hartree-Fock (com a função qMorse ajustada para a base de Slater).</i>	33
3.1	<i>Sistema de coordenadas utilizado para o tratamento clássico da colisão $A + BC$</i>	42
3.2	<i>Representação geométrica da colisão de um átomo com uma molécula diatômica</i>	45
4.1	<i>Representação esquemática de 1 simplex e sua primeira regra de movimentação.</i>	54
4.2	<i>Evolução do Simplex em duas dimensões.</i>	55
4.3	<i>Regras de movimentação complementares do simplex modificado. (a) expansão do simplex ao longo de uma direção e (b) contração maciça do simplex.</i>	57
4.4	<i>Fluxograma representativo do algoritmo Simplex.</i>	58
4.5	<i>Fluxograma representativo do algoritmo GSA.</i>	65
4.6	<i>Fluxograma representativo do algoritmo Híbrido.</i>	67
5.1	<i>Comparação entre as CEPs Ryd (linha contínua) e ab initio (pontos) da molécula de H_2^+</i>	71

5.2	Comparação entre as CEPs qRyd (linha continua) e ab initio (pontos) da molécula de H_2^+	72
5.3	Comparação entre as CEPs BO (linha continua) e ab initio (pontos) da molécula de Li_2	75
5.4	Comparação entre as CEPs qBO (linha continua) e ab initio (pontos) da molécula de Li_2	76
6.1	Superfície de Energia Potencial do Sistema Reativo Na+HF para um ângulo de ligação $\theta=180^\circ$	83
6.2	Contornos isoenergéticos das SEPs qBO (A) e BO5 (B) para $\theta=30^\circ$	84
6.3	Contornos isoenergéticos das SEPs qBO (A) e BO5 (B) para $\theta=180^\circ$	85
6.4	Contornos isoenergéticos das SEPs qBO (A) e BO5 (B) para $\theta=77,2^\circ$	85
6.5	Obtenção dos caminhos de mínima energia para a reação Na+HF a partir do gráfico de contorno isoenergético da SEP qBO, com um ângulo de separação internuclear $\theta=180^\circ$	86
6.6	Caminhos de Mínima Energia para a reação Na+HF calculados para as SEPs BO5, GSA, qBO; $\theta=30^\circ$ (A), $180,0^\circ$ (B), respectivamente	87
6.7	Caminhos de Mínima Energia para a reação Na+HF calculados para as SEPs BO5, GSA, qBO; com $\theta=77^\circ$	88
6.8	Seção de choque reativa da reação Na+HF para as SEPs BO5,GSA e qBO calculadas para $j=2$ e v variando de 2 até 4, em função da energia de translação.	91
6.9	Distribuição translacional dos produtos das SEPs BO5, GSA, qBO, calculadas para $v = 4$ e considerando a energia colisional do reagente igual a 10 kcal/mol.	92
6.10	Distribuição vibracional dos produtos das SEPs BO5, GSA e qBO, calculadas para $v = 4$ e considerando a energia colisional do reagente igual a 10 kcal/mol.	93
6.11	Distribuição rotacional dos produtos das SEPs BO5, GSA, qBO, calculadas para $v = 4$ e considerando a energia colisional do reagente igual a 10 kcal/mol.	94

Capítulo 1

Introdução

A caracterização e descrição completa dos caminhos de uma reação química é uma importante área em aberto do ponto de vista teórico. Com o surgimento da mecânica quântica desperta-se o interesse no estudo da dinâmica de uma reação química em nível atômico e molecular. Existem hoje vários modelos teóricos [1] - [9], baseados na teoria quântica que, quando aliados à algoritmos computacionais, possibilitam estudar algumas reações químicas e fazer previsões de seus estados, durante o processo dinâmico, sem nem mesmo entrar em um laboratório. Infelizmente, todas estas técnicas enfrentam muitas dificuldades computacionais as quais têm limitado o tamanho do sistema molecular em estudo. Hoje, o estudo de dinâmica de reações está limitado a sistemas de três corpos. Sistemas que envolvem mais de três átomos podem ser estudados através de aproximações como os pseudo-átomos, onde estruturas rígidas são consideradas como um único átomo [4] - [9].

Do ponto de vista teórico, sabe-se que os caminhos de reação estão bem descritos apenas com a resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo. As formulações quânticas mais bem sucedidas nesta área fazem uso da construção da hiper-superfície de energia molecular, resolvendo-se, para isto, a equação de Schrö-

dingir não dependente do tempo numa malha de diferentes configurações geométricas. Neste procedimento, calcula-se a energia molecular para milhares de configurações atômicas e, em seguida, ajusta-se uma superfície de energia potencial (SEP) sobre estes pontos calculados. Uma maneira de se encontrar a SEP de um sistema reativo consiste em determinar uma função analítica que descreva as interações do sistema e que, conseqüentemente, reproduza com maior exatidão possível as informações abordadas teoricamente. A determinação de uma função, que cubra todo o espaço de configurações e que ajuste bem os dados do potencial, não é tarefa muito simples. Esta dificuldade surge na escolha das formas analíticas que melhor representam as energias *ab initio* de tais sistemas e dos métodos de ajustes.

Em geral, a função potencial escolhida para ser ajustada sobre os pontos *ab initio* é uma expansão polinomial de três corpos com coordenadas do tipo *Bond Order* (BO) de grau N , que tem a seguinte forma,

$$V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N C_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{BC}^j \rho_{AC}^k \quad , \quad (1.1)$$

onde

$$\rho_m = \exp[-\beta_m(R_m - Req_m)], \quad m = AB, \quad BC \quad \text{e} \quad AC \quad (1.2)$$

sendo A , B e C os núcleos atômicos, β um parâmetro espectroscópico, R_m a distância entre dois átomos, Req_m a distância de equilíbrio entre dois núcleos atômicos e C_{ijk} os parâmetros de ajuste.

É importante ressaltar que as dificuldades computacionais limitam a utilização deste método a sistemas de, no máximo, três centros atômicos. Então, deve-se questionar sobre a existência de uma metodologia, viável computacionalmente, que permita descrever os caminhos de reação de sistemas moleculares poliatômicos.

A resposta da questão pode estar na utilização de uma nova metodologia chamada q-Hartree-Fock proposta recentemente por K.C. Mundim [10]. O método Hartree-Fock alternativo proposto leva em conta que as integrais eletrônicas são descritas por funções analíticas das distâncias interatômicas, o que evita o cálculo das integrais. Tal método reduz o tempo de CPU no cálculo das integrais bi-eletrônicas utilizadas em cálculos *ab initio* de mecânica quântica molecular. Esta aproximação torna possível escrever as integrais bi-eletrônicas como funções analíticas das distâncias internucleares. Assim, a energia eletrônica e molecular total é obtida como um funcional da distância interatômica. A redução no tempo de CPU, proporcionada pela utilização do método q-Hartree-Fock, é útil no estudo de dinâmica de reações de núcleos de sistemas poliatômicos. No processo de dinâmica de reações, o termo que representa a energia potencial no Hamiltoniano nuclear, passa a ser o funcional energia obtido via método q-Hartree-Fock. Com isto, pode-se evitar uma etapa muito difícil e dispendiosa computacionalmente, que é o ajuste da superfície de energia potencial (SEP). Assim, esperamos que esta metodologia possa ser aplicada a sistemas poliatômicos.

Embora tenha-se como perspectiva a utilização do método q-Hartree-Fock no estudo de dinâmica de núcleos, apresenta-se neste trabalho novas formas analíticas para a obtenção de curvas de energia potencial de sistemas diatômicos e para superfícies de energia potencial de sistemas reativos. Propor novas formas funcionais para o ajuste da energia potencial de sistemas moleculares constituiu-se o passo inicial para o bom entendimento do problema de interesse.

O estudo teórico de processos colisionais reativos tem sido de grande interesse para os químicos teóricos e experimentais. Tal estudo tem início com a determina-

ção de uma superfície de energia potencial (SEP) do sistema reativo. A SEP é uma função que cobre todo o espaço de configurações dos átomos. Geralmente utiliza-se funções que possuem um grande número de parâmetros e que sejam bastante flexíveis.

Neste trabalho, é proposto uma forma analítica alternativa para o ajuste de uma SEP, que baseia-se na metodologia MBE (do inglês *Many-Body Expansion*) e nas exponenciais generalizadas [12]. A exponencial generalizada surge naturalmente da mecânica estatística não-extensiva proposta por Tsallis [13, 14], a qual é uma generalização da exponencial convencional. Aplica-se estas funções no ajuste da SEP do sistema reativo $Na + HF$. A escolha do sistema para testar a viabilidade das novas funções é devido a ele ser bem descrito na literatura, oferecendo uma vasta bibliografia, que vai de dados experimentais recentes aos mais modernos trabalhos em química e física. Um dos principais estudos teóricos feito para o sistema reativo $Na+HF$ foi usando a SEP construída por Laganà e colaboradores, a qual é conhecida na literatura por BO5 [15]. Estudos teóricos envolvendo o sistema reativo $Na + HF$ também foram realizados usando a SEP GSA [16]. A forma analítica proposta, é obtida substituindo a exponencial convencional da função utilizada na SEP BO5 pela q-exponencial. A qualidade da nova SEP qBO, foi testada através da comparação de um estudo topológico e de algumas propriedades dinâmicas obtidas pelas SEPs BO e qBO.

Em geral, para testar a viabilidade de novas formas funcionais e métodos de ajustes de SEP, utiliza-se como ponto de partida o ajuste de curvas de energia potencial (CEP) de sistemas diatômicos. Sistemas como Li_2 e H_2^+ são moléculas muito

simples que podem ser tratadas com grande exatidão. Assim, não é uma surpresa que elas sejam usadas para testar aplicações de novas metodologias.

Seguindo esta idéia, utiliza-se a q -exponencial para generalizar as usuais CEPs analíticas *Bond-Order* (BO) [17] e *Rydberg Generalizada* (Ryd) [18], as quais são chamadas aqui de q -*Bond-Order* (qBO) e q -*Rydberg* (qRyd), respectivamente. A qualidade das funções qBO e qRyd são testadas no ajustes das curvas de energia *ab initio* das moléculas diatômicas H_2^+ e Li_2 .

Um outro aspecto importante no ajuste é o método que se utiliza na obtenção dos coeficientes que melhor ajustam as funções aos pontos experimentais. As técnicas usuais utilizadas para determinar tais coeficientes geralmente baseiam-se em métodos gradientes. Como estas técnicas constituem métodos de busca de mínimos locais, elas não permitem determinar ou distinguir os diferentes mínimos existentes. Neste caso, é necessário procurar outras técnicas que possam dar uma idéia mais ampla da localização dos possíveis mínimos. Atualmente, a técnica mais sofisticada para atacar tal problema é a de busca aleatória que baseia-se no método Monte Carlo com temperatura dependente do tempo. Neste trabalho, utiliza-se o procedimento denominado, em inglês, *Generalized Simulated Annealing* (GSA) [19] acoplado ao método gradiente Simplex [20].

No capítulo 2 apresenta-se alguns métodos de aproximação utilizados na solução da equação de Schrödinger molecular, onde destacam-se o método Hartree-Fock e a nova metodologia q -Hartree-Fock. O capítulo 3 refere-se ao formalismo usual utilizado no estudo de dinâmica de reações de núcleo, partindo dos métodos utilizados na obtenção de CEPs e SEPs até os métodos utilizados no cálculo das propriedades

dinâmicas. O capítulo 4 dedica-se aos métodos de otimização utilizados nos ajustes das CEPs dos sistemas diatômicos e no ajuste da SEP do sistema reativo $Na + HF$. Nesse capítulo tem-se uma abordagem do método de otimização gradiente Simplex, do método estocástico GSA e do método híbrido utilizado, originalmente, neste trabalho. No capítulo 5 apresenta-se uma nova proposta para o ajuste de curvas de energia potencial de sistemas diatômicos. Em particular, aplica-se as novas formas funcionais utilizadas no ajuste das CEPs de sistemas diatômicos H_2^+ e Li_2 , onde também, inclui os resultados para algumas propriedades moleculares. No capítulo 6 estende-se a proposta do capítulo 5 ao estudo de dinâmica de reação de núcleos de sistemas triatômicos. Este capítulo evidencia a qualidade da nova SEP qBO obtida para o sistema reativo $Na + HF$, onde verificam-se as propriedades topológicas e dinâmicas do sistema. Por fim, no capítulo 7, as conclusões e perspectivas, onde se destaca a viabilidade da utilização do método q-Hartree-Fock no estudo de dinâmica de reação de núcleos.

O anexo 1 contém uma cópia dos trabalhos publicados durante o período de doutorado.

Capítulo 2

Métodos de Aproximação em Química Quântica

2.1 Introdução

Este capítulo mostra as aproximações utilizadas no método Hartree-Fock, o qual é utilizado na resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares. Esse método tem sido de fundamental importância no estudo de propriedades eletrônicas de sistemas quânticos de muitos corpos que não possuem soluções analíticas. Tal método fornece soluções aproximadas que servem como um ponto de partida para métodos mais sofisticados utilizados em cálculos de estrutura eletrônica. Apresenta-se também, o método alternativo q-Hartree-Fock. A essência deste método está na redução do número de integrais bi-eletrônicas a serem calculadas, e conseqüentemente, na diminuição do tempo de CPU empregado no estudo de sistemas quânticos.

2.2 Sistema Molecular

Toda descrição quântica de sistemas atômicos e moleculares tem como ponto de partida a utilização da equação de Schrödinger. Na forma independente do tempo, esta equação é escrita como

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (2.1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E é a energia total e Φ a função de onda que descreve o sistema molecular. O Hamiltoniano é um operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema. Em unidades atômicas, desprezando efeitos relativísticos e interações eletromagnéticas, como por exemplo a interação spin-órbita, o Hamiltoniano que descreve um sistema molecular de N elétrons e M núcleos é dado por

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.2)$$

em que Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A e R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B . O primeiro termo da Eq.(2.2) pode ser interpretado como sendo a energia cinética dos elétrons e o segundo como a energia cinética dos núcleos. Os três últimos termos correspondem, respectivamente, às energias potenciais eletrostáticas de interação elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo.

Para sistemas moleculares, termos como o acoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear (último termo da Eq.(2.2)) e a interação elétron-elétron (terceiro termo de (2.2)), tornam a solução exata da equação de Schrödinger inviável. Soluções exatas da equação de Schrödinger podem ser obtidas para o átomo de hidrogênio ou sis-

temas hidrogenóides (que têm somente um elétron e um núcleo). Como a maioria dos sistemas de interesse têm muitas partículas, a solução da equação de Schrödinger será obtida através de aproximações. Dentre as aproximações a serem consideradas, a primeira é a separação do movimento nuclear do movimento eletrônico. Essa separação é conhecida como *Aproximação de Born-Oppenheimer* [21].

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Os movimentos nucleares e eletrônicos de um sistema molecular podem ser separados se for levado em consideração que a massa do núcleo é bem maior do que a massa do elétron. Assim, numa visão clássica, os núcleos se movimentam muito mais lentamente do que os elétrons. Desta forma, pode-se resolver o problema formulado na Eq. (2.1) considerando que elétrons em uma molécula movemse sujeito a influência do campo produzido por núcleos fixos.

Com esta aproximação, o segundo termo da Eq. (2.2), a energia cinética dos núcleos, pode-se desprezar. E o quarto termo, a repulsão entre os núcleos, é tratado como uma constante para cada configuração nuclear. Pode-se então escrever o Hamiltoniano em termos das coordenadas dos elétrons. Tal Hamiltoniano é conhecido como *Hamiltoniano Eletrônico*, e tem a seguinte forma

$$\hat{H}_{elet} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (2.3)$$

A equação de Schrödinger correspondente é

$$\hat{H}_{elet} \Phi_{elet} = E_{elet} \Phi_{elet}, \quad (2.4)$$

em que a função de onda eletrônica, Φ_{elet} , e a energia eletrônica, E_{elet} , dependem parametricamente das coordenadas nucleares. Isto significa que, para cada configuração

nuclear tem-se diferentes funções de onda eletrônicas e, portanto, diferentes valores de energia eletrônica E_{elet} . Dentro dessa aproximação, a energia total E_T do sistema será a soma da energia eletrônica e da energia potencial eletrostática de repulsão nuclear, isto é

$$E_T = E_{elet} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (2.5)$$

Mesmo considerando esta simplificação, a equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas extremamente simples. Para os demais sistemas, torna-se necessária a utilização de outros métodos de aproximação.

2.3 Aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock, proposto por *D. Hartree* e *V. Fock* [22, 23], é um dos mais valiosos modelos matemáticos utilizados para calcular a estrutura eletrônica de sistemas atômicos e moleculares. Nesse método, o termo de repulsão elétron-elétron é representado por um potencial médio e a função de onda do sistema de elétrons é aproximado por um único determinante de Slater. Dessa forma, a equação de Schrödinger pode ser separada em um conjunto de N equações que devem ser resolvidas auto-consistentemente. Em 1951, *J.J. Roothaan* [24] propôs a expansão dos orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções base conhecidas o que possibilitou a formulação matricial das equações de Hartree-Fock.

2.3.1 Função de Onda e Determinante de Slater

Para a descrição completa de um elétron em um átomo ou em uma molécula, é necessário especificar suas coordenadas espaciais (\mathbf{r}) e de spin (ω). Denota-se

estas quatro coordenadas por $\mathbf{x} = [\mathbf{r}, \omega]$. A parte espacial, $\psi_i(\mathbf{r})$, conhecida como *orbital espacial*, é uma função do vetor posição \mathbf{r} que descreve a distribuição espacial de um elétron. Já a parte de spin é descrita por duas funções ortonormalizadas, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, que correspondem ao estado de spin *up*(\uparrow) ou *down*(\downarrow), respectivamente. Desta forma, pode-se escrever a função de onda para um elétron como

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_i(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi_i(r)\beta(\omega) \end{cases}, \quad (2.6)$$

em que $\chi_i(\mathbf{x})$, chamado de *spin orbital*, é a função de onda que descreve o elétron i . Para um sistema molecular com um número par de elétrons, formando camadas fechadas, teremos sempre dois spin-orbitais espaciais associados à mesma parte espacial.

No formalismo da mecânica quântica, um estado quântico de um sistema de muitos elétrons é descrito por uma função de onda que deve obedecer o princípio da exclusão de Pauli [25] em sua forma forte, ou seja, a função de onda deve ser anti-simétrica com relação à troca das coordenadas de dois elétrons. No modelo proposto por *D. Hartree*, a função de onda eletrônica que descreve um sistema de N elétrons é dada pelo seguinte produto de spin-orbitais espaciais

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N). \quad (2.7)$$

Este produto é conhecido como *Produto de Hartree* [26, 27], onde a condição fraca do princípio da exclusão de Pauli é satisfeita exigindo que somente um elétron ocupe cada estado quântico. Neste tipo de função não ocorre a indistinguibilidade entre os elétrons, isto é, o elétron-1 ocupa o spin orbital χ_i , o elétron-2 ocupa o χ_j , etc.

Considerando um sistema composto por dois elétrons ocupando os spin or-

bitais χ_i e χ_j , os produtos de Hartree correspondentes podem ser escritos de duas formas

$$\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (2.8)$$

ou

$$\Psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1), \quad (2.9)$$

onde a quantidade de produtos de Hartree é igual ao número de permutações eletrônicas possíveis. A função de onda anti-simétrica para este sistema pode ser obtida fazendo uma combinação linear das Eqs. (2.8) e (2.9)

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)], \quad (2.10)$$

onde o termo $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é o fator de normalização. Note que trocando-se as coordenadas dos elétrons a função muda o sinal e se tiver dois elétrons ocupando o mesmo spin orbital a função se anula. Pode-se reescrever a função de onda anti-simétrica como um determinante, já que os determinantes possuem propriedades de anti-simetria, então

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (2.11)$$

A função de onda escrita desta forma é conhecida como *Determinante de Slater*. Para um sistema de N elétrons a generalização da Eq. (2.11) é

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.12)$$

onde o termo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização. Uma outra notação conveniente para o determinante de Slater é escrevê-lo em termos dos elementos da diagonal principal

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle. \quad (2.13)$$

2.3.2 A equação de Hartree-Fock

Nesta seção obtem-se as equações de Hartree-Fock para um sistema eletrônico constituído por um número par de elétrons, onde cada spin orbital espacial é ocupado por dois elétrons de spins diferentes e a função de onda do estado fundamental é aproximada por um único determinante de Slater. O Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como a soma de operadores que dependem apenas das coordenadas de um elétron e de operadores que dependem das coordenadas de dois elétrons, isto é,

$$\hat{H}_{elet} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j), \quad (2.14)$$

onde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.15)$$

e

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.16)$$

De acordo com o princípio variacional, o valor esperado da energia é um limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \Psi | \hat{H}_{elet} | \Psi \rangle \geq E_{exata}. \quad (2.17)$$

Em termos de uma função arbitrária $\tilde{\Phi}$, o valor esperado $E[\tilde{\Phi}]$ do operador Hamiltoniano \hat{H}_{elet} é escrito como

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H}_{elet} | \tilde{\Phi} \rangle, \quad (2.18)$$

em que $E[\tilde{\Phi}]$ é um funcional que depende da função $\tilde{\Phi}$. Se variarmos $\tilde{\Phi}$ por uma

quantidade arbitrariamente pequena

$$\tilde{\Phi} \rightarrow \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi}, \quad (2.19)$$

a energia torna-se então

$$\begin{aligned} E[\tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi}] &= \langle \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} | \hat{H}_{elet} | \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} \rangle \\ &= \langle \tilde{\Phi} | \hat{H}_{elet} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \delta\tilde{\Phi} | \hat{H}_{elet} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \hat{H}_{elet} | \delta\tilde{\Phi} \rangle + \dots \\ &= E[\tilde{\Phi}] + \delta E + \dots, \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde

$$\delta E = \langle \delta\tilde{\Phi} | \hat{H}_{elet} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \hat{H}_{elet} | \delta\tilde{\Phi} \rangle \quad (2.21)$$

é a variação em primeira ordem da energia.

O método variacional busca uma função cujo o funcional $E[\tilde{\Phi}]$ seja um mínimo. Em outras palavras, desejamos encontrar uma função $\tilde{\Phi}$ de tal forma que a variação em primeira ordem da energia seja zero. Assim,

$$\delta E = 0. \quad (2.22)$$

Considerando um determinante de Slater $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$, pode-se mostrar que o valor esperado da energia é um funcional do conjunto de spin-orbitais $\{\chi_a\}$ dado por

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a\chi_b | \chi_a\chi_b \rangle - \langle \chi_a\chi_b | \chi_b\chi_a \rangle). \quad (2.23)$$

Deve-se encontrar um mínimo para $E_0[\{\chi_a\}]$, sujeito ao vínculo que os spin-orbitais permaneçam ortogonais e normalizados

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (2.24)$$

Este problema é elegantemente resolvido usando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [28]. Os multiplicadores de Lagrange são introduzidos para minimizar o seguinte funcional

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}), \quad (2.25)$$

em que os ε_{ba} constituem um conjunto de multiplicadores de Lagrange. Como L é real e $\langle a | b \rangle = \langle b | a \rangle^*$, os multiplicadores de Lagrange formam os elementos de uma matriz hermitiana, isto é,

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*. \quad (2.26)$$

Como visto, introduzindo-se uma pequena variação em cada spin-orbital, podemos obter uma variação de primeira ordem no funcional $L[\{\chi_a\}]$ cuja expressão é

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) - \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado.} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Definindo o operador de Coulomb, \hat{J}_b , e o operador de troca, \hat{K}_b , como

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (2.28)$$

e

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1), \quad (2.29)$$

pode-se reescrever a Eq.(2.27) em função de \hat{J}_b e \hat{K}_b

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta \chi_a^*(1) \left\{ \hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^N [\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)] \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right\} + \\ & + \text{complexo conjugado.} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Tais operadores estão relacionados, respectivamente, com as interações coulombianas médias entre os elétrons e com a natureza anti-simétrica da função de onda.

Para minimizar o funcional $L[\{\chi_a\}]$, deve-se ter $\delta L[\{\chi_a\}] = 0$. Como $\delta\chi_a^*$ é arbitrário, o termo entre chaves da Eq. (2.30) deve ser igual a zero. Logo,

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad a = 1, 2, \dots, N. \quad (2.31)$$

Definindo o operador de Fock como

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1), \quad (2.32)$$

teremos assim uma equação para os spin-orbitais dada por

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle, \quad (2.33)$$

que é conhecida como equação de Hartree-Fock. A equação acima não constitui uma equação canônica de auto-valores. Uma forma de obter a equação canônica é através de uma transformação unitária dos spins orbitais. Pode-se mostrar que o operador de Fock é invariante sob uma transformação unitária. Também, uma transformação unitária nos multiplicadores de Lagrange resultará em uma matriz diagonal. Então, pode-se escrever a equação Hartree-Fock em sua forma canônica

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle, \quad (2.34)$$

onde os ε_a representam as energias orbitais e os spins-orbitais são chamados de spin-orbitais canônicos.

Como \hat{f} depende dos χ' s, a Eq. (2.34) deve ser resolvida auto-consistentemente. Sendo assim, faz-se uma estimativa dos spin orbitais moleculares e a partir

desses orbitais determina-se \hat{f} ; conhecendo-se \hat{f} pode-se então resolver a equação de Hartree-Fock e obter os novos spin orbitais moleculares; esse procedimento é repetido até que os orbitais moleculares não se modifiquem (dentro de um determinado critério).

A expressão do valor esperado da energia Hartree-Fock para o estado fundamental de um sistema de N elétrons é

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{H}_{elet} | \Psi \rangle = \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \\ &= \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Note que a soma das energias orbitais sobre os spin-orbitais ocupados não correspondem à energia Hartree-Fock.

2.3.3 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Pode-se resolver a equação de Hartree-Fock numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons. Contudo, para sistemas maiores uma solução numérica torna-se muito dispendiosa do ponto de vista computacional. Uma alternativa viável, proposta por Roothaan [24], é escrever os orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções base conhecidas. Assim, as equações de Hartree-Fock podem ser escritas como um conjunto de equações algébricas, denominadas equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Em termos de um conjunto de funções de base $\phi_s(\mathbf{r}_1)$ conhecidas, os orbitais moleculares podem ser expandidos como

$$\psi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_s C_{is} \phi_s(\mathbf{r}_1), \quad (2.36)$$

onde C_{is} são os coeficientes da expansão a serem determinados. Por simplicidade, utiliza-se funções base ϕ_s normalizadas. Para a representação exata dos orbitais moleculares ψ_i , as funções base ϕ_s devem formar um conjunto completo, isto é, um número infinito de funções base. Na prática, utiliza-se um número finito “ k ” de funções base. Se os orbitais atômicos dos átomos constituintes forem usados como funções base, tem-se uma combinação linear de orbitais atômicos, o chamado método LCAO (do inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals*).

Para um sistema molecular de camadas fechadas, pode-se efetuar a integração sobre as coordenadas de spin, ω , dos spin orbitais moleculares, e encontrar uma equação similar à Eq.(2.34), que dependa somente das coordenadas espaciais, ou seja,

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.37)$$

Substituindo a expansão dos orbitais moleculares (2.36) na equação acima, obtém-se

$$\sum_s C_{si}\hat{f}(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_s C_{si}\phi_s(\mathbf{r}_1). \quad (2.38)$$

Multiplicando os dois lados por ϕ_r^* e integrando, tem-se

$$\sum_s C_{si} \int \phi_r^*(\mathbf{r}_1)\hat{f}(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_i \sum_s C_{si} \int \phi_r^*(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1, \quad (2.39)$$

de onde define-se, respectivamente, os elementos da matriz de Fock e da matriz superposição por

$$F_{rs} = \int \phi_r^*(\mathbf{r}_1)\hat{f}(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \quad (2.40)$$

e

$$S_{rs} = \int \phi_r^*(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1, \quad (2.41)$$

e assim, pode-se escrever as equações HFR como

$$\sum_s C_{si} F_{rs} = \varepsilon_i \sum_s C_{si} S_{rs}. \quad (2.42)$$

As equações acima também podem ser reescritas de forma compacta como uma equação matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (2.43)$$

onde ε é uma matriz diagonal das energias orbitais. Dessa forma, o problema se reduz a obter uma solução de uma equação matricial. Uma solução não trivial é obtida através da seguinte imposição

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (2.44)$$

Esta é uma equação secular cujas raízes fornecem as energias orbitais ε_i .

Para resolver a Eq. (2.42), primeiramente deve-se escrever os elementos da matriz de Fock em termos das funções base. É fácil mostrar [26] que o operador de Fock para um sistema de camadas fechadas é dado por

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} 2 \left[\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1) \right] \quad (2.45)$$

e que

$$F_{rs} = \left\langle \phi_r(\mathbf{r}_1) \left| \hat{h}(\mathbf{r}_1) \right| \phi_s(\mathbf{r}_1) \right\rangle + \sum_a^{\frac{N}{2}} \left[2 \left\langle \phi_r(\mathbf{r}_1) \left| \hat{J}_a(\mathbf{r}_1) \right| \phi_s(\mathbf{r}_1) \right\rangle - \left\langle \phi_r(\mathbf{r}_1) \left| \hat{K}_a(\mathbf{r}_1) \right| \phi_s(\mathbf{r}_1) \right\rangle \right]. \quad (2.46)$$

Em função da expansão dos orbitais moleculares, a expressão do operador de Coulomb é dada por

$$\hat{J}_a(1)\phi_s(1) = \phi_s(1) \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) = \phi_s(1) \sum_t \sum_u c_{ta}^* c_{ua} \int d\mathbf{r}_2 \phi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_u(2), \quad (2.47)$$

na qual a expressão dos elementos de matriz é

$$\langle \phi_r(1) | \hat{J}_a(1) | \phi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{ta}^* c_{ua} \int \int \phi_r^*(1) \phi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t^*(2) \phi_u(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.48)$$

Definindo as integrais de dois elétrons

$$(rs|tu) = \int \int \phi_r^*(1) \phi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t^*(2) \phi_u(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.49)$$

a Eq. (2.48) pode ser reescrita como

$$\langle \phi_r(1) | \hat{J}_a(1) | \phi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{ta}^* c_{ua} (rs|tu). \quad (2.50)$$

De modo similar, a expressão do operador de troca é

$$\langle \phi_r(1) | \hat{K}_a(1) | \phi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{ta}^* c_{ua} (ru|ts). \quad (2.51)$$

Pode-se então, reescrever os elementos da matriz de Fock em termos das integrais de dois elétrons

$$F_{rs} = \langle \phi_r(1) | \hat{h}(1) | \phi_s(1) \rangle + \sum_t \sum_u \sum_a \frac{N}{2} c_{ta}^* c_{ua} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (2.52)$$

ou

$$F_{rs} = H_{rs} + \sum_t \sum_u P_{tu} [2(rs|tu) - (ru|ts)], \quad (2.53)$$

onde

$$P_{tu} = \sum_a \frac{N}{2} c_{ta}^* c_{ua}, \quad t = 1, 2, \dots, k, \quad u = 1, 2, \dots, k \quad (2.54)$$

e

$$H_{rs} = \langle \phi_r(1) | \hat{h}(1) | \phi_s(1) \rangle \quad (2.55)$$

são os elementos da matriz densidade e da matriz de operadores de um elétron, respectivamente.

Finalmente, a expressão da energia eletrônica em termos dos orbitais moleculares é dada por

$$E_{elet} = \frac{1}{2} \sum_r^k \sum_s^k P_{rs} (F_{rs} + H_{rs}), \quad (2.56)$$

ou ainda

$$E_{elet} = \frac{1}{2} tr [\mathbf{P}(\mathbf{F} + \mathbf{H})]. \quad (2.57)$$

2.4 Funções base

As funções base, usadas na expansão dos orbitais moleculares, podem ser representadas por diferentes tipos de funções, mas dois tipos de funções base têm sido comumente utilizados, ou seja, as funções tipo Slater (STOs) e as funções tipo Gaussianas (GTFs). Uma função tipo Slater 1s e uma função tipo Gaussiana 1s, normalizadas e centradas em \mathbf{R}_A , têm respectivamente, as formas

$$\phi_{1s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} \quad (2.58)$$

e

$$\phi_{1s}^{GTF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2}, \quad (2.59)$$

em que ζ e α são expoentes associados ao orbital. Deve-se ressaltar que a principal diferença entre os dois tipos de funções ocorre para $\mathbf{r} \rightarrow 0$ e para $\mathbf{r} \rightarrow \infty$. Para $\mathbf{r} = 0$ a função tipo Slater tem inclinação finita, e a função tipo Gaussiana tem inclinação igual a zero. Para grandes valores de \mathbf{r} , as funções Gaussianas decaem muito mais rapidamente que as funções tipo Slater. Cálculos HF para a estrutura eletrônica de sistemas atômicos demonstraram que as funções tipo Slater fornecem uma boa representação

para os orbitais atômicos [29]. Entretanto, uma representação mais precisa dos orbitais atômicos requer uma combinação linear de funções tipo Slater.

Em um ciclo auto-consistente, temos da ordem k^4 integrais de dois elétrons do tipo

$$(rs|tu) = \int \int \phi_r^{A*}(1)\phi_s^B(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_t^{C*}(2)\phi_u^D(2)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2, \quad (2.60)$$

sendo k , o número de funções base utilizadas na expansão do orbital molecular e os índices A, B, C, D indicam em quais átomos os orbitais estão centrados. Quando os orbitais atômicos são representados por funções tipo Slater, os cálculos das integrais (2.60) para moléculas poliatômicas tornam-se numericamente impraticáveis. Para simplificar o cálculo das integrais de dois elétrons foi proposto por Boys [30], o uso de funções base tipo gaussianas. Note que se fizer um produto de duas GTFs com centros diferentes, obte-se uma gaussiana com um terceiro centro. Para funções tipo s

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A)\phi_{1s}^{GF}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K_{AB}\phi_{1s}^{GF}(\rho, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P), \quad (2.61)$$

onde

$$K_{AB} = \left\{ \frac{2\alpha\beta}{\rho\pi} \right\} \exp \left\{ \frac{-\alpha\beta}{\rho} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 \right\} \quad (2.62)$$

e

$$\rho = \alpha + \beta \quad \mathbf{R}_P = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\rho}. \quad (2.63)$$

Assim, como resultado do produto, as integrais de três e quatro centros se reduzem a integrais de dois centros, que são mais fáceis de serem calculadas analiticamente. Ao contrário das funções STOs, as funções gaussianas não fornecem uma boa representação dos orbitais atômicos. Para uma representação mais precisa desses orbitais utiliza-se funções gaussianas contraídas (ϕ^{GC}), isto é, uma combinação linear

de gaussianas primitivas ϕ^{GTF} centradas sobre o mesmo átomo com diferentes expoentes.

Um procedimento usado na obtenção dos coeficientes e dos expoentes de contração que melhor aproxima ϕ^{GC} do orbital tipo Slater é conhecido como STO-nG, em que n é o número de Gaussianas primitivas utilizadas na contração. Esse ajuste entre as funções pode ser obtido de forma que a integral de sobreposição entre as funções ϕ^{STO} e a ϕ^{GC} seja máxima, isto é, os coeficientes e os expoentes de contração são variados de forma a maximizar a integral de sobreposição

$$S = \int d\mathbf{r} \phi_{1s}^{STO}(\mathbf{r}) \phi_{1s}^{GC}(\mathbf{r}). \quad (2.64)$$

Desta forma quanto maior for o número de funções Gaussianas primitivas usadas na contração, maior será o número de expoentes e coeficientes a serem variados e, conseqüentemente, melhor será o ajuste entre as funções. Embora uma representação dos orbitais atômicos por um conjunto de gaussianas contraídas leva a um aumento do número de integrais a serem calculadas, as integrais tipo gaussianas podem ser calculadas analiticamente e, conseqüentemente, o tempo necessário para o cálculo dessas integrais é bem menor do que o necessário para o cálculo de integrais tipo Slater.

Uma função base tipo gaussiana centrada em r , em coordenadas cartesianas, tem a seguinte forma

$$g_{ijk} = N x_a^i y_a^j z_a^k e^{-\alpha r_a^2} \quad (2.65)$$

em que N é uma constante de normalização e i, j, k são números inteiros, enquanto que α é um expoente positivo associado ao orbital. Essas funções são classificadas

quanto à soma dos índices i, j, k . Por exemplo, quando à soma $i + j + k = 0, 1, 2$ teremos funções gaussianas tipo s, p, d, respectivamente.

Para sistemas atômicos, leva-se em consideração funções base com a mesma simetria dos orbitais atômicos ocupados. Por exemplo, se um átomo em seu estado fundamental possuir a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, então, as funções base a serem utilizadas devem apresentar simetrias dos tipos s e p . Nos cálculos para moléculas, são utilizadas funções base dos átomos que a constituem. No entanto, a distribuição eletrônica de sistemas moleculares é bem mais complexa do que a de sistemas atômicos. Como os conjuntos de funções base desenvolvidos para sistemas atômicos não levam em consideração as distorções na nuvem eletrônica, características de sistemas moleculares, a descrição mais adequada das propriedades moleculares deve ser obtida acrescentando-se funções adicionais a conjuntos base desenvolvidos para sistemas atômicos.

Um tipo de funções adicionais que tem sido utilizado para descrever distorções da nuvem eletrônica são as funções de polarização. Tais funções são de grande importância na descrição das ligações químicas, e correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daqueles apresentado pelas funções base originais. Por exemplo, em um átomo com funções base convencionais do tipo s e p , funções de polarização corresponderiam à inclusão de funções tipo d, f, g , etc. Um outro tipo de funções que também são incluídas em cálculos de propriedades moleculares são as funções difusas. Em geral, são funções do mesmo tipo das funções já existentes, mas com expoentes que descrevam melhor a região de valência. Tais funções são necessárias para descrever distorções das nuvens eletrônicas de sistemas aniônicos.

Como exemplo de um conjunto de funções base formado por uma combinação linear de gaussianas contraídas, consideraremos o conjunto base contraído 3-21G. Nesse conjunto, o número que fica à esquerda do hífen significa o número de primitivas usado na descrição dos orbitais mais internos, enquanto que os números à direita do hífen indicam os números de primitivas que descrevem os orbitais de valência. Nesta representação, a adição de funções de polarização é representada por (* ou **) e a adição de funções difusas por (+ ou ++). Assim, os conjuntos contraídos 3-21G*, 3-21G** e 3-21+G, 3-21++G são, respectivamente, representações com a inclusão de funções de polarização e difusas ao conjunto original 3-21G. Neste trabalho, utiliza-se o conjunto base de valência dividida 6-31G e algumas extensões desse conjunto, como 6-31+G, 6-31G* e 6-31+G*.

2.5 A função q-Exponencial

Recentemente, Borges [12] propôs uma forma generalizada para a função exponencial baseando-se na formulação estatística não extensiva de Tsallis [14], onde esta definição, em termos de uma série de Taylor, é dada por

$$\exp_q(r) \equiv 1 + \sum_{n=1}^N \frac{1}{n!} Q_{n-1} r^n, \quad (2.66)$$

com

$$Q_n(q) \equiv q(2q-1)(3q-2) \dots [nq - (n-1)]. \quad (2.67)$$

Pode-se mostrar [12] que a equação (2.66) é equivalente a

$$\exp_q(r) \equiv [1 + (1-q)r]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (2.68)$$

O parâmetro q provém da entropia de Tsallis [14] para o ensemble microcanônico como segue

$$S_q = k \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q - 1}, \quad (2.69)$$

em que k é a constante de Boltzmann, W o número de micro estados acessíveis do sistema considerado, com as probabilidades associadas a p_i , e q é um número real positivo denominado de índice entrópico que relaciona o grau de não-extensividade do sistema. Se q tender à unidade, a usual expressão de Boltzmann é recuperada

$$S = -k \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i \quad (2.70)$$

A estatística de Tsallis tem sido aplicada com sucesso na descrição de uma variedade de problemas, em particular em processos de otimização global [19, 31, 32]. A função exponencial generalizada utilizada neste trabalho, chamada de q-exponencial (exp_q) (2.68), é equivalente à função exponencial usual no limite $q \rightarrow 1$. É importante ressaltar que a função q-exponencial é significativamente mais flexível do que a exponencial convencional, como mostrado na figura 2.1.

Nesse trabalho, utiliza-se a função q-exponencial na obtenção de novas formas funcionais para o ajuste de curvas e superfícies de energia potencial. A q-exponencial é empregada também no método q-Hartree-Fock, onde é utilizada para generalizar a função Morse que ajusta as integrais eletrônicas.

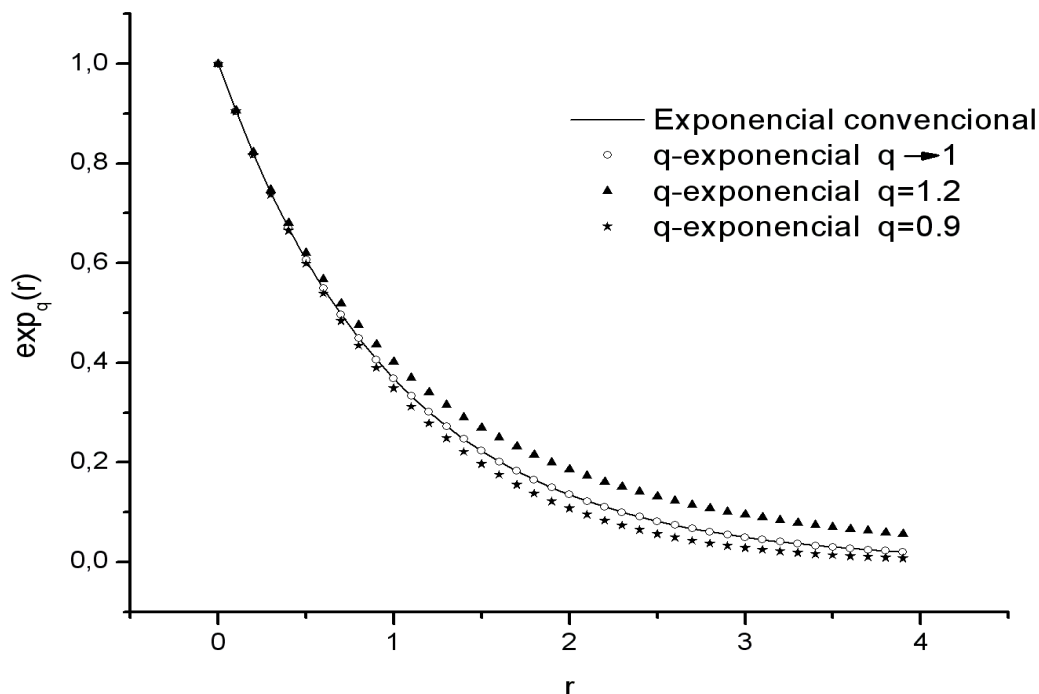


Figura 2.1: Função q-exponencial esboçada para diferentes valores do parâmetro q . No caso em que $q=1$ a q-exponencial é equivalente à função exponencial usual, que é representada por uma linha preta.

2.6 O Método q-Hartree-Fock

Atualmente o método de Hartree-Fock é um dos modelos matemáticos mais bem sucedidos no cálculo de estrutura eletrônica. Esta aproximação é de importância fundamental em química quântica porque está intimamente relacionada com a idéia comum à maioria dos modelos químicos baseados em elétrons ocupando orbitais, permitindo assim, uma interligação entre modelos moleculares físicos e químicos. Além disso, esta aproximação é um ponto de partida para uma série de aproximações mais sofisticadas muito utilizadas em cálculo de estrutura eletrônica molecular.

Obviamente, o método de Hartree-Fock, como todo método, possui suas li-

mitações. Algumas aproximações existentes neste método limitam a sua utilização em sistemas macromoleculares. Aproximações como a combinação linear de orbitais atômicos e a expansão dos orbitais atômicos em termos de funções base torna o cálculo muito dispendioso do ponto de vista computacional. As dificuldades surgem com o aumento do número de integrais a serem calculadas que são da ordem de $k^4 \times n^4$, onde k é o número de orbitais utilizados no LCAO e n é o número de gaussianas utilizadas na expansão dos orbitais atômicos.

O método q-Hartree-Fock é uma proposta alternativa para o cálculo das integrais eletrônicas, no qual a principal contribuição está em reduzir o número de integrais contraídas de n^4 para 1. Isto se dá porque dentro desta aproximação as somas de integrais passam a ser escritas como uma única função das distâncias interatômicas, isto é, uma integral bi-eletrônica que é representada pela soma

$$\begin{aligned} I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r) &= (\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_i^\mu c_j^\nu c_k^\lambda c_l^\sigma \iint \chi_i(1)\chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(2)\chi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (2.71)$$

pode ser escrita como uma única função do tipo

$$I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r) = (\mu\nu | \lambda\sigma) = y_{0\mu\nu\lambda\sigma} + \beta_{\mu\nu\lambda\sigma} e^{-\alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}(r-R_{\mu\nu\lambda\sigma})^{\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}}} \left(\frac{-\alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}(r-R_{\mu\nu\lambda\sigma})^{\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}}}{e^{q_{\mu\nu\lambda\sigma}}} - C_{\mu\nu} \right), \quad (2.72)$$

em que $\alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}$, $\beta_{\mu\nu\lambda\sigma}$, $q_{\mu\nu\lambda\sigma}$, $R_{\mu\nu\lambda\sigma}$ e $\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}$ são parâmetros de ajuste. A equação (2.72), definida como q-Morse, é uma generalização da função Morse obtida pela substituição da exponencial usual pela q-exponencial. A função q-Morse carrega todas as propriedades das funções q-exponencial e Morse convencional, o que facilita o ajuste das integrais bi-eletrônicas.

Este mesmo procedimento pode ser aplicado para as integrais $S_{\mu\nu}$ e $H_{\mu\nu}$:

$$S_{\mu\nu}(r) \equiv y_{0_{\mu\nu}} + \beta_{\mu\nu} e_{q_{\mu\nu}}^{-\alpha_{\mu\nu}(r-R_{\mu\nu})^{\gamma_{\mu\nu}}} \left(e_{q_{\mu\nu}}^{-\alpha_{\mu\nu}(r-R_{\mu\nu})^{\gamma_{\mu\nu}}} - C_{\mu\nu} \right) \quad (2.73)$$

e

$$H_{\mu\nu}(r) \equiv y'_{0_{\mu\nu}} + \beta'_{\mu\nu} e_{q'_{\mu\nu}}^{-\alpha'_{\mu\nu}(r-R'_{\mu\nu})^{\gamma'_{\mu\nu}}} \left(e_{q'_{\mu\nu}}^{-\alpha'_{\mu\nu}(r-R'_{\mu\nu})^{\gamma'_{\mu\nu}}} - C'_{\mu\nu} \right). \quad (2.74)$$

Desta forma a energia total pode ser escrita como um funcional das distâncias interatômicas (r), isto é

$$[E] = E[C_{\mu\nu\lambda\sigma}, I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r_{ij})] \quad (2.75)$$

ou

$$\begin{aligned} [E] = & \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu\nu} \beta'_{\mu\nu} e_{q'_{\mu\nu}}^{-\alpha'_{\mu\nu}(r-R'_{\mu\nu})^{\gamma'_{\mu\nu}}} \left(e_{q'_{\mu\nu}}^{-\alpha'_{\mu\nu}(r-R'_{\mu\nu})^{\gamma'_{\mu\nu}}} - C'_{\mu\nu} \right) + \\ & + \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} C_{\lambda\sigma} \times \\ & \left\{ \beta_{\mu\nu\lambda\sigma} e_{q_{\mu\nu\lambda\sigma}}^{-\alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}(r-R_{\mu\nu\lambda\sigma})^{\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}}} \left(e_{q_{\mu\nu\lambda\sigma}}^{-\alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}(r-R_{\mu\nu\lambda\sigma})^{\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}}} - C_{\mu\nu\lambda\sigma} \right) + \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \beta_{\mu\lambda\nu\sigma} e_{q_{\mu\lambda\nu\sigma}}^{-\alpha_{\mu\lambda\nu\sigma}(r-R_{\mu\lambda\nu\sigma})^{\gamma_{\mu\lambda\nu\sigma}}} \left(e_{q_{\mu\lambda\nu\sigma}}^{-\alpha_{\mu\lambda\nu\sigma}(r-R_{\mu\lambda\nu\sigma})^{\gamma_{\mu\lambda\nu\sigma}}} - C_{\mu\lambda\nu\sigma} \right) \right\} \quad (2.76) \end{aligned}$$

A redução do número de integrais a serem calculadas leva a uma diminuição no tempo de CPU necessário para se calcular as integrais eletrônicas. Esta diminuição pode ser observada nas figuras 2.2-a e 2.2-b [11], nas quais são apresentados os gráficos do tempo de CPU usado no cálculo das integrais de dois elétrons para um aglomerado de átomos de H.

Na Figura 2.2-a, é apresentado um gráfico do tempo de CPU versus número de átomos, usando a metodologia usual e o método das q-integrais. Neste caso, foram utilizados um conjunto de funções base STO-3G para o cálculo das integrais e

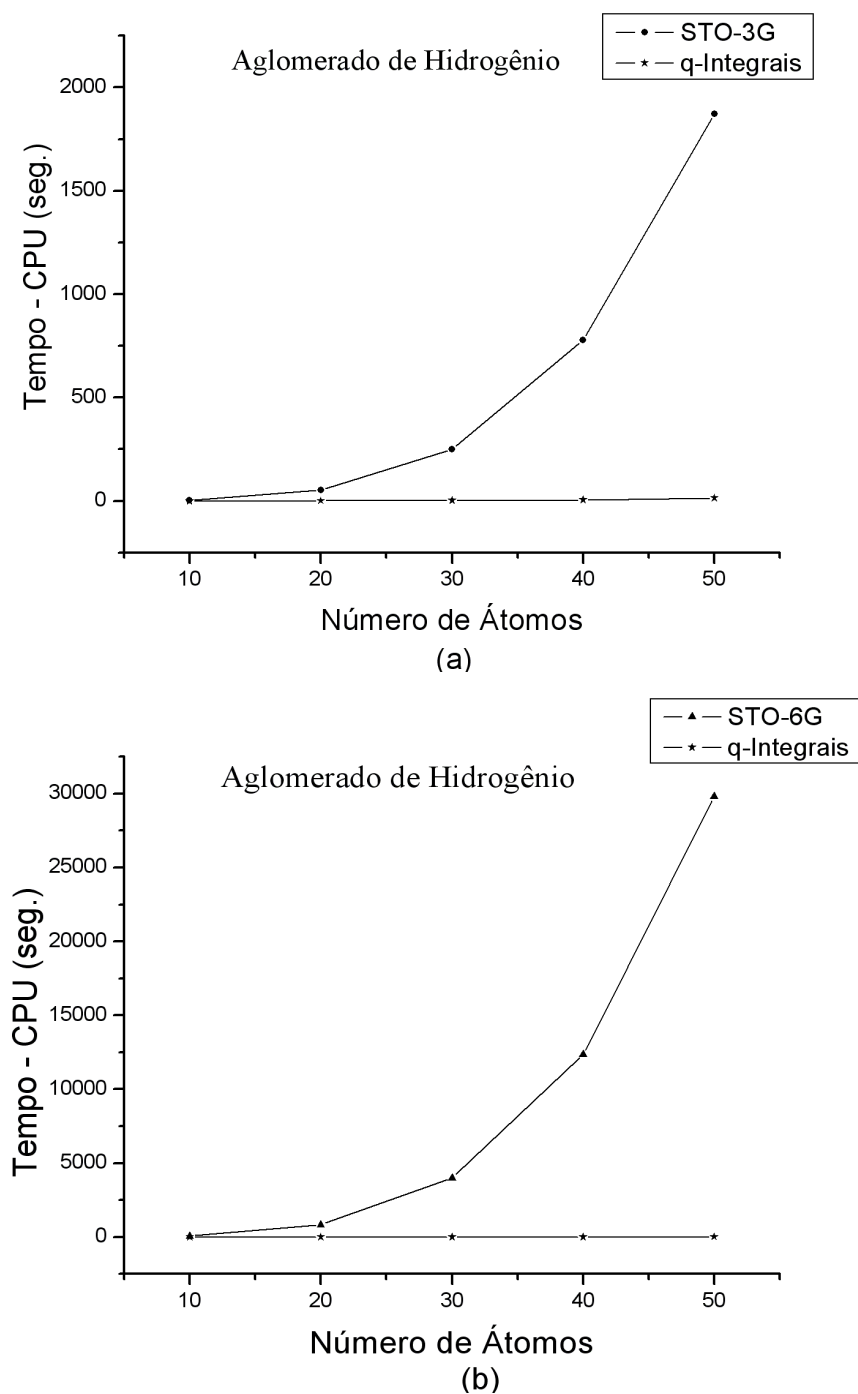


Figura 2.2: Comparação do tempo de CPU para cálculo das integrais bi-eletrônicas de um aglomerado de átomos de hidrogênio utilizando os conjuntos de funções base (a)STO-3G e (b)STO-6G, versus a função equivalente qMorse. Os cálculos foram realizados em um computador P4 2GHz.

as equivalentes q-integrais. Nota-se que o método das q-integrais, para 50 átomos, é cerca de 130 vezes mais rápido [11] do que a metodologia usual. Na Figura 2.2-b, uma mesma análise é feita utilizando-se o conjunto de função base STO-6G, e neste caso, percebe-se que o cálculo das integrais bi-eletrônicas utilizando as funções generalizadas tornam o cálculo aproximadamente 2000 vezes mais rápido [11] quando comparado com o método convencional.

Vale a pena destacar que, à medida em que se aumenta o conjunto de funções base, para melhor representar o orbital atômico, o tempo de CPU cresce drasticamente. Para um sistema com 50 átomos de hidrogênio, o tempo gasto no cálculo das integrais utilizando o conjunto de função base STO-3G (STO-6G) é, aproximadamente, 1872 (29822) segundos [11]. No entanto, utilizando-se a q-Integral, seja a equivalente à função STO-3G ou a equivalente à função STO-6G, o tempo de cálculo foi de aproximadamente 14 segundos.

A qualidade do método q-Hartree-Fock está diretamente ligada à qualidade do ajuste das integrais eletrônicas. Na figura (2.3) temos apresentados os valores de algumas integrais bi-eletrônicas obtidas com o conjunto de funções base STO-6G para a molécula de N_2 em função da distância interatômica. Note que, embora cada uma dos elementos de matriz tenha um comportamento gráfico diferente, os erros chi-quadrado (χ^2) nos ajustes são bastante pequenos, é de $8,52 \times 10^{-8}$, $1,23 \times 10^{-8}$, $6,73 \times 10^{-11}$ e $4,32 \times 10^{-12}$ para as integrais $(2_{sN2}2_{pyN1}|2_{pyN1}1_{sN1})$, $(2_{pyN2}2_{pyN1}|2_{sN1}2_{sN1})$, $(2_{pyN2}2_{pyN1}|2_{sN2}1_{sN2})$ e $(2_{pyN2}2_{pxN2}|2_{pxN2}2_{pyN1})$ que equivalem a I_{7441} , I_{9422} , I_{9476} e I_{9884} , respectivamente.

Como visto no Capítulo 2, os conjuntos de funções STO-nG são aproximações

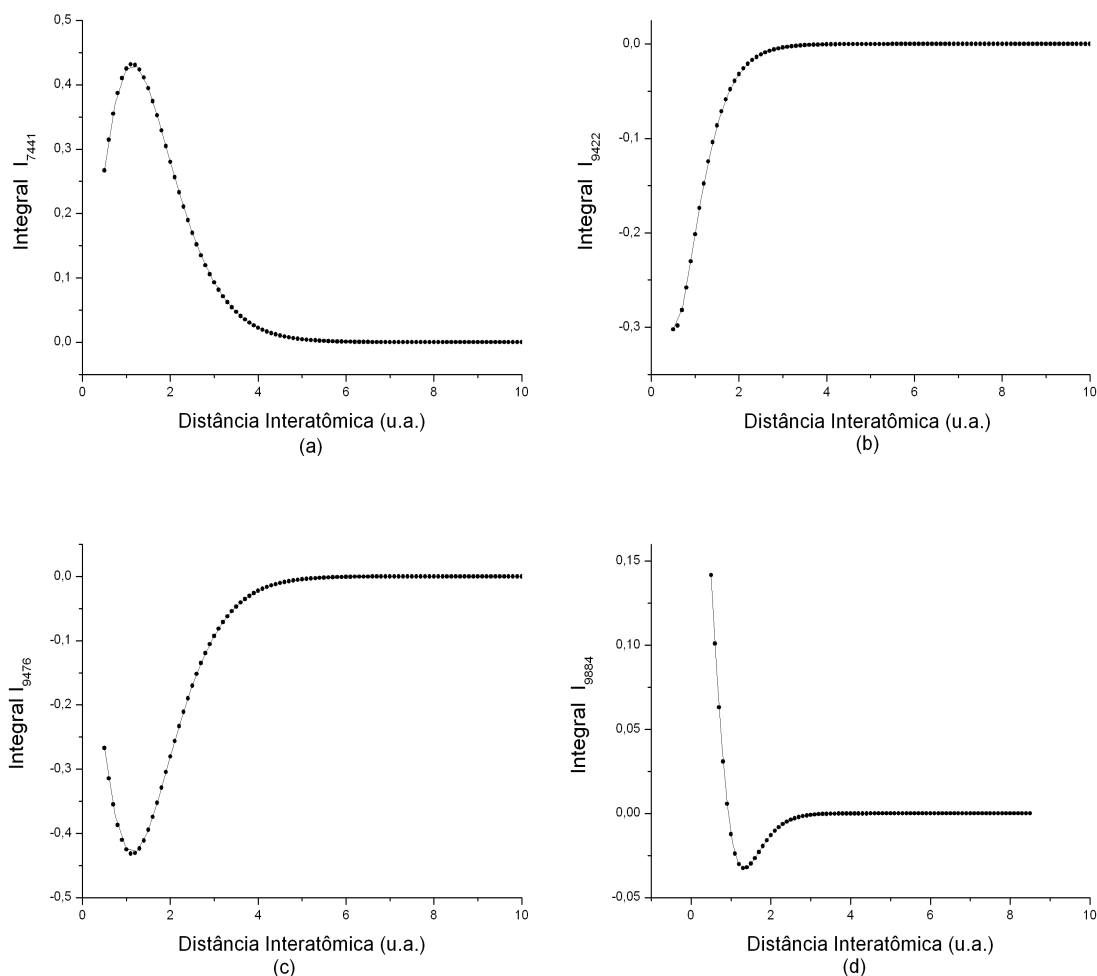


Figura 2.3: Integral STO-6G e qMorse ajustada para elemento de matriz (a) I_{7441} , (b) I_{9422} , (c) I_{9476} e (d) I_{9884} da integral de dois-elétons do sistemas molecular N_2 .

da base de Slater, então, ao invés de ajustar às q-Integrais às integrais obtidas com as bases STO-3G, STO-6G, etc, ajusta-se às próprias integrais de Slater. Como resultado, é apresentado na figura (2.4) as curvas de energia potencial para a molécula de O_2 obtidas utilizando os métodos Hartree-Fock com a base Slater e q-Hartree-Fock com as q-integrais ajustadas sobre as integrais de Slater. Uma análise desse resultado mostra uma boa concordância entre os dois resultados, sendo que os erros máximo e mínimo ponto a ponto foram de $3,9 \times 10^{-3}$ hartree e $1,4 \times 10^{-6}$ hartree,

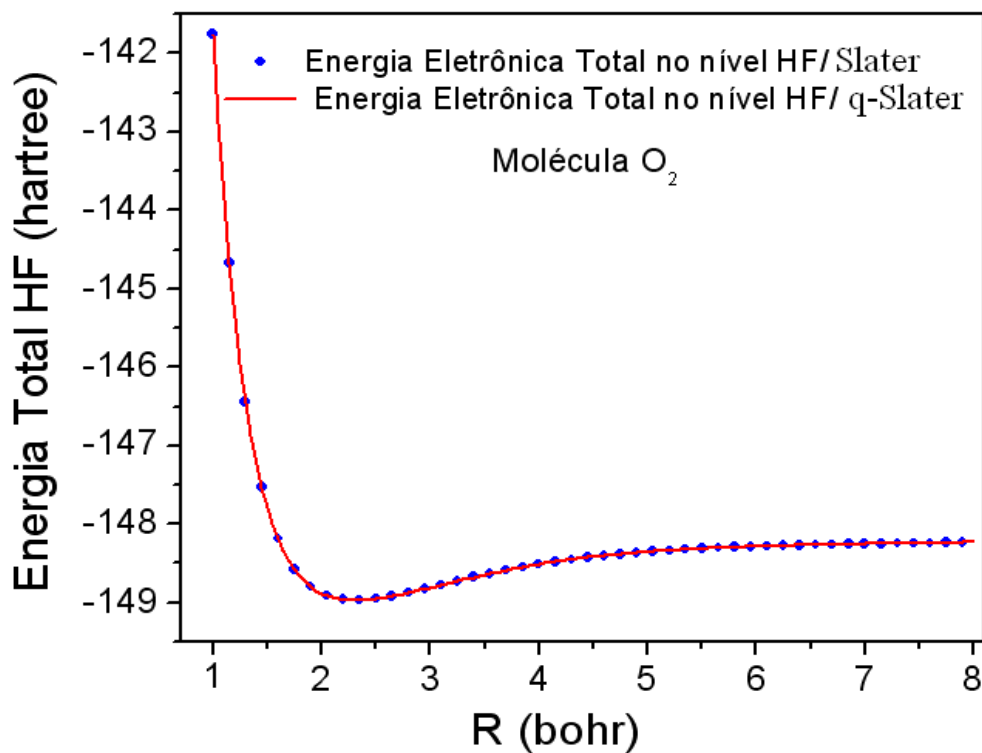


Figura 2.4: *Curvas de Energia Potencial para o sistema O₂ obtida com o método Hartree-Fock (utilizando a base de Slater) e o método q-Hartree-Fock (com a função qMorse ajustada para a base de Slater).*

respectivamente. Estes resultados mostram que o método q-Hartree-Fock é capaz de diminuir o esforço computacional reduzindo drasticamente o tempo de CPU, e de fornecer resultados coerentes e satisfatórios.

Capítulo 3

Dinâmica de núcleos

3.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas no estudo de dinâmica de reação de núcleos. O capítulo será iniciado com uma abordagem a respeito das características fundamentais que devem apresentar uma boa superfície de energia potencial. Em seguida, tem-se uma descrição dos métodos empregados na construção das SEPs e as funções mais utilizadas no ajuste das energias experimentais. Este capítulo, será finalizado com uma descrição dos métodos utilizados na obtenção das propriedades dinâmicas dos sistemas.

3.2 Superfície de Energia Potencial (SEP)

Atualmente o estudo de dinâmica de reações de núcleos tem início com a determinação da superfície de energia potencial (SEP) do sistema molecular. A SEP é obtida resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica para uma malha de configurações geométricas dos núcleos. De posse destas energias pode-se ajustar, por interpolação e extrapolação, uma função analítica que cubra todo este espaço de configurações. Com esta estratégia, obtém-se uma função analítica capaz de descrever todas as interações do sistema molecular.

Partindo da aproximação de Born-Oppenheimer (Capítulo 2, seção 2.2.1) que permite fazer a separação dos movimentos eletrônico e nuclear, pode-se escrever uma equação análoga à equação de Schrödinger eletrônica (2.4) para a parte nuclear como

$$\hat{H}_{Nuc}\Phi_{Nuc} = E_{Tot}\Phi_{Nuc}, \quad (3.1)$$

em que

$$\hat{H}_{Nuc} = - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + V(R). \quad (3.2)$$

Na equação (3.2) o termo que representa a energia potencial $V(R)$, é obtido a partir da solução da equação de Schrödinger eletrônica. Para se descrever corretamente a maioria dos fenômenos de interesse, é preciso obter as energias eletrônicas para todas as configurações nucleares possíveis, estas energias são conhecidas como superfície de energia potencial (SEP). Como resolver a equação de Schrödinger eletrônica para todos os arranjos geométricos entre os núcleos é uma tarefa impossível dentro das metodologias existentes, o que se faz é encontrar as energias eletrônicas para um

amplo e representativo conjunto de configurações nucleares e posteriormente, ajusta-se uma função analítica sobre estes pontos.

A mecânica quântica, via métodos aproximativos, proporciona a solução da equação de Schrödinger eletrônica em diferentes geometrias moleculares, porém, determinar teoricamente todas as características necessárias para a construção de uma SEP torna-se uma tarefa muito dispendiosa do ponto de vista computacional. A dificuldade surge devida a dois motivos principais: o primeiro está na solução da equação de Schrödinger eletrônica para uma grande quantidade de configurações nucleares que são necessárias para uma boa descrição da SEP desde a posição dos reagentes até o produto. O segundo motivo está na dificuldade de se encontrar os níveis de cálculo e as funções de base que consigam descrever de forma acurada as energias da SEP, sendo que esta apresenta grandes diferenças físico-químicas em cada região.

Para prosseguir com o estudo de dinâmica, o próximo passo é a descrição da SEP como uma forma funcional. É necessário utilizar uma função que apresente uma alta flexibilidade, ou seja, deve-se utilizar uma função que contenha uma grande quantidade de parâmetros ajustáveis, pois a SEP contempla características extremamente diferentes no espaço das configurações nucleares.

A qualidade dos resultados obtidos para as propriedades dinâmicas via solução da equação de Schrödinger nuclear depende fortemente da qualidade da SEP obtida para o sistema. Uma boa SEP deve apresentar as seguintes características:

- Oferecer uma boa representação dos canais assintóticos desde a região do produto até o reagente, contendo todas as propriedades de simetria do sistema.
- Representar o potencial com maior exatidão nas regiões de forte interação, onde

se tenha dados experimentais ou teóricos e apresentar um comportamento aceitável nas regiões onde não há informações disponíveis.

- Apresentar uma conexão suave entre as regiões de forte interação e as regiões assintóticas.

Na literatura atual, as funções mais utilizadas na construção de superfícies de energia potencial se baseiam em expansões polinomiais como, por exemplo, no modelo de três corpos a expansão polinomial de grau N em coordenadas do tipo Bond-Order [17]

$$V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N C_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{BC}^j \rho_{AC}^k, \quad (3.3)$$

onde

$$\rho_m = e^{-\beta_m(R_m - Req_m)}, \quad m = AB, \quad BC \quad \text{e} \quad AC \quad (3.4)$$

sendo β um parâmetro espectroscópico, R_m a distância entre os dois átomos em questão, Req_m a distância de equilíbrio, e C_{ijk} os parâmetros de ajuste.

Devido a limitações computacionais é necessário fazer algumas restrições na equação 3.3, visando a redução do número de parâmetros a serem ajustados. Porém, isto deve ser feito sem que haja perda na qualidade da SEP. As restrições usualmente feitas são quanto ao valor da soma dos índices $i + j + k$ e o grau do polinômio.

É importante ressaltar que existem grandes dificuldades dentro desta metodologia. A obtenção das energias *ab initio* via mecânica quântica, onde se deve investigar o tipo de função base, os níveis de cálculos (MP2, MP4, CI,...) que fornecem uma descrição realista do problema, pode ser uma tarefa demorada que leva meses para

ser executada. Uma tarefa não menos trabalhosa é ajustar as funções analíticas sobre os pontos *ab initio*. No espaço dos parâmetros, as formas funcionais apresentam uma grande quantidade de mínimos locais devido ao elevado número de parâmetros, este fato torna o ajuste destas funções uma tarefa muito dispendiosa computacionalmente.

3.2.1 Expansão de Muitos Corpos

As metodologias atuais utilizadas no estudo de dinâmica de reações de núcleos são dependentes de uma forma funcional que represente a energia potencial do sistema. Um procedimento bastante utilizado na obtenção destas formas funcionais é a expansão em muitos corpos. Este método foi proposto por Murrell e colaboradores [18] e ficou conhecido como MBE (do inglês Many-Body Expansion). Dentro deste método, a SEP do sistema poliatômico é construída como uma soma das contribuições dos potenciais de interações, desde o termo de um corpo até o termo de N corpos:

$$V_{ABC\dots N}^{MBE} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) + \dots + V_{ABC\dots N}^{(N)}(R_i). \quad (3.5)$$

O primeiro termo desta expressão é o termo devido a um corpo, o qual representa a soma dos potenciais atômicos que compõe o sistema. O segundo é o termo de interação entre dois corpos que é a soma de todas as possíveis combinações de potenciais diatômicos. O terceiro é o termo de interação entre três corpos que é constituído pela soma de todos potenciais triatômicos possíveis. O último termo representa o potencial de interação de todos os corpos simultaneamente e sua contribuição para o potencial total depende da posição relativa de todos os átomos constituintes. No caso particular de um sistema formado por três átomos a equação(3.5) é escrita

como:

$$V_{ABC}^{MBE} = V_A^{(1)}(R_A) + V_B^{(1)}(R_B) + V_C^{(1)}(R_C) + V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + V_{BC}^{(2)}(R_{BC}) + V_{AC}^{(2)}(R_{AC}) + V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AB}). \quad (3.6)$$

Os termos de um corpo representam as energias dos átomos quando eles estão completamente afastados uns dos outros. Os termos de dois corpos representam as energias dos diátomos presentes nos reagentes ou nos produtos. O termo de três corpos representa a energia do estado de transição quando todos os átomos estão próximos uns dos outros.

O método MBE é bastante empregado por garantir que todos os canais assintóticos sejam bem representados e por facilitar o ajuste da SEP, uma vez que dentro da metodologia MBE o termo de três corpos pode ser encontrado pela expressão:

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AB}) = V_{ABC}^{MBE} - V_A^{(1)}(R_A) - V_B^{(1)}(R_B) - V_C^{(1)}(R_C) - V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) - V_{BC}^{(2)}(R_{BC}) - V_{AC}^{(2)}(R_{AC}), \quad (3.7)$$

sendo possível assim, ajustar separadamente o termo de dois corpos para depois ajustar o termo de três corpos.

3.2.2 Método Quasi-Clássico das Trajetórias (QCT)

O método quasi-clássico das trajetórias recebe esse nome por fazer uso da mecânica clássica na determinação das posições e das velocidades dos átomos em uma reação química. Dentro desse método, antes do choque, o reagente possui um

estado quântico rovibracional e se encontra em uma configuração inicial dada por suas coordenadas e momentos associados. Durante a colisão, o processo é descrito pelas equações clássicas, onde se resolve as equações de Hamilton do movimento e se encontra um conjunto de coordenadas e momentos associados à configuração do sistema colisional. Após o choque, o produto se encontra em um novo estado quântico rovibracional final. Este método permite visualizar toda a trajetória da reação desde o estado dos reagentes até o estado dos produtos. A utilização desse método é mais eficaz para sistemas formados por átomos mais massivos que possuem maiores momentos, onde se tem uma redução dos efeitos quânticos provocada pela diminuição do comprimento de onda de de Broglie.

O método QCT tem como base a utilização da forma funcional da SEP que descreva com a melhor exatidão possível as informações abordadas teoricamente mediante cálculos quânticos *ab initio*. A SEP desempenha o papel do potencial de interação entre os átomos constituintes e depende exclusivamente das distâncias internucleares.

Sabe-se que a equação de Schrödinger nuclear é quem governa o movimento dos núcleos, na qual o Hamiltoniano nuclear para um sistema de M núcleos em coordenadas cartesianas é dado pela equação

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + V(R). \quad (3.8)$$

ou ainda

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \frac{p_i^2}{2m_i} + V(R). \quad (3.9)$$

em que m_i é a massa do núcleo i , R é a distância internuclear e p_i é o momento conjugado do núcleo i . O primeiro termo deste Hamiltoniano é a energia cinética dos

núcleos e o segundo termo a energia potencial. Esta energia potencial é representada pela forma funcional da SEP que foi ajustada aos pontos *ab initio* obtidos pela resolução da equação de Schrödinger eletrônica.

A maneira mais adequada de representar o Hamiltoniano é escrevê-lo em termos das variáveis do centro de massas. Neste tipo de problema, as coordenadas de centro de massa mais utilizadas são as coordenadas de Jacobi [54]. Estas coordenadas são definidas como:

$$Q_i = q_{i+6} - q_{i+3}, \quad (3.10)$$

$$Q_{i+3} = q_i - \frac{m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_B + m_C}, \quad (3.11)$$

$$Q_{i+6} = \frac{m_A q_i + m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_A + m_B + m_C}, \quad (3.12)$$

em que q_{i+j} , com i variando de 1 até 3 e j assumindo os valores 0, 3 ou 6, representam as coordenadas cartesianas de um sistema triatômico, isto é, para $j = 0$ tem-se o conjunto de coordenadas cartesianas do átomo A(q_1, q_2, q_3). Para $j = 3$ tem-se as coordenadas do átomo B(q_4, q_5, q_6). E para $j = 6$ as coordenadas cartesianas do átomo C(q_7, q_8, q_9). O sistema de coordenadas de Jacobi está ilustrado na figura (3.1), na descrição de uma reação de três corpos ($A + BC$) em um dado caminho de reação específico.

Nesta notação as coordenada do átomo C em relação ao átomo B são dadas por Q_1, Q_2 e Q_3 , que correspondem ao vetor q_A da figura (3.1). As coordenadas do átomo A em relação ao centro de massa da molécula BC são Q_4, Q_5 e Q_6 , seu correspondente na figura é o vetor Q_A . Já as coordenadas Q_7, Q_8 e Q_9 , estão relacionadas

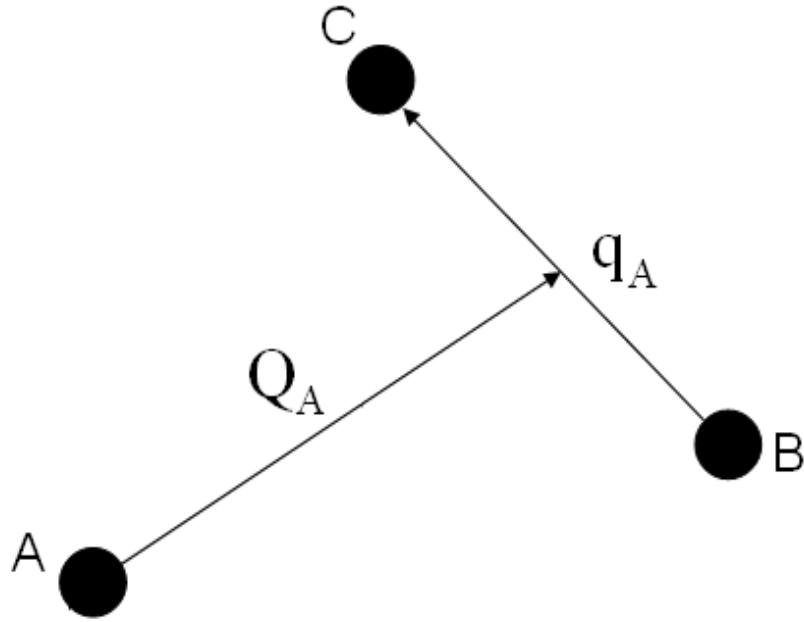


Figura 3.1: Sistema de coordenadas utilizado para o tratamento clássico da colisão $A + BC$

com o centro de massa do sistema.

O Hamiltoniano expresso em termos das coordenadas de Jacobi é dado por:

$$H(\{\mathbf{Q}\}, \{\mathbf{P}\}) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{P_i^2}{2\mu_{BC}} + \frac{P_{i+3}^2}{2\mu_{A,BC}} + \frac{P_{i+6}^2}{2M} \right) + V[R_{AB}(\{\mathbf{Q}\}), R_{BC}(\{\mathbf{Q}\}), R_{AC}(\{\mathbf{Q}\})], \quad (3.13)$$

em que as massas reduzidas do diátomo BC e do átomo A em relação ao centro de massa do diátomo BC são, respectivamente

$$\mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (3.14)$$

e

$$\mu_{A,BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}, \quad (3.15)$$

e as coordenadas cartesianas expressas em termos das coordenadas de Jacobi são:

$$R_{AB}(\{\mathbf{Q}\}) = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i + Q_{i+3} \right)^2}, \quad (3.16)$$

$$R_{BC}(\{\mathbf{Q}\}) = \sqrt{\sum_{i=1}^3 Q_i^2} \quad (3.17)$$

e

$$R_{AC}(\{\mathbf{Q}\}) = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i - Q_{i+3} \right)^2}. \quad (3.18)$$

Com esta notação, as equações de Hamilton são escritas como:

$$\dot{Q}_i = \frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_{Q_i}} \quad (3.19)$$

e

$$\dot{P}_{Q_i} = \frac{dP_{Q_i}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \quad (3.20)$$

em que $i = 1, 2, \dots, 6$. Isto é feito sem que haja perda no tratamento quasi-clássico, pois o potencial utilizado não depende das coordenadas (Q_7 , Q_8 e Q_9) do centro de massa e os momentos do centro de massa do sistema são constantes de movimento e podem ser retidos do Hamiltoniano sem nenhum prejuízo.

As trajetórias das partículas podem ser encontradas pela evolução temporal do ponto $\{Q_i, P_i\}$ no espaço de fase. Para isto deve-se resolver doze equações diferenciais simultaneamente.

Uma forma de resolver estas equações é via integração numérica das expressões:

$$Q_i(t + \delta) = Q_i(t) + \int_t^{t+\delta} \dot{Q}_i dt \quad (3.21)$$

e

$$P_i(t + \delta) = P_i(t) + \int_t^{t+\delta} \dot{P}_i dt, \quad (3.22)$$

em que $Q_i(t)$ e $P_i(t)$ representam as coordenadas e os momentos associados a um instante t , $Q_i(t + \delta)$ e $P_i(t + \delta)$ representam as coordenadas e os momentos em um tempo $t + \delta$. Existem vários métodos para se integrar numericamente as equações de Hamilton, porém os mais utilizados são os de Rung-Kutta e o de Adams-Moulton [34].

Como resultado desta integração, tem-se um conjunto de coordenadas e momentos dos núcleos que determinam uma trajetória no processo de colisão. Cada trajetória depende exclusivamente das condições iniciais do problema, sendo que condições iniciais iguais levam sempre à mesma trajetória.

Na figura (3.2) tem-se uma representação geométrica de um processo colisional entre um átomo e uma molécula diatômica, onde também temos representado um conjunto de condições iniciais que determinam de forma unívoca uma dada trajetória.

O parâmetro b é chamado de parâmetro de impacto e representa a distância lateral inicial com que a partícula é lançada em relação ao centro de massa do diátomo. O parâmetro ρ fornece a distância do átomo A ao centro de massa da molécula BC no início da trajetória. θ e φ são os ângulos azimutal e polar, respectivamente, que orientam a direção da ligação BC . A direção do momento angular rotacional j da molécula BC é dada pelo ângulo η , que corresponde ao ângulo entre j e um vetor de referência dado pelo produto vetorial de R_{BC} com o vetor unitário k . Por último, temos a velocidade relativa v_r entre o átomo A e a molécula BC .

Após a colisão um outro conjunto de parâmetros finais é obtido para o pro-

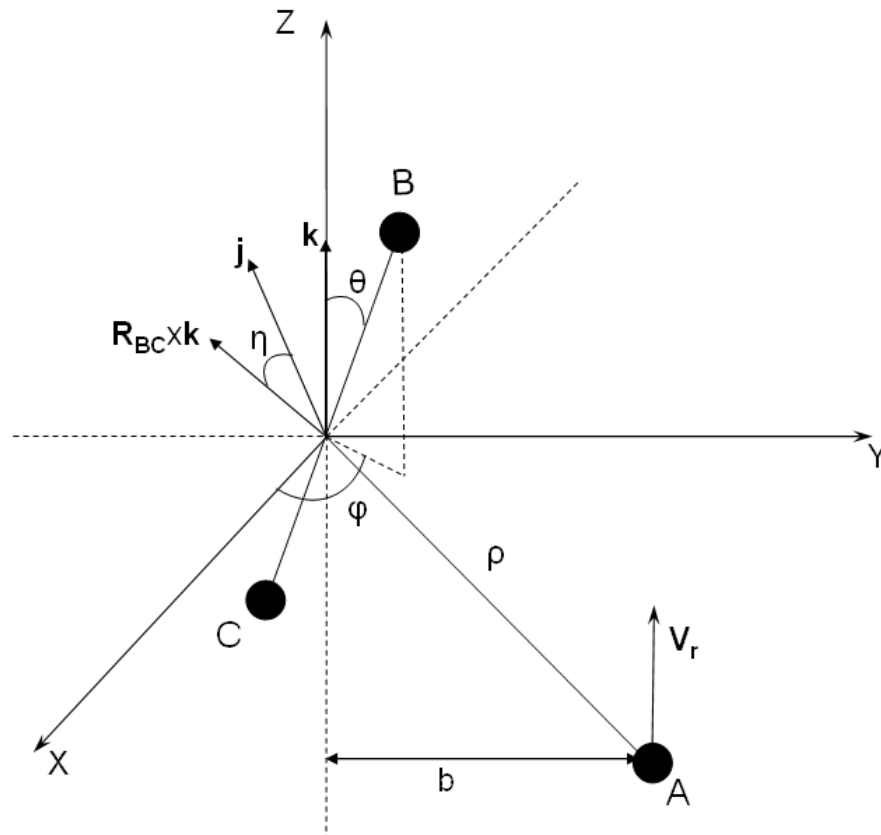


Figura 3.2: *Representação geométrica da colisão de um átomo com uma molécula diatômica*

duto. Com esses novos parâmetros é realizada uma análise energética do produto da colisão. Para o exemplo em que se inicia a reação com a configuração $A + BC$ e obtém-se como produto final $AB + C$, a energia de translação E'_{tr} do átomo C em relação a molécula produto BC , pode ser obtida pela equação:

$$E'_{tr} = \frac{1}{2\mu_{C,AB}} \sum_{i=1}^3 (P'_{i+3})^2, \quad (3.23)$$

onde $\mu_{C,AB}$ é a massa reduzida do átomo C com relação a molécula AB .

A energia total do sistema se conserva durante toda a trajetória e pode ser

escrita como:

$$E_{tot} = E_{tr} + E_{int}(BC) + \Delta E = E'_{tr} + E'_{int}(AB), \quad (3.24)$$

na qual ΔE é a diferença entre as energias de dissociação da molécula BC e da molécula AB , o termo $E_{int}(BC)$ e $E'_{int}(AB)$ são, respectivamente, as energias internas das moléculas BC e AB .

A energia interna da molécula é dada pela soma das energias rotacional e vibracional. Para a molécula produto a energia interna é expressa por:

$$E'_{int}(AB) = E'_{vib} - E'_{rot}, \quad (3.25)$$

na qual a energia rotacional E'_{rot} é dada pela diferença entre o mínimo da curva do potencial efetivo e o mínimo clássico do potencial da molécula produto [35], isto é:

$$E_{rot} = \min \left[V(r_{AB}) + \frac{j \cdot j}{2\mu_{AB} r_{AB}^2} \right] - V(r_{eqAB}), \quad (3.26)$$

onde $V(r_{AB})$ e $V(r_{eqAB})$ representam os valores dos potenciais diatômicos para as distâncias internucleares r_{AB} e r_{eqAB} , respectivamente.

A energia vibracional E'_{vib} da molécula produto pode ser obtida pela diferença entre a energia interna e a energia rotacional, ou seja:

$$E'_{vib} = E'_{int}(AB) - E'_{rot}. \quad (3.27)$$

Os estados quânticos (v', j') da molécula produto podem ser determinados

pelas seguintes expressões obtidas da referencia [36]:

$$j' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4j \cdot j'}{\hbar^2}}, \quad (3.28)$$

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \hbar} \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{AB} \left(E'_{int} - V(r_{AB}) + \frac{j \cdot j'}{2\mu_{AB} r_{AB}^2} \right)} dr_{AB}. \quad (3.29)$$

A seção de choque reativa para cada estado rovibracional (v, j) do reagente, é determinada após um tratamento estatístico onde as condições iniciais são mantidas, variando apenas o valor do parâmetro de impacto b . Dentro dessa metodologia a seção de choque é dada por:

$$S_r(E_{tr}, v, j) \simeq \pi b_{\max}^2 \frac{N_r(E_{tr}, v, j)}{N(E_{tr}, v, j)}, \quad (3.30)$$

onde $N_r(E_{tr}, v, j)$ é o número de trajetórias reativas e $N(E_{tr}, v, j)$ é o número total de trajetórias. O erro estatístico para cada seção de choque reativa é:

$$\Delta S_r(E_{tr}, v, j) = \pi b_{\max}^2 \frac{N_r}{N} \sqrt{\frac{N - N_r}{N N_r}}. \quad (3.31)$$

Outras propriedades estatísticas que podem ser obtidas a partir do método QCT são as taxas de reação, o ângulo de espalhamento da molécula produto e as distribuições translacional, rotacional e angular do produto.

3.3 Curvas de Energia Potencial (CEP)

Para se estudar teoricamente uma reação química é necessário um grande esforço computacional. Uma das metodologias que viabilizam esse estudo é o MBE.

Dentro dessa metodologia os potenciais interatômicos são tratados de forma independente, sendo a energia potencial do sistema representado pela soma de todas as contribuições. Assim pode-se obter de forma independente cada termo do potencial. O termo que representa o potencial entre dois átomos pode ser encontrado por meio do ajuste de uma função sobre uma curva de energia potencial *ab initio* do sistema. Esta curva é obtida através de cálculos *ab initio* acurados que levam em consideração os efeitos de correlação eletrônica para distâncias interatômicas que vão desde a região de forte interação, onde os núcleos estão bem próximos, até regiões de fraca interação, onde ocorre a dissociação da molécula.

Existem varias propostas para funções que ajustem as curvas de energia potencial dos sistemas di-atômicos, porém as mais utilizadas são as funções do tipo *Bond-Order* [17] e *Rydberg generalizada* [18].

3.3.1 Polinômios em coordenadas Bond-Order.

O conceito BO foi introduzido por Pauling como um parâmetro de classificação da força de ligação de uma molécula diatômica [38]. A ordem de ligação entre dois átomos A e B é definida como

$$\eta_{AB} = e^{-\beta_{AB}(R_{AB}-R_{eq})}, \quad (3.32)$$

em que R_{AB} é a distância internuclear entre os átomos A e B , R_{eq} representa a distância de equilíbrio e β_{AB} é um parâmetro relacionado com a força de interação entre os átomos da molécula. Nesta representação, quando a separação intermolecular é igual à distância de equilíbrio, a ordem de ligação é igual a 1. Quando afastamos

um átomo do outro, a ordem da ligação vai diminuindo até chegar a zero para uma distância de separação infinita. No caso da aproximação dos átomos, a ordem de ligação irá aumentar até alcançar o valor limite de $e^{\beta_{AB}R_{eq}}$. Esta análise mostra que as interações interatômicas no espaço BO estão confinadas no intervalo de 0 a $e^{\beta_{AB}R_{eq}}$.

A função do tipo BO é uma função polinomial escrita como uma combinação de exponenciais e é dada pela equação:

$$V([\mathbf{a}], \rho, \beta) = \sum_{j=1}^n a_j (\exp(-\beta\rho))^j, \quad (3.33)$$

em que, n é o grau do polinômio *Bond-Order*, os a'_j s são os parâmetros de ajuste, $\rho = R - R_{eq}$, sendo R a separação entre os núcleos, e R_{eq} o comprimento de equilíbrio da ligação.

3.3.2 Função de Rydberg Generalizada.

Uma outra forma funcional que tem sido bastante empregada no ajuste de sistemas diatômicos é a função de Rydberg Generalizada. Esta forma é representada por

$$V([\mathbf{a}], \rho) = -D_e \left(1 + \sum_{j=1}^m a_j \rho^j \right) \exp(-a_1 \rho), \quad (3.34)$$

onde D_e é a energia de dissociação, os a'_j s são os parâmetros de ajuste, $\rho = r - r_{eq}$, sendo r a separação entre os núcleos e r_{eq} o comprimento de equilíbrio da ligação e m é o grau do polinômio *Rydberg*.

A escolha do tipo de função a ser utilizada no ajuste da curva de energia *ab initio* é feito através de testes, isto é, realiza-se testes ajustando as funções à curva de energia potencial do sistema diatômico e verifica-se qual oferece um menor erro χ^2

no ajuste. Após encontrar a forma funcional da CEP que se ajuste de forma aceitável em todos os pontos da curva, é necessário verificar se esta fornece bons resultados para as propriedades físico-químicas do sistema. Tais propriedades podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger nuclear. Nesta tese, o método utilizado na resolução da equação de Schrödinger nuclear foi o método da representação da variável discreta (DVR) [39].

Capítulo 4

Métodos de otimização.

Quando referimo-nos à otimização, estamos falando em melhorar o desempenho de um processo de interesse. Um processo pode ser otimizado através de uma manipulação adequada das variáveis que influenciam diretamente no resultado. Um exemplo de otimização é a síntese de um composto químico. Neste tipo de otimização tem-se como objetivo sintetizar uma certa substância, de forma que seu rendimento seja máximo. Para isto deve-se obter de forma otimizada a quantidade de cada reagente e as condições físicas e químicas que fornecem como resultado um maior rendimento da substância de interesse. Existem vários fatores que podem influenciar diretamente no resultado da síntese. Fatores como: a concentração dos reagentes, a pressão, o pH e a temperatura, são determinantes na obtenção do produto e podem ser ajustados de tal forma que nenhum outro arranjo entre eles forneça melhor resultado.

A otimização começa com a determinação de uma função, em geral chamada de função custo, que depende de um determinado número de parâmetros. No exemplo da síntese, a função custo é dada pelo rendimento da substância que depende dos parâmetros citados. Encontrar um rendimento maior ou menor consiste em mapear os valores de máximos e mínimos globais em uma hipersuperfície com dimensão igual

ao número de parâmetros.

Existem vários métodos empregados na otimização de uma função custo, alguns são baseados em métodos determinísticos e outros em métodos estocásticos. Os métodos determinísticos são os métodos gradientes que buscam o mínimo da função custo a partir da análise de suas derivadas. Estes métodos têm a vantagem de apresentar uma rápida convergência, porém, possuem o inconveniente de se prender facilmente aos mínimos locais existentes na hipersuperfície. Os métodos estocásticos são métodos de busca aleatória, que varrem toda a hipersuperfície da função custo, localizando os mínimos locais e globais. Seu inconveniente está no grande tempo computacional empregado na obtenção do mínimo global.

A grande questão existente quando se quer fazer uma otimização é saber qual método fornece o melhor resultado, isto é, que método é capaz de otimizar um processo com maior precisão e em um menor intervalo de tempo. A resposta desta questão ainda continua em aberto.

Neste trabalho são utilizados dois métodos na obtenção das curvas de energia potencial e superfícies de energia potencial. A idéia é construir um método híbrido que consiga escapar dos inconvenientes apresentados em cada método individualmente. Para tanto, será necessário fazer uso do método gradiente simplex e do método estocástico GSA.

4.1 O método Simplex.

O método simplex, em sua forma original, foi proposto em 1962 por Spendley, Hext e Himsforth [20] como uma alternativa na busca do mínimo global da

função custo em um processo de otimização. É um método de busca sequencial, com características de método gradiente, que possui um algoritmo de busca interativa com a vizinhança da solução corrente. Sua evolução é dada pela construção de figuras geométricas em n dimensões sobre a hipersuperfície da função custo. As figuras geométricas n -dimensionais recebem o nome de simplex e são constituídas de $n + 1$ vértices interligados pelas faces poligonais, onde o número de dimensões n está relacionado com o número de parâmetros a serem otimizados. Um simplex em duas dimensões é dado por um triângulo; em três, por um tetraedro e assim sucessivamente. A vantagem deste método em comparação com os métodos que utilizam derivadas está na redução do tempo computacional empregado na busca.

Na figura 4.1 tem-se uma representação vetorial de 1 simplex em duas dimensões. Os vetores \mathbf{P}_1 , \mathbf{P}_2 e \mathbf{P}_3 localizam os vértices 1, 2 e 3, respectivamente. O vetor \mathbf{P}_C localiza o centróide do semi-eixo que une os vértices 1 e 2. O vetor \mathbf{P}_4 é localização do vértice produzido pela primeira movimentação do simplex. Para uma certa superfície bidimensional, o vértice 2 seja o ponto mais próximo do mínimo, e o vértice 3 o que se encontra mais afastado. A regra básica de movimentação do simplex, está em uma reflexão do ponto 3 em torno do semi-eixo que une os pontos 1 e 2, isto origina o ponto 4.

A forma matemática para se efetuar esta movimentação é a seguinte:

$$P_C = \frac{1}{2}(P_1 + P_2), \quad (4.1)$$

$$P_4 = P_C + (P_C - P_3). \quad (4.2)$$

Com esta movimentação encontra-se um novo simplex definido pelos vértices

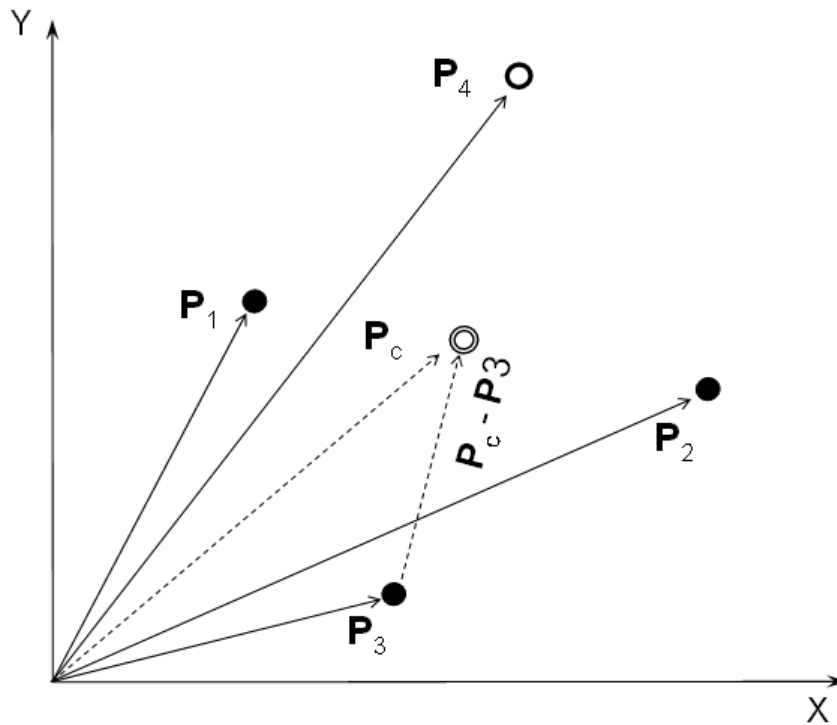


Figura 4.1: *Representação esquemática de 1 simplex e sua primeira regra de movimentação.*

1, 2 e 4. Uma nova análise é feita para classificar qual destes vértices se encontra mais próximos do mínimo. O ponto mais afastado é descartado após ser refletido para a obtenção de um novo vértice e a formação de um novo simplex. Se após a reflexão o ponto gerado continuar dando a pior resposta, significa que a movimentação está sendo feita na direção errada, então, deve-se fazer uma nova reflexão do segundo pior vértice encontrado. Assim o deslocamento sempre busca a direção do ótimo.

Na figura 4.2 tem-se uma representação da evolução do simplex na busca do mínimo de uma superfície bidimensional. O simplex inicial é dado pelos vértices A, B e C. Após classificá-los quanto à sua localização ficou determinado que o ponto A oferece a pior resposta. Faz-se, então, uma reflexão deste ponto e se obtém o novo simplex CDB. Este procedimento é repetido de forma que se obtenha um novo simplex

cada vez mais próximo do mínimo.

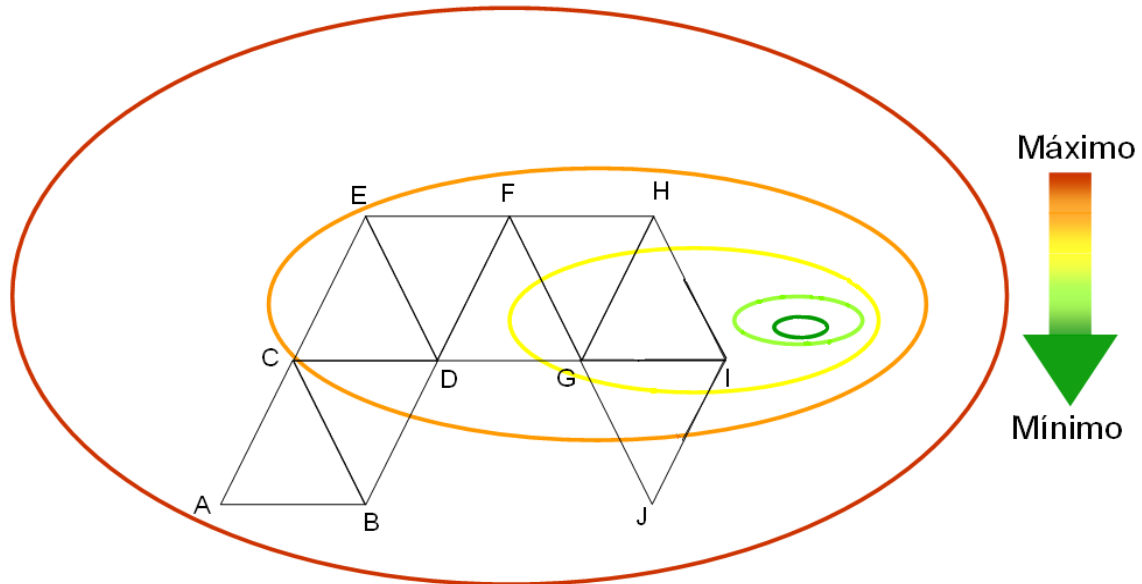


Figura 4.2: *Evolução do Simplex em duas dimensões.*

Este procedimento pode ser estendido para o caso *n-dimensional*. Neste caso determinamos os $n + 1$ vértices do simplex e os classificamos com relação ao mínimo da função. Os $n + 1$ pontos são representados pelo conjunto de coordenadas vetoriais:

$$P_1, P_2, P_3, \dots, P_k, \dots, P_n, P_{n+1}. \quad (4.3)$$

Seguindo as regras de movimentação discutidas anteriormente, o ponto com resposta indesejável P_k é eliminado e a reflexão feita através do centróide das hiperfaces dos vértices restantes. Assim o novo ponto é obtido pela expressão:

$$P = P_C + (P_C - P_k), \quad (4.4)$$

em que

$$P_C = \frac{1}{n}(P_1 + P_2 + \dots + P_{k-1} + P_{k+1} + \dots + P_n + P_{n+1}). \quad (4.5)$$

O método Simplex original apresenta limitações que dificultam a sua utilização em sistemas químicos. Um exemplo é a obtenção da geometria de equilíbrio de um determinado composto. Nesse caso os parâmetros a serem otimizados, de uma forma simplificada, são os comprimentos de ligação, os ângulos de ligação e os ângulos de torção. A medida que o sistema cresce, o número de parâmetros aumenta e, conseqüentemente, obtém-se uma hipersuperfície multidimensional que apresenta uma grande quantidade de máximos e mínimos locais. O mínimo global é encontrado ao acaso, sendo que este pode não ser alcançado se o simplex ficar preso a um mínimo local.

Estas limitações motivaram a modificação do método simplex original, tornando-o mais eficiente. As modificações foram propostas em 1965 por Nelder e Mead [40]. As mudanças que eles propuseram permitiram uma melhor movimentação e precisão do simplex na busca do mínimo global. No método Simplex modificado, as movimentações originais continuam valendo, porém foram acrescentadas por duas novas regras. Estas novas regras de movimentação estão ilustradas na figura 4.3. Uma delas foi a expansão do simplex em uma determinada direção, tornando seus saltos mais longos. Esta regra se aplica quando o ponto obtido pela reflexão continuar a apresentar o pior resultado. Esta expansão possibilita que o simplex possa explorar outras regiões e sair de um falso mínimo global. A outra modificação proposta foi a contração do simplex em todas as direções. Esta regra é aplicada para aumentar a precisão do método Simplex. Quando uma bacia atratora de mínimo é localizada e a aplicação das regras de movimentação não conseguem livrar o simplex desse mínimo, faz-se uma contração maciça do volume do simplex. Assim os próximos passos se

concentram de forma mais precisa em torno do ponto de menor valor da função custo.

O critério de parada do Simplex pode ser determinado quando a distância entre um

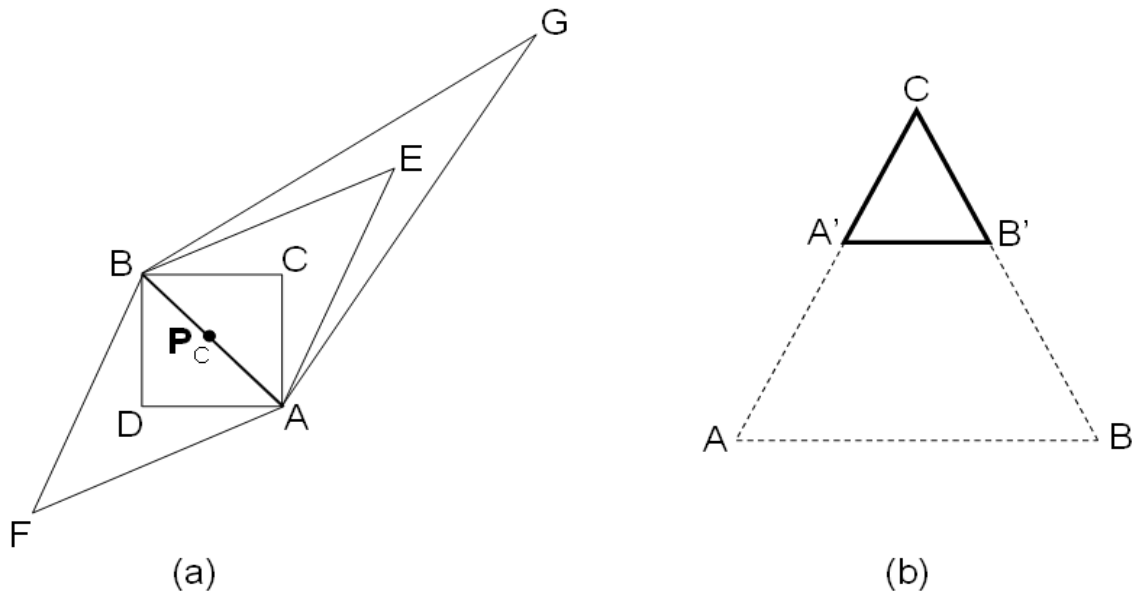


Figura 4.3: *Regras de movimentação complementares do simplex modificado. (a) expansão do simplex ao longo de uma direção e (b) contração maciça do simplex.*

passo e o anterior for menor do que uma distância mínima preestabelecida, ou ainda, pode-se utilizar como critério de parada, o decréscimo da função custo, a qual deverá ser menor em relação à anterior dentro de uma certa precisão.

Na figura 4.4 tem-se uma representação esquemática do algoritmo Simplex modificado.

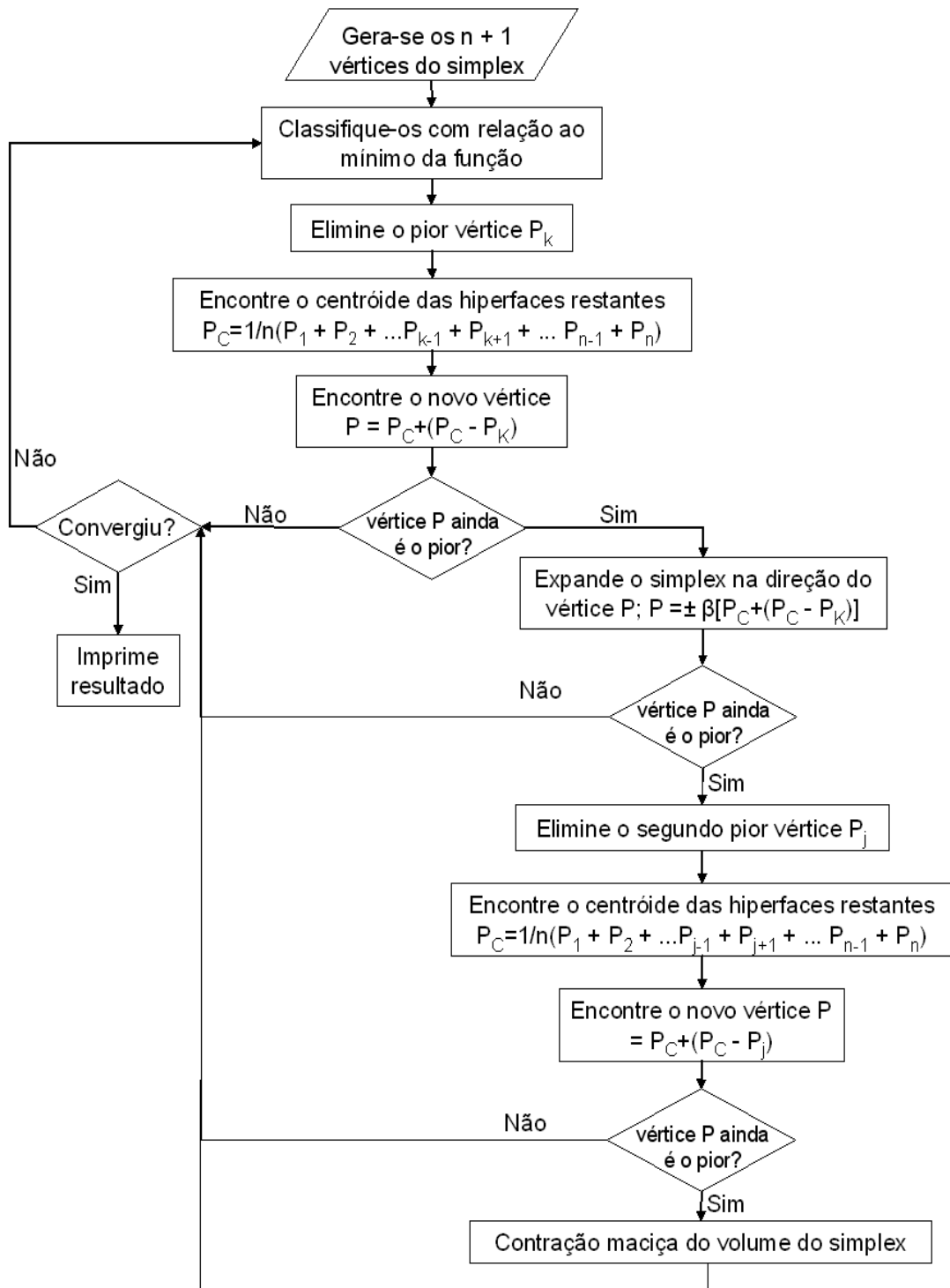


Figura 4.4: Fluxograma representativo do algoritmo Simplex.

4.2 O método *Simulated Annealing*.

A construção de algoritmos mais eficientes na busca do mínimo global é uma questão atual que pesquisadores de todas as áreas do conhecimento têm se dedicado. O grande consumo de tempo computacional e a dificuldade de escapar dos mínimos locais existentes na hipersuperfície são os maiores problemas encontrados no processo de otimização. Os métodos gradientes possuem como característica uma rápida convergência, porém se prendem facilmente a bacias atratoras de mínimos locais. Existem métodos mais eficientes que possuem habilidade de escapar dos falsos mínimos globais, porém, estes necessitam de um grande número de interações para oferecerem bons resultados, levando a um aumento no tempo computacional empregado. Um método que têm se revelado eficiente ao lidar com esta questão é o *Simulated Annealing (SA)* [41].

O *Simulated Annealing* se baseia em uma relação entre conceitos termodinâmicos e processos de otimização, nos quais a técnica de resfriamento gradual garante a obtenção do mínimo global. O termo "Annealing" vem do inglês e significa resfriamento e é usado na metalurgia e pelos vidreiros para modelar um material ou vidro usando o processo de resfriamento controlado. Em metalurgia, o processo de resfriamento quando feito de forma abrupta, leva a configurações atômicas que diferem da conformação de mínimo global. A conformação ideal, a de mínimo global, lembrando que podem existir vários mínimos globais no caso de estados degenerados, pode ser obtida através de um resfriamento adequado, isto é, deve-se promover um resfriamento lento de forma que os átomos da amostra tenham o tempo necessário de se acomodar nas posições que levam ao mínimo global de energia.

No *Simulated Annealing* a temperatura não expressa nenhum significado físico, ela se comporta como um ruído externo. Porém desempenha um papel similar no processo de otimização, onde com a diminuição da temperatura o SA vai diminuindo o seu espaço de busca, ficando na maior parte do tempo em torno da região do mínimo encontrado. O algoritmo SA possui uma convergência rápida, que pode ser obtida através da manipulação de seus parâmetros, e possui, também um artifício que permite sair de um mínimo local quando a probabilidade de aceitação permitir saltos mais longos. Na procura pelo mínimo da função, os saltos que proporcionam uma diminuição do valor da função sempre são aceitos, os que fornecem valores maiores podem ser aceitos dentro de uma probabilidade de aceitação dada pela distribuição de Boltzmann.

Algumas modificações foram feitas na proposta original de Kirkpatrick com o intuito de melhorar sua convergência e diminuir o tempo empregado no processo. O *Classical Simulated Annealing (CSA)* [42] foi proposto por Geman e Geman em 1984, onde eles mostraram que para garantir a convergência o resfriamento devia ser feito proporcionalmente com o inverso do logaritmo do tempo. Em seguida, em 1986, Ceperley e Alder [43] estenderam este algoritmo para sistemas quânticos. Em 1987, uma nova mudança foi proposta por Szu *et al.*, na qual houve a troca da distribuição de visitação gaussiana, por uma distribuição de Cauchy-Lorentz. Com esta distribuição, a maioria dos saltos são locais, mas esporadicamente, ocorrem saltos não-locais. Szu propôs, também que a temperatura tivesse um decaimento com o inverso do tempo. Estas mudanças proporcionaram uma minimização mais rápida e este método ficou conhecido como *Fast Simulated Annealing (FSA)* [44].

4.3 O método Generalized Simulated Annealing.

Em 1996, foi proposto um método mais abrangente que teria como casos particulares o *CSA* e o *FSA*. Tal método ficou conhecido como *Generalized Simulated Annealing GSA* [45]. Inspirado na Termodinâmica de Tsallis, este método utiliza a distribuição de Tsallis como distribuição de visitação, sendo que esta possui como casos particulares as distribuições de Cauchy-Lorentz e Boltzmann-Gibbs. Neste método, a variação da temperatura também foi generalizada de forma que as propostas de Geman e Geman [42] e Szu e Hartley [44] fossem englobadas em uma nova expressão para a variação da temperatura.

4.3.1 A função de Distribuição de Visitação Generalizada

A escolha apropriada da função de distribuição de visitação   de suma importância, porque   através dela que os novos incrementos são gerados para formarem novos saltos que podem ser aceitos ou não, dependendo da probabilidade de aceitação. Uma boa função de distribuição deve abranger toda a hipersuperfície dada pela função custo. No processo de otimização, a função de distribuição deve promover uma visitação local e semi-local, sendo privilegiada a visitação local. Neste contexto, a distribuição de Tsallis é a que oferece a melhor visitação, sendo que a sua distribuição pode ser ajustada ao problema através de um parâmetro de visitação q_V . Esta distribuição é dada pela seguinte equa o:

$$g_{q_V}(\Delta x_t) = \left(\frac{q_V - 1}{\pi} \right)^{\frac{D}{2}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_V - 1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_V - 1} - \frac{1}{2}\right)} \cdot \frac{[T(t)]^{\frac{-D}{(3-q_V)}}}{\left\{ 1 + (q_V - 1) \frac{(\Delta x_t)^2}{[T(t)]^{(3-q_V)}} \right\}^{\frac{1}{q_V - 1} + \frac{D-1}{2}}}, \quad (4.6)$$

sendo que Δx_t é o incremento da variável independente da função custo, D é o número de componentes independentes do problema e Γ é a representação da função Gama. No caso particular cujo o parâmetro q_V é igual a 1, esta distribuição recai na distribuição de visitação Gaussiana utilizada no CSA. Fazendo q_V igual a 2, tem-se como resultado a distribuição de Cauchy do FSA. Entretanto, para $q_V = \frac{5}{3}$ esta distribuição diverge e para $q_V \geq 3$ ela não é normalizável.

O parâmetro q_V está relacionado com a capacidade do GSA de percorrer toda o espaço de busca, isto é, quanto menor for q_V , maior será a quantidade de saltos longos gerados pela distribuição.

Neste trabalho, foi feito o uso de uma função de distribuição de visitação não-integrada, isto é, utilizamos a densidade de probabilidade de visitação g_{q_V} em vez da probabilidade de visitação. A integral da expressão 4.6 só possui solução analítica para os casos particulares em que $q_V = 1$ e $q_V = 2$. Então, seria necessário uma integração numérica para os demais casos. Um outro ponto contra a utilização da forma integrada, está nos limites de integração que é de menos infinito a mais infinito, o que é desnecessário para a construção de novos saltos. Com a função não integrada g_{q_V} pode-se trabalhar com um intervalo reduzido para a geração de novos saltos. Assim os novos saltos serão dados por

$$x_{t+1} = x_t + \Delta x_t, \quad (4.7)$$

$$\Delta x_t = g_{q_V}(r), \quad (4.8)$$

em que r é um número aleatório entre 0 e 1. O que define se um incremento é positivo

ou negativo é um novo número aleatório s que é sorteado e comparado com um valor arbitrário fixo, se s é maior, então o incremento é positivo, e se s é menor o incremento é negativo.

Uma outra consideração feita para a função g_{qv} foi considerar o parâmetro $D = 0$. Isto facilita o tratamento computacional, um vez que para $D = 0$ a g_{qv} só gera incrementos entre -1 e 1, e valores superiores de D poderiam extrapolar este intervalo.

4.3.2 A Generalização da Temperatura

Como visto, o decaimento da temperatura desempenha um papel fundamental na obtenção do mínimo global nos métodos *CSA* e *FSA*. No método *GSA*, a forma com que a temperatura diminui em relação ao tempo é dada por:

$$T(t) = T_1 \frac{2^{(q_T-1)} - 1}{(1+t)^{(q_T-1)} - 1}, \quad (4.9)$$

em que T_1 é a temperatura inicial do processo e t representa a variável tempo que é dada pelo número de interações computacionais. Esta expressão possui como caso particular as temperaturas utilizadas no *CSA*,

$$T_B(t) = T_B(1) \frac{\ln 2}{\ln(1+t)}, \quad (4.10)$$

e no *FSA*,

$$T_C(t) = \frac{T_C(1)}{t}, \quad (4.11)$$

sendo $T_B(1)$ e $T_C(1)$, as temperaturas iniciais utilizadas na *máquina de Boltzman* e *máquina de Cauchy*, respectivamente.

Em ambos os métodos as temperaturas iniciais T_1 , $T_B(1)$ e $T_C(1)$, devem assumir valores suficientemente grandes para permitir que haja um grande número de

transições no início do processo, na qual a probabilidade de aceitação é maior. Com o passar do tempo a temperatura vai diminuindo até atingir valores muito baixos. Quando isso ocorre, os saltos longos passam a ser raros e os métodos CSA, FSA e GSA passam a apresentar características de um método gradiente.

No método GSA, o parâmetro q_T atua no ritmo de variação do processo de resfriamento, influenciando de forma direta na performance do método.

4.3.3 Probabilidade de Aceitação Generalizada.

Apesar da função de distribuição de visitação abranger toda hipersuperfície dada pela função custo, o processo de minimização é gerenciado pela probabilidade de aceitação. A função probabilidade de aceitação é quem determina quais os passos gerados dentro da distribuição de visitação devem ser aceitos. No método GSA, a probabilidade de aceitação é construída de tal forma que, com a redução da temperatura durante os ciclos do processo, os pequenos saltos são mais facilmente aceitáveis em relação aos grandes. A probabilidade de aceitação generalizada utilizada no método GSA, é dada por

$$P_{q_A} = 1, \text{ se } \Delta E < 0 \quad (4.12)$$

$$P_{q_A} = \frac{1}{\left[1 + (q_A - 1) \frac{\Delta E}{T}\right]^{\frac{1}{(q_A - 1)}}, \text{ se } \Delta E \geq 0. \quad (4.13)$$

onde q_A é o parâmetro de aceitação, ΔE é a variação produzida na função custo entre dois passos subsequentes e T é a temperatura decrescente definida pela equação 4.9.

Na equação 4.13, é fácil observar que a temperatura e o parâmetro q_A exer-

cem um papel fundamental na determinação da probabilidade de aceitação. Uma probabilidade maior de aceitação pode ser obtida com uma manipulação adequada do parâmetro q_A e/ou na temperatura artificial T .

Uma visualização do algoritmo GSA pode ser feita através do fluxograma a seguir.

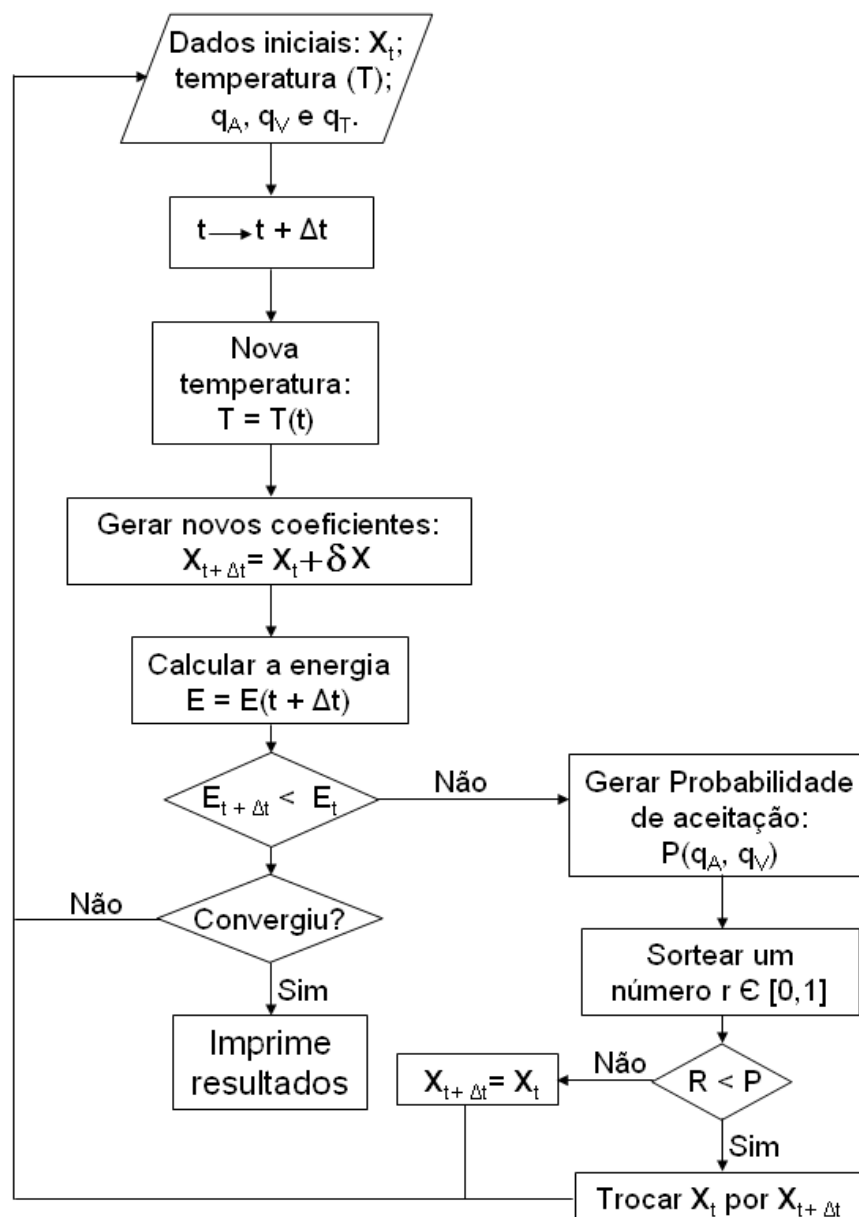


Figura 4.5: Fluxograma representativo do algoritmo GSA.

4.4 O método Híbrido utilizado no ajuste da SEP $Na+HF$.

Alguns trabalhos têm sido realizados em dinâmica de reações de núcleos mostrando a eficácia dos métodos de otimização no ajuste da superfície de energia potencial de sistemas reativos [15, 16, 46]. Uma alternativa viável para o ajuste de SEPs de sistemas colisionais é a utilização de métodos híbridos. Estes métodos são constituídos de duas ou mais metodologias de otimização visando suprimir a deficiência existente em cada método individualmente.

Nesse trabalho utilizou-se, de forma original, um método híbrido composto pelo método estocástico *Generalized Simulated Annealing* e o método gradiente *Simplex*. Acoplamos estes dois métodos de forma interativa, no qual o GSA inicia a busca mapeando toda a hipersuperfície de energia potencial. Após uma certa quantidade de ciclos, a temperatura do GSA deve diminuir o suficiente para que este apresente um comportamento de um método gradiente, porém, saltos longos ainda podem ser eventualmente aceitos. Este comportamento é inconveniente se estiver em uma bacia atratora de mínimo. Neste momento espera-se que a função objetivo tenha um comportamento convexo. Então, o método gradiente Simplex é acionado convergindo rapidamente para o mínimo absoluto da bacia atratora.

A construção de um algoritmo híbrido não é uma tarefa muito simples. O problema está em encontrar o momento exato para a transição de uma metodologia para outra. Com uma transição precoce do método GSA para o Simplex, corre-se o risco de aumentar drasticamente o número de interações e o processo não convergir. Porém, pode-se diminuir esse problema limitando o número de interações do Simplex, de forma que após alcançar o limite dado, o comando da busca é retornado para o

GSA. Um critério que pode ser utilizado para a transição é sempre que a função custo permanecer um certo número de ciclos com pequena alteração haja uma transição entre as metodologias. Deve-se ressaltar que os parâmetros obtidos no final da interação de uma metodologia deve ser utilizados como ponto de partida no outro método.

O algoritmo do GSA acoplado ao método simplex para o ajuste da SEP do sistema reativo $Na+HF$ está representado no seguinte fluxograma:

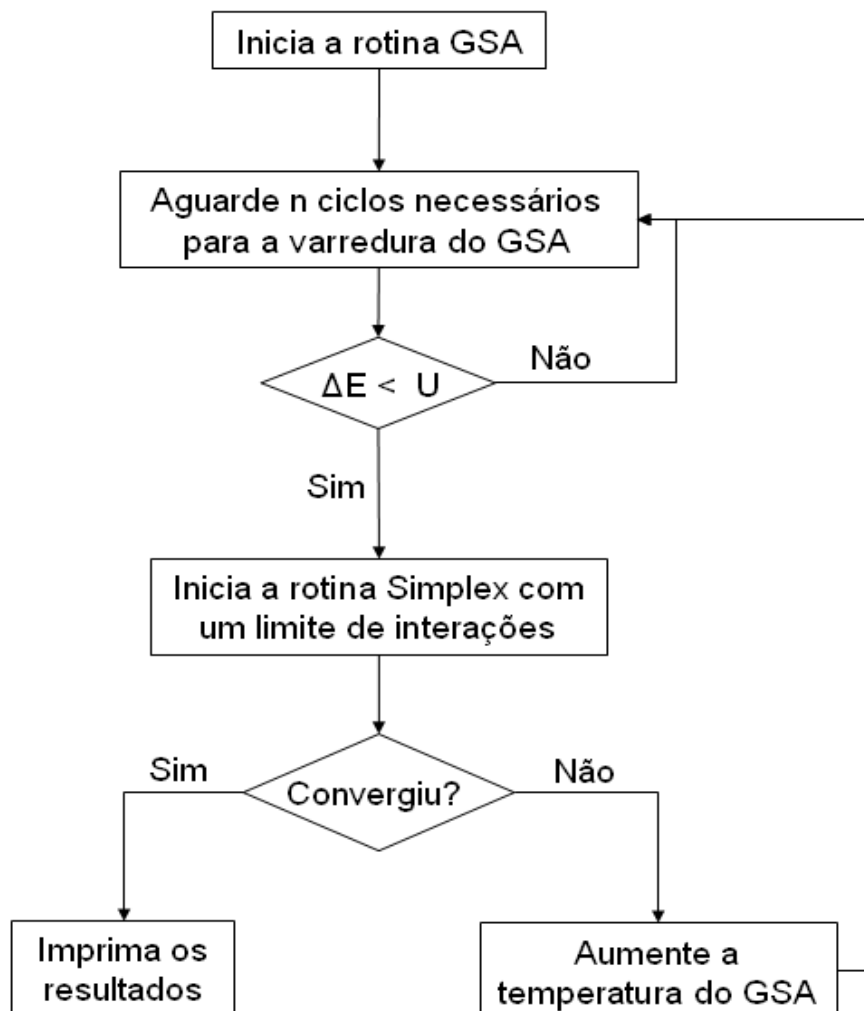


Figura 4.6: Fluxograma representativo do algoritmo Híbrido.

Capítulo 5

Obtenção de curvas de energia potencial (CEPs) de sistemas diatômicos usando as q-funções.

5.1 Introdução

Este capítulo apresenta-se, originalmente, novas formas funcionais para ajustes de curvas de energia potencial de sistemas diatômicos (Li_2 e H_2^+) [47]. Tais funções são definidas como q-Bond-Order (qBO) e q-Rydberg Generalizada (qRyd), as quais são obtidas trocando as exponenciais convencionais das funções Bond-Order (BO) e Rydberg Generalizada (Ryd) por q-exponenciais. A função q-exponencial, que surge naturalmente da Estatística não-extensiva proposta por Tsallis [14], é uma generalização da função exponencial convencional. A qBO e a qRyd apresentam uma maior flexibilidade quando comparadas às formas funcionais BO e Ryd. Desta forma as novas funções propostas ajustaram-se melhor as curvas de energia potencial de sistemas diatômicos.

5.2 As funções generalizadas (q-Funções)

Como visto anteriormente, a q-exponencial possui uma maior flexibilidade do que a exponencial convencional. Esta propriedade da q-exponencial se faz útil para melhorar a qualidade das curvas de energia potencial (CEPs). Neste sentido, foram introduzidas duas novas formas funcionais, chamadas aqui de q-Bond-Order (qBO) e q-Rydberg Generalizada (qRyd), para obter CEPs de sistemas moleculares diatômicos. Estas novas funções são criadas a partir das funções Bond-Order (BO) e Rydberg Generalizada (Ryd) nas quais as exponenciais convencionais são substituídas pela q-exponencial. Assim as formas funcionais para a qRyd e qBO são, respectivamente:

$$V^{qRyd}([\mathbf{a}], \rho) = -D_e^{qRyd} \left(1 + \sum_{j=1}^m a_j \rho^j \right) \exp_q(-a_1 \rho), \quad (5.1)$$

$$V^{qBO}([\mathbf{a}], \rho, \beta) = \sum_{j=1}^n a_j (\exp_q(-\beta \rho))^j, \quad (5.2)$$

em que D_e^{Ryd} é a energia de dissociação, os a'_j s são os parâmetros de ajuste, $\rho = r - r_{eq}$, sendo r a separação entre os núcleos e r_{eq} o comprimento de equilíbrio da ligação. No ajuste dos pontos *ab initio* utilizamos CEPs qBO (com $n=4$) e qRyd (com $m=3$).

5.3 Ajuste de CEPs dos sistemas diatômicos (H_2^+ e Li_2)

Neste trabalho, os coeficientes que melhor ajustam-se as energias *ab initio* dos sistemas H_2^+ e Li_2 é obtidos utilizando o método de minimização híbrido que se baseia no método de otimização global *Generalized Simulated Annealing* (GSA) [19] e

o método gradiente Simplex [40]. A função custo utilizada no processo de otimização é uma função erro conhecida como chi-quadrado (χ^2). Esta função é dada pela expressão:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (E_{\text{exp}_i} - E_{\text{cal}_i})^2}{\sum_{i=1}^n E_{\text{exp}_i}^2}, \quad (5.3)$$

na qual E_{exp_i} são as energias *ab initio* obtidas a partir da resolução da equação de Schrödinger eletrônica (a CEP), e E_{cal_i} são as energias calculadas a partir da forma funcional da CEP, equação 5.1 ou 5.2, com os coeficientes obtidos pelo método de otimização.

5.3.1 CEPs da molécula de H_2^+

Na tabela 5.1 apresenta-se os valores dos parâmetros das funções Ryd e q-Ryd encontrados no ajuste das energias *ab initio* da molécula de H_2^+ . Pode-se observar que o erro chi-quadrado (χ^2) associado ao ajuste feito com a q-Ryd é menor do que o erro encontrado com a Ryd. Em ambos os ajustes foram utilizadas energias *ab initio* com comprimento de ligação de equilíbrio fixo ($r_e = 1,9972 \text{ u.a.}$) dados em [48].

Tabela 5.1: *Parâmetros obtidos para as CEPs Ryd e q-Ryd da molécula de H_2^+ .*

Parâmetros	H_2^+ (Ryd)	H_2^+ (qRyd)
a_1	1,64282341220178463	1,65154432726337830
a_2	0,72460414566155618	0,77458327194603216
a_3	0,24001517981212334	0,19000605760170525
D_e	0,08232253895086163	0,10818575056728551
q		1,08317598520483882
χ^2	1,317074127990693E-012	1,726654845108249E-013

Energias e distâncias nucleares dadas em unidades atômicas.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram as CEPs Ryd e q-Ryd para a molécula de H_2^+ ,

respectivamente. Comparando estes resultados podemos observar que ambas as CEPs apresentam uma boa concordância com os pontos *ab initio* calculados para a molécula de H_2^+ .

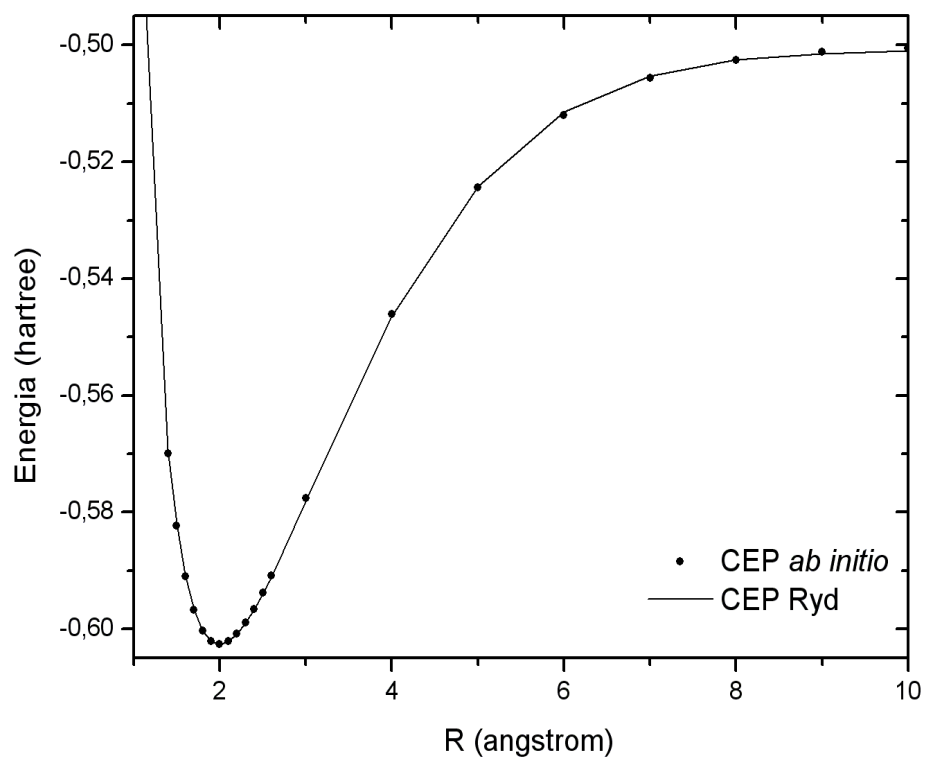


Figura 5.1: Comparação entre as CEPs Ryd (linha contínua) e *ab initio* (pontos) da molécula de H_2^+

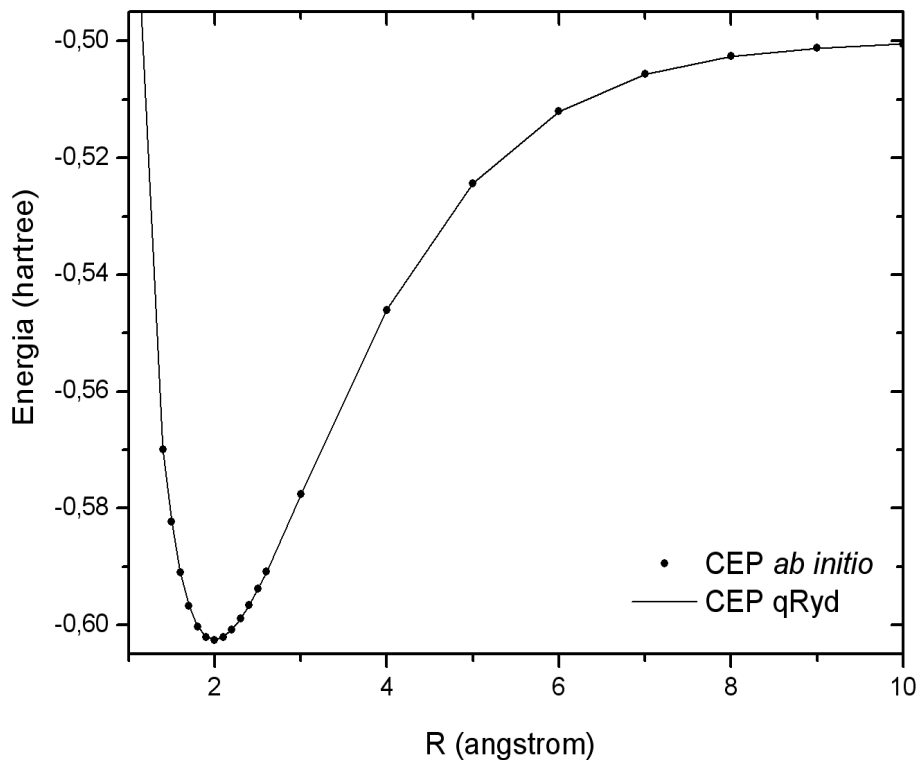


Figura 5.2: Comparação entre as CEPs qRyd (linha contínua) e **ab initio**(pontos) da molécula de H_2^+

Para verificar a qualidade destas CEPs na descrição das propriedades moleculares, calcula-se o espectro vibracional usando a equação de Schrödinger nuclear [25] e o método DVR [49]. Neste caso, utilizou-se o valor de massa reduzida da referência [48].

Na tabela 5.2 apresentamos os espectros vibracionais para as CEPs qRyd e Ryd em cm^{-1} . Comparando os valores encontrados na tabela 2 com os resultados obtidos na Ref. [48], temos os seguintes erros (ΔE) para as transições de estado 1-2, 1-3 e 1-4, respectivamente:

$$\Delta E_{qRyd(1-2)} = 1,116cm^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta E_{Ryd(1-2)} = 1,642cm^{-1};$$

$$\Delta E_{qRyd(1-3)} = 3,232cm^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta E_{Ryd(1-3)} = 6,860cm^{-1};$$

$$\Delta E_{qRyd(1-4)} = 7,507cm^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta E_{Ryd(1-4)} = 21,273cm^{-1}.$$

Tabela 5.2: *Espectro H_2^+ dado em cm^{-1} .*

	Ryd	qRyd	Ref. [48]
1-2	2190,380	2190,906	2192,022
1-3	4249,858	4253,486	4256,718
1-4	6177,055	6190,821	6198,328

Estes resultados mostram que o espectro qRyd apresenta uma melhor concordância com os valores dados na Ref. [48] do que o espectro Ryd.

Para confirmar a qualidade da CEP qRyd também é necessário calcular as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e . As constantes espectroscópicas foram obtidas combinando o espectro vibracional qRyd e Ryd com a equação 3 da referência [48]. Estes resultados estão apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3: *Constantes espectroscópicas H_2^+ dadas em cm^{-1} .*

	Ryd	qRyd	Ref. [48]	Ref [50]
ω_e	2320,03	2322,22	2325,2(2)	2322
$\omega_e x_e$	64,46	66,50	65,80(9)	66
α_e	1,560	1,578	1,566(2)	1,680

Os valores encontrados para as constantes espectroscópicas qRyd foram comparados com os valores experimentais [50] e (teóricos [48]). Os erros encontrados foram $0,22(2,98)cm^{-1}$, $0,5(0,70)cm^{-1}$ e $0,102(0,012)cm^{-1}$ para ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e , respectivamente.

Fazendo a mesma comparação com os resultados obtidos com a Ryd, obteve-se os seguintes erros $1,97(5,17)cm^{-1}$, $1,54(1,34)cm^{-1}$ e $0,120(0,006)cm^{-1}$, respectivamente. Estes resultados mostram que as constantes espectroscópicas qRyd são mais próximas dos valores experimentais do que as constantes espectroscópicas Ryd.

Os resultados do ajuste, bem como os resultados encontrados para o espectro vibracional e constantes espectroscópicas, confirmam que a CEP obtida utilizando a qRyd descreve melhor a molécula de H₂⁺.

5.3.2 CEPs da molécula de Li₂

Para a molécula de Li₂ as formas funcionais que melhor ajustaram os pontos *ab initio* foram a BO e qBO. Na tabela 5.4 são apresentados os parâmetros obtidos para as CEPs BO e qBO utilizados no ajuste das energias *ab initio* da referência [52], respectivamente. Em ambos os ajustes os valores dos parâmetros r_e e β foram fixados (veja referencia [52]). Nesta tabela, pode-se observar que o erro χ^2 qBO é da ordem de 10^{-2} menor do que o erro χ^2 BO. Pode-se observar também que o valor do parâmetro q não é próximo de um, o que significa que ele teve uma grande participação no aumento da flexibilidade da função qBO.

Tabela 5.4: Parâmetros obtidos para as CEPs BO e qBO da molécula de Li₂.

Parâmetros	Li ₂ (BO)	Li ₂ (qBO)
a_1	-53,2862924443164943	-54,842659245918
a_2	31,4942051638325324	37,244041044560
a_3	-3,3934891615987759	-7,383162300933
a_4	-0,0691090626347640	0,865656407915
q		0,862945220401
χ^2	0,171372077662225	3,920075962973561E-003

Energias em kcal/mol e distâncias nucleares em Angstroms.

Os resultados dos ajustes podem ser vistos nas figuras 5.3 e 5.4, nas quais

estão apresentados as CEPs BO e qBO, respectivamente. Nestas figuras pode-se observar o aumento da flexibilidade da função qBO em relação à BO, sendo que a CEP qBO mostra uma excelente sobreposição dos ponto *ab initio*.

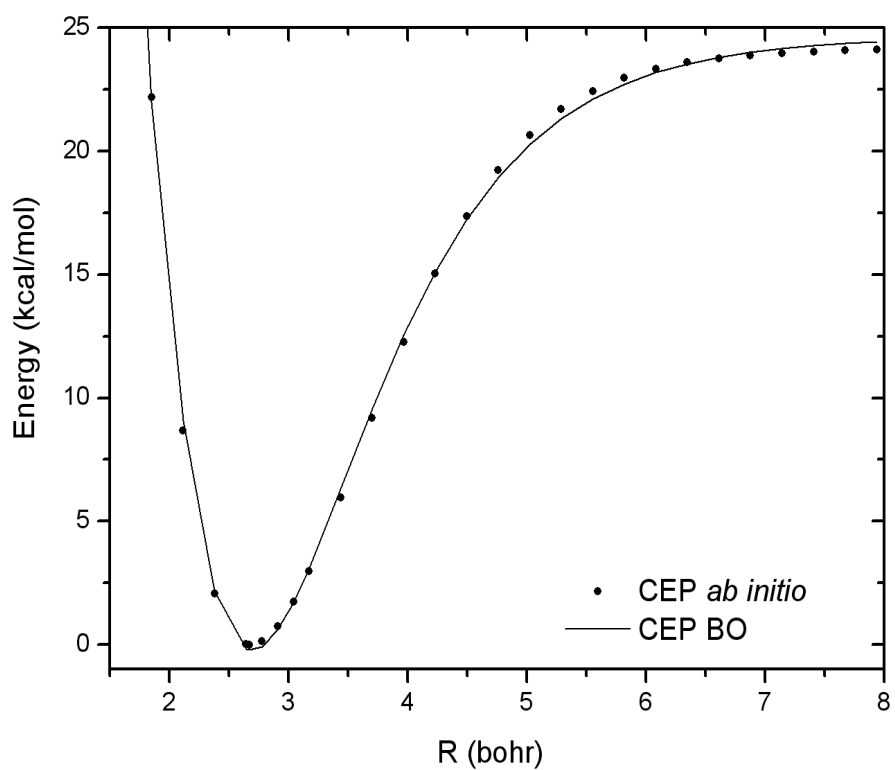


Figura 5.3: Comparação entre as CEPs BO (linha contínua) e ab initio(pontos) da molécula de Li_2

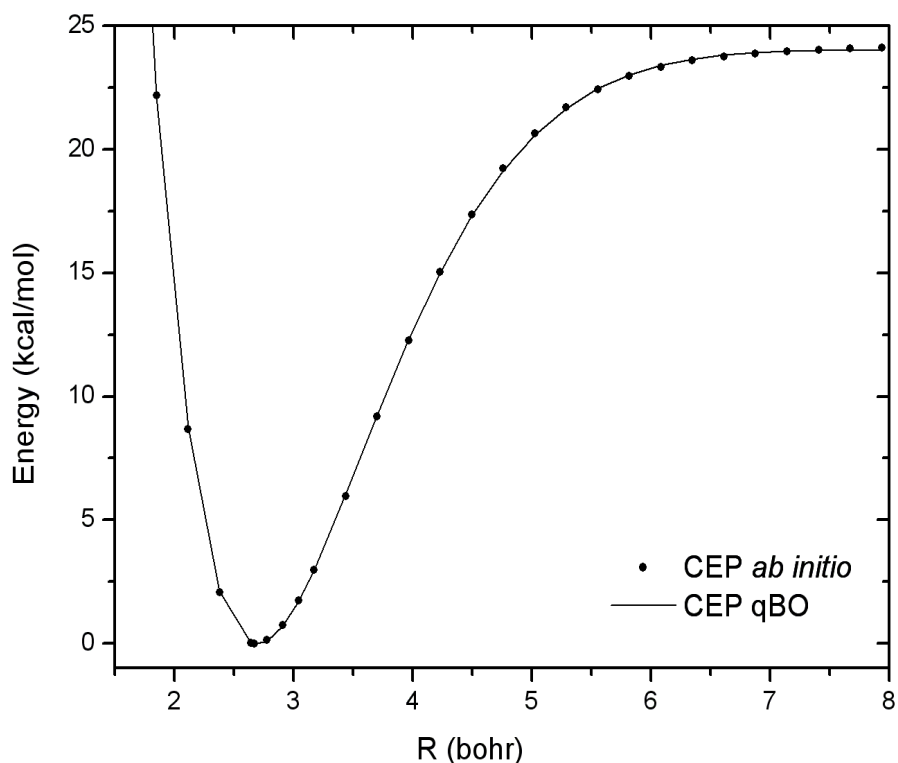


Figura 5.4: Comparação entre as CEPs qBO (linha contínua) e **ab initio**(pontos) da molécula de Li_2

Afim de confirmar a qualidade dos ajustes calcula-se os espectros vibracionais e também as constantes espectroscópicas utilizando as CEPs BO e qBO.

A tabela 5.5 mostra os 11 primeiros valores do espectro vibracional obtidos neste caso. Esta mesma tabela apresenta os valores teóricos e experimentais do espectro vibracional encontrados na literatura. Comparando estes resultados, pode-se ver uma excelente concordância entre os resultados do espectro qBO com o resultado experimental RKR [52].

Os erros mínimos e máximos encontrados para os cinco primeiros valores de espectros entre qBO e RKR foram de $0,01cm^{-1}$ (espectro 1-2) e $0,75cm^{-1}$ (espectro

Tabela 5.5: *Espectro Li_2 dado em cm^{-1} .*

Espectro	RKR [52]	FCIPP [52]	q-BO	BO
1-2	346,46	346,05	346,47	359,43
1-3	687,86	686,65	687,73	711,71
1-4	1024,08	1021,71	1023,68	1056,81
1-5	1355,01	1351,15	1354,26	1394,70
1-6	1680,54	1674,88	1679,36	1725,37
1-7	2000,56	1992,81	1998,90	2048,78
1-8	2314,95	2304,85	2312,79	2364,92
1-9	2623,58	2610,92	2620,91	2407,53
1-10	2926,35	2910,90	2923,17	2673,74
1-11	3223,11	3204,70	3219,46	2975,23
1-12	3513,74	3492,23	3509,66	3269,36

1-5), respectivamente. Estes erros foram de $0,41\text{cm}^{-1}$ e $3,86\text{cm}^{-1}$, respectivamente, quando comparados com os valores de espectros PCIPP e RKR. Quando comparados os últimos sete valores de espectros qBO e RKR, os valores mínimo e máximo para ao erro são de $1,18\text{cm}^{-1}$ (espectro 1-6) e $4,08\text{cm}^{-1}$ (espectro 1-12), respectivamente, e para o FCIPP e RKR, com as mesmas considerações, foi encontrado $5,66\text{cm}^{-1}$ (espectro 1-6) e $21,51\text{cm}^{-1}$ (espectro 1-12). O espectro BO não se aproxima dos espectros apresentados RKR, FCIPP e qBO.

Determinou-se também as constantes espectroscópicas usando as funções qBO e BO. Estes resultados estão apresentados na tabela 5.6, na qual constam também os valores teóricos e experimentais para estas constantes. O erro encontrado entre os valores qBO e os dados experimentais para as constantes espectroscópicas ω_e e $\omega_e x_e$ são de $0,17\text{cm}^{-1}$ e $0,06\text{cm}^{-1}$, respectivamente, e de $0,05\text{cm}^{-1}$ e $0,06\text{cm}^{-1}$ quando comparados os resultados FCIPP com o experimental. As outras constantes espectroscópicas $\omega_e y_e$, α_e e γ_e obtidas com a qBO e FCIPP estão em bom acordo com os valores experimentais.

Tabela 5.6: *Constantes espectroscópicas Li_2 dadas em cm^{-1} .*

	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
FCIPP [52]	351,48	2,65	-0,0129	0,0065	—
BO	366,56	3,56	-0,0040	0,0085	-0,0000672
qBO	351,60	2,54	-0,0138	0,0057	-0,0000978
Ref. [50]	351,43	2,595	—	0,0070	—
Ref. [51]	351,43	2,595	-0,0058	0,0070	-0,00008
RKR [52]	351,42	2,442	-0,0168	0,0060	—

Os resultados encontrados nesta seção foram bastante satisfatórios, indicando que a q-função pode ser aplicada no ajuste de superfícies de energia potencial de sistemas tri-atômicos.

Capítulo 6

Superfície de Energia Potencial utilizando as q-Funções.

6.1 Introdução

Este capítulo apresenta as propriedades dinâmicas do sistema reativo $Na+HF$ utilizando uma nova forma analítica para a superfície de energia potencial (SEP) do sistema. A função utilizada, definida como Polinômios em Coordenadas q-Bond-Order (qBO), foi obtida trocando as exponenciais convencionais do Polinômios em Coordenadas Bond-Order (BO) por q-exponenciais. A SEP qBO mostrou-se muito eficiente no ajuste da SEP do sistema reativo $Na+HF$ e, conseqüentemente, as propriedades dinâmicas da SEP qBO apresentaram boas concordâncias com as obtidas para as melhores SEPs disponíveis na literatura.

6.2 A generalização dos polinômios em coordenadas *Bond Order*.

Seguindo as idéias apresentadas no capítulo anterior, no qual utilizou-se as q -exponenciais para criar as funções q -*Bond-Order* e q -*Rydberg*, apresentamos aqui uma nova forma analítica para ajustar superfícies de energia potencial. As q -funções possuem uma maior flexibilidade proporcionada pelo parâmetro q , isto é, a q -função é uma generalização da função original, no caso particular em que q se aproxima de 1 a função original é recuperada. Então, pode-se obter uma q -função para o ajuste da SEP que, na pior das hipóteses, terá o mesmo desempenho da sua forma usual. Isto ocorrerá para $q=1$, o que corresponde à q -exponencial ser igual à exponencial convencional. A generalização dos polinômios em coordenadas *Bond Order* é feita substituindo a exponencial convencional pela q -exponencial, isto é

$$V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N C_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{BC}^j \rho_{AC}^k \quad , \quad (6.1)$$

na qual agora tem-se

$$\rho_m = \exp_q[-\beta_m(R_m - Req_m)], \quad m = AB, \quad BC \quad \text{e} \quad AC \quad (6.2)$$

lembrando que $\exp_q(r) = [1 + (1 - q)r]^{-\frac{1}{1-q}}$.

Esta nova forma analítica recebe o nome de polinômio em coordenadas q -*Bond-Order*. Tais formas funcionais devem apresentar uma maior maleabilidade ao se ajustar a SEP do que sua forma usual. Espera-se com isto obter formas analíticas com um menor número de parâmetro, diminuindo assim o esforço computacional.

6.3 Estudo Topológico do Sistema Reativo $Na+HF$

Para iniciar o estudo teórico do processo reativo $Na+HF$, via SEPs BO5, GSABO e qBO, primeiramente foi feito um estudo das propriedades topológicas das mesmas. O conhecimento das características da SEP é de fundamental importância no estudo da reatividade do sistema. A partir desse estudo pode-se verificar a qualidade da SEP, as distâncias das interações atômicas, os caminhos de mínima energia e outras propriedades intrínsecas ao sistema.

Na tabela 6.1, são apresentados os coeficientes ajustados para o sistema reativo $Na+HF$ usando a função qBO. O ajuste foi realizado usando os mesmos pontos *ab initio* utilizados nos ajustes da SEP BO e SEP GSA. O método de ajuste empregado aqui foi o método híbrido, no qual acoplou-se um método de busca aleatória o *Generalized Simulated Annealing*(GSA) [19] com o método gradiente Simplex [40].

No final da tabela 6.1, tem-se os valores encontrados para os parâmetros q_1 , q_2 e q_3 . Embora esse valores estejam bem próximos de 1, testes confirmaram uma grande sensibilidade no ajuste da SEP com estes parâmetros. A melhoria no ajuste foi observada pela diminuição do erro χ^2 , saindo de um erro 10^{-2} , utilizando os coeficientes GSABO [1], para um erro de 10^{-5} com esse coeficientes apresentados na tabela 6.1.

Como a superfície de energia potencial é dada em função das três coordenadas espaciais dos núcleos fica impossível representá-la em um gráfico tridimensional. Por esse motivo, fixa-se um ângulo entre duas coordenadas espaciais para encontrarmos uma superfície tridimensional para o potencial. Na figura 6.1, é apresentada uma ilustração da superfície de energia potencial do sistema reativo $Na+HF$

Tabela 6.1: Coeficiente obtidos para o ajuste da SEP qBO, em kcal/mol, da reação Na+HF.

Cijk	i	j	k	Cijk	i	j	k
-0,3065688560x10 ³	1	0	0	0,1541757233x10 ²	1	2	2
0,3402818025x10 ³	2	0	0	-0,3745629387x10 ¹	1	2	3
-0,2555776271x10 ³	3	0	0	-0,2289808518x10 ²	1	3	0
0,9818511163x10 ²	4	0	0	-0,7486177736x10 ²	1	3	1
-0,2934480137x10 ³	0	1	0	0,1456077214x10 ²	1	3	2
0,1774377007x10 ³	0	2	0	0,2677092345x10 ³	1	4	0
-0,3937100977x10 ²	0	3	0	0,1631979901x10 ²	1	4	1
0,1417375336x10 ²	0	4	0	-0,7229680121x10 ²	1	5	0
-0,9884831145x10 ²	0	0	1	-0,7821897636x10 ³	2	0	1
0,6563816873x10 ²	0	0	2	0,2807117885x10 ³	2	0	2
-0,1486484441x10 ²	0	0	3	0,5724476473x10 ²	2	0	3
0,3027001708x10 ¹	0	0	4	-0,4351890494x10 ²	2	0	4
0,1411449744x10 ²	0	1	1	-0,1037556035x10 ⁴	2	1	0
-0,9065743446x10 ¹	0	1	2	0,2903993642x10 ³	2	1	1
0,6189772106x10 ²	0	1	3	-0,9643136037x10 ²	2	1	2
-0,1186701049x10 ²	0	1	4	-0,7488384089x10 ¹	2	1	3
-0,7067615384x10 ¹	0	1	5	0,1056760076x10 ⁴	2	2	0
0,6911618950x10 ²	0	2	1	-0,3927414971x10 ²	2	2	1
-0,1252178203x10 ³	0	2	2	-0,7966137965x10 ¹	2	2	2
-0,1523539732x10 ²	0	2	3	-0,4167257607x10 ³	2	3	0
0,8662967397x10 ¹	0	2	4	-0,2220427289x10 ²	2	3	1
0,6085556900x10 ²	0	3	1	0,5812361845x10 ²	2	4	0
0,7742703540x10 ²	0	3	2	0,6127765274x10 ³	3	0	1
-0,1002763387x10 ²	0	3	3	-0,2456784210x10 ³	3	0	2
-0,8448550094x10 ²	0	4	1	0,5370755848x10 ²	3	0	3
-0,1078951846x10 ²	0	4	2	0,5209339425x10 ³	3	1	0
0,1992175683x10 ²	0	5	1	-0,1150021610x10 ³	3	1	1
0,4360133348x10 ³	1	0	1	4,9202113552x10 ⁻¹	3	1	2
-0,1536520700x10 ³	1	0	2	-0,3126331396x10 ³	3	2	0
-0,2338196812x10 ²	1	0	3	0,2935715784x10 ²	3	2	1
-0,4931707789x10 ¹	1	0	4	0,6348291089x10 ²	3	3	0
0,9931461507x10 ¹	1	0	5	-0,1879802942x10 ³	4	0	1
0,9837814218x10 ³	1	1	0	0,1717018147x10 ²	4	0	2
-0,3468417208x10 ³	1	1	1	-0,1510511624x10 ³	4	1	0
0,9730873616x10 ²	1	1	2	0,4795382229x10 ²	4	1	1
-0,2511331077x10 ²	1	1	3	0,2314341248x10 ²	4	2	0
0,2465584359x10 ²	1	1	4	0,2779205215x10 ²	5	0	1
-0,8620141252x10 ³	1	2	0	0,1266855753x10 ²	5	1	0
0,1712348818x10 ³	1	2	1				
q1				q2			
0,999980224068953				1,00012559043962			
				q3			
				1,00000098530509			

construída a partir dos coeficientes da tabela 6.1.

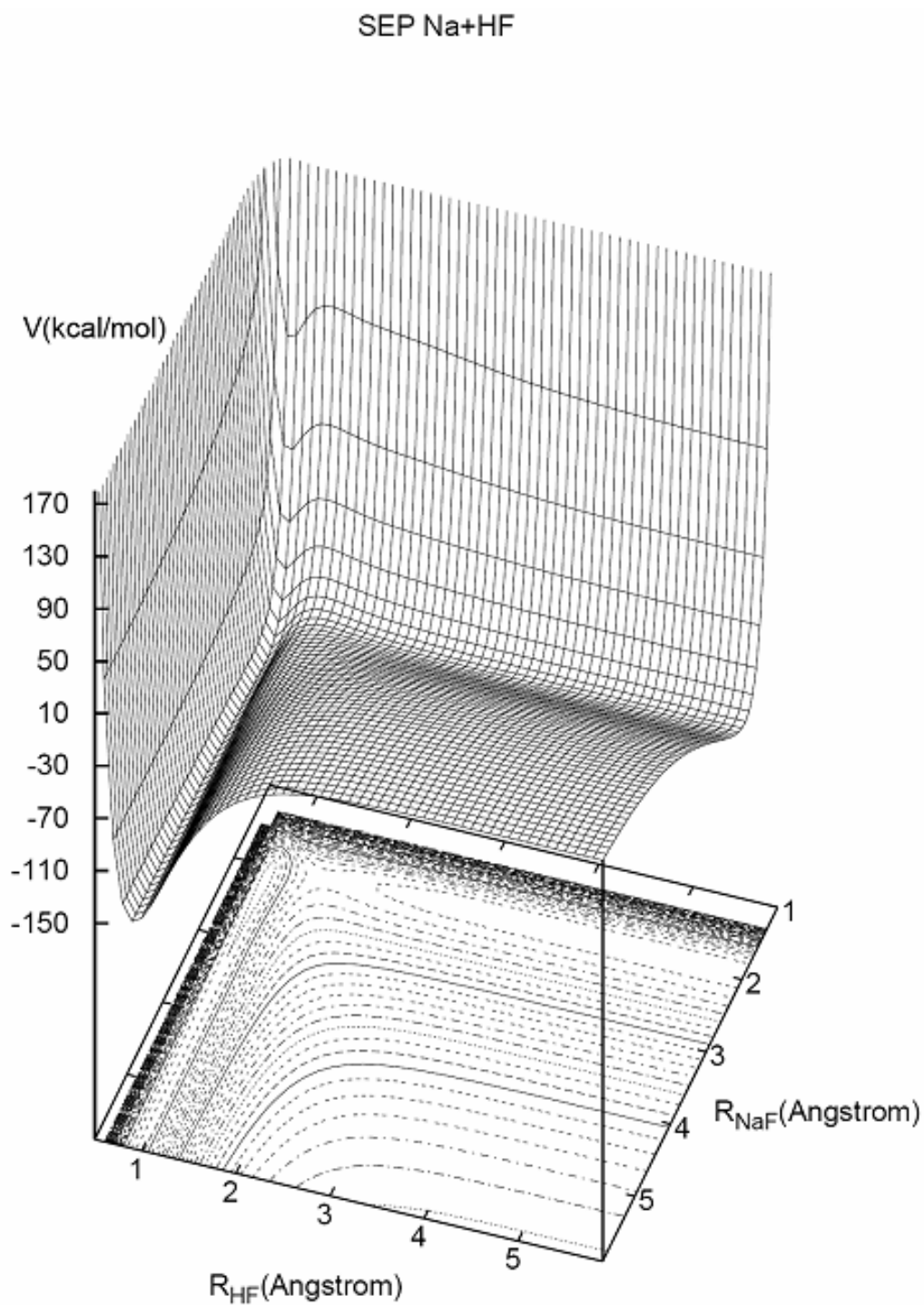


Figura 6.1: Superfície de Energia Potencial do Sistema Reativo $\text{Na}+\text{HF}$ para um ângulo de ligação $\theta=180^\circ$.

Na figura 6.1, pode-se observar o comportamento da energia potencial, fazendo uma análise da reatividade do sistema, desde as regiões de forte interação até regiões nas quais as interações atômicas são bastante fracas.

Os contornos isoenergéticos, para um ângulo de ligação $\theta=180^\circ$, são obtidos a partir de cortes paralelos ao plano das distâncias interatômicas nesta superfície, dada pela figura 6.1. Para se obter uma melhor descrição da superfície de energia potencial, deve-se representar os contornos isoenergéticos para diferentes ângulos, isto é, deve-se fazer uma varredura no ângulo de ligação θ .

A figura 6.2 mostra uma comparação dos contornos isoenergéticos, considerando o ângulo entre as distâncias internucleares R_{NaF} e R_{HF} de 30° , para as SEPs BO5 e qBO. As curvas de contornos isoenergéticos para ambas as SEPs apresentam uma grande concordância. Esta mesma concordância pode ser observada na figura 6.3, na qual tem-se os contornos isoenergéticos para $\theta=180^\circ$.

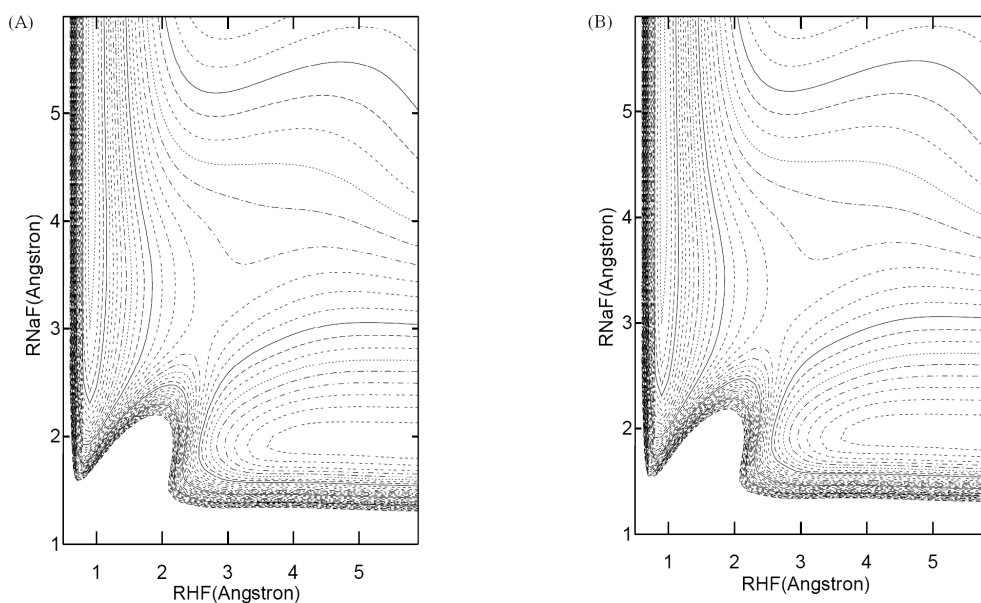


Figura 6.2: Contornos isoenergéticos das SEPs qBO (A) e BO5 (B) para $\theta=30^\circ$

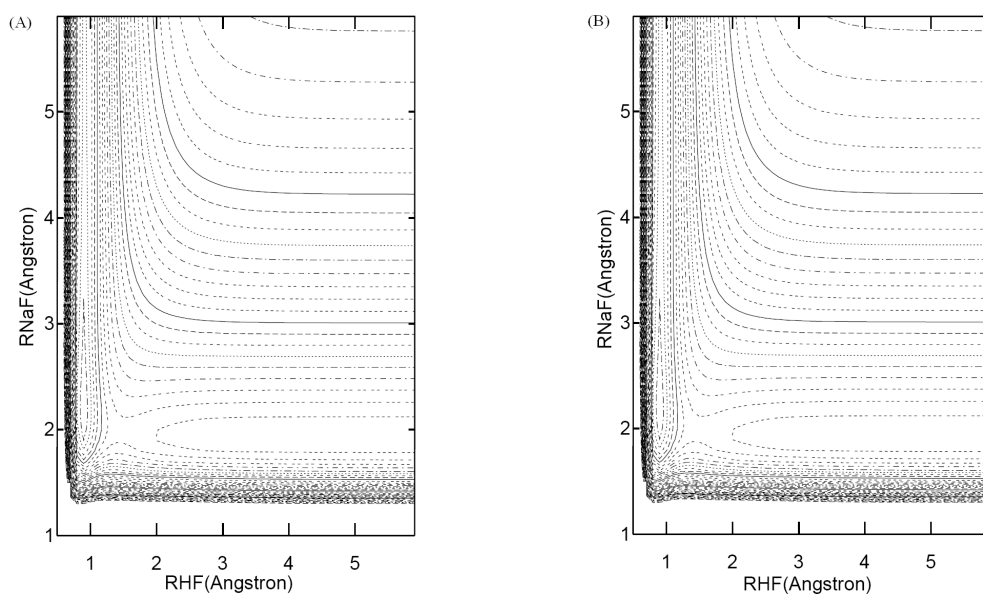


Figura 6.3: *Contornos isoenergéticos das SEPs qBO (A) e BO5 (B) para $\theta=180^\circ$*

Em particular, são mostradas na figura 6.4 as curvas isoenergéticas para as duas SEPs com o ângulo entre as ligações $\theta=77,2^\circ$.

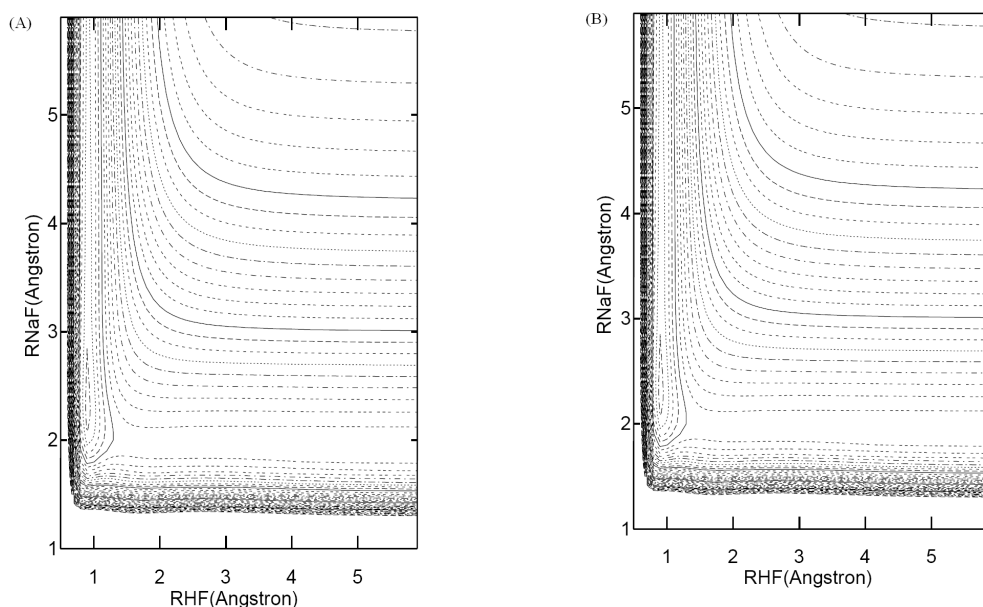


Figura 6.4: *Contornos isoenergéticos das SEPs qBO (A) e BO5 (B) para $\theta=77,2^\circ$*

Este ângulo é o que apresenta menor barreira de potencial da reação. Este resultado é melhor observado quando se encontra os caminhos de mínima energia

(MEP) da superfície. A MEP é obtida a partir das curvas isoenergéticas para uma certa configuração nuclear, na qual define-se um eixo de rotação em uma região que corresponde à dissociação do sistema, e em seguida, faz-se uma grande quantidade de cortes na superfície para diversos ângulos de rotação ϕ e, para cada valor ϕ , encontra-se o mínimo da superfície. A figura 6.5 mostra como é obtida a MEP para o um ângulo de separação internuclear igual a $\theta = 180^\circ$.

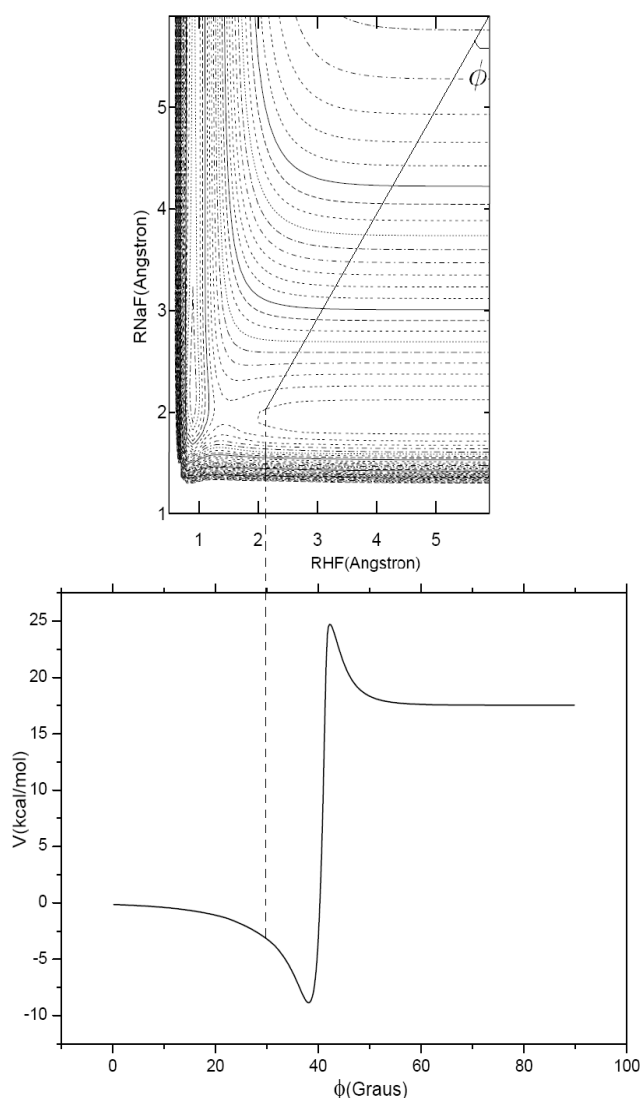


Figura 6.5: *Obtenção dos caminhos de mínima energia para a reação $Na+HF$ a partir do gráfico de contorno isoenergético da SEP qBO , com um ângulo de separação internuclear $\theta=180^\circ$*

Na figura 6.6 tem-se os caminhos de mínima energia para duas configurações nucleares, calculadas a partir das SEPs BO5, GSA e qBO. Para as duas configurações, $\theta = 30^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ observa-se um grande acordo entre as três curvas, sendo que a curva obtida a partir da SEP qBO se sobrepõe perfeitamente à curva obtida utilizando a SEP BO5.

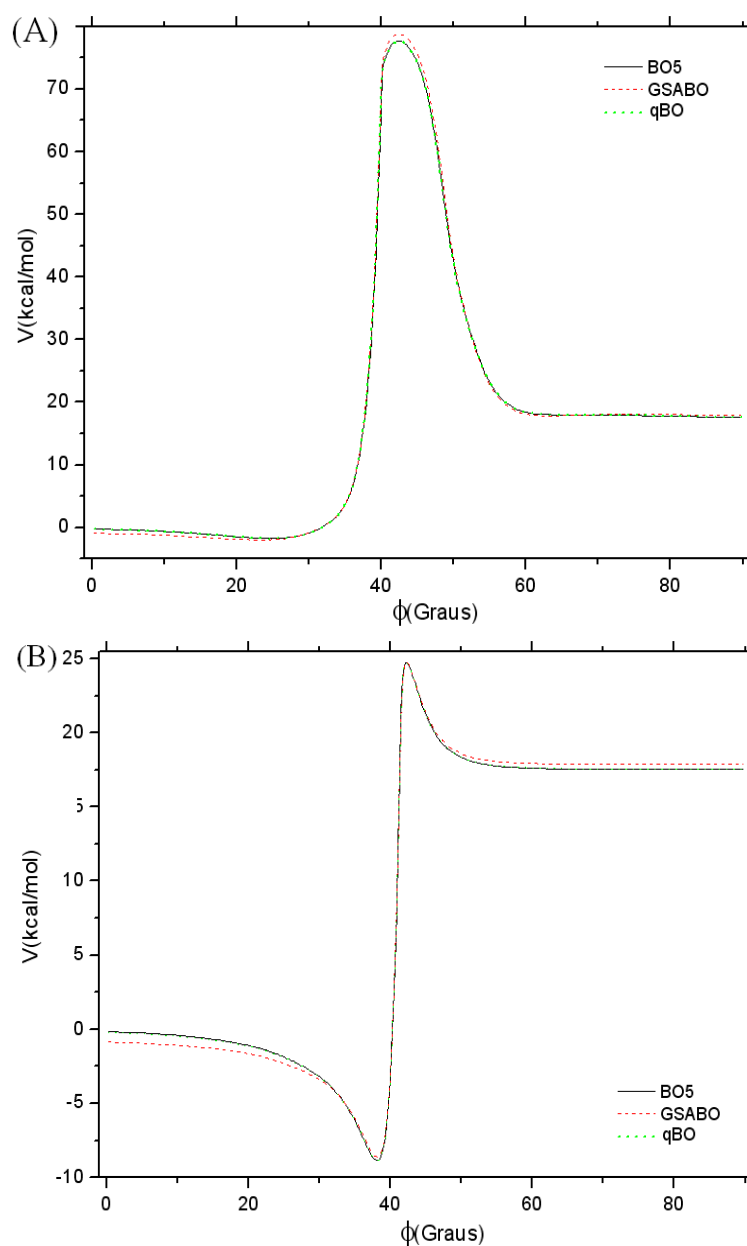


Figura 6.6: Caminhos de Mínima Energia para a reação $\text{Na}+\text{HF}$ calculados para as SEPs BO5, GSA, qBO; $\theta=30^\circ$ (A), $180,0^\circ$ (B), respectivamente

A figura 6.7 se refere às MEPs calculadas a partir das SEPs BO5, GSA e qBO com um ângulo $\theta = 77,2^\circ$. Para este ângulo, foi encontrada a barreira de potencial mínima para as SEPs BO5 e qBO. Já para a SEP GSA a barreira mínima ocorre para o ângulo $\theta = 78,6^\circ$.

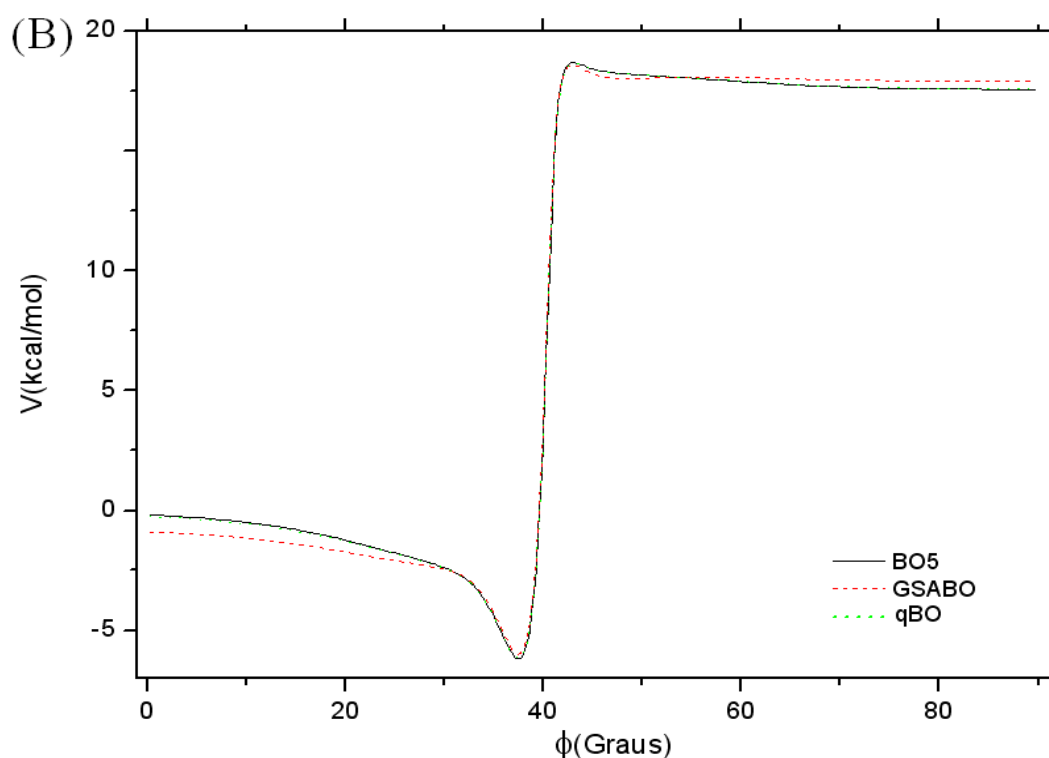


Figura 6.7: Caminhos de Mínima Energia para a reação $Na+HF$ calculados para as SEPs BO5, GSA, qBO; com $\theta=77^\circ$

Uma melhor comparação entre as MEPs pode ser feita observando a tabela 6.2. Nesta tabela tem-se os valores das energias do reagente, produto, altura da barreira e profundidade do poço em função do ângulo para diferentes valores de θ . Observa-se que os erros apresentados para q SEP GSA, quando comparada com a SEP BO5, ficam em torno 0,7kcal/mol, na região dos reagentes, e 0,4kcal/mol, na região dos produtos. Já para a SEP proposta, SEP qBO, o erro é de 0,05kcal/mol para os reagentes, e de 0,02kcal/mol, para os produtos. Nas demais regiões, o erro é ainda

menor.

Tabela 6.2: Comparação entre as MEPs da SEP BO5, GSA, qBO da reação $Na+HF$ para diferentes valores de θ em graus e energias em kcal/mol.

θ	MEP	Reagente	Produto	Barreira	Poço
30°	BO5	-0,2303	17,6297	77,6465	-1,7699
	GSA	-0,9266	17,9334	78,7675	-2,0017
	qBO	-0,2852	17,6495	77,6642	-1,7883
60°	BO5	-0,1978	17,5697	23,2639	-3,1729
	GSA	-0,9001	17,8983	23,3119	-3,0291
	qBO	-0,2532	17,5904	23,2573	-3,1600
77,2°	BO5	-0,1817	17,5518	18,6754	-6,1842
	GSA	-0,8869	17,8874	18,5825	-5,9927
	qBO	-0,2374	17,5727	18,6660	-6,1724
90°	BO5	-0,1724	17,5444	18,9925	-7,3662
	GSA	-0,8793	17,8829	19,4903	-7,1637
	qBO	-0,2282	17,5654	19,5804	-7,3540
120°	BO5	-0,1586	17,5371	22,7954	-8,3329
	GSA	-0,8681	17,8784	22,7551	-8,1231
	qBO	-0,2145	17,5582	22,7926	-8,3226
150°	BO5	-0,1525	17,5351	24,3159	-8,7335
	GSA	-0,8631	17,8772	24,3115	-8,4731
	qBO	-0,2085	17,5562	24,3150	-8,7241
180°	BO5	-0,1508	17,5347	24,7239	-8,8681
	GSA	-0,8617	17,8769	24,7062	-8,6105
	qBO	-0,2068	17,5558	24,7239	-0,8859

O estudo topológico é necessário, mas não suficiente para testar a qualidade de uma nova SEP. Desta forma, determinamos as seções de choque reativas bem como as distribuições translacional, vibracional e rotacional dos produtos das SEPs BO5, GSA e qBO, via método das trajetórias.

6.4 Propriedades Dinâmicas da Reação $Na+HF$

Nesta seção apresentamos algumas propriedades dinâmicas para as SEPs BO5, GSA e qBO do processo reativo $Na+HF$. As propriedades apresentadas são muito sensíveis ao potencial e por isso foram calculadas afim de mostrar a qualidade da SEP qBO. As propriedades dinâmicas da reação foram calculadas utilizando o método das trajetórias, no qual variamos os parâmetros iniciais que definem a separação inicial entre o átomo Na e o di-átomo HF , o parâmetro de impacto, a energia translacional e a energia rotacional. Para cada conjunto de energias translacional e rotacional iniciais foram calculadas 10000 trajetórias. Cada trajetória é escolhida randomicamente em função do parâmetro de impacto, que nos cálculos realizados tiveram o valor máximo de 4Å . A trajetória é iniciada com uma separação entre o átomo e o di-átomo de 14Å e finalizada quando um dos átomos se encontra a mais de 14Å de outro. Este estudo é realizado para um grande número de trajetórias visando minimizar os erros estatísticos.

6.4.1 Seção de Choque

A primeira propriedade dinâmica calculada para essa reação foi a seção de choque reativa em função da energia de colisão do átomo reagente Na . Para tanto, foi considerado o reagente HF nos estados vibracionais $v= 2, 3$ e 4 e variando a energia translacional do Na de 7 a 18 kcal/mol, com passo de 1 kcal/mol. O reagente HF foi fixado no estado rotacional $j = 2$. Estes resultados estão ilustrados na Figura 6.8.

Os resultados obtidos mostram uma grande concordância entre as seções de choque das SEPs BO5 e qBO desde as condições iniciais desfavoráveis, como para $v=$

2 e para grandes valores de energia translacional, quanto para condições favoráveis, $v=3$ e 4 e energia translacional mais baixa.

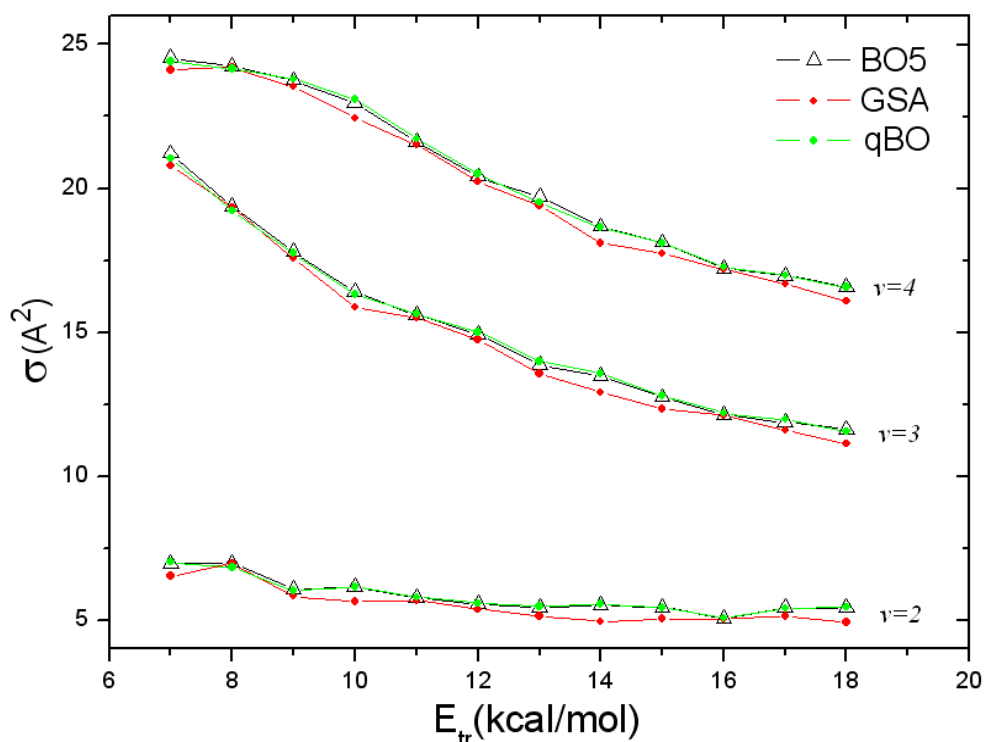


Figura 6.8: Seção de choque reativa da reação $Na+HF$ para as SEPs BO5, GSA e qBO calculadas para $j=2$ e v variando de 2 até 4, em função da energia de translação.

6.4.2 Distribuição Translacional dos produtos

Quando o átomo reagente Na colide com a molécula reagente HF e reage para formar o produto NaF , a energia total do produto se distribui para os seus três possíveis graus de liberdade: translação, vibração e rotação.

A figura 6.9 mostra a distribuição translacional da reação $Na+HF$, considerando a molécula reagente HF no estado rotacional $j=2$, o estado vibracional $v=4$ e a energia de colisão do átomo reagente Na igual a 10 kcal/mol, para as SEPs BO5, GSA e qBO.

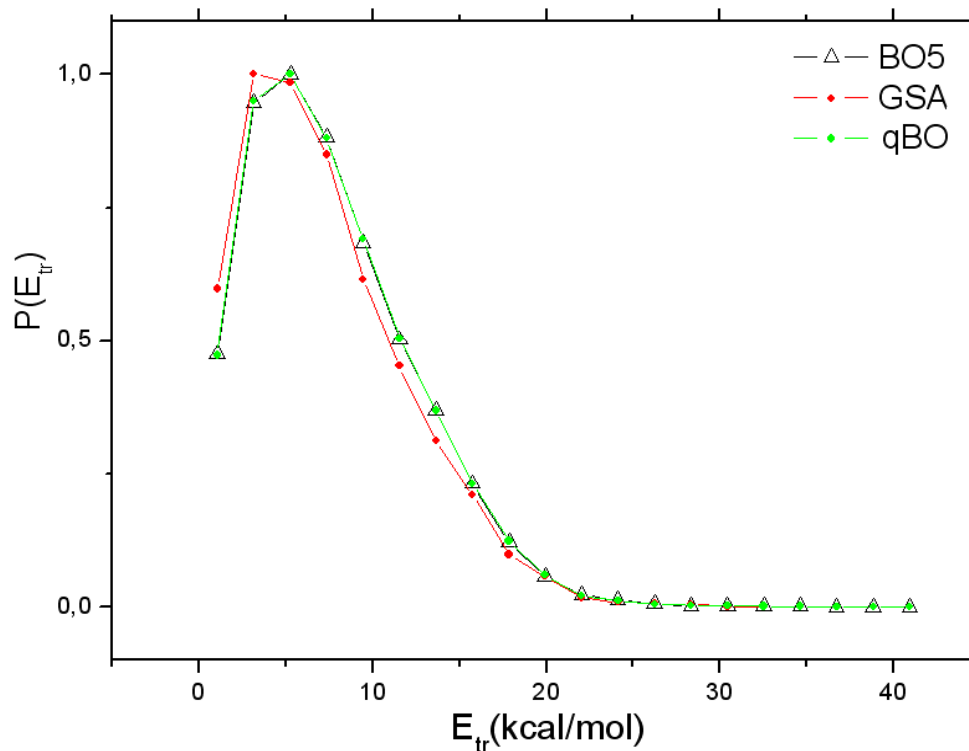


Figura 6.9: *Distribuição translacional dos produtos das SEPs BO5, GSA, qBO, calculadas para $v = 4$ e considerando a energia colisional do reagente igual a 10 kcal/mol.*

Analisando esse resultado, é fácil observar que as 3 distribuições apresentam um mesmo comportamento, porém, a distribuição translacional obtida da SEP qBO é visualmente idêntica à distribuição encontrada pela SEP BO5. Este resultado indica que a qualidade da SEP qBO é comparável com a melhor SEP existente na literatura.

6.4.3 Distribuição Vibracional dos produtos

Os resultados encontrados para a distribuição vibracional do produto estão apresentados na figura 6.10, na qual foram calculadas considerando os seguintes estados dos reagentes: $j=2$, $v = 4$ e energia colisional igual a 10 kcal/mol.

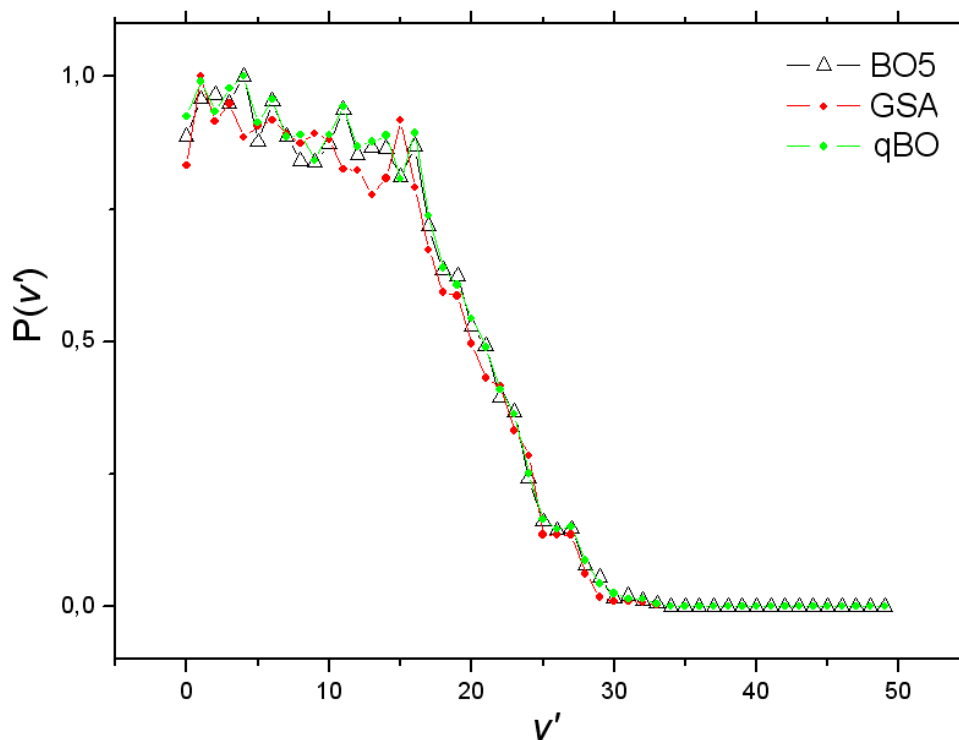


Figura 6.10: Distribuição vibracional dos produtos das SEPs BO5, GSA e qBO, calculadas para $v = 4$ e considerando a energia colisional do reagente igual a 10 kcal/mol.

Nesta figura, as curvas para todas as distribuições, BO5, GSA e qBO, apresentam um comportamento característico para esse tipo de sistema. Mais uma vez, é observado que a distribuição vibracional qBO é muito mais parecida com a obtida via SEP BO5 do que a apresentada pela SEP GSA.

6.4.4 Distribuição rotacional dos produtos

Na figura 6.11, é apresentada as distribuições rotacionais para o produto do processo colisional $Na+HF$ considerando as mesmas condições iniciais para os reagentes e as mesmas SEPs utilizadas para as outras distribuições. Observa-se uma pequena discrepância entre os resultados que não é relevante, pois por se tratar de dados estatísticos, é interessante avaliar o comportamento médio desta distribuição.

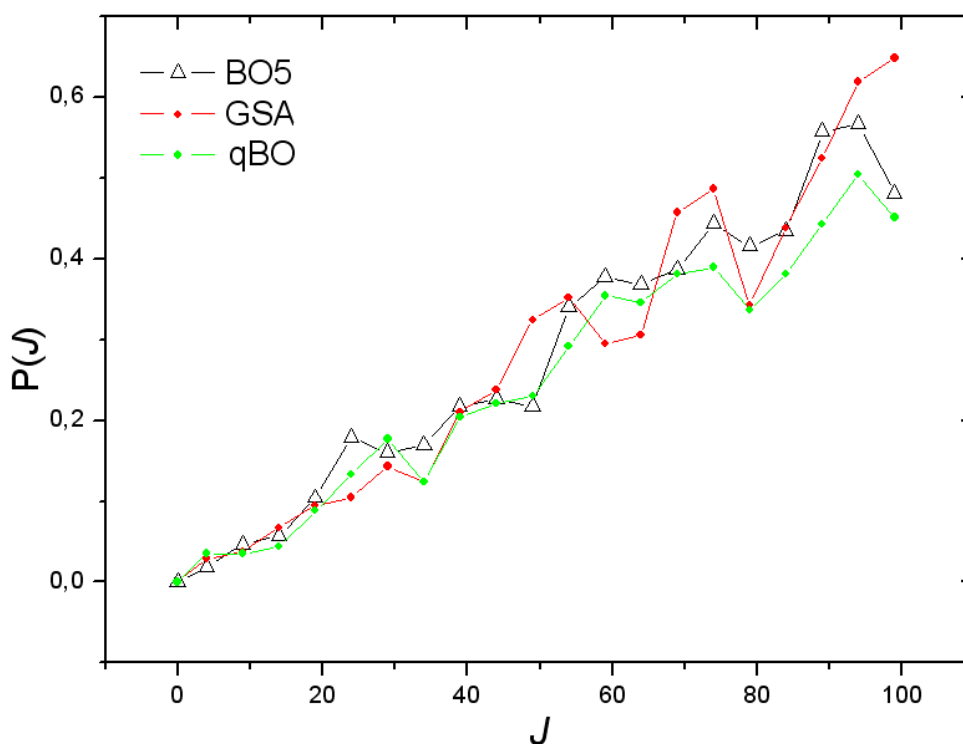


Figura 6.11: Distribuição rotacional dos produtos das SEPs BO5, GSA, qBO, calculadas para $v = 4$ e considerando a energia colisional do reagente igual a 10 kcal/mol.

A partir destas figuras pode-se notar que as três SEPs fornecem o mesmo comportamento para as distribuições do produto considerado, sendo que a distribuição fornecida pela SEP qBO apresenta uma maior concordância com a da SEP BO5 quando comparada com a da SEP GSA.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

7.1 Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um novo conjunto de funções para o ajuste de curvas de energia potencial e de superfícies de energia potencial. Estas novas funções foram utilizadas no ajuste das CEP's dos sistemas diatômicos H_2^+ e Li_2 e no ajuste da SEP do sistema reativo $Na + HF$. A qualidade destas novas formas funcionais foi testada fazendo-se, inicialmente, um estudo topológico, no qual verificou-se que as formas obtidas apresentavam as características necessárias para o tipo de potencial estudado e em seguida, foi realizado um estudo das propriedades dinâmicas, comparando nossos resultados com outros existentes na literatura.

7.1.1 CEP's dos sistemas diatômicos H_2^+ e Li_2 .

Para a molécula de H_2^+ utilizou-se as funções Ryd e qRyd no ajuste da curva de energia, enquanto que, para a molécula de Li_2 utilizou-se as funções BO e qBO. A escolha do tipo de função foi de fundamental importância na qualidade dos ajustes encontrados.

As novas formas funcionais obtidas para o ajuste das curvas de energi poten-

cial dos sistemas H_2^+ e Li_2 foram visivelmente mais eficientes nos ajustes dos pontos *ab initio* do que as correspondentes formas usuais. O sucesso das q-funções na obtenção de CEPs de sistemas diatômicos é devido ao fato da q-exponencial ser mais flexível do que a exponencial convencional.

A melhoria apresentada no ajuste dos pontos *ab initio* se refletiu nos espectros rovibracionais obtidos para ambos os sistemas H_2^+ e Li_2 , no qual pode-se observar uma boa concordância de nossos resultados com os resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura.

Esta mesma concordância é observada para as constantes espectroscópicas do H_2^+ e Li_2 . Todos estes fatores mostram que a qualidade das CEPs qBO e qRyd obtidas para os sistemas H_2^+ e Li_2 aumenta em comparação com as suas correspondentes formas usuais. Isto revela que a q-função pode ser utilizada como uma nova função analítica experimental na obtenção de CEPs de sistemas diatômicos.

Estes resultados indicam que formas funcionais análogas podem ser obtidas e utilizadas no ajuste de superfícies de energia potencial de sistemas estáveis ou reativos.

7.1.2 SEP do sistema reativo $Na + HF$.

Para estudar este sistema, utilizou-se uma generalização dos polinômios em coordenadas *Bond-Order*. A escolha desta função no ajuste da SEP do sistema reativo $Na + HF$, foi devido ao fato dos melhores resultados encontrados na literatura para este sistema, serem feitos utilizando os polinômios em coordenadas *Bond-Order*.

A utilização da SEP qBO, no ajuste da hipersuperfície de energia potencial

(pontos *ab initio*) levou a resultados bastante satisfatórios quando comparados aos resultados teóricos de referência. A maior flexibilidade da SEP qBO permitiu encontrar um erro quadrático médio da ordem de 10^{-5} no ajuste da SEP.

O estudo topológico da SEP qBO indicou uma boa qualidade do ajuste, no qual observou-se o comportamento suave da superfície, conectando os estados ligados, de forte interação, com as regiões assintóticas, de fraca interação. Os contornos isoenergéticos apresentaram o mesmo comportamento da SEP BO5 para diferentes conformações nucleares. Para os caminhos de mínima energia, foi encontrado que a barreira de mínima energia do potencial ocorre para um ângulo de $\theta = 77,2^\circ$ que é, exatamente, o ângulo encontrado através da SEP BO5.

Logo na primeira propriedade dinâmica calculada, observou-se esta mesma concordância entre nossos resultados e os de referência. A seção de choque reativa em função da energia de translação do reagente HF , obtida via SEP qBO, é muito semelhante à seção de choque calculada utilizando a SEP BO5. Esta mesma concordância foi observada para o comportamento das distribuições translacional, vibracional e rotacional, obtidas via SEP qBO em comparação com o comportamento encontrado para as distribuições obtidas a partir das SEPs GSA e BO5.

Estes resultados revelam que a nova SEP qBO possui a mesma qualidade da SEP *benchmark* da literatura BO5 e que pode ser usada como mais uma ferramenta alternativa para ajustes de processos reativos.

7.2 Perspectivas

Como perspectiva imediata, está a utilização das q-exponenciais na obtenção de novas funções analíticas que possam ser utilizadas no ajuste de superfície de energia potencial de sistemas tri-atômicos, em particular aplicaremos para os sistemas H_3^+ e $Na + LiH$.

Como perspectiva futura, será apresentado uma estratégia para se fazer dinâmica de núcleos utilizando o método q-Hartree-Fock. Esta estratégia se baseia no fato do método q-Hartree-Fock reduzir drasticamente o tempo de CPU no cálculo das integrais bi-eletrônicas. Dentro desta nova metodologia, as integrais bi-eletrônicas são escritas em termos de funções analíticas das distâncias internucleares $\{I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r_{ij})\}$, isto reduz o número de integrais contraídas de n^4 para 1, no qual n é o número de funções gaussianas utilizadas na expansão dos orbitais atômicos. O fato de escrever as integrais em termos de funções analíticas faz com que a energia eletrônica se torne um funcional da distância interatômica, $[E] = E[c_{\mu\nu\lambda\sigma}, I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r_{ij})]$, no qual o termo $I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r_{ij})$ é comumente denominado *q-integrais*. No processo de dinâmica o termo que representa a energia potencial dentro do Hamiltoniano nuclear passa a ser o funcional energia $[E] = E[c_{\mu\nu\lambda\sigma}, I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r_{ij})]$. Com isto, o problema que era limitado para no máximo três centros atômicos pode ser aplicado para sistemas poliatômicos.

7.2.1 Dinâmica de Reações de Núcleos via método q-Hartree-Fock.

Na atual metodologia, só é possível construir SEPs para sistemas com no máximo três corpos, desta forma, o estudo de dinâmica também fica restrito a esse tipo de sistema. Para minimizar este problema está sendo proposto o uso do método q-

Hartree-Fock no estudo de dinâmica de núcleos. Devido ao fato do método q-Hartree-Fock ser da ordem de 10^3 vezes mais rápido do que o método Hartree-Fock convencional, torna-se viável a sua utilização no processo de dinâmica.

Dentro do método q-Hartree-Fock a energia eletrônica do sistema é dada em termos de um funcional energia, isto é

$$E = E[c_{\mu\nu\lambda\sigma}, I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r_{ij})]. \quad (7.1)$$

Este funcional energia pode ser rapidamente calculado para diferentes configurações nucleares. Sendo assim, pode-se escrever a energia potencial do Hamiltoniano nuclear como sendo este funcional. Desta forma, o Hamiltoniano em termos das coordenadas dos centros de massas é escrito como

$$H = \frac{1}{2\mu} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + E[c_{\mu\nu\lambda\sigma}, I_{\mu\nu\lambda\sigma}(r_{ij})]. \quad (7.2)$$

Pode-se, então, resolver as equações de Hamilton, isto é, deve-se resolver as seguintes equações;

$$\dot{X} = \frac{P_X}{\mu}, \quad \dot{P}_X = -\frac{\partial E}{\partial X}, \quad \dot{x} = \frac{p_x}{m} \quad \text{e} \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial E}{\partial x} \quad (7.3)$$

nas quais as derivadas parciais do funcional energia devem ser resolvidas numericamente.

A utilização do método q-Hartree-Fock no estudo de dinâmica de núcleos é o nosso objetivo maior, pois tem-se a perspectiva de se expandir esse estudo a sistemas com mais de três núcleos, o que hoje dentro da metodologia usual, é proibitivo. No entanto, para uma boa descrição dos estados rovibracionais, é de fundamental importância considerar os efeitos de correlação eletrônica. A estratégia utilizada

no método q-Hartree-Fock também pode ser aplicada em métodos que contenham correlação eletrônica como: Teoria de Perturbação de Møller-Plesset com correções de segunda e quarta ordens e o método de Interação de Configurações. De posse desses métodos pós-HF q-modificados, é uma seqüência natural obtermos cálculos quasi-clássicos e quânticos de alta acurácia, tais como seção de choque, distribuições energéticas, níveis rovibracionais, etc.

Ainda, para a utilização do método q-Hartree-Fock em dinâmica de reações de núcleos, destaca-se que o limite para o ajuste das integrais são as integrais de quatro centros, isto é, dentro do método Hartree-Fock só tem integrais que relacionam no máximo quatro centros atômicos, assim, feito esses ajustes, pode-se estender o estudo de dinâmica para sistemas poliatômicos.

Bibliografia

- [1] Vilela, A. F. A.; Soares Neto, J.J.; Mundim, K.C.; Gargano, R.; *J. Comp. Chem.* **2002**, 359, 420
- [2] Espinola, L.E.; Soares Neto, J.J.; Mundim, K.C.; Mundim, M.S.P.; Gargano, R.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 271
- [3] Vilela, A. F. A.; Soares Neto, J.J.; Mundim, K.C.; Mundim, M.S.P.; Gargano, R.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 420
- [4] Caridade P. J. S. B.; Varandas, A. J. C.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3556.
- [5] Varandas, A. J. C.; Zhang, L.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 409.
- [6] Silveira, D. M. R.; Caridade, P. J. S. B.; Varandas, A. J. C.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 8721.
- [7] Gargano, R.; Vilela, A. F. A.; Barreto, P. R. P.; Ramalho, S.S.; *Chemical Physics Letters*, **2005**, 413, 151.
- [8] Gargano, R.; Vilela, A. F. A.; Barreto, P. R. P.; *International Journal of Quantum Chemistry*, 2005, 103, 685.
- [9] Barreto, P. R. P.; Vilela, A. F. A.; Gargano, R.; Salviano, L. S.; Ramalho, S. S.; *Journal of Molecular Structure*. **2006**, 769, 201.
- [10] Mundim, K. C.; *Physica A* **2005**, 350, 338.
- [11] Oliveira, H. C. B.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Nascimento, M. A. C.; Malbouisson, L. A. C.; Mundim, K. C.; *International Journal of Quantum Chemistry*, **2008**, 108, 996.
- [12] Borges, E. P.; *J. Phys. A* **1998**, 31, 5281.

- [13] Tsallis, C.; *Química Nova* **1994**, 17, 468.
- [14] Tsallis, C.; *J. Stat. Phys.* **1988**, 52, 479.
- [15] Laganà, A.; Alvarino, J. M.; Hernandez, M. L.; Palmieri, P.; García, E.; Martinez, T.; *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 10222.
- [16] Vilela, A. F. A.; Gargano, R.; Barreto, P. R. P.; *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 103, 695
- [17] García, E.; Laganà, A.; *Mol. Phys.* **1985**, 55, 621.
- [18] Murrell, J. N.; Farantos, Huxley, S. C.; P.; Varandas, A. J. C.; *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley Chinchester, **1984**.
- [19] Mundim, K. C.; Tsallis, C.; *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58, 373.
- [20] Splendey, W.; Hext, G. R.; Himsforth, F. R.; *Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation*. Technometrics, **1962**, 4, 441.
- [21] Born, M.; Oppenheimer, J. R.; *Ann. der Physik*, **1984**, 84, 457.
- [22] Hartree, D.R.; Ingham, J.; *Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society* **1938**, 83, 9.
- [23] Fock, V.; *Z. Physik*, **1930**, 61, 126.
- [24] Roothaan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 26, 69.
- [25] Pauling, Wilson, L.; E. B.; *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, **1935**.
- [26] Szabo, A.; Ostlund, N.S.; *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan, New York, **1989**.
- [27] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S.; *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional*, Ed. Livraria de Física, São Paulo, **2004**.
- [28] Goldstein, H.; *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, London, **1980**.
- [29] Kammeyer, C. W.; Whitman, D. R.; *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4419.

- [30] Boys, S. F.; *Proc. Roy. Soc. (London)* **1950**, A200, 542.
- [31] Moret, M. G.; Pascutti, P. G.; Bish, P. M.; Mundim, K. C.; *J. Comp. Chem.* **1998**, 19, 647.
- [32] Espinola, L. E.; Soares Neto, J. J.; Mundim, K. C.; Mundim, M. S. P.; Gargano, R.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 271.
- [33] Kuppermann, A.; Schatz, G. C.; Baer, M.; *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 4596.
- [34] Lapidus, L.; Seinfeld, J. H.; *Numerical Solutions of Ordinary Differential Equations*. Academic Press **1992**.
- [35] Hirst, D. M.; *Potential Energy Surfaces: Molecular Structure and Reaction Dynamics*. Taylor and Francis, London and Philadelphia, **1985**. Chapman, S.; Bunker, D. L.; Geld, A.; *Chemistry Program Exchange*, **1996**, 11, 273. Hernandez, M. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade do País Basco **1985**.
- [36] Billin, G. D.; Mikkelsen, K. V.; *Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics*. Wiley, A.; Interscience Publication, John Wiley e Sons, inc, **1996**.
- [37] Levine, I. N.; *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, **1991**.
- [38] Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1947** 69, 542.
- [39] Harris, D. O.; Engerholm, G. G.; Gwinn, W. D.; *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, 1515.
- [40] Nelder, J. A.; Mead, R.; *Comp. J.* **1965**, 7, 308.
- [41] Kirkpatrick, S.; Gellat, C. D.; Vecchi, M. P.; *Science*, **1983**, 220, 671.
- [42] Geman, S.; Geman, D.; *IEEE Trans. Pattern Anal. March. Intell. PAMI-6*, **1984**, 721.
- [43] Ceperley, D.; Alder, B.; *Science*. **1986**, 231, 555.
- [44] Szu, H.; Hartley, R.; *Phys. Lett. A*, **1987**, 122, 157.
- [45] Tsallis, C.; Stariolo, D. A.; *Phys. A*, **1996**, 233, 395.

- [46] Cunha, W. F.; Roncaratti, Gargano, L. F.; Silva, R. G. M.; *International Journal of Quantum Chemistry*, **2006**, 106, 2650.
- [47] Esteves, C. S.; Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K.C.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 427, 10.
- [48] Alexander, S. A.; Coldwell, R. L.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 413, 253.
- [49] Dickinson, A. S.; Certain, P. R.; *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4209.
- [50] Radzig, A. A.; Smirnov, k, B. M.; *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- [51] Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1950**.
- [52] Maniero, A. M.; Acioli, P. H.; *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 103, 711.
- [53] Silva, W. B.; Corrêa, E. A.; Acioli, P. H.; Gargano, R.; *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, 95, 149.
- [54] Kuppermann, A.; Schatz, G. C.; Baer, M.; *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 4596.