

Problemas diretos e inversos em
dinâmica molecular, espectroscopia
vibracional, cinética química e
espalhamento quântico

Emílio Borges

UFMG-ICEEx/DQ-690^a

T.290^a

Emílio Borges

**Problemas Diretos e Inversos em Dinâmica
Molecular, Espectroscopia Vibracional, Cinética
Química e Espalhamento Quântico**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Minas Gerais
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Belo Horizonte

2008

À minha querida esposa Daniele.

Agradecimentos

À minha querida Dani pelo respeito, amor, paciência, companheirismo e pelo real apoio em todos os momentos e decisões. Você é minha inspiração sem a qual nada disso faria sentido!

Ao professor João Pedro Braga pela orientação e compartilhamento de tanto conhecimento e apreço pela ciência. Esses anos de colaboração foram essenciais para o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao professor Jadson pela co-orientação em dinâmica molecular, pelas discussões construtivas, sinceridade e cordialidade.

Ao meus pais pela torcida e apoio.

À professora Rosalice Mendonça Silva pela primeira chance e pelo incentivo. Aos colegas e ex-colegas de laboratório, Rita, Jessé, Rômulo, Nelson, Luciano, Geison, Marcus, José, Ismael, Erick, Rogério Araújo, Oliveira, Liparini, Élcio, Mustafa, Gilmar e Fernando pelo bom ambiente de trabalho e sagrado bom humor. Em especial aos colegas Antônio e Cléber pelos *cafés filosóficos* e discussões.

À Universidade Federal de Minas Gerais por minha formação profissional e todas as oportunidades oferecidas. À CAPES e ao CNPq pela concessão das bolsas de estudo.

Às escolas estaduais Olívia Pinto de Castro Leite e Dr. Lucas Monteiro Machado onde tudo começou.

Resumo

Obter informações físicas a partir de dados experimentais é um problema inverso cuja resolução determina causas desconhecidas com base na observação de seus efeitos. Por outro lado, o problema direto correspondente envolve a caracterização de efeitos a partir da análise de suas causas. Se um problema inverso é mal-colocado, ou seja, uma ou mais de três condições; existência, unicidade e continuidade com relação às incertezas experimentais, não são satisfeitas, então técnicas numéricas especiais são requeridas para sua solução. Nessa tese são discutidos problemas diretos e inversos de interesse químico.

No capítulo 2, estudos de trajetórias clássicas são aplicados para a análise do acoplamento de Coriolis na transferência de energia em colisões $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ar}+\text{CO}_2$. A partição da energia cinética molecular nas componentes vibracionais, rotacionais e no acoplamento de Coriolis é procedida em um sistema de coordenadas Cartesianas acopladas aos modos normais vibracionais. Efeitos de energias rotacionais, vibracionais e translacionais em diferentes condições iniciais são investigados no mecanismo de relaxação molecular e a influência de Coriolis sobre a energia transferida é caracterizada.

No capítulo 3, estruturas estáveis e energias mínimas para os complexos de van der Waals $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ são determinados utilizando-se um método estocástico acoplado a cálculos de dinâmica molecular. Uma superfície de potencial não-rígida juntamente com um potencial intermolecular de pares são usados na simulação e portanto, efeitos de relaxação molecular sobre o mecanismo de crescimento dos clusters são quantificados. As segundas diferenças sobre as energias de ligação são calculadas e as estabilidades relativas dos monômeros são discutidas e comparadas com resultados anteriores para a molécula rígida.

No capítulo 4, um método geral baseado em redes neuronais artificiais recursivas é

proposto para resolver problemas inversos mal-colocados lineares e não-lineares. O procedimento é aplicado a problemas químicos modelados por equações de auto-valor, diferenciais e integrais. Aplicações representativas são discutidas em espectroscopia vibracional, cinética química e teoria de espalhamento quântico. Como primeira aplicação, no capítulo 5 constantes de força em coordenadas de simetria, para as moléculas de água, benzeno e seus principais derivados deuterados são obtidas a partir de frequências vibracionais experimentais. Esse é um problema inverso mal-colocado em espectroscopia vibracional, conhecido como problema inverso do campo de forças e pode ser modelado por uma equação matricial de auto-valores.

Como segundo exemplo, no capítulo 6 as constantes de velocidade do mecanismo cinético de hidrólise para a molécula 2,7-dicianonaftaleno são calculadas a partir das concentrações do produto em um primeiro instante. Em um segundo momento, as constantes de velocidade e os coeficientes de absorção molar são obtidos simultaneamente de dados de absorbância no ultravioleta.

A terceira aplicação aborda o problema inverso do espalhamento quântico. A inversão de superfícies de energia potencial a partir de dados de espalhamento é um problema mal-colocado que pode ser escrito como uma integral de Fredholm no contexto da teoria quântica de espalhamento elástico. No capítulo 7, esse problema é resolvido dentro da aproximação de Born. Como exemplo físico, a componente repulsiva da superfície de energia potencial para a interação Ar-Ar é obtida a partir de dados de seção de choque diferencial.

O método de inteligência artificial apresentado nesse trabalho para resolver problemas inversos mal-colocados é robusto com respeito às incertezas nas condições iniciais ou nos dados experimentais; é também numericamente estável e possui grande aplicabilidade.

Os exemplos discutidos nos capítulos 2 e 3 podem ser considerados problemas diretos já que propriedades observáveis (efeitos) tais como energias transferidas e nanoestruturas para complexos de van der Waals são obtidas a partir de superfícies de energia potencial específicas (causas). Por outro lado, nos capítulos 5-7, obtêm-se propriedades (causas) tais como constantes de força molecular, constantes de velocidade cinética e superfícies de energia potencial, a partir de medidas experimentais, i.e, frequências vibracionais, concentrações e dados de seção de choque diferencial (efeitos). Portanto, esses exemplos tratam de problemas inversos.

Abstract

Extracting physical information from experimental data is an inverse problem and its solution determines unknown causes based on observation of their effects. In contrast, the corresponding direct problem involves finding effects from the analyzes of their causes. If an inverse problem is ill-posed, i.e, one or more of three conditions; existence, uniqueness and continuity with respect to experimental errors are not satisfied, then, special numerical techniques are required for its solution. In this thesis, direct and inverse problems of chemical interest are discussed.

In chapter 2, classical trajectories studies are applied to analyze the Coriolis coupling on the energy transfer to Ar+H₂O and Ar+CO₂ collisions. Partition of molecular kinetic energy into vibration, rotation and Coriolis coupling is made in a Cartesian coordinates system coupled to vibrational normal modes. Effects of rotational, vibrational and translational energies at different initial conditions are investigated in the molecular vibrational relaxation mechanism and the Coriolis influence on the energy transferred is characterized.

In chapter 3, stable structures and minima energies for Ar_nH₂O van der Waals complexes are determined by performing a stochastic search method coupling to molecular dynamics calculations. A nonrigid intramolecular potential surface together with a pairwise-additive intermolecular potential are used to procedure the simulation and therefore, molecular relaxation effects on the growing pattern mechanism are quantified. Second differences on the clusters binding energy are calculated and the relative stabilities of the monomers are discussed and compared with previous rigid results.

In chapter 4, a general method based on recursive neural networks is proposed to solve linear and nonlinear ill-posed inverse problems. The procedure is applied to chemi-

cal problems modeled by eigenvalue, differential and integral equations. Representative applications are discussed in vibrational spectroscopy, chemical kinetics and quantum scattering theory. As a first application, in chapter 5 force constants for water and benzene molecules, together with their main isotopes are obtained on symmetry coordinates basis from experimental vibrational frequencies. This is an ill-posed inverse problem in vibrational spectroscopy, called force field inverse problem, which can be represented by an eigenvalue matrix equation.

As second example, in chapter 6, kinetic rate constants are calculated from the product concentration for the hydrolysis mechanism of the 2,7-dicyanonaphthalene molecule in a first step. In a second moment, rate constants and absorption coefficients are obtained at the same time from ultraviolet absorbance data.

The third application consists of the inverse quantum scattering problem. The inversion of intermolecular potential surfaces from scattering data is an ill-posed problem which can be write as a Fredholm integral equation in the elastic scattering quantum theory. In chapter 7, this problem is solved within the Born approximation. As physical example, the repulsive component of the potential surface for the interaction Ar-Ar is obtained from differential cross section data.

The artificial intelligence method to solve inverse problems, presented in this thesis, is robust with respect to errors in the initial condition or in the experimental data; it is also numerically stable and has a broad range of applicability. The examples discussed in chapters 2 and 3 can be considered direct problems since observable properties (effects) such as transfer energies and nanostructures of van der Waals complexes are obtained from specific potential energies surfaces (causes). On other hand, in chapters 5-7, one obtains indirect properties (causes) such as molecular force constants, kinetic rate constants

and potential energy surface from experimental measurements (effects), i.e, vibrational frequencies, concentrations and differential cross section data. Thus, these examples are concerned about inverse problems.

Conteúdo

1	Problemas Diretos e Inversos em Ciência	1
2	O efeito de Coriolis na transferência de energia em colisões Ar+CO₂ e Ar+H₂O	8
2.1	Introdução	8
2.2	Metodologia	12
2.2.1	Processo Ar+CO ₂	12
2.2.2	Processo Ar+H ₂ O	18
2.3	Resultados e Discussões	20
2.3.1	Processo Ar+CO ₂	20
2.3.2	Processo Ar+H ₂ O	27
2.4	Conclusões	33
3	Simulação por dinâmica molecular de clusters Ar_nH₂O (n=1-26)	38
3.1	Introdução	38
3.2	Metodologia	40
3.3	Resultados e Discussões	42

3.4	Conclusões	52
4	Redes neuronais artificiais e problemas inversos	56
4.1	Inteligência artificial em ciências naturais	56
4.2	Redes neuronais artificiais na resolução de problemas inversos	60
5	Aplicações em espectroscopia vibracional	68
5.1	Introdução	68
5.2	Resultados e Discussões	70
5.3	Conclusões	79
6	Aplicações em cinética química	83
6.1	Introdução	83
6.2	Resultados e Discussões	84
6.3	Conclusões	95
7	Aplicações em espalhamento quântico elástico	99
7.1	Introdução	99
7.2	Princípios da teoria de espalhamento	100
7.3	Resultados e Discussões	105
7.4	Conclusões	110
A	Teoria clássica de pequenas vibrações moleculares	113
A.1	Vibrações moleculares	113
A.2	Coordenadas Cartesianas e modos normais	114
A.3	Moléculas diatômicas	115

A.4	Moléculas triatômicas lineares simétricas	116
A.5	Moléculas triatômicas não-lineares	118
B	Trabalhos apresentados em congressos e artigos	124

Lista de Figuras

2.1	Coordenadas usadas para a construção da superfície de potencial para o processo Ar-CO ₂	13
2.2	Definição do parâmetro de impacto	15
2.3	Evolução temporal das energias intramoleculares para diferentes estados espectroscópicos.(a) 0 0 0 1;(b) 0 0 0 20;(c) 0 0 0 40;(d) 0 0 0 60.	21
2.4	Energia média transferida para o processo Ar+CO ₂ ; (a) estados rotacionais relativos a j=1;(b) estados rotacionais relativos a j=20.	23
2.5	Energia média transferida para o processo Ar+CO ₂ ; (c) estados rotacionais relativos a j=40;(d) estados rotacionais relativos a j=60.	25
2.6	Energias transferidas em colisões Ar+H ₂ O. Energia vibracional de 50Kcalmol ⁻¹ , temperatura translacional para o Ar de 298K e temperaturas rotacionais variadas.	28
2.7	Energias transferidas em colisões Ar+H ₂ O. Energia vibracional de 100Kcalmol ⁻¹ , temperatura translacional para o Ar de 298K e temperaturas rotacionais variadas.	30
2.8	Energias transferidas em colisões Ar+H ₂ O. Energia vibracional de 50Kcalmol ⁻¹ , temperatura rotacional de 0K e temperaturas translacionais variadas.	32

2.9	Energias transferidas em colisões Ar+H ₂ O. Energia vibracional de 100Kcalmol ⁻¹ , temperatura rotacional de 0K e temperaturas translacionais variadas.	33
3.1	Estruturas estáveis para Ar _n H ₂ O n=1-11	44
3.2	Estruturas estáveis para Ar _n H ₂ O n=12-19	46
3.3	Estruturas estáveis para Ar _n H ₂ O n=20-26	48
3.4	Segundas diferenças nas energias de ligação; nossos resultados (círculos vazios); resultados da referência [24] (círculos preenchidos)	50
4.1	Principais componentes de um neurônio biológico.	58
4.2	Analogia entre redes neuronais biológicas e artificiais.	59
4.3	Funções de ativação usadas na rede de Hopfield.	61
4.4	Evolução da energia na rede de Hopfield.	63
4.5	Resolução de um problema inverso pela rede neuronal.	65
5.1	Resolução do problema inverso do campo de forças.	73
6.1	Resolução do problema inverso da cinética química.	86
6.2	Concentrações experimentais e invertidas para o 2,7 dicianonaftaleno; círculos vazios-valores invertidos, linha pontilhada-valores experimentais.	87
6.3	Evolução temporal das constantes de velocidade para duas diferentes condições iniciais.	91
6.4	Evolução temporal das sensibilidades em relação à concentração para as constantes de velocidade.	92
7.1	Parâmetros envolvidos em um processo de espalhamento.	101
7.2	Resolução do problema inverso do espalhamento quântico.	106

7.3	Sensibilidade da seção de choque diferencial em relação a superfície de energia potencial para o sistema Ar-Ar.	108
7.4	Superfície de energia potencial invertida e valor exato; círculos vazios-valores invertidos, linha contínua-valores experimentais.	109
7.5	Seção de choque diferencial calculada do potencial invertido e valor exato; círculos vazios-valores invertidos, linha contínua-valores experimentais. . .	109
A.1	Modo normal para uma molécula diatômica.	115
A.2	Modos normais para moléculas triatômicas com simetria $D_{\infty h}$	116
A.3	Modos normais para moléculas triatômicas com simetria C_{2v}	118
A.4	Coordenadas Cartesianas de deslocamento para moléculas triatômicas com simetria C_{2v}	119

Lista de Tabelas

3.1	Mínimos globais e energias de ligação para os clusters Ar_nH_2O	51
5.1	Constantes de força calculadas e experimentais para a simetria A_1 da H_2O	74
5.2	Frequências vibracionais experimentais e calculadas para a simetria A_1 da H_2O e D_2O	75
5.3	Constantes de força invertidas para a molécula de benzeno. Comparação com resultados teóricos [17].	77
5.4	Frequências vibracionais (cm^{-1}) da molécula C_6H_6 . Valores obtidos utilizando-se as constantes invertidas e resultados anteriores.	78
5.5	Frequências vibracionais (cm^{-1}) da molécula C_6D_6 . Valores obtidos utilizando-se as constantes invertidas e resultados anteriores.	79
6.1	Dados experimentais para a concentração do produto.	85
6.2	Constantes de velocidade.	88
6.3	Análise do efeito de incertezas experimentais utilizando-se a rede neuronal.	89
6.4	Análise das incertezas experimentais pelo uso do algoritmo Simplex.	89
6.5	Análise das incertezas experimentais pelo uso do algoritmo Levenberg-Marquardt.	90

6.6	Coeficientes de absorção recuperados. Sensibilidades a incertezas nas condições iniciais.	94
6.7	Função erro para diferentes níveis de ruídos nos dados de absorbâncias. . .	95
A.1	Parâmetros geométricos e espectroscópicos da molécula de água.	122

Capítulo 1

Problemas Diretos e Inversos em Ciência

Grande parte dos problemas em ciência, passíveis de modelagem teórica, podem ser classificados em duas categorias gerais; problemas diretos e problemas inversos. Cálculos de propriedades de transporte para sistemas físicos, a partir de potenciais de interação, são exemplos de problemas diretos. O problema inverso equivalente seria o uso das propriedades de transporte medidas experimentalmente para inferir sobre os valores dos parâmetros do potencial que controla o fenômeno em análise. Um outro exemplo de problema direto seria determinar a estrutura eletrônica a partir de uma dada configuração atômica para um determinado átomo ou material semiconductor. O problema inverso equivalente seria obter uma específica configuração atômica a partir dos correspondentes dados de estrutura eletrônica [1], [2]. A relação direto-inversa nos problemas físicos pode ser descrita por equações do tipo $K(f)=g$ em que g é um conjunto de parâmetros externos do sistema em estudo, geralmente medidas experimentais. Nesse contexto, f é determi-

nada por parâmetros internos, inacessíveis por medidas diretas e K é o modelo de conexão entre g e f , podendo ser linear ou não-linear. O problema direto pode ser definido como a obtenção de g a partir de f e K ao passo que obter f a partir de g e K seria o problema inverso equivalente. Pode-se ainda desejar obter o modelo K a partir de f e g em um problema conhecido como *identificação*.

A resolução de um problema inverso será uma questão simples se o problema for bem-colocado. O matemático francês Jacques Hadamard [3] definiu um problema bem colocado quando; i) para cada dado g existir uma solução f ; ii) a solução f for única; iii) a dependência de f em g for contínua, isto é, quando o erro nos dados g tender a zero, o erro na solução f também tenderá a zero. Esses três requisitos são conhecidos como existência, unicidade e continuidade das soluções f em relação à g . Se essas três condições são satisfeitas, técnicas clássicas de ajustes de dados, tais como as fundamentadas no método de mínimos quadrados ordinários, podem ser utilizadas para a resolução do problema inverso.

Todavia, se pelo menos uma das condições anteriores for violada, o problema inverso será mal-colocado e nesse caso, mesmo o efeito do ruído experimental, que está sempre presente em uma medida real, será relevante, pois pequenos desvios nos dados experimentais provocarão incertezas inaceitáveis na solução do problema inverso [4]. Então, métodos numéricos robustos e estáveis são imprescindíveis para a determinação de soluções aceitáveis para problemas inversos mal-colocados [5]. Os métodos mais usuais para a resolução desses problemas são as técnicas baseadas em regularizações [6], a decomposição em valores singulares [7] e procedimentos estocásticos [8], [9]. A importância desses problemas tem sido enfatizada em diferentes áreas da ciência, por exemplo, diagnósticos médicos [10], [11], exploração sísmica [12], processamento de sinais [13], controle em sistemas es-

tocásticos [14], reconstrução de imagens [15] e mais recentemente em química [16]-[18].

Os trabalhos desenvolvidos nessa tese enquadram-se dentro da filosofia problema direto-inverso. Os primeiros capítulos descrevem problemas diretos e estão dentro do âmbito da dinâmica molecular. Estudos de mecanismos de transferência de energia e de formação de complexos de van der Waals para os sistemas Ar-CO₂ e Ar-H₂O são discutidos nesses capítulos. Para os trabalhos desenvolvidos em transferência de energia foram utilizadas coordenadas Cartesianas acopladas aos modos normais de vibração das moléculas em questão, em um procedimento que utiliza a teoria clássica de pequenas vibrações juntamente com as energias moleculares espectroscópicas nas condições iniciais. Esse é um método conhecido como semi-clássico, pois utiliza energias quantizadas em conjunto com as equações clássicas do movimento. O Hamiltoniano molecular foi particionado nas componentes usuais, rotação e vibração, e na componente de acoplamento roto-vibracional também conhecida como termo de Coriolis.

Os resultados descritos aqui para a influência do acoplamento de Coriolis no mecanismo de transferência de energia para esses sistemas são inéditos e ilustram bem a relevância do uso de todos os graus de liberdade moleculares em uma simulação teórica para processos energéticos moleculares. As estruturas, estabilidades relativas, energias e mecanismo de crescimento dos clusters Ar_nH₂O (n=1-26) também foram estudadas via dinâmica molecular, utilizando-se superfícies de potencial intermoleculares de pares e uma superfície intramolecular não-rígida. Os efeitos de relaxação molecular no mecanismo de solvatação da molécula pelos átomos de Ar e nas energias dos clusters foram caracterizados.

Três importantes problemas inversos são discutidos e resolvidos nos últimos capítulos da tese por meio de técnicas de inteligência artificial. O primeiro deles é um problema existente na espectroscopia vibracional e trata da questão de encontrar o conjunto de

constantes de forças de uma molécula a partir de frequências vibracionais fundamentais, as quais podem ser obtidas tanto por espectroscopia de infravermelho quanto espalhamento Raman. Esse *problema inverso do campo de forças* é um problema inverso não-linear mal-colocado. O problema direto correspondente, cálculo das frequências vibracionais moleculares a partir do campo de forças pode ser resolvido através do formalismo da teoria de pequenas vibrações, a mesma utilizada nos capítulos de dinâmica molecular.

O segundo problema inverso resolvido nesse trabalho foi o problema inverso não-linear da cinética química, que consiste na identificação de parâmetros de uma reação química controlada por uma cinética, através de dados experimentais, tais como concentrações ao longo do tempo. Dois exemplos foram resolvidos; no primeiro, as constantes de velocidade de uma reação cinética consecutiva de primeira ordem, a hidrólise do 2,7 dicianonaftaleno, foram obtidas a partir das concentrações do produto ao longo do tempo; em um segundo exemplo, as constantes de velocidade e os coeficientes de extinção molar foram obtidos a partir de dados de absorção molecular no ultravioleta para a mesma reação.

Finalmente, também foi resolvido o problema inverso do espalhamento quântico elástico, ou seja, a inversão de superfícies de energia potencial a partir de dados experimentais de espalhamento em uma formulação baseada na teoria quântica. Quando os dados experimentais são medidas de seção de choque diferencial, o problema em questão pode ser modelado por uma equação integral do tipo Fredholm. Embora esse problema seja de grande interesse em áreas como desenvolvimento de materiais semicondutores, dinâmica molecular de reações, processos nucleares e várias espectroscopias, o desenvolvimento de algoritmos numéricos robustos e estáveis para sua resolução ainda é um desafio. Como protótipo de investigação, a componente repulsiva da superfície de energia potencial para a interação Ar-Ar foi obtida a partir dados de seção de choque diferencial. A utilização

de técnicas de inteligência artificial para a resolução de problemas inversos mal-colocados de interesse em química é também uma nova contribuição desse trabalho. Todos os programas computacionais utilizados no desenvolvimento dessa tese foram desenvolvidos, testados e implementados em nosso grupo.

Bibliografia

- [1] Bessis,D e Mezincescu,G.A.;*Microelectronics Journal*. **1999**, *30*, 953.
- [2] Franceschetti,A e Zunger,A.;*Nature*.**1999**, *402*, 60.
- [3] Hadamard,J.;*Le probleme de gauchy et les equations aux derivees partielles lineaires hyperboliques*. Hermann, Paris, **1932**.
- [4] Huber,P.;*Robust Statistics*. Wiley, New York, **1981**.
- [5] Scales,J.A e Gersztenkorn,A.;*Inverse Problems*,**1988**,*4*,1071.
- [6] Tikhonov,A.N e Arsénine,V.;*Méthodes de Résolution de Problèmes Mal Posés*. Mir, Moscow, **1974**.
- [7] Braga, J.P.;*J. Math. Chem*, **2001**, *29*, 151.
- [8] Tarantola,A.;*Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*. Siam, Philadelphia,**2005**.
- [9] Ramm, A.G.; *Inverse Problem Mathematical and analytical techniques with applications to engineering*. Springer, Boston, **2005**.
- [10] Liauh,C.T.; Shih,T.C.; Huang,H.W e Lin,W-L.;*Med.Phys.*, **2004**, *31*, 208.

- [11] Chvetsov,A.V.; Calvetti,D.; Sohn,J.W e Kinsella, T.J.;*Med.Phys.*, **2005**,*32*, 501.
- [12] Backus,G e Gilbert,F.; *Geophys.J.R.Astron.Soc.*, **1967**, *13*, 247.
- [13] Santamarina, J.C e Fratta, D.; *Discrete signals and inverse problems: An introduction to engineers and scientists*. John Wiley & Sons, West Sussex , **2005**.
- [14] Glasko,V.B.; *Inverse Problems of Mathematical Physics*. Moscow University Publishing, Moscow, **1984**.
- [15] Meaney,P.M.; Demidenko, E.; Yagnamurthy, N.K.;Li,D.; Fanning, Margaret. W e Paulsen, K. D. ;*Med. Phys.*, **2001**, *28*, 2358.
- [16] Egeberg,P.K.; *Anal.Chim.Acta.*,**1999**, *392*, 183.
- [17] Weiyong,T.; Zhang,L.; Linninger, A.A.; Tranter, R.S.; Brezinsky, K.; *Ind.Eng.Chem.Res.*,**2005**, *44*, 3626.
- [18] Virtuoso,L.S.; Sebastião,R.C.O.; Braga,J.P e Da Silva, L.H.M.; *Int.J.Quantum.Chem.*,**2006**, *106*, 2731.

Capítulo 2

O efeito de Coriolis na transferência de energia em colisões $\text{Ar} + \text{CO}_2$ e $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$

2.1 Introdução

Em meados do século XVII, deflexões nas trajetórias de objetos em queda livre suscitavam calorosos debates científicos. A análise desse problema poderia corroborar ou não a teoria do físico polonês Nicolau Copérnico (1473-1543), segundo a qual a terra possuía rotação em torno do seu próprio eixo e como tal não estava fixa no centro do universo, contestando a teoria geocentrista vigente até então [1]. Com base nas idéias de Copérnico, o italiano Galileu Galilei (1564-1642) idealizou um experimento imaginário no qual um objeto seria lançado do alto de uma torre. Conforme Galileu, caso a terra possuísse movi-

mento de rotação, tudo em sua superfície também estaria em rotação, inclusive a torre, que nesse caso teria velocidade angular ligeiramente diferente em suas partes inferior e superior [2]. Quantificando essas idéias, Galileu previu que o objeto lançado do alto da torre seria ligeiramente desviado para o leste. Não obstante, as comprovações sobre essa conclusão dificilmente seriam perceptíveis, já que o hipotético desvio para o leste no movimento de queda livre da pedra seria mascarado por outros efeitos tais como atrito com o ar. Em 1680, trabalhos de Robert Hooke (1635-1703) e Isaac Newton (1635-1727) sobre a mecânica de corpos e planetas também evidenciaram desvios horizontais de movimentos verticais [3]. Quase 300 anos depois, no início do século XX, o húngaro Lorand Roland Eötvös (1848-1919), primeiro físico a demonstrar a equivalência entre massa inercial e massa gravitacional, quantificou deflexões laterais de movimentos retilíneos horizontais, fato observado experimentalmente em deslocamentos de navios por pesquisadores do *Institute of Geodesy* em Potsdam, Alemanha [4].

Efêmeras explicações surgiram para os desvios nas trajetórias dos corpos, mas atualmente sabe-se que esses desvios são casos particulares de um mesmo efeito, devido à força de Coriolis, homenagem ao francês Gaspard Gustave Coriolis (1792-1843) [5]. Coriolis foi um cientista de família nobre que em 1816 ingressou na *École Polytechnique* em Paris onde desenvolveu seus mais importantes trabalhos. A partir de estudos da mecânica de operação de máquinas, Coriolis analisou movimentos relativos de componentes de engrenagens em diferentes sistemas de referências e em 1831 publicou o trabalho *Sur le principe des forces vives dans les mouvements des Machines* no qual essas idéias começaram a ser formalizadas [6]. Em 1835 lançou o estudo *Sur les équations du mouvement relatif des systèmes de corps* [7] em que descreveu as leis de Newton para um corpo em um referencial estático, sob o ponto de vista de um observador em um referencial em rotação, também

chamado observador não inercial.

Pela segunda lei de Newton, a aceleração sobre o corpo no referencial estático seria proporcional à força total que age sobre o corpo. Coriolis propôs que essa força total seria composta por forças reais devidas à gravitação, atrito, etc, e *forças fictícias* que não estariam presentes se o observador em rotação fosse inercial ou seja, não estivesse em rotação. As forças fictícias seriam três; a força centrífuga, a força de Coriolis e as forças azimutais [7], [8].

A força de Coriolis é fundamental para o entendimento de correntes de convecção em fluidos, sendo importante em fenômenos meteorológicos e oceanográficos [9],[10]. O mais famoso e intrigante experimento em que essa força revelou-se como uma evidência indiscutível da rotação terrestre foi o famoso Pêndulo construído em 1851 pelo francês Juan Bernardo León Foucault (1819-1868) [11]. A força de Coriolis atuando sobre o pêndulo de Foucault provoca uma rotação do plano de oscilação do pêndulo, o que pode ser explicado exclusivamente pela rotação da Terra [12]. Portanto, sempre que existirem pelo menos dois referenciais na descrição do movimento de um corpo, um dos quais sendo um referencial não inercial, a força de Coriolis atuará.

É de se esperar então que o efeito da força de Coriolis manifeste-se também em nível molecular, pois a mecânica molecular pode ser descrita por vários referenciais diferentes. Isso ocorre de fato, por exemplo, a força de Coriolis pode acoplar os movimentos relativos de vibração e rotação em uma molécula, ação importante em diversos fenômenos moleculares. Investigações teóricas e experimentais sobre a interação rotovibracional em moléculas poliatômicas excitadas energeticamente indicam que o acoplamento de Coriolis pode ser responsável em alguns casos por até 20% da correção anarmônica [13]. Em processos dinâmicos tais como interações químicas, o efeito de Coriolis afeta a flutuação

de energia intramolecular, a qual não pode ser caracterizada como energia vibracional ou rotacional pura. Como discutido na referência [14], níveis rotovibracionais próximos de moléculas poliatômicas vibracionalmente excitadas, foram separados por interações de Coriolis durante processos de transferência de energia. Uma discrepância entre as energias transferidas e velocidades de relaxação colisional foram atribuídas ao aumento de energia vibracional transferida devido ao acoplamento de Coriolis. Esse efeito também pode ser responsável pela combinação de bandas envolvendo estiramentos e vibrações fora do plano como demonstrado na referência [15], em que um modelo teórico foi proposto para descrever as interações entre os estados (1,0,0) e (0,0,1) para moléculas de H₂O.

Dessa forma, o efeito Coriolis tem um importante papel em mecanismos de transferências de energia envolvendo moléculas poliatômicas [16]-[18] e sua quantificação é essencial para uma completa descrição energética de processos envolvendo colisões moleculares, fundamentais para a descrição de fenômenos de transporte e reações químicas. Essa análise pode ser feita do ponto de vista teórico através de metodologias baseadas em trajetórias clássicas [19].

Nesse ínterim, particular atenção tem sido dada às interações de moléculas como CO₂ e H₂O com átomos de gases nobres. A despeito de existirem acuradas superfícies potenciais para as interações Ar-CO₂ e Ar-H₂O, uma análise envolvendo o efeito da força de Coriolis sobre a transferência de energia nesses sistemas não existia até esse momento. Estudos de trajetórias clássicas a respeito do processo Ar+CO₂ foram feitos por Suzukawa *et al* [20] e para o processo Ar+H₂O existem trabalhos de Coronado *et al* [21], Stace [22] e Hase [23]. Particularmente, a referência [21] procedeu uma análise detalhada sobre o efeito de diferentes temperaturas iniciais sobre a transferência de energia em colisões Ar+H₂O. Entretanto, variações na energia interna das moléculas não foram separadas nas

componentes vibracional e rotacional e o acoplamento de Coriolis não foi investigado.

Nesse capítulo, a influência do acoplamento de Coriolis sobre a transferência de energia em colisões Ar+CO₂ e Ar+H₂O é investigada e quantificada utilizando-se um método semi-clássico, em que as energias moleculares iniciais são quantizadas ao mesmo tempo em que uma propagação clássica das equações de movimento é procedida. A energia cinética molecular é particionada nas componentes vibração, rotação e Coriolis. Ademais, o efeito de diferentes condições iniciais sobre o acoplamento de Coriolis para as espécies envolvidas, também é quantificado.

2.2 Metodologia

2.2.1 Processo Ar+CO₂

Superfície Potencial

Para a construção da superfície de energia potencial foram usadas coordenadas relativas r_i ($i = 1...6$), definidas pelas distâncias par-par de todos os átomos constituintes do sistema como mostra a figura (2.1). A superfície de energia potencial será pois, função de seis coordenadas, podendo ser separada em um termo intramolecular e outro termo intermolecular, $V = V_{intra}(r_1, r_2, r_3) + V_{inter}(r_4, r_5, r_6)$. Uma superfície potencial anarmônica de quarta ordem baseada em dados espectroscópicos [24] foi usada para descrever a molécula de CO₂,

$$\begin{aligned}
 V_{intra}(r_1, r_2, r_3) = & f_{11}(r_1^2 + r_2^2) + f_{12}r_1r_2 + f_{\alpha\alpha}r_3^2 + f_{111}(r_1^3 + r_2^3) \\
 & + f_{112}(r_1^2r_2 + r_1r_2^2) + f_{1\alpha\alpha}(r_1 + r_2)r_3^2 + f_{1111}(r_1^4 + r_2^4) \\
 & + f_{1112}(r_1^3r_2 + r_1r_2^3) + f_{1122}r_1^2r_2^2 + f_{11\alpha\alpha}(r_1^2 + r_2^2)r_3^2 \\
 & + f_{12\alpha\alpha}r_1r_2r_3^2 + f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}r_3^4
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

As constantes de força para o potencial (2.1) são $f_{11}=0,5148$, $f_{12}=0,0814$, $f_{\alpha\alpha}=0,0901$, $f_{111}=-0,6498$, $f_{112}=-0,0515$, $f_{1\alpha\alpha}=-0,0747$, $f_{1111}=-0,4652$, $f_{1112}=-0,0429$, $f_{1122}=-0,1066$, $f_{1\alpha\alpha 2}=-0,5139$, $f_{11\alpha\alpha}=0,2281$, e $f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}=-0,014$, com as unidades em milidinas e Angstroms.

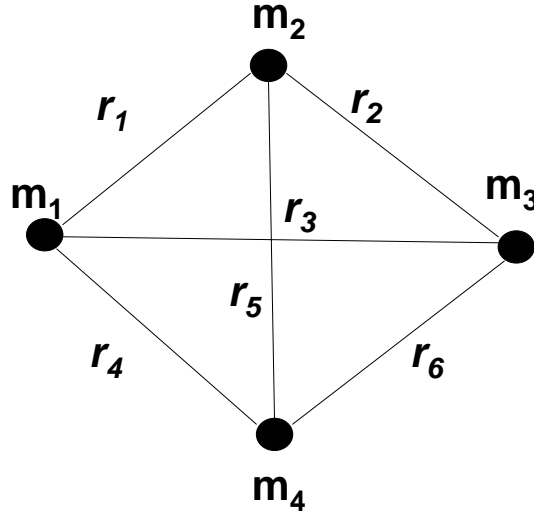


Figura 2.1: Coordenadas usadas para a construção da superfície de potencial para o processo Ar-CO₂.

As interações entre a molécula CO₂ e o átomo de Ar foram descritas por um potencial de pares [25] escrito como,

$$V_{inter}(r_i) = \frac{6\epsilon e^{\lambda(1-r_i/r_m)}}{\lambda - 6} - \frac{\lambda\epsilon}{\lambda - 6} \left(\frac{r_m}{r_i}\right)^6 \quad i = 4, 5, 6 \quad (2.2)$$

Os parâmetros desse potencial são $r_m = 3,81\text{\AA}$, $\epsilon = 9,29\text{meV}$, $\lambda = 1,70$ para Ar-C e

$r_m=3,60\text{\AA}$, $\lambda=1,50$, $\epsilon=7,80\text{meV}$ para a interação Ar-O. As constantes ϵ , r_m e λ representam respectivamente o mínimo do potencial, a distância de equilíbrio e um fator de escala para os potenciais.

Condições iniciais

Coordenadas Cartesianas acopladas aos modos normais de vibração foram usadas para particionar a energia cinética molecular nas componentes vibracionais, rotacionais e Coriolis. A transformação entre os modos normais e as coordenadas Cartesianas é descrita em detalhes no apêndice A, e o resultado para a molécula de CO_2 é dado por

$$\begin{aligned}
x_1 &= -\frac{1}{(2m_1)^{1/2}}Q_1 - \left(\frac{m_2}{2m_1m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_3 + x_{1e} \\
x_2 &= \left(\frac{2m_1}{m_2m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_3 \\
x_3 &= \frac{1}{(2m_1)^{1/2}}Q_1 - \left(\frac{m_2}{2m_1m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_3 - x_{3e} \\
y_1 &= \left(\frac{m_2}{2m_1m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_{2a} \\
y_2 &= \left(\frac{2m_1}{m_2m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_{2a} \\
y_3 &= -\left(\frac{m_2}{2m_1m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_{2a} \\
z_1 &= -\left(\frac{m_2}{2m_1m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_{2b} \\
z_2 &= \left(\frac{2m_1}{m_2m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_{2b} \\
z_3 &= -\left(\frac{m_2}{2m_1m_T}\right)^{\frac{1}{2}}Q_{2b}
\end{aligned} \tag{2.3}$$

em que $m_1 = m_3 =$ massa do átomo de oxigênio e $m_2 =$ massa do átomo de carbono, $x_{1e} = x_{3e} = 1,7 \text{\AA}$, são as coordenadas de equilíbrio, Q_1 , Q_{2a} , Q_{2b} e Q_3 são, respectivamente, os modos normais simétricos, fora do plano e assimétricos sendo que o modo fora do plano, Q_2 , é degenerado em duas componentes Q_{2a} e Q_{2b} . As coordenadas normais são geradas como,

$$Q_i(t) = \left(\frac{2E_{v_i}}{\lambda_i}\right)^{1/2} \cos(\lambda_i^{1/2}t + \sigma_i) \quad i = 1, 2a, 2b, 3 \tag{2.4}$$

em que $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$, ν_i são as frequências vibracionais, σ_i são os fatores de fase arbitrária,

$0 \leq \sigma_i \leq 2\pi$, randomicamente selecionados de $\sigma_i = 2\pi\xi_i$ e E_{v_i} são as energias vibracionais espectroscópicas. Os números randômicos, ξ_i , são uniformemente distribuídos entre 0 e 1 e as energias vibracionais E_{v_i} são dadas por,

$$\begin{aligned}
E_{v1} &= \nu_1(n_1 + 0,5) + X_{11}(n_1 + 0,5)^2 + 0,5X_{13}(n_1 + 0,5)(n_3 + 0,5) + \\
&0,5X_{12}(n_1 + 0,5)(n_{2A} + n_{2B} + 1) \\
E_{v2a} &= \nu_2(n_{2a} + 0,5) + X_{22}(n_{2a} + 0,5)^2 + 0,5X_{12}(n_1 + 0,5)(n_{2A} + 0,5) + \\
&0,5X_{23}(n_{2a} + 0,5)(n_3 + 0,5) \\
E_{v2b} &= \nu_2(n_{2b} + 0,5) + X_{22}(n_{2b} + 0,5)^2 + 0,5X_{12}(n_1 + 0,5)(n_{2b} + 0,5) + \\
&0,5X_{23}(n_{2b} + 0,5)(n_3 + 0,5) \\
E_{v3} &= \nu_3(n_3 + 0,5) + X_{33}(n_3 + 0,5)^2 + 0,5X_{13}(n_1 + 0,5)(n_3 + 0,5) + \\
&0,5X_{23}(n_3 + 0,5)(n_{2a} + n_{2b} + 1)
\end{aligned} \tag{2.5}$$

em que X_{11} - X_{33} são as constantes vibracionais da molécula [26]. Para o átomo, as condições iniciais a serem definidas são o parâmetro de impacto e a velocidade relativa inicial. O parâmetro de impacto b é a medida da distância entre o átomo e um eixo perpendicular ao centro de massa da molécula como ilustrado na figura (2.2).

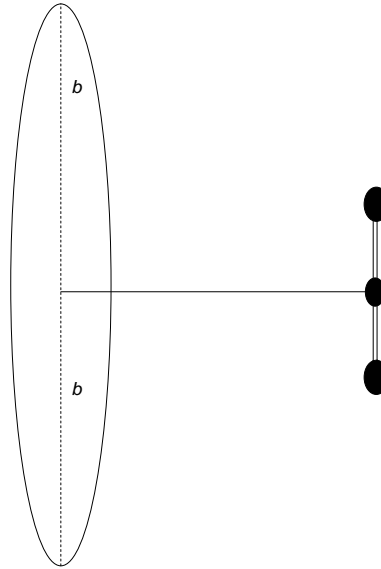


Figura 2.2: Definição do parâmetro de impacto

O parâmetro b foi selecionado de $b = b_{max} \xi_b^{1/2}$ e escolhendo r_{max} com o critério de que a interação átomo-molécula seja desprezível, a posição inicial do átomo de Ar pode ser gerada por,

$$\begin{aligned} x_4 &= 0 \\ y_4 &= b \\ z_4 &= -(r_{max} - b^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Nesse contexto, os valores apropriados são $b_{max}=5.0\text{\AA}$ e $r_{max}=10\text{\AA}$. A energia cinética molecular é dada por $E_{Cin} = E_{vib} + E_{rot} + E_{Cor}$ em que E_{vib} , E_{rot} e E_{Cor} são respectivamente os termos vibracional, rotacional e Coriolis. Essas componentes são definidas em coordenadas Cartesianas como:

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \sum_1^3 (P_{ix}^2 + p_{iy}^2 + P_{iz}^2) \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{1}{2} \sum_1^3 [m_i \omega_x^2 (z_i + y_i)^2 + m_i \omega_y^2 (z_i + x_i)^2 + \\ & m_i \omega_z^2 (x_i + y_i)^2 - 2m_i \omega_y z_i \omega_z y_i - 2m_i \omega_z x_i \omega_x z_i - 2m_i \omega_x y_i \omega_y x_i] \end{aligned} \quad (2.8)$$

e

$$\begin{aligned} E_{Cor} &= \omega_x \sum_1^3 m_i (\Delta y_i \dot{z}_i - \dot{y}_i \Delta z_i) + \\ & \omega_y \sum_1^3 m_i (\Delta z_i \dot{x}_i - \dot{z}_i \Delta x_i) + \omega_z \sum_1^3 m_i (\Delta x_i \dot{y}_i - \dot{x}_i \Delta y_i). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Usando as relações (2.3), a energia cinética pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} 2E_{Cin} &= \dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_{2a}^2 + \dot{Q}_{2a}^2 + \dot{Q}_3^2 + I_{zz} \omega_x^2 + I_{yy} \omega_y^2 - 2I_{zy} + \\ & 2\omega_z (Q_{2b} \dot{Q}_3 - Q_3 \dot{Q}_{2b}) + 2\omega_x (Q_1 \dot{Q}_3 - Q_3 \dot{Q}_1) + 2\omega_y (Q_3 \dot{Q}_{2a} - Q_{2a} \dot{Q}_3). \end{aligned} \quad (2.10)$$

em que I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} são os momentos de inércia e ω_x , ω_y e ω_z são as velocidades angulares.

Condições finais

As coordenadas moleculares são randomicamente transformadas do referencial da molécula para o referencial do laboratório através da matriz de rotação de Euler [13]. Definidas as coordenadas e momentos iniciais e a superfície potencial, as equações de Hamilton podem ser construídas. O Hamiltoniano clássico será:

$$H_{(x_1\dots P_{z_4})} = \frac{1}{2m_1}(P_{x_1}^2 + P_{y_1}^2 + P_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(P_{x_2}^2 + P_{y_2}^2 + P_{z_2}^2) + \frac{1}{2m_3}(P_{x_3}^2 + P_{y_3}^2 + P_{z_3}^2) + \frac{1}{2m_4}(P_{x_4}^2 + P_{y_4}^2 + P_{z_4}^2) + V(x_1\dots z_4). \quad (2.11)$$

Na equação anterior os índices 1, 3, 2 e 4 se referem respectivamente ao primeiro e segundo átomo de oxigênio, ao átomo de carbono e ao átomo de Ar. As equações do movimento serão:

$$\begin{aligned} \dot{P}_{x_i} &= - \sum_{j=1}^6 \frac{\partial V}{\partial r_j} \frac{\partial r_j}{\partial x_i} \\ \dot{P}_{y_i} &= - \sum_{j=1}^6 \frac{\partial V}{\partial r_j} \frac{\partial r_j}{\partial y_i} \\ \dot{P}_{z_i} &= - \sum_{j=1}^6 \frac{\partial V}{\partial r_j} \frac{\partial r_j}{\partial z_i} \\ &(i = 1, 2, 3, 4) \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \frac{P_{x_1}}{m_1} & \dot{x}_2 &= \frac{P_{x_2}}{m_2} & \dot{x}_3 &= \frac{P_{x_3}}{m_3} & \dot{x}_4 &= \frac{P_{x_4}}{m_4} \\ \dot{y}_1 &= \frac{P_{y_1}}{m_1} & \dot{y}_2 &= \frac{P_{y_2}}{m_2} & \dot{y}_3 &= \frac{P_{y_3}}{m_3} & \dot{y}_4 &= \frac{P_{y_4}}{m_4} \\ \dot{z}_1 &= \frac{P_{z_1}}{m_1} & \dot{z}_2 &= \frac{P_{z_2}}{m_2} & \dot{z}_3 &= \frac{P_{z_3}}{m_3} & \dot{z}_4 &= \frac{P_{z_4}}{m_4}. \end{aligned}$$

Essas equações foram propagadas por integração numérica utilizando-se um integrador do tipo Runge-Kutta de quinta e sexta ordem com passo variável [28]. Todas as trajetórias foram programadas e testadas para que a incerteza na conservação de energia total do sistema ficasse abaixo de 0,1%. As condições finais foram estabelecidas pelas coordenadas e momentos finais após a remoção do centro de massa molecular, garantindo por isso que a parte da energia cinética molecular devida à translação fosse eliminada da presente análise. Para uma dada trajetória, as energias transferidas serão definidas por:

$$\begin{aligned} \Delta E_{vib} &= E_{vib\,final} - E_{vib} \\ \Delta E_{rot} &= E_{rot\,final} - E_{rot} \\ \Delta E_{Cor} &= E_{Cor\,final} - E_{Cor} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Para simular uma experiência de transferência de energia deve-se calcular as médias de (2.13) utilizando-se um número total de trajetórias (N_t). Assim,

$$\begin{aligned} \langle \Delta E_{vib} \rangle &= \int_1^{N_t} \Delta E_{vib}(\xi_1 \dots \xi_9) d\xi_1 \dots d\xi_9 \\ \langle \Delta E_{rot} \rangle &= \int_1^{N_t} \Delta E_{rot}(\xi_1 \dots \xi_9) d\xi_1 \dots d\xi_9 \\ \langle \Delta E_{Cor} \rangle &= \int_1^{N_t} \Delta E_{Cor}(\xi_1 \dots \xi_9) d\xi_1 \dots d\xi_9 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Essas integrais anteriores foram calculadas como

$$\begin{aligned} \langle \Delta E_{vib i} \rangle &= 1/N_t (\sum_1^{N_t} \Delta E_{vib i}) \\ \langle \Delta E_{rot i} \rangle &= 1/N_t (\sum_1^{N_t} \Delta E_{rot i}) \\ \langle \Delta E_{Cor i} \rangle &= 1/N_t (\sum_1^{N_t} \Delta E_{Cor i}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Para cada conjunto de 2000 trajetórias, a energia média transferida foi calculada. Esse número de trajetórias foi suficiente para produzir resultados convergentes para os valores médios dentro de 6 algarismos significativos para a energia transferida. Assim, têm-se as energias iniciais quantizadas com base em dados espectroscópicos, equação (2.4) e o Hamiltoniano construído com base nas equações clássicas do movimento. Esse procedimento é conhecido como método semi-clássico.

2.2.2 Processo Ar+H₂O

Superfície Potencial

A superfície potencial utilizada para o processo Ar+H₂O é idêntica à usada por Coronado *et al* [21], sendo representada pela soma de contribuições inter e intramoleculares em um procedimento similar ao caso do sistema Ar+CO₂. Potenciais do tipo Morse para os estiramentos O-H e um termo harmônico para o estiramento molecular fora do plano, foram usados para descrever a molécula,

$$V_{intra} = D(1 - e^{\beta(r_i - r_e)})^2 + \frac{1}{2}f(\theta - \theta_e)^2 \quad \dots i = 1 - 3 \quad (2.16)$$

Para descrever as interações intermoleculares foi utilizado um potencial do tipo Lennard-Jones,

$$V_{Ar-X_i} = 4\epsilon_{X_i} \left[\left(\frac{\sigma_{Ar-X_i}}{r_{Ar-X_i}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{Ar-X_i}}{r_{Ar-X_i}} \right)^6 \right] \quad \dots i = 4 - 6 \quad (2.17)$$

cujos parâmetros são: $D = 1125 \text{ Kcalmol}^{-1}$, $\beta = 2,19 \text{ \AA}$, $r_e = 0,957 \text{ \AA}$, $f = 0,668 \text{ mdyne \AA/rad}^2$, $\theta_e = 104,52^\circ$, $\sigma(\text{Ar-H}) = 3,09 \text{ \AA}$, $\sigma(\text{Ar-O}) = 3,06 \text{ \AA}$, $\epsilon(\text{Ar-H}) = 29,4 \text{ K}$, $\epsilon(\text{Ar-O}) = 29,4 \text{ K}$. Os índices $i=1-6$ referem-se às coordenadas tal como descritas na figura (2.1)

Condições iniciais

Novamente os detalhes da transformação das coordenadas Cartesianas para normais serão omitidos aqui sendo apresentados no apêndice A. Os resultados dessa transformação são

$$\begin{aligned} x_1 &= -0,5519Q_1 - 0,4045Q_2 - 0,5378Q_3 + 0,7592 \\ x_2 &= 0,0678Q_3 \\ x_3 &= 0,5519Q_1 + 0,4045Q_2 - 0,5378Q_3 - 0,7592 \\ y_1 &= -0,3931Q_1 + 0,5433Q_2 - 0,4127Q_3 + 0,5178 \\ y_2 &= 0,0495Q_1 - 0,0684Q_2 - 0,0649 \\ y_3 &= -0,3931Q_1 + 0,5433Q_2 + 0,4127Q_3 + 0,5178 \end{aligned} \quad (2.18)$$

em que 0,0649, 0,7592 e 0,5178 são as coordenadas de equilíbrio da água e Q_1 , Q_2 e Q_3 são, respectivamente os modos normais simétricos, fora do plano e assimétrico. Esses modos são gerados mais uma vez através da equação (2.4) e suas condições. Os índices 1, 2 e 3 nas coordenadas Cartesianas da equação (2.18) referem-se respectivamente ao primeiro átomo de hidrogênio, átomo de oxigênio e segundo átomo de hidrogênio, da molécula de água. A posição do átomo de Ar será como antes

$$\begin{aligned} x_4 &= 0 \\ y_4 &= b \\ z_4 &= -(r_{max} - b^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

em que os parâmetros e a geometria são definidos como no exemplo do CO_2 . Nesse caso, $b_{max} = 6,0 \text{ \AA}$ e $r_{max} = 12,0 \text{ \AA}$. Substituindo-se as relações (2.18) nas equação das componentes

da energia cinética em coordenadas Cartesianas, i.e, equações (2.7)-(2.9), obtém-se para a energia cinética

$$2E_{Cin} = I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2 - 2I_{xy}\omega_x\omega_y + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3 + 2\omega_z[(0,4572Q_1\dot{Q}_3 + 0,9975Q_2\dot{Q}_3) - (0,0493Q_3\dot{Q}_1 + 0,9975Q_3\dot{Q}_2)] \quad (2.20)$$

Condições finais

As condições finais foram construídas de maneira similar ao caso anterior, com as coordenadas moleculares sendo randomicamente transformadas do referencial da molécula para o referencial do laboratório através da matriz de Euler. As equações de Hamilton foram construídas e propagadas por integração numérica utilizando-se o integrador Runge-Kutta e todas as trajetórias foram testadas para que a incerteza na conservação de energia total fosse desprezível. As condições finais foram estabelecidas pelas coordenadas e momentos finais após a remoção do centro de massa molecular e 2000 trajetórias foram propagadas com resultados de transferência de energia convergentes até 6 algarismos significativos. Novamente os valores médios foram calculados de acordo com as equações (2.14) e (2.15).

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Processo Ar+CO₂

Na análise para o processo Ar+CO₂ foram usadas energias atômicas translacionais entre 0,004-0,4ua (unidades atômicas). Os estados rotacionais iniciais foram fixados em números quânticos rotacionais j, iguais a 1, 20, 40, e 60 e os níveis vibracionais iniciais foram fixados no estado fundamental com os números quânticos n₁, n_{2a}, n_{2b} e n₃ iguais a

zero. A evolução temporal das componentes vibracional, rotacional e Coriolis da energia cinética em função de diferentes estados rotacionais foi simulada para a molécula isolada, antes da colisão com o átomo de Ar, como mostrado na figura (2.3).

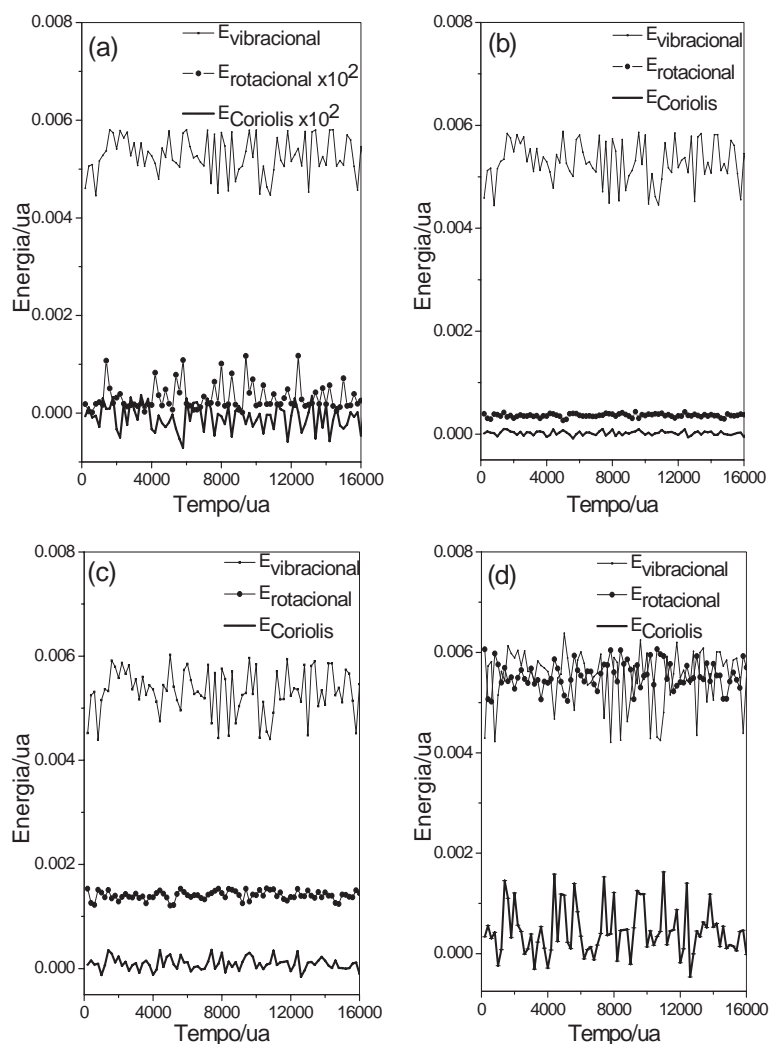


Figura 2.3: Evolução temporal das energias intramoleculares para diferentes estados espectroscópicos.(a) 0 0 0 1;(b) 0 0 0 20;(c) 0 0 0 40;(d) 0 0 0 60.

Observa-se que as componentes rotacional e Coriolis são fortemente misturadas em baixos estados rotacionais, i.e, $j=1$. Para estados rotacionais correspondentes a $j=20$ e $j=40$, essas mesmas componentes são separadas e o aumento na ativação rotacional é maior do que na componente de Coriolis. Para $j=60$, as componentes rotacionais e vibracionais são acopladas.

As energias translacionais atômicas transferidas para as componentes vibracionais, rotacionais e Coriolis são apresentadas nas figuras (2.4) e (2.5). Para todas as condições iniciais analisadas, o processo foi caracterizado por ativação molecular. Em alguns casos, desativações vibracionais e rotacionais foram observadas, conquanto o efeito global final tenha sido sempre a ativação molecular. Esse aparente paradigma pode ser justificado pela alta ativação na componente de Coriolis, que superou as desativações roto-vibracionais nesses casos.

Os resultados para as transferências de energia, em condições de energias vibracionais iniciais fixadas no estado fundamental e energias rotacionais iniciais correspondentes a $j=1$ e $j=20$, são apresentados na figura (2.4). Foram observados dois regimes que caracterizam o efeito da energia translacional atômica sobre as diferentes partes da energia cinética molecular durante a colisão $\text{Ar}+\text{CO}_2$:

1. Energia de colisão no intervalo 0,004-0,04ua, $j=1$ e $j=20$. A ativação molecular é efetiva porquanto a ativação rotacional e em Coriolis somadas excedem a desativação vibracional. A ativação em Coriolis supera a ativação rotacional e os canais de transferência de energia, T-C (translação para Coriolis), T-R (translação para a rotação), V-R (vibração para a rotação) e V-C (vibração para Coriolis) são observados.

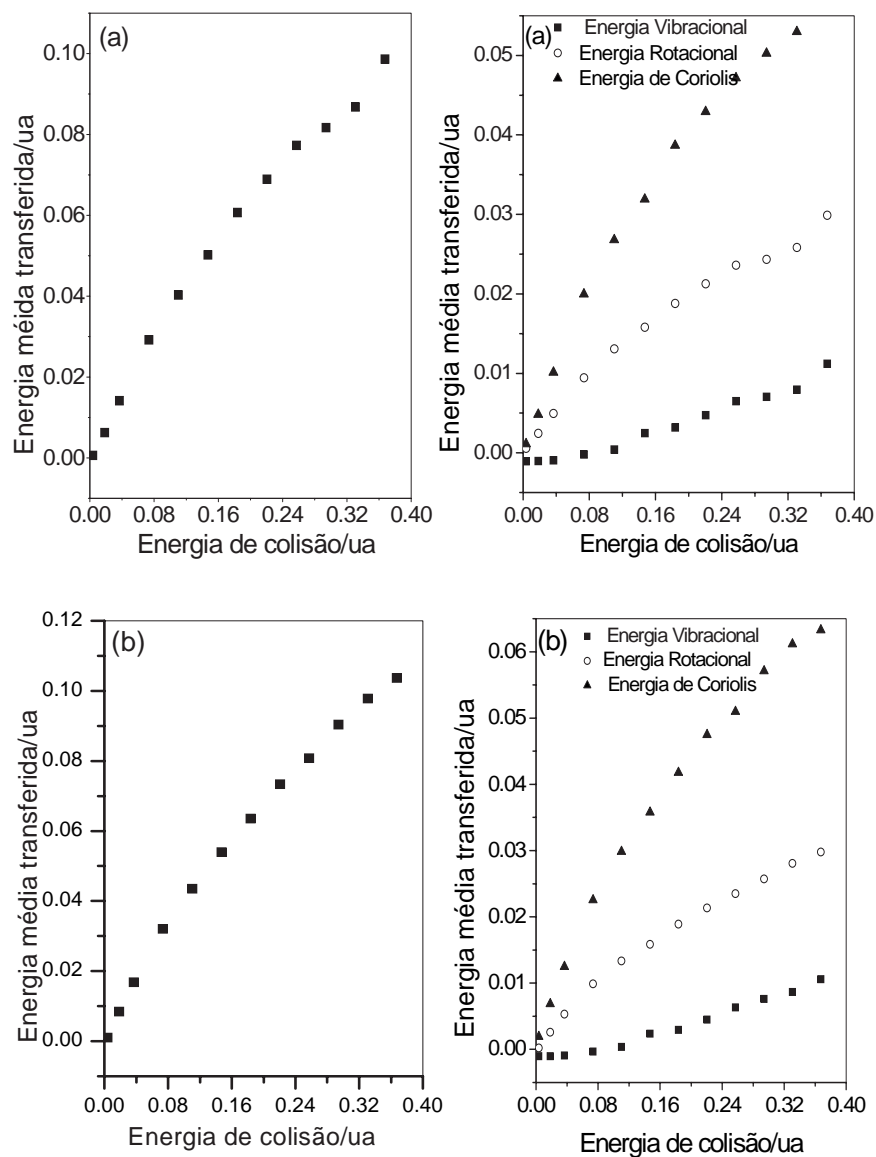


Figura 2.4: Energia média transferida para o processo $\text{Ar}+\text{CO}_2$; (a) estados rotacionais relativos a $j=1$; (b) estados rotacionais relativos a $j=20$.

2. Energia de colisão no intervalo 0,08-0,4ua, $j=1$ e $j=20$. Os termos de Coriolis, rotacional e vibracional são ativados nesse caso. Os principais processos são T-C, T-R, T-V (translação para vibração). A ativação em Coriolis supera a ativação rotacional e o limite *sudden* no qual o tempo de colisão diminui com o aumento da energia de colisão [13] é alcançado com consequente aumento na eficiência da transferência de energia.

Os resultados obtidos para a molécula no estado vibracional fundamental, diferentes energias de colisão e energias rotacionais correspondentes a números quânticos $j=40$ e $j=60$ são apresentados na figura (2.5). Os seguintes regimes caracterizam a influência das energias de colisão sobre o processo de transferência de energia:

1. Energia de colisão igual a 0,004ua e $j=40$. São observadas desativações vibracionais e rotacionais, sendo a desativação vibracional maior do que a rotacional. Entretanto, a ativação em Coriolis excede as desativações e como resultado final ocorre ativação molecular. São observados os processos; T-V, V-C, R-C (rotação para Coriolis). Esses resultados indicam que a energia rotacional molecular pode decrescer após a colisão com o átomo de Ar, mesmo estando a molécula inicialmente excitada com $j=40$, fato que pode ser atribuído a um fluxo de energia rotacional para o acoplamento de Coriolis.
2. Energia de colisão no intervalo 0,02-0,08ua e $j=40$. Nessas condições, ocorre desativação vibracional juntamente com ativação rotacional e em Coriolis. Como processo global, ativação molecular é observada e os canais dominantes são; T-V, V-C e V-R.

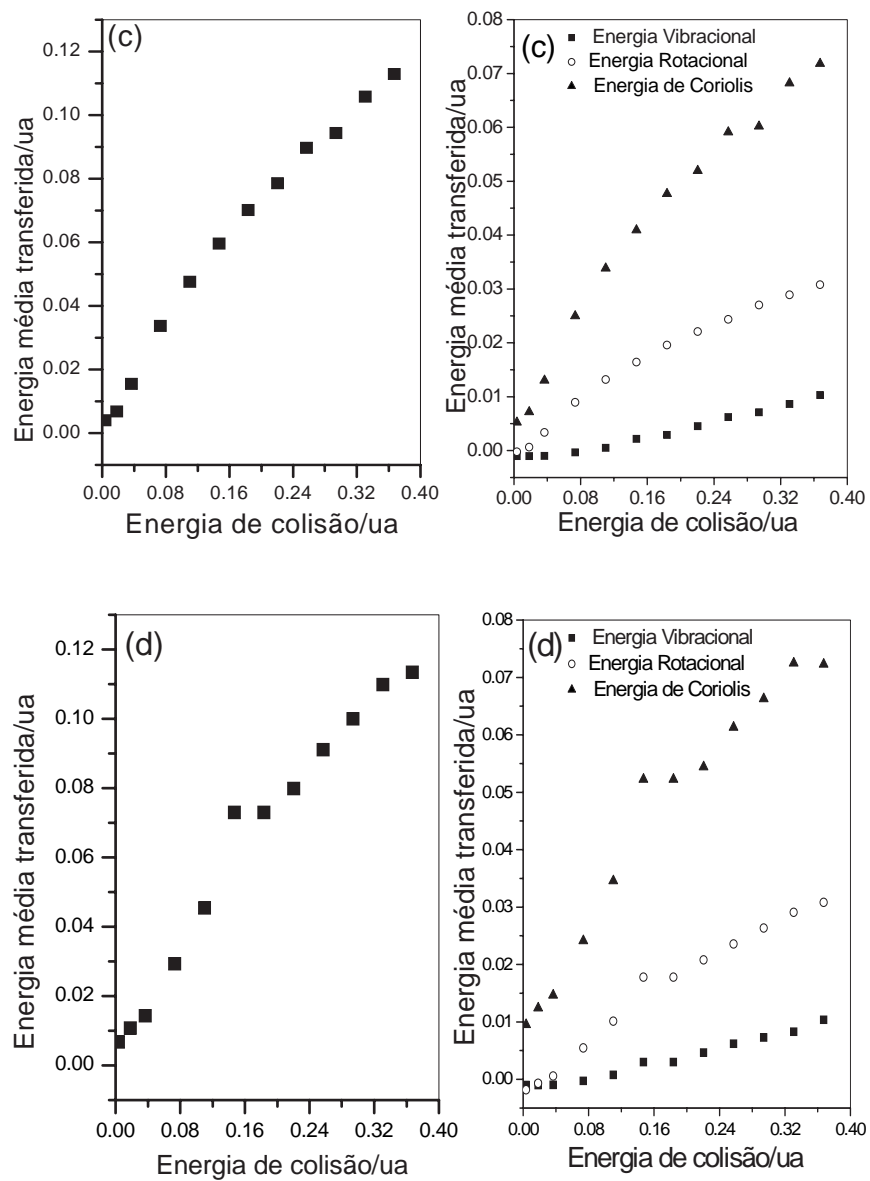


Figura 2.5: Energia média transferida para o processo $\text{Ar}+\text{CO}_2$; (c) estados rotacionais relativos a $j=40$; (d) estados rotacionais relativos a $j=60$.

3. Energia de colisão no intervalo 0,16-0,40ua e $j=40$. Todas as componentes da energia cinética molecular, vibração, rotação e Coriolis são ativadas e os processos observados são T-V, V-C, V-R.
4. Energias de colisão de 0,004 e 0,02ua e $j=60$. São caracterizadas desativações vibracionais e rotacionais. Para energia de colisão igual a 0,004ua, a desativação rotacional supera a vibracional. A forte ativação em Coriolis provoca ativação molecular como resultado global e os processos observados são T-V, V-C e R-C.
5. Energia de colisão de 0,04ua e $j=60$. Observa-se desativação vibracional mas ativação rotacional e em Coriolis. Processos principais; T-V, V-C, V-R.
6. Energias de colisão entre 0,08-0,4ua e $j=60$. Todas as componentes da energia cinética molecular são ativadas e o limite *sudden* é alcançado.

Os resultados para as energias transferidas apresentados aqui estão em concordância com resultados anteriores para esse sistema [20]. Contudo, nossos resultados mostram a fundamental importância do acoplamento de Coriolis na dinâmica do processo $\text{Ar}+\text{CO}_2$. A caracterização de canais de transferência de energia pode ser totalmente diferente se esse acoplamento não é considerado. Por exemplo, na referência [20] foi proposto que a maior parte de energia translacional absorvida pela molécula, durante a colisão $\text{Ar}+\text{CO}_2$, seria armazenada pelos modos normais vibracionais por um período de tempo da ordem de duração do processo, i.e, ps. Em seguida parte dessa energia fluiria de volta para o átomo convertendo-se em energia translacional. No entanto, os resultados descritos nesse trabalho sugerem que o acoplamento de Coriolis é o principal *absorvedor* de energia vibracional para baixos estados energéticos. Outra diferença entre os presentes resultados e os anteriores é a independência do mecanismo T-V em relação aos estados rotacionais

iniciais, como discutido em [20]. Se o acoplamento de Coriolis é considerado, o mecanismo T-V é sim influenciado pelos estados rotacionais, como apresentado na figura (2.5) e discutido anteriormente. A componente de Coriolis atua como um canal intermediário para o fluxo de energia entre as componentes intramoleculares da energia cinética. Dessa forma, detalhes essenciais do processo de transferência de energia podem ser ignorados se a aproximação rígida para a molécula é utilizada.

2.3.2 Processo Ar+H₂O

Os resultados de energia transferida obtidos para o processo Ar+H₂O estão em acordo com análises anteriores [21], [22] particularmente com os resultados de Coronado *et al* [21]. Entretanto, novamente nos trabalhos anteriores sobre esse sistema, a partição da energia cinética molecular em suas componentes vibracional, rotacional e Coriolis não foi feita. Para esse sistema também foram analisadas as influências de diferentes estados rotacionais moleculares iniciais e da energia translacional do átomo de Ar incidente. As energias iniciais foram variadas através da temperatura, objetivando-se uma análise comparativa com os resultados da referência [21]. As energias vibracionais iniciais foram fixadas em 50Kcalmol⁻¹ e 100Kcalmol⁻¹.

Os resultados obtidos para energias vibracionais iniciais fixadas em 50Kcalmol⁻¹, temperaturas translacionais do átomo de Ar à 298K e temperaturas rotacionais entre 0-30000K são apresentados na figura (2.6) em que foram observados três regimes que caracterizam o efeito da temperatura rotacional sobre a transferência de energia na colisão Ar+H₂O.

1. Molécula sem energia rotacional $T_{rot} = 0K$. Os processos dominantes são T-C, T-R, V-R e V-C. A ativação molecular predomina, porquanto as ativações rotacionais e

em Coriolis excedem a desativação vibracional.

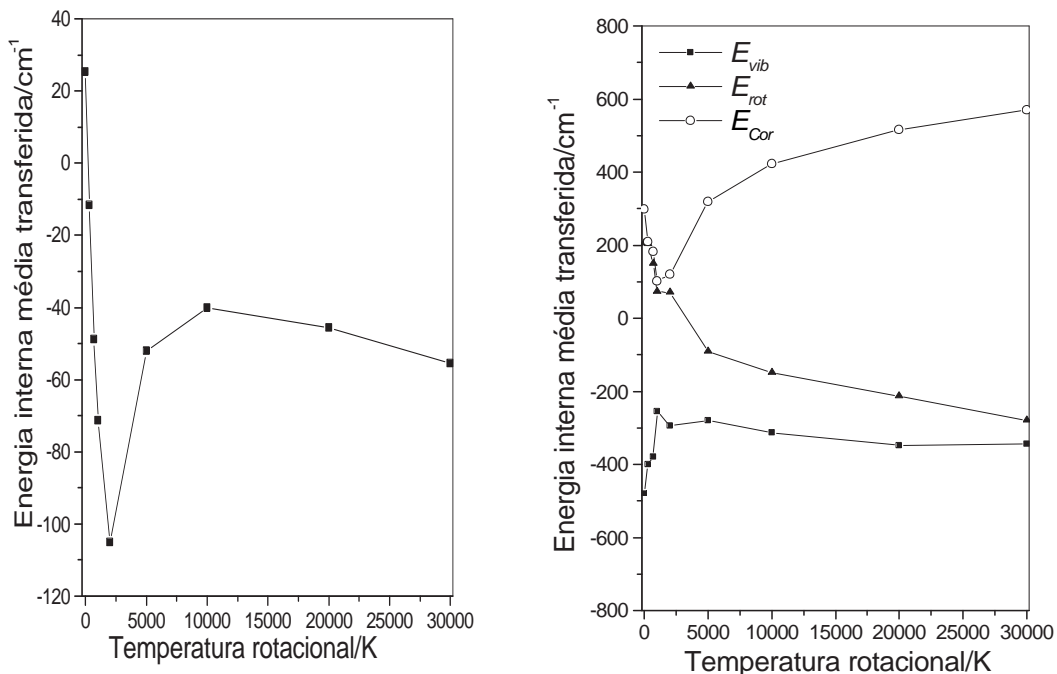


Figura 2.6: Energias transferidas em colisões Ar+H₂O. Energia vibracional de 50Kcalmol⁻¹, temperatura translacional para o Ar de 298K e temperaturas rotacionais variadas.

- Molécula excitada rotacionalmente com $T_{rot} = 298\text{-}2000\text{K}$. A excitação rotacional provoca um aumento na desativação molecular e os processos predominantes são V-T, V-R, e V-C. Isso sugere que as ativações rotacionais e em Coriolis são obtidas à custa da energia vibracional. Em $T_{rot} = 2000\text{K}$, a desativação vibracional é alta, observando-se também a maior desativação molecular, -105cm^{-1} . Esse valor está em concordância com os resultados de Ree e Shin [30] para o fluxo de energia entre

os níveis vibracionais 001 e 100 para os modos de estiramento Q_1 e Q_3 na colisão $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$.

3. Energia rotacional molecular entre $T_{rot}= 5000\text{-}30000\text{K}$. Nesse intervalo de temperaturas os principais processos são V-T, V-C, R-T e R-C. Dois eventos principais são observados; a) a energia média transferida começa a decrescer, o que está em acordo com o limite adiabático, em que o mecanismo de transferência de energia começa a decrescer já que o período de duração da colisão torna-se longo comparado com o período de rotação molecular [13]; b) Os processos de desativação rotacional e vibracional são dominantes e as energias do termo de Coriolis aumentam progressivamente. Os presentes resultados sugerem a tendência das moléculas de H_2O alcançarem equilíbrio rotacional a despeito de altos estados vibracionais e rotacionais. Tal como no caso do processo $\text{Ar}+\text{CO}_2$ o acoplamento de Coriolis é o principal responsável pela absorção de energia vibracional e rotacional.

Os resultados obtidos para a energia vibracional fixada em 100Kcalmol^{-1} , temperaturas translacionais em 298K e temperaturas rotacionais no intervalo $0\text{-}30000\text{K}$ são apresentados na figura (2.7). A influência da temperatura rotacional sobre a transferência de energia pode ser descrita em dois diferentes regimes, tal como no caso anterior. Nesse caso, contudo, o efeito do aumento da energia vibracional inicial tem como consequência a desativação molecular para todas as energias rotacionais testadas.

1. $T_{rot}= 0\text{-}2000\text{K}$. Os canais de transferência de energia são T-C, T-R, V-R e V-C. A desativação molecular é dominante pois a desativação vibracional supera as ativações rotacionais e em Coriolis. O excesso de energia cinética da molécula é removido pelo átomo de Ar. Em $T_{rot}= 2000\text{K}$ a maior desativação molecular é observada.

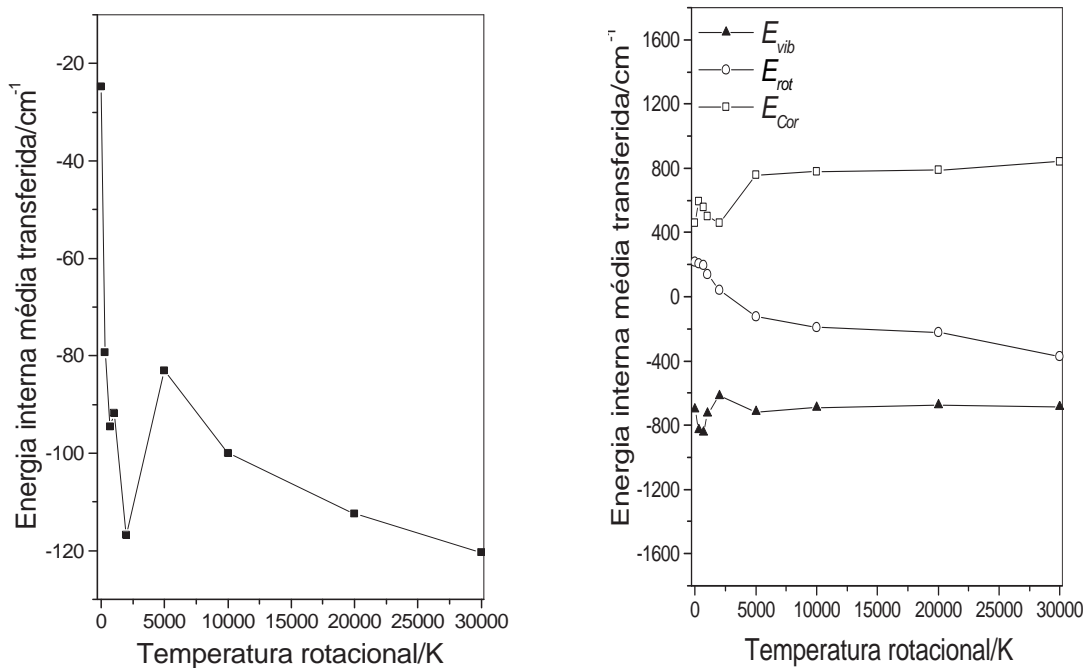


Figura 2.7: Energias transferidas em colisões Ar+H₂O. Energia vibracional de 100Kcalmol⁻¹, temperatura translacional para o Ar de 298K e temperaturas rotacionais variadas.

2. $T_{rot} = 5000-30000$ K. Ocorre fluxo das energias vibracional e rotacional para o acoplamento de Coriolis e os canais dominantes são V-T, V-C, R-T e R-C, os quais são caracterizados por; a) Os valores de energia média transferida diminuem, o que é esperado em acordo com o limite adiabático, como discutido anteriormente. b) A desativação rotacional e vibracional são processos predominantes e a energia de Coriolis é progressivamente aumentada. O canal de transferência de energia vibracional para a rotação pode ser importante na relaxação da molécula H₂O como apontado

por Shin [31]. A eficiência desse canal parece aumentar em temperaturas superiores à 300K. A presente análise indica resultados semelhantes para os mecanismos V-R e V-C o que sugere que o processo V-R é na realidade, uma combinação dos canais V-R e V-C. Para temperaturas rotacionais superiores a 2000K, o canal V-C está sempre presente, mas o canal V-R é substituído pelos processos R-T e R-C.

Os resultados obtidos para energia vibracional fixada em 50Kcalmol^{-1} , temperatura rotacional em 0K e temperaturas translacionais no intervalo 0-30000K são apresentados na figura (2.8) em que dois diferentes regimes foram observados:

1. $T_{tran} = 298\text{K}$ e 700K . O processo de colisão inicializa a relaxação vibracional molecular. Em $E_{vib} = 50\text{Kcalmol}^{-1}$ ocorre desativação vibracional, rotacional e em Coriolis. Nesse ínterim, a ativação molecular e os canais T-R, T-C, V-R e V-C são predominantes.
2. $T_{tran} = 1000\text{-}3000\text{K}$. Nessas temperaturas translacionais, os canais dominantes são T-R, T-C, V-R e V-C e desativação molecular é sempre observada. O tempo de colisão diminui com o aumento da energia translacional e o processo de transferência de energia se torna mais eficiente, com o conseqüente aumento da desativação molecular, em acordo com o limite *sudden*.

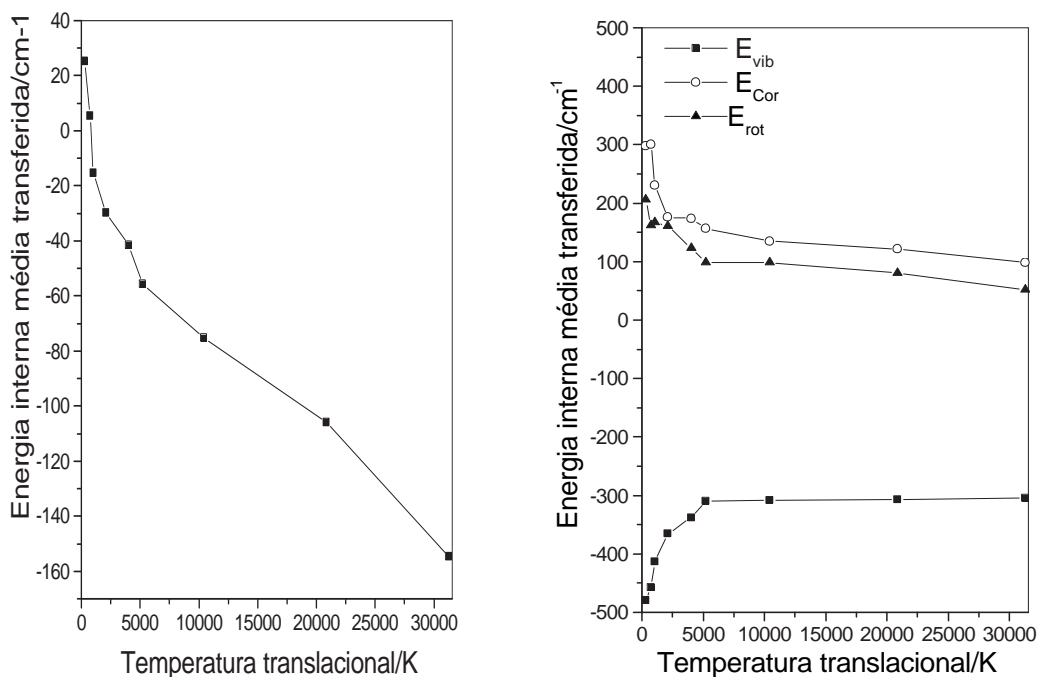


Figura 2.8: Energias transferidas em colisões Ar+H₂O. Energia vibracional de 50Kcalmol⁻¹, temperatura rotacional de 0K e temperaturas translacionais variadas.

Os resultados obtidos para as energias vibracionais fixadas em 100Kcalmol⁻¹, temperaturas rotacionais em 0K e temperaturas translacionais entre 0-30000K são mostrados na figura (2.9). Observa-se desativação vibracional para todas as energias translacionais e os canais predominantes são V-T, V-R e V-C. O aumento da desativação molecular não é muito acentuado como no caso de E_{vib}=50Kcalmol⁻¹. Para níveis vibracionais muito excitados, a energia vibracional é mais eficientemente removida pela rotação e pelo acoplamento de Coriolis do que pelo movimento de translação do átomo.

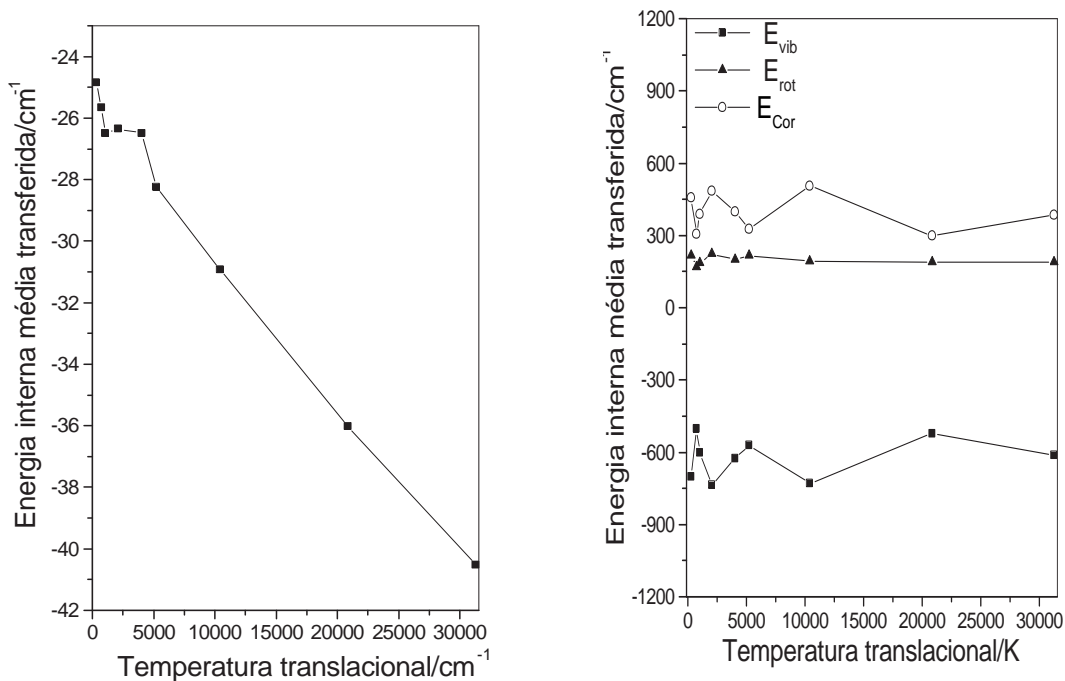


Figura 2.9: Energias transferidas em colisões Ar+H₂O. Energia vibracional de 100Kcalmol⁻¹, temperatura rotacional de 0K e temperaturas translacionais variadas.

2.4 Conclusões

O método das trajetórias clássicas foi usado para analisar o mecanismo de transferência de energia em colisões envolvendo os sistemas Ar+CO₂ e Ar+H₂O. A energia cinética das moléculas foi particionada em suas componentes vibracional, rotacional e acoplamento roto-vibracional ou termo de Coriolis, utilizando-se um sistema de coordenadas Cartesianas acopladas aos modos normais de vibração. Para o processo Ar+CO₂, as energias de colisão foram selecionadas do intervalo 0,004-0,4ua. Os estados rotacionais moleculares

iniciais estudados foram os correspondentes a j entre 1-60. Foi observada ativação molecular para todos os estados energéticos analisados e em alguns casos essa ativação ocorreu mesmo com desativação vibracional e rotacional, o que foi atribuído ao acoplamento de Coriolis. O termo de Coriolis e a componente rotacional se superpõem em baixos estados rotacionais. Para baixas energias de colisão, o acoplamento de Coriolis é o principal absorvedor de energia vibracional e para altas energias de colisão, a ativação molecular se torna mais acentuada. Para todas as energias testadas, a ativação do termo de Coriolis é maior do que a ativação rotacional na colisão.

Para o processo $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$, duas diferentes energias vibracionais iniciais e diferentes energias rotacionais e colisionais foram testadas. Nesse caso, a excitação rotacional sempre aumenta a desativação molecular. A ativação molecular só ocorre para baixas energias de colisão para a energia vibracional fixa em $E_{\text{vib}}=50\text{Kcalmol}^{-1}$. Todavia, para $E_{\text{vib}}=100\text{Kcalmol}^{-1}$, desativação vibracional é sempre obtida e a eficiência do mecanismo V-C é aumentada. Para os dois sistemas estudados, o limite *sudden*, uma região de eficiente transferência de energia é alcançado para altas energias de colisão. Como uma conclusão geral, pode-se afirmar que o acoplamento de Coriolis é essencial para a correta descrição da energia cinética em moléculas poliatômicas e seu efeito deve ser considerado em um estudo completo sobre processos de transferência de energia em que haja interesse na correta descrição dos canais de flutuação energética molecular.

Bibliografia

- [1] Soares, L.C.; *Do novo mundo ao universo heliocêntrico: os descobrimentos e a revolução copernicana* Hucitec, São Paulo **1999**.
- [2] Ripa, P., *Amer. J. Phys.*, **1989**, *58*, 282.
- [3] Murray, C.D e Demott, S.F.; *Solar System Dynamics* Cambridge Univ. Press, Cambridge **1999**.
- [4] Davis, W.M. *Meteorol. Z.*, **1923**, *40*, 28.
- [5] Ripa, P.; *La increíble historia de la malentendida fuerza de Coriolis* Fondo de Cultura Economica, México, D.F. **1994**.
- [6] Coriolis, G.G.; *Académie des Sciences*, **1831**, 268.
- [7] Coriolis, G.G.; *Académie des Sciences*, **1835**, 142.
- [8] Lemos, N.A.; *Mecânica Analítica*, Editora Livraria da Física, São Paulo, **2004**.
- [9] Ripa, P., *J. Phys. Oceanogr.*, **1997**, *27*, 633.
- [10] Persson, A.O.; *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **1998**, *79*, 1373.

- [11] Neto, J.B.; *O Pêndulo-Léon Foucault e o triunfo da ciência*, Editora Campus, Rio de Janeiro, **2003**.
- [12] Neto, J.B.; *Mecânica Newtoniana, Lagrangiana e Hamiltoniana*, Editora Livraria da Física, São Paulo, **2004**.
- [13] Carbonniere, P.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 365.
- [14] Polyansky, O.L.; Zobov, N.F.; Viti.S.; Tennyson.J.; Bernath, P.F.; Wallace.L. *J. Mol. Spec.* **1997**, *186*, 422.
- [15] Starikov, V.I. *J. Mol. Struct.* **1996**, *384*, 73.
- [16] Haub, J.G.; Orr, B.J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3380.
- [17] Bewick, C.P.; Martins, J.F.; Orr, B.J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8643.
- [18] Parson, R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 304.
- [19] Park, S.T.; Moon, H.J.; Kim, M.S.; *J.Chem.Phys.* **1997**, *107*, 9899.
- [20] Suzukawa, H.H.; Wolfsberg, M. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 455.
- [21] Coronado, E.A.; Verladez, G.F.; Ferrero, J.C. *J.Phys.Chem.A.* **1999**, *10*, 5409.
- [22] Stace, A.J e Murrel, J.N. *J.Chem.Phys.* **1978**,*68*, 3028.
- [23] Yan, T e Hase, W.L. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 2617.
- [24] Pariseau, M.A.; Suzuki,I.; Overend,J. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 23354.
- [25] Sevryuk,M.B e Billing, G.D.; *Chem. Phys.* **1994**, *185*, 199.

- [26] Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. 1st ed. Van Nostrand, New York, 1945.
- [27] Wilson, E.B.; Decius, J.C.; Cross, P.C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; McGraw-Hill book company, New York, **1955**.
- [28] Forsythe, G.E.; Malcolm, M.A.; Moler, C.B.; *Computer methods for mathematical computations*, Prentice-Hall, New York, **1977**.
- [29] Levine, R.D.; Bernstein, R.B. *Molecular Reaction Dynamics*; Clarendon Press: Oxford 1974.
- [30] Ree, J.; Shin, H.K. *J.Chem.Phys.* **1990**, *93*, 6463.
- [31] Ree, J.; Shin, H.K. *Chem.Phys.Lett.* **1989**, *163*, 308.

Capítulo 3

Simulação por dinâmica molecular de clusters $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ (n=1-26)

3.1 Introdução

O estudo de complexos de van der Waals formados por espécies moleculares ligadas à gases nobres têm recebido considerável atenção da literatura científica nas últimas décadas, uma vez que esses clusters são protótipos para a descrição e entendimento de interações químicas fracas. A análise estrutural acerca desses complexos em fase gasosa fornece informações essenciais sobre forças intermoleculares e mecanismos de reação, necessárias para a elaboração de modelos de fase condensada [1],[2]. Ademais, observações experimentais do comportamento desses complexos, juntamente com cálculos teóricos, em especial simulações por dinâmica molecular, podem ser usados para a caracterização de ordens estruturais de formação em misturas líquidas [3]. Clusters atômicos e moleculares também são de interesse em aplicações tecnológicas, notadamente como novos materiais.

Contudo, a determinação teórica de geometrias para sistemas de tamanho intermediário é um desafio na pesquisa de clusters pois o número de mínimos locais possíveis presentes em uma superfície de potencial aumenta exponencialmente com o aumento do número de átomos no tamanho do cluster, mesmo para simples potenciais de pares. Vários métodos numéricos tais como, algoritmos genéticos [4],[5] técnicas de *basin hopping* e *simulated annealing* [6],[7] são empregados com o objetivo de encontrar mínimos globais de superfícies de potencial. Recentemente, desenvolvemos um método de procura de mínimos globais baseado em processos estocásticos acoplados a simulações por dinâmica molecular [8]. Nesse método, um procedimento de procura randômica é usado para gerar condições iniciais. Em um segundo momento, as condições iniciais obtidas previamente, são usadas para a construção das equações de Hamilton do sistema, as quais são propagadas.

Nesse capítulo, esse método de obtenção de mínimos globais é utilizado para a análise das estruturas estáveis, estabilidades relativas, mínimos de energia e mecanismo de crescimento dos complexos de van der Waals $\text{Ar}_n\text{-H}_2\text{O}$ ($n=1\text{-}26$). Vários estudos dinâmicos e espectroscópicos sobre as interações argônio-moléculas têm sido discutidos na literatura [10]-[13]. Por exemplo, os complexos $\text{Ar}_n\text{-H}_2\text{O}$ têm sido estudados como modelos protótipos para interações hidrofóbicas que são importantes em fenômenos de solvatação, análise conformacional de proteínas e formação de membranas biológicas. Assim, técnicas experimentais como espectroscopia rotacional, têm sido utilizadas na caracterização de clusters $\text{Ar}_n(\text{H}_2\text{O})_m$. Entretanto, poucas simulações acerca das estruturas para os clusters dessas moléculas estão disponíveis na literatura e as que existem são procedidas dentro da aproximação rígida. Conseqüentemente, efeitos de relaxação molecular não são usualmente caracterizados nesses estudos. Esses efeitos são considerado e discutidos na presente análise pois uma superfície de energia potencial intramolecular não-rígida é empregada na

simulação. As estruturas estáveis para os complexos $\text{Ar}_n\text{-H}_2\text{O}$ ($n=1-26$) são determinadas para a molécula de H_2O no estado roto-vibracional fundamental, com simetria C_{2v} .

3.2 Metodologia

Superfície Potencial

Uma superfície de potencial anarmônica de quarta ordem, baseada em dados espectroscópicos foi usada para descrever a molécula de H_2O [3],

$$\begin{aligned}
 V_{intra}(r_1, r_2, \theta) = & f_{11}(r_1^2 + r_2^2) + f_{12}r_1r_2 + f_{\theta}\theta^2 + f_{1\theta}(r_1 + r_2)\theta + f_{111}(r_1^3 + r_2^3) + \\
 & f_{112}(r_1^2r_2 + r_1r_2^2) + f_{1\theta\theta}(r_1 + r_2)\theta^2 + f_{\theta\theta\theta}\theta^3 + f_{11\theta}(r_1^2 + r_2^2)\theta + f_{12\theta}(r_1r_2\theta) \\
 & + f_{1111}(r_1^4 + r_2^4) + f_{1112}(r_1^3r_2 + r_1r_2^3) + f_{1122}r_1^2r_2^2 + f_{11\theta\theta}(r_1^2 + r_2^2)\theta^2 \\
 & + f_{12\theta\theta}r_1r_2\theta^2 + f_{111\theta}(r_1^3 + r_2^3)\theta + f_{112\theta}(r_1 + r_2)r_1r_2\theta + f_{\theta\theta\theta\theta}\theta^4
 \end{aligned} \quad (3.1)$$

em que r_1, r_2, θ são as coordenadas internas da molécula. As constantes de força são $f_{11} = 5,430 \times 10^{-2}$, $f_{12} = -6,487 \times 10^{-3}$, $f_{\theta\theta} = 4,881 \times 10^{-2}$, $f_{1\theta} = 1,581 \times 10^{-2}$, $f_{111} = 6,082 \times 10^{-1}$, $f_{112} = 7,708 \times 10^{-3}$, $f_{1\theta\theta} = -7,708 \times 10^{-3}$, $f_{\theta\theta\theta} = -7,921 \times 10^{-3}$, $f_{11\theta} = -6,423 \times 10^{-5}$, $f_{1111} = 9,442 \times 10^{-1}$, $f_{1112} = 5,132 \times 10^{-2}$, $f_{1122} = 6,423 \times 10^{-3}$, $f_{11\theta\theta} = 2,403 \times 10^{-2}$, $f_{12\theta\theta} = 1,991 \times 10^{-2}$, $f_{111\theta} = 5,132 \times 10^{-2}$, $f_{111\theta} = 1.280 \times 10^{-2}$, $f_{112\theta} = 6,423 \times 10^{-3}$ em unidades atômicas. A interação entre a molécula de H_2O e o átomo de Ar foi descrita por superfícies de potencial do tipo pares [17],

$$V_{Ar-i} = Ae^{(-bR_{Ar-i})} - \sum_n C_n \chi_n(R_{Ar-i}) R_{Ar-i}^{-n} \quad i = H, O \quad (3.2)$$

em que χ_n são as funções *damping* que descrevem efeitos de sobreposição para as cargas eletrônicas e C_n são os coeficientes de energia de dispersão. Os parâmetros para o potencial são; Ar-O, $A = 111,8$, $b = 1,96$, $R_0 = 6,46$, $C_6 = 32,17$, $C_8 = 590,0$, $C_{10} = 13176,4$. Ar-H, $A = 111,8$, $b = 1,96$, $R_0 = 6,46$, $C_6 = 32,17$, $C_8 = 590,0$ e $C_{10} = 13176,4$. O potencial

de Aziz [22] é utilizado para descrever a interação Ar-Ar,

$$V_{Ar-Ar} = A \cdot e^{(-\alpha R + \beta R^2)} - \left[\sum C_n R^{-n} g_n(R) \right] f(R) \quad n = 6, 8, 10, 12, 14. \quad (3.3)$$

em que o primeiro termo é a interação do tipo campo auto-consistente e os segundos termos são os coeficientes de dispersão, em que

$$g_n(R) = \left[1 - e^{-\left(\frac{2.1R}{n} + \frac{0.109R^2}{n^{1/2}}\right)} \right]^n \quad (3.4)$$

e

$$f(R) = 1 - R^{1.68} e^{(-0.78R)}. \quad (3.5)$$

Os parâmetros do potencial de Aziz são $A = 8,739 \times 10^4 \text{ua}$, $\alpha = 9,032 \text{Å}^{-1}$, $\beta = -0,1680 \text{Å}^{-2}$, $C_6 = 63,50 \text{ua}$, $C_8 = 1510 \text{ua}$, $C_{10} = 4,800 \times 10^4 \text{ua}$, $C_{12} = 2,069 \times 10^6 \text{ua}$ e $C_{14} = 4,9745 \times 10^9 \text{ua}$

Detalhes Computacionais

O algoritmo computacional usado para obter as estruturas $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$, consiste de duas etapas:

1. Em um primeiro passo, a molécula de H_2O é centralizada no centro de uma caixa cúbica com lados de 14Å . As coordenadas Cartesianas são geradas para o primeiro átomo de argônio dentro da caixa. Para cada conjunto de coordenadas geradas no espaço de fases, a energia potencial é calculada. Se um conjunto de coordenadas apresenta menor energia potencial, essa configuração substitui a anterior. Um milhão de diferentes condições iniciais randômicas para o átomo de argônio são testadas nesse processo e a menor energia potencial encontrada é salva como um mínimo local. As coordenadas correspondentes são tomadas como estrutura preliminar.

2. Em um segundo passo, as coordenadas da estrutura obtidas no estágio anterior são usadas para construir o Hamiltoniano que é propagado em uma simulação dinâmica. As equações de Hamilton são integradas pelo método de Runge-Kutta de passo variável [19]. As condições numéricas usadas garantem a conservação da energia com uma incerteza média de $10^{-6}\%$ durante a integração. Os valores de energia potencial são salvos para cada configuração estrutural durante a integração. Se um específico valor de energia potencial, $V(x)$, para uma configuração estrutural x no espaço de fases é maior do que uma $V(y)$, a energia potencial para a próxima configuração y , então o valor $V(x)$ é substituído por $V(y)$. Esse processo iterativo é desenvolvido até que o menor valor para a energia potencial tenha sido obtido. O tempo de integração usado no processo, que garante a convergência para o possível mínimo global, é variado no intervalo $10^6 - 10^8$ passos (1 passo vale aproximadamente 3 ps). As coordenadas da primeira estrutura $\text{Ar}_1\text{H}_2\text{O}$ são usadas como condições iniciais para a segunda configuração $\text{Ar}_2\text{H}_2\text{O}$ e esse procedimento é repetido até que a última estrutura seja obtida.

3.3 Resultados e Discussões

A descrição não-rígida de clusters requer o uso de coordenadas internas correspondentes às vibrações da molécula, i.e, estiramentos lineares O-H e fora do plano H-O-H. Estudos de superfícies de energia potencial para o átomo de argônio movendo-se no plano da molécula de água, mostraram que as posições radiais do mínimo global são fortemente dependentes da orientação Ar-HOH no monômero $\text{Ar-H}_2\text{O}$ [20]. Assim, um acoplamento entre os graus de liberdade radial e angular é observado para o complexo $\text{Ar-H}_2\text{O}$ o que sugere que os modos vibracionais fora do plano e linear não são separáveis para esse

sistema. Dessa maneira, uma superfície de potencial rígida pode não ser apropriada para a descrição dos clusters $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$. As geometrias das estruturas não-rígidas estáveis $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n \leq 26$) obtidas nesse trabalho são apresentadas nas figuras (3.1)-(3.3) e as correspondentes energias dos mínimos globais e das energias de ligação são dadas na tabela (6.1). As segundas diferenças sobre as energias de ligação são apresentadas como função de n na figura (3.4).

A. Estruturas $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ $n=1-11$

As estruturas dos clusters $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ $n=1-11$, são apresentadas na figura (3.1). A primeira estrutura, o dímero $\text{Ar-H}_2\text{O}$ tem um dos átomos de H mais próximo do Ar do que o outro. A distância de equilíbrio Ar-centro de massa da molécula é de 3,608 Å.

No trímero $\text{Ar}_2\text{-H}_2\text{O}$, os átomos pesados estão em uma forma T com cada átomo de hidrogênio apontado para um dos argônios em uma ligação bidentada. A simetria dessa estrutura é C_{2v} . A distância Ar-Ar é 3,734 Å e a distância entre o centro de massas da molécula H_2O e o ponto médio da estrutura Ar_2 é 3,150 Å. O ângulo entre o eixo C2 da molécula e as sub-unidades Ar_2 é de 76,78°. Esses resultados, encontrados para as duas primeiras estruturas estão em boa concordância com resultados experimentais anteriores [20],[21] o que mostra a validade da superfície de energia potencial utilizada nessa simulação.

O tetrâmero $\text{Ar}_3\text{-H}_2\text{O}$ é formado por um triângulo de átomos de argônio com a molécula H_2O sobre o plano da sub-unidade Ar_3 ao longo do eixo C3. A distância média Ar-Ar é 3,713 Å e a distância entre o centro de massas da molécula de H_2O à sub-unidade Ar_3 é 2,859 Å. O ângulo entre o eixo C2 da H_2O e a estrutura Ar_3 é 81,50°.

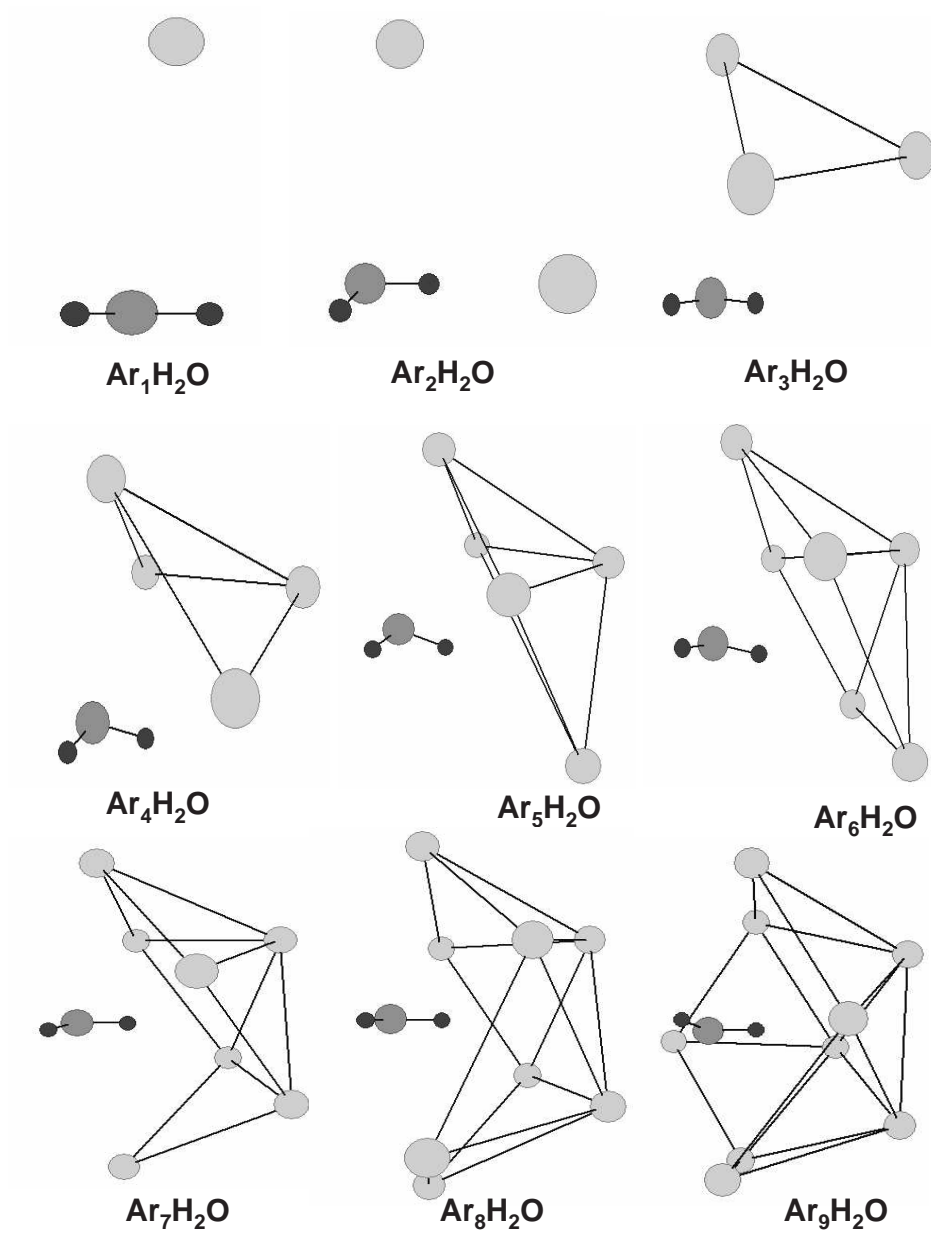


Figura 3.1: Estruturas estáveis para Ar_nH_2O $n=1-11$

Esses parâmetros estão próximos aos calculados na referência [22], em que uma superfície de energia potencial rígida proposta em [20] foi usada. Entretanto, a orientação da molécula de água é aproximadamente paralela ao plano de simetria do Ar_3 em nossa estrutura ao passo que na referência [22] essa orientação é perpendicular. Essa pequena diferença pode ser atribuída ao modelo potencial intramolecular não-rígido utilizado aqui, pois os graus de liberdade moleculares internos podem modificar a orientação da água em relação à correspondente estrutura rígida.

O $\text{Ar}_4\text{H}_2\text{O}$ é formado por uma sub-unidade Ar_4 com simetria C_{2v} e pela molécula acima desse plano. O $\text{Ar}_5\text{H}_2\text{O}$ pode ser obtido pela adição de um átomo de Ar a um lado da estrutura anterior. Nesse caso, os átomos de Ar formam uma estrutura piramidal de base quadrada perfeita a qual não foi observada na referência [22]. Essa diferença pode ser atribuída ao método usado aqui; a integração das equações de Hamilton permite o rearranjo dos átomos Ar nas estruturas anteriores juntamente com a relaxação configuracional dos complexos. Dessa forma, existe uma tendência simétrica energeticamente favorável para o mecanismo de crescimento dos clusters. Para $n=6$ uma pirâmide pentagonal é formada pelos átomos de Ar. Essa estrutura é a base para o crescimento de clusters $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ de tamanho intermediários.

Para $n=7$ começa a se formar uma estrutura recoberta em torno da molécula de água e essa parece ser uma regra para um eficiente mecanismo de crescimento, como também foi observado para o sistema Ar_nCO_2 [23]. As estruturas formadas por $n=8-11$ átomos de argônio crescerão em um caminho similar e outras pirâmides se formarão sobre as diferentes faces das estruturas. Essas estruturas são passos preliminares até que a primeira camada de solvatação ao redor da molécula de H_2O seja formada e são energeticamente favoráveis já que cada átomo de Ar possui cinco interações vizinhas Ar-Ar muito próximas.

B. Estruturas Ar_nH_2O $n=12-19$

As estruturas estáveis Ar_nH_2O $n=12-19$ são apresentadas na figura (3.2).

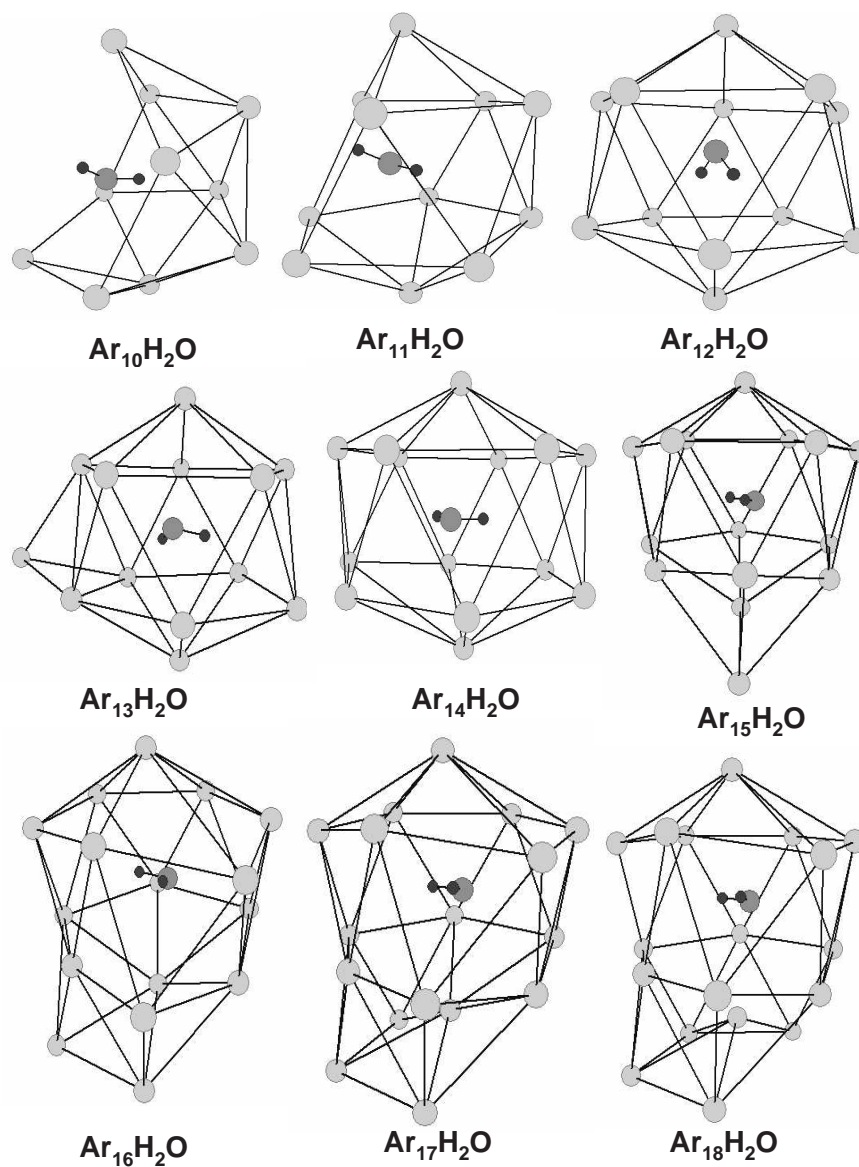


Figura 3.2: Estruturas estáveis para Ar_nH_2O $n=12-19$

A estrutura $\text{Ar}_{12}\text{H}_2\text{O}$ tem uma geometria icosaédrica com a molécula de H_2O no centro e representa a primeira camada de solvatação. O diâmetro dessa estrutura é definido pela maior distância Ar-Ar, igual a 7,145 Å, muito próxima ao diâmetro de clusters icosaédricos Ar_{13} [24]. O comprimento médio Ar-Ar na estrutura $\text{Ar}_{12}\text{H}_2\text{O}$, 3,730 Å, é próximo ao valor da distância média Ar-Ar nos clusters Ar_{13} . A estrutura $\text{Ar}_{13}\text{H}_2\text{O}$ é gerada pelo recobrimento de uma das faces do icosaedro $\text{Ar}_{12}\text{H}_2\text{O}$. Para $n=14$ uma segunda camada de solvatação é formada. Para essa estrutura, os átomos de Ar são rearranjados de uma pirâmide pentagonal a uma pirâmide hexagonal, a qual forma as faces inferiores e superiores da nova camada de solvatação. Para $n=15-19$ os átomos de Ar começam a ser adicionados na região inferior do cluster $\text{Ar}_{14}\text{H}_2\text{O}$ e o mecanismo de crescimento estrutural se torna verticalmente descendente.

C. Estruturas Ar_nH_2O $n=20-26$

Na figura (3.3), as estruturas Ar_nH_2O $n=20-26$ são apresentadas.

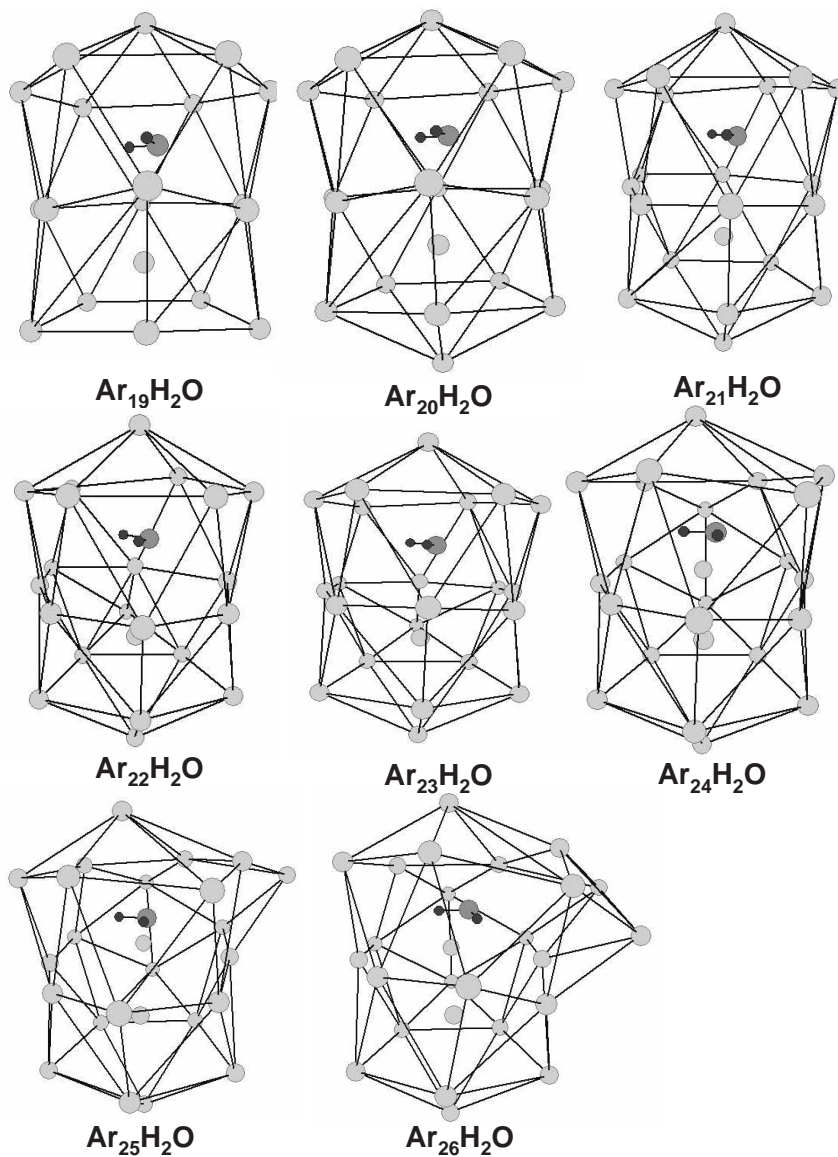


Figura 3.3: Estruturas estáveis para Ar_nH_2O $n=20-26$

Uma terceira camada de solvatação é formada por 20 átomos de Ar em torno da molécula de H₂O. Esse complexo tem duas diferentes faces estruturais formadas pelos átomos de Ar; uma pirâmide hexagonal acima e uma bipirâmide pentagonal abaixo da molécula de H₂O. Para n=21-26, inicia-se um crescimento lateral e os arranjos bipirâmide pentagonal e pirâmide hexagonal são os processos dominantes que parecem ser a chave para o mecanismo de crescimento de complexos Ar_nH₂O maiores.

D. Energias de estabilidades relativas

As segundas diferenças sobre as energias de ligação são um indicativo das estabilidades relativas das estruturas e foram calculadas como ,

$$\Delta^2 E_{lig} = 2E_{lig} - E_{lig}(n - 1) - E_{lig}(n + 1) \quad (3.6)$$

com

$$E_{lig} = \frac{V_n}{n} \quad (3.7)$$

em que E_{lig} e V_n são respectivamente as energias de ligação e a energia potencial total para o n-ésimo cluster. Os valores obtidos da equação (3.6) e ilustrados na figura (3.4) apresentam picos característicos que representam os complexos Ar_nH₂O mais estáveis. Essas estruturas são chamadas *estruturas mágicas*, isto é, clusters com alta abundância em relação aos seus vizinhos. Picos relacionados às estruturas mágicas foram encontrados para n igual a 4, 6, 9, 12, 14, 20 e 24 átomos de argônio. De uma maneira geral, a estabilidade relativa é função das simetrias intermoleculares e das orientações moleculares internas. A estabilidade relativa da pirâmide pentagonal, Ar₆H₂O ocorre devido a essa estrutura ser uma chave para o mecanismo de crescimento de clusters maiores, como discutido anteriormente. A estrutura Ar₉H₂O apresenta uma maior simetria em relação

aos seus mais próximos vizinhos e para $n=12$, têm-se uma estrutura simétrica fechada, correspondente à primeira camada de solvatação, o que explica sua estabilidade relativa.

Figura 3.4: Segundas diferenças nas energias de ligação; nossos resultados (círculos vazios); resultados da referência [24] (círculos preenchidos)

Tabela 3.1: Mínimos globais e energias de ligação para os clusters $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$.

n	Mínimos globais	Energias de ligação
1	-0,01623	-
2	-0,04379	0,02756
3	-0,07969	0,03590
4	-0,11924	0,03955
5	-0,15766	0,03842
6	-0,20835	0,05069
7	-0,25333	0,04498
8	-0,30551	0,05218
9	-0,35896	0,05345
10	-0,40998	0,05102
11	-0,46580	0,05582
12	-0,51680	0,05100
13	-0,55973	0,04293
14	-0,61952	0,05979
15	-0,67206	0,05254
16	-0,72461	0,05255
17	-0,77828	0,05367
18	-0,83378	0,05550
19	-0,89537	0,06159
20	-0,97160	0,07623
21	-1,0233	0,05170
22	-1,0774	0,05410
23	-1,1360	0,05860
24	-1,2077	0,07170
25	-1,2641	0,05640
26	-1,3256	0,06150

A segunda camada de solvatação, $\text{Ar}_{14}\text{H}_2\text{O}$ tem energia de estabilização menor do que a primeira camada de solvatação. Além disso, importantes energias de estabilização são observadas para $n=20$ e $n=24$ que representam estruturas simétricas importantes. As estabilidades relativas obtidas aqui são comparadas com aquelas calculadas pelo uso dos resultados da referência [24] (até $n=13$), em que a análise foi procedida com a molécula rígida. A mesma tendência para as estabilidades foi obtida, como mostra a figura (3.4). Entretanto, diferenças significativas para as primeiras estruturas, $n=2$ e 3 e para a primeira camada de solvatação em $n=12$ são observadas. A estrutura $\text{Ar}_2\text{H}_2\text{O}$ parece ser instável, ou seja, $\Delta^2 E_{lig} < 0$ e os clusters $\text{Ar}_3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ar}_{12}\text{H}_2\text{O}$ têm uma discrepante estabilidade de acordo com os dados da referência [24]. Esses pontos não são observados aqui e essa diferença pode ser novamente atribuída à superfície de energia potencial usada no presente trabalho em que a relaxação molecular tem uma papel essencial.

3.4 Conclusões

Os complexos de van der Waals $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-26$) foram investigados nesse capítulo pelo uso de uma metodologia estocástica acoplada a uma simulação por dinâmica molecular. Uma superfície de energia potencial não-rígida foi usada nessa simulação e a integração das equações de Hamilton permitiu a análise de efeitos de relaxação sobre as estruturas dos clusters e suas energias. As estruturas mínimas e os mínimos globais foram obtidos e uma boa concordância com resultados anteriores, experimentais e teóricos, foi observada. A estrutura piramidal pentagonal, $\text{Ar}_6\text{H}_2\text{O}$ é uma chave para o mecanismo de crescimento de clusters $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ com tamanho intermediário. A primeira camada de solvatação é formada para a estrutura $\text{Ar}_{12}\text{H}_2\text{O}$ que possui geometria icosaédrica. Uma segunda camada de solvatação foi observada para o cluster $\text{Ar}_{14}\text{H}_2\text{O}$. Segundas diferenças

sobre as energias de ligação indicam que as estruturas mais estáveis ocorrem para n igual a 4, 6, 9, 12, 14, 20 e 24 átomos de argônio. Essas estabilidades relativas foram comparadas com resultados teóricos anteriores para n até 13, em que a molécula de água foi considerada rígida. Uma tendência similar para as estabilidades relativas para os casos rígido e não-rígido foi observada, exceto para as menores estruturas, isto é, $n=2$ e 3 e para a primeira camada de solvatação em $n=12$. Para essas estruturas, os efeitos da relaxação molecular parecem ser mais importantes com ilustrado na figura (3.4).

Bibliografia

- [1] Bačić, Z.; Miller, R.E.; *J.Phys.Chem.* **1996**,*100*,12945.
- [2] Castleman, A.W.Jr.; Bowen, K.H, Jr.; *J.Phys.Chem.* **1996**,*100*,12911.
- [3] Chalasinski, G.; Szczesniak,M.M.; *Chem.Rev.* **2000**,*100*,4227.
- [4] Deaven, D.M.; Ho, K.M.; *Phys.Rev.Lett.* **1995**,*75*,288.
- [5] White, R.P.; Niese,J.A.; *J.Chem.Phys.* **1998**,*108*,2208.
- [6] Paul, N.D.; Pachter, R.; Gordon, M.S.; Merril, N.G.;*J.Chem.Phys.* **2000**,*112*,3208.
- [7] Bockisch, F.; Liotard, D.; Rayez, J.C.; Duguay, B.;*Int.J.Quantum Chem.* **1992**,*44*,2063..
- [8] Ferreira,G.G.; Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; *International Journal of Quantum Chemistry*,**2006**, *106*, 272.
- [9] Steed,J.M.; Dixon,T.A e Klemperer, W.; *Int.J.Quantum Chem.* **1979**,*70*,4095.
- [10] Steed,J.M.; Dixon,T.A e Klemperer, W.; *Int.J.Quantum Chem.* **1979**,*70*,4095.
- [11] Sharpe,S.W.; Reifschneider,D.; Wittig,C.;Beudet,R.A.;*J. Chem.Phys.* **1991**,*94*, 233.
- [12] Severson,M.W.;*J.Chem.Phys.***1998**,*109*,1343.

- [13] Votava, O.; Plusquellic, D.F.; Myers, T.L.; Nesbitt, D.J.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7449.
- [14] Arunan, E.; Emilsson, T.; Gutowsky, H.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8418.
- [15] Arunan, E.; Emilsson, T.; Gutowsky, H.S.; Dykstra, C.E.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1242.
- [16] Hoy, A.R.; Bunker, P.R.; *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *74*, 1.
- [17] Varandas, A.J.C.; Pais, A.A.C.C.; Marques, J.M.M.; Wang, W.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 264.
- [18] Aziz, R.A.; *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4518.
- [19] Forsythe, G.E.; Malcolm, M.A.; Moler, C.B.; *Computer methods for mathematical computations*, Prentice-Hall, New York, **1977**.
- [20] Cohen, R.C.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6007.
- [21] Arunan, E.; Dykstra, C.E.; Emilsson, T.; Gutowsky, H.S.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8495.
- [22] Liu, S.; Bačić, Z.; Moskowitz, J.W.; Schmidt, K.E. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8310.
- [23] Boyukata, M.; Borges, E.; Braga, J.P.; Belchior, J.C.; *Canadian Journal of Chemistry*, **2007**, *85*, 47.
- [24] Liu, S.; Bačić, Z.; Moskowitz, J.W.; Schmidt, K.E. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7166.

Capítulo 4

Redes neuronais artificiais e problemas inversos

4.1 Inteligência artificial em ciências naturais

Estudos de redes neuronais começaram no século XIX quando detalhes sobre o funcionamento do cérebro passaram a ser investigados. Em 1892, descobriu-se que as fibras nervosas que formam o sistema nervoso humano eram constituídas por pequenas unidades celulares que foram chamadas de neurônios. Um conjunto de fibras nervosas apropriadamente distribuídas origina uma rede neuronal biológica [1]. Um determinado neurônio recebe sinais elétricos de seus neurônios vizinhos, processa esses sinais e gera novos sinais para outros vizinhos a ele conectados. O melhor modelo existente para a explicação desse processo, propõe que os neurônios, após receberem os sinais elétricos, avaliam de alguma maneira o peso médio dessas entradas e limitam a amplitude do sinal processado através de uma função de inibição não-linear. Dessa maneira os sinais de saída seriam função

tanto das entradas quanto dos pesos relativos a cada entrada, em um mecanismo seletivo. Sabe-se atualmente que a não-linearidade do processamento neuronal deve-se à taxa de variação da concentração de íons K^+ , presentes dentro da célula neuronal, em relação à concentração de íons Na^+ , existentes fora da membrana celular [2]. Esse gradiente de concentração iônica provoca uma diferença de potencial entre as partes internas e externas da membrana celular que resulta em um fluxo não-linear de corrente elétrica, através da membrana. Um neurônio pode assim receber e emitir sinais elétricos e a variação desses sinais é função das diferenças de potenciais entre os diferentes neurônios da rede.

Um neurônio possui quatro estruturas principais, como ilustrado na figura (4.1); dendritos, corpo celular, axônios e a sinapse. Os *dendritos* atuam como receptores, recebendo sinais dos neurônios vizinhos. Esses sinais são processados dentro de um *corpo celular* e o resultado é transferido através de uma longa fibra, o *axônio*. Na extremidade oposta do axônio existem unidades inibitórias conhecidas como *sinapses* que controlam o fluxo de corrente elétrica na rede neuronal biológica.

Conquanto o entendimento do funcionamento dos neurônios individuais viabilizava-se para a neurologia, a caracterização do mecanismo de funcionamento conjunto dos neurônios, o qual possibilita um alto nível de funcionalidades, tais como a percepção e a cognição, mostrava-se uma tarefa não trivial. O desenvolvimento de modelos funcionais para a descrição do trabalho conjunto dos neurônios só tornou-se possível com o advento de poderosos computadores. Nesse ínterim, McCulloch e Pitts desenvolveram o primeiro modelo computacional de um neurônio, conhecido como unidade binária *threshold* [3]. Assim, iniciou-se a procura por *processos de aprendizagem* em que os pesos entre os neurônios fossem automaticamente encontrados, o que capacitaria a rede neuronal artificial para o cálculo de funções específicas.

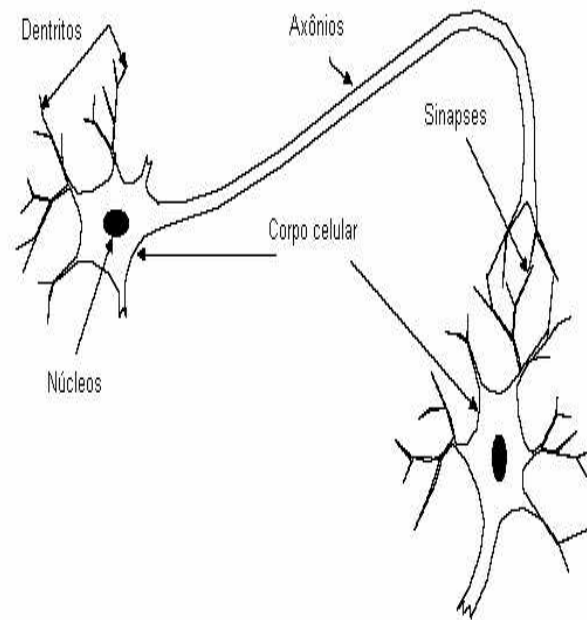


Figura 4.1: Principais componentes de um neurônio biológico.

Nesse modelo, o neurônio artificial também era caracterizado por uma entrada e uma saída para a informação. A saída assumia valores 0 ou 1, fato dependente da superação ou não pela entrada, de uma determinada condição de corte, chamada *threshold*. Com base nesse modelo demonstrou-se que cálculos envolvendo funções matemáticas arbitrárias poderiam ser realizados por um sistema formado por neurônios artificiais reunidos em um estado de automação, desde que valores de pesos compatíveis fossem devidamente fornecidos [4]. Em 1962 um processo de aprendizagem iterativo para um tipo específico de rede com uma camada única de neurônios, conhecida como *single layer perceptron*

foi desenvolvido e seu processo de aprendizagem sempre convergia para um conjunto de pesos que possibilitava a obtenção da função desejada [5]. Mas, em 1969, Minsky e Papert demonstraram a limitação da rede neuronal *single layer perceptron* a um pequeno número de funções [6] e expressaram pessimismo quanto à eficiência mesmo de redes neuronais mais elaboradas, com múltiplas camadas, as *multi layer perceptrons*.

Conseqüentemente, a partir de então, pouco foi realizado nessa área até o início dos anos 80. Apenas em 1982 o interesse pelas redes neuronais artificiais, foi restabelecido pelo trabalho de Hopfield, que sugeriu que uma rede neuronal com múltiplas camadas poderia ser descrita em termos de uma função energia, em um funcionamento estocástico que possibilitaria qualquer tipo de comportamento desejado desde que os neurônios fossem devidamente treinados [7]. Surgiu em seguida, em 1986, o procedimento de aprendizagem conhecido como *backpropagation* em que o treinamento de redes neuronais multicamadas para o cálculo de qualquer função matemática foi eficientemente estabelecido [8]. Dora-vante, a inteligência artificial tornou-se um importante campo de pesquisa com aplicações em diversas áreas da ciência.

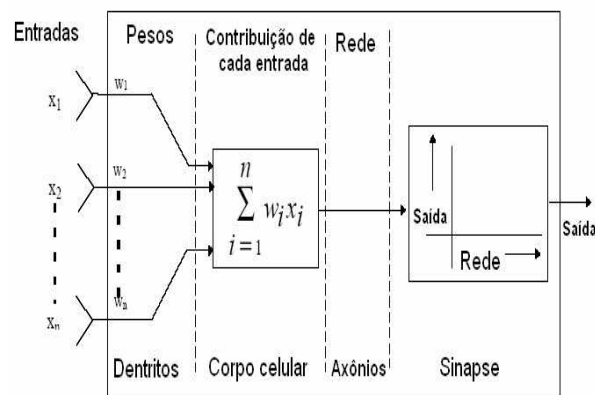


Figura 4.2: Analogia entre redes neuronais biológicas e artificiais.

A figura (4.2), adaptada da referência [9], ilustra uma analogia entre as redes neuronais biológicas e as artificiais. As entradas dos neurônios artificiais correspondem aos sinais elétricos nos neurônios biológicos e os diferentes pesos para as entradas são definidos nos dendritos. A combinação neurônio-peso ocorre no corpo celular e os axônios formam a rede artificial propriamente dita, i.e, a propagação dos estados neuronais. Finalmente, as saídas das informações devidamente moduladas por uma função não-linear na rede neuronal artificial, correspondem às sinapses biológicas.

4.2 Redes neuronais artificiais na resolução de problemas inversos

Uma rede neuronal artificial do tipo Hopfield é construída como uma camada recorrente consistindo de neurônios u completamente conectados. Esses neurônios estão conjuntamente relacionados a uma função energia E , conhecida como energia da rede [10],[11]. Então, em uma rede desse tipo formada por dez neurônios, cada neurônio terá dez entradas, uma para si próprio e nove para os vizinhos restantes e conseqüentemente, a saída de um neurônio u será função da informação de entrada do mesmo, a qual pode ser convertida em um estado neuronal ativado por uma função de ativação, $f(u)$. Assim, cada neurônio calcula valores escalares a partir de seus dados de entrada e transfere os resultados para os neurônios vizinhos através da função de ativação, ocorrendo nesse processo a propagação da informação através de um caminho descendente para a energia da rede, E [12]. Esse mecanismo estabelece a aprendizagem da rede neuronal de Hopfield e como no caso biológico possui comportamento não-linear. Assim, $f(u)$ é uma função não-linear de u , condição satisfeita por funções do tipo sigmóide ou tangente hiperbólica,

$f(u) = \frac{1}{2}(1 + \tanh(u))$ e $f(u) = \tanh(u)$, cujas formas são ilustradas na figura (4.3) .

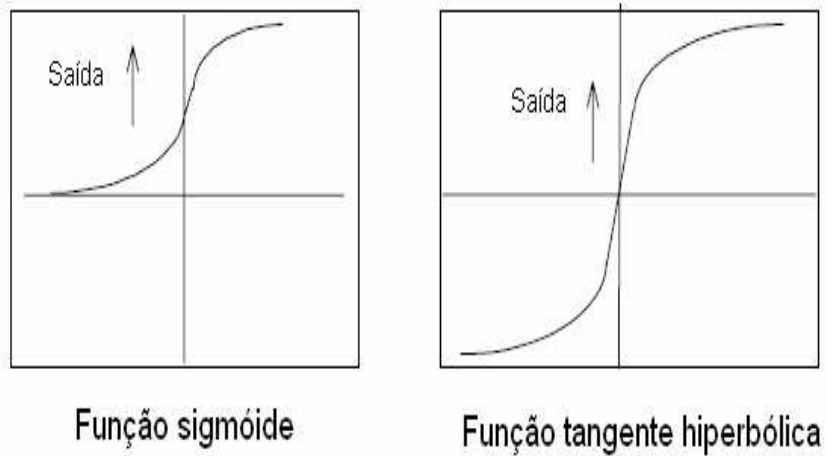


Figura 4.3: Funções de ativação usadas na rede de Hopfield.

Essa rede neuronal pode ser utilizada para a resolução de problemas de otimização caso uma função energia seja apropriadamente definida e para aplicações práticas, essa função energia pode ser relacionada à função erro específica para o problema em análise. Por exemplo, no contexto de problemas físicos, em que a reprodução de uma propriedade experimental é requerida, pode-se denotar as propriedades experimentais e calculadas por P^{exp} e P^{cal} respectivamente. Definindo-se um resíduo por,

$$e_j = P_j^{cal} - P_j^{exp} \quad (4.1)$$

o erro total da rede será,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m e_j^2 \quad (4.2)$$

para m dados experimentais. A equação (4.2) representa portanto, a energia da rede de Hopfield. A derivada da energia com relação ao tempo de aprendizagem da rede, τ , fornecerá,

$$\frac{dE}{d\tau} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(e_j \frac{\partial P_j^{cal}}{\partial f_i} \frac{\partial f_i}{\partial u_i} \frac{du_i}{d\tau} \right) \quad (4.3)$$

em que n é a quantidade de neurônios envolvidos no processo que também é igual ao número de variáveis a serem calculadas pela rede. Na equação (4.3) f_i é a função ativação e u_i são os neurônios, que representam os elementos de P_j^{cal} . A energia ou função erro, irá sempre decrescer em relação ao tempo de aprendizagem se dois critérios forem obedecidos.

Primeiramente, a condição

$$\frac{du_i}{d\tau} = - \sum_{j=1}^m \frac{\partial P_j^{cal}}{\partial f_i} e_j \quad (4.4)$$

é imposta, transformando (4.3) em,

$$\frac{dE}{d\tau} = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial u_i} \left(\frac{du_i}{d\tau} \right)^2 \quad (4.5)$$

Em seguida, a relação $\frac{\partial f_i}{\partial u_i} \geq 0$ é aplicada, o que implica em,

$$\frac{dE}{d\tau} < 0 \quad (4.6)$$

Então, o presente método tem a propriedade de sempre abaixar o erro em relação ao tempo de aprendizagem da rede. Essa propriedade é ilustrada na figura (4.4), adaptada da referência [13], em que ocorre propagação do estado neuronal da energia E1 para a energia E2. Na medida em que os neurônios evoluem em relação ao tempo de aprendizagem, a energia cai até que um mínimo global seja obtido. As equações diferenciais (4.4) são propagadas por integração através do método de Runge-Kutta de passo variável [14] até que o tempo de aprendizagem, o qual define o critério de parada da integração, seja alcançado. Isso ocorre quando a função erro converge para o valor mínimo.

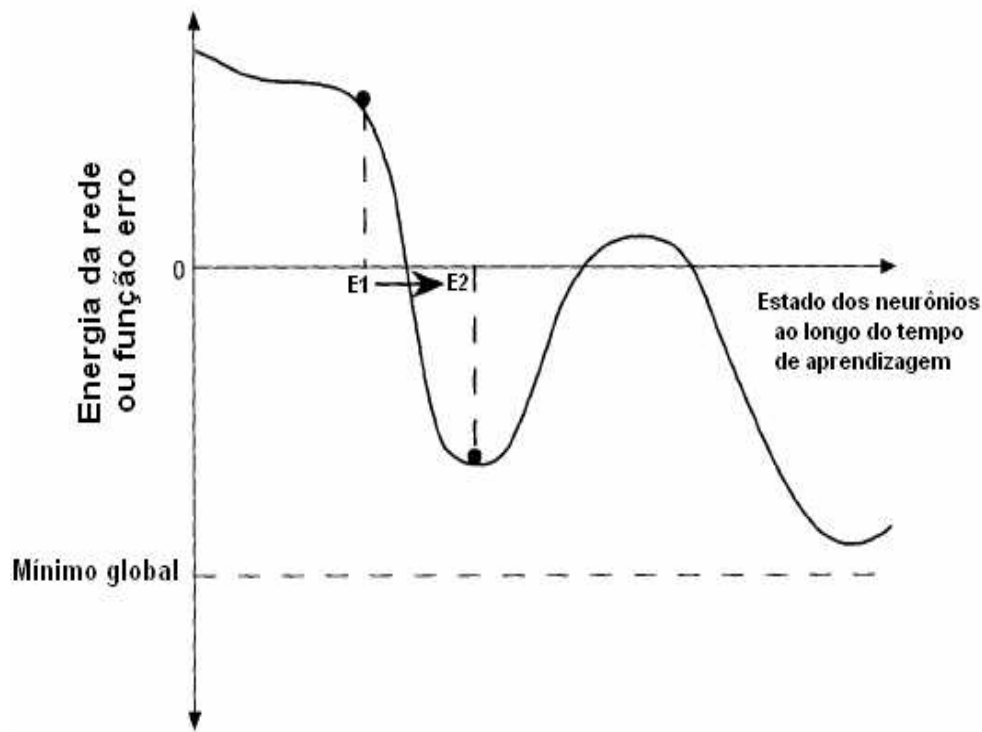


Figura 4.4: Evolução da energia na rede de Hopfield.

A inversão de quantidades requeridas a partir de dados experimentais, isso é, a solução do problema inverso, é obtida de acordo com os seguintes passos principais:

1. A resolução do problema direto é requerida para iniciar a propagação das equações diferenciais. As equações que descrevem o problema direto podem ser do tipo integral, diferencial ou matricial.
2. Os dados decorrentes da resolução do problema direto que podem ser elementos de discretização no caso integral, pontos de integração no caso diferencial e auto-valores no caso matricial, correspondem aos neurônios que são utilizados para a montagem das equações (4.1)-(4.5).

3. Como a função erro irá sempre decair, a taxa de variação dos neurônios em relação ao tempo de aprendizagem irá alcançar um valor constante em que as derivadas $\frac{du_i}{d\tau}$ se anulam. Quando isso acontecer, o processo de aprendizagem da rede está concluído. Nesse ponto, a função erro terá seu menor valor e as propriedades experimentais e invertidas atingirão sua melhor concordância.

Esses passos podem ser resumidos no fluxograma ilustrado na figura (4.5). A rede neuronal, embora pareça uma técnica de otimização de funcionais, possui algumas diferenças em relação a outras técnicas de otimização, como será discutido nos exemplos resolvidos. Devido à natureza dos problemas inversos mal-colocados, múltiplas soluções sempre estarão presentes. Na presente técnica, como a função erro sempre diminui, é possível obter dentre as inúmeras soluções a que melhor reproduz os resultados experimentais. Essa solução é dita *regularizada* e essencialmente, a rede neuronal *regulariza* o problema inverso mal-colocado, fato que métodos usuais de otimização não fazem. Essa regularização ocorre durante a integração das equações (4.3). O método aqui desenvolvido também não se restringe a problemas lineares, como nas técnicas algébricas de inversão [15], pois o funcional (4.2) pode ser construído a partir de relações não-lineares.

A metodologia desenvolvida foi testada para três problemas inversos mal-colocados nos próximos capítulos. As aplicações foram feitas em problemas descritos por equações integrais, diferenciais e matriciais de auto-valores. O problema inverso não-linear em espectroscopia vibracional conhecido como problema inverso do campo de forças (equação de auto-valor), o problema inverso não-linear da cinética química (equação diferencial) e o problema linear do espalhamento quântico inverso (equação integral) são apresentados como protótipos físico-químicos.

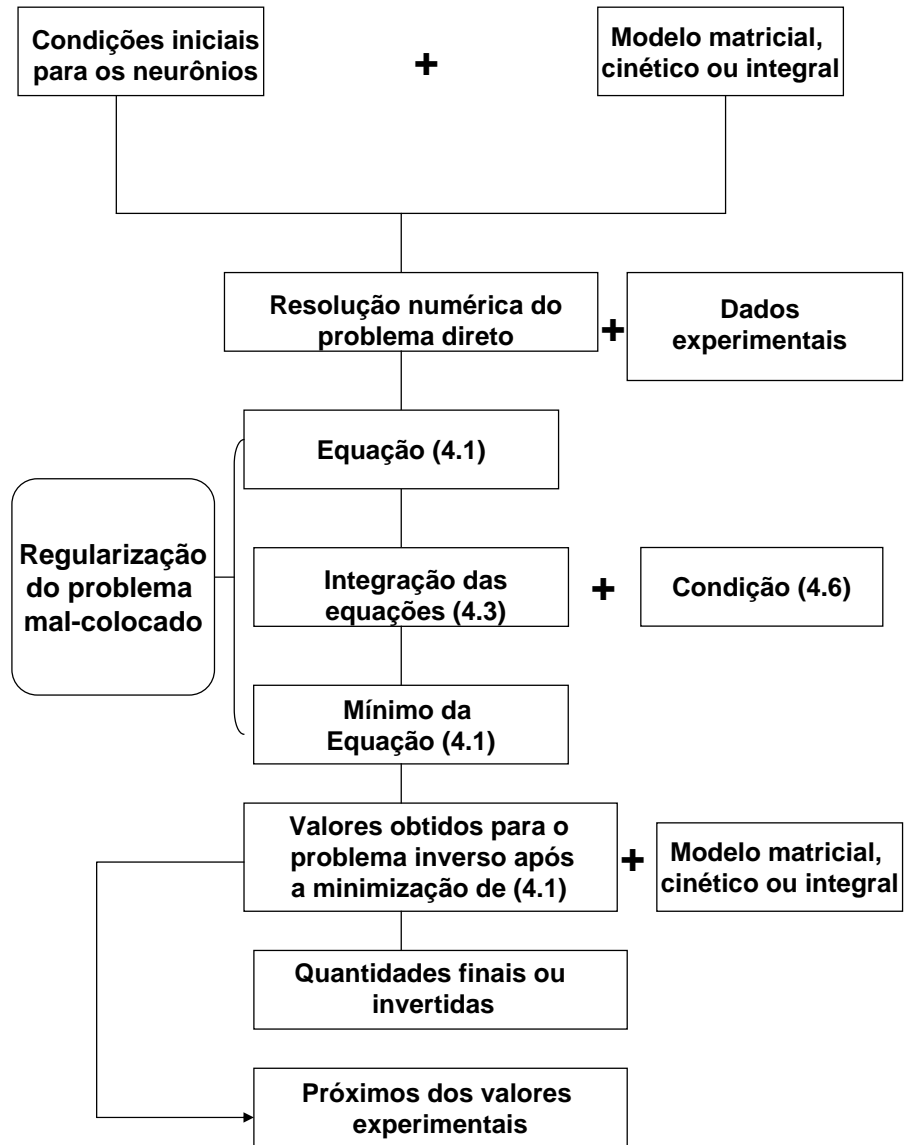


Figura 4.5: Resolução de um problema inverso pela rede neuronal.

Bibliografia

- [1] Cajal,S. (1892). *A New Concept of the Histology of the Central Nervous System*. In Rottenberg and Hochberg (eds.), *Neurological Classics in Modern Translation*. New York: Hafner, **1977**.
- [2] Wasserman, P. D.; *Neural Computing: Theory and Practice*. Van Nostrand Reinhold, Neurological Classics in Modern, New York **1989**.
- [3] McCulloch, W e Pitts, W. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, **1943**, 5, 115.
- [4] Minsky, M. *Computation: Finite and Infinite Machines*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, New York, **1967**.
- [5] Rosenblatt, F. *Principles of Neurodynamics* Prentice-Hall, New York, **1962**.
- [6] Minsky, M. e Papert, S. *Perceptrons*, MIT Press, Massachussets **1969**.
- [7] Hopfield,J.J.; *Proc.Nat.Acad.Sci.***1982**, 79,2254.
- [8] Rumelhart, D.; McClelland, J.; *Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition*, MIT Press, Massachussets **1986**.
- [9] Konar,Amit.; Malcolm,M.A.;Moler,C.B.; *Artificial Intelligence and Soft Computing-Behavioral and Cognitive Modeling of the Human Brain*, CRC Press, London, **2000**.

- [10] Hopfield, J.J.; *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1984**, *81*, 3088.
- [11] Hopfield, J.J.; Tank, D.W.; *Biol. Cybern.* **1985**, *52*, 141.
- [12] Vermuri, V.; Jang, G.S.; *J. Franklin. Int.* **1992**, *329*, 241.
- [13] Freeman, J.A.; Skapura, D.M.; *Neural Networks Algorithms, Applications, and Programming Techniques*, Addison-Wesley Publishing Company, California, **1991**.
- [14] Forsythe, G.E.; Malcolm, M.A.; Moler, C.B.; *Computer methods for mathematical computations*, Prentice-Hall, New York, **1977**.
- [15] Braga, J.P.; *J. Math. Chem.* **2001**, *29*, 151.

Capítulo 5

Aplicações em espectroscopia vibracional

5.1 Introdução

O conhecimento de superfícies de energia potencial é um tema central em áreas como mecânica molecular, espectroscopia vibracional e cálculos teóricos diversos. Nesse contexto, a determinação de campos de forças moleculares, i.e, matrizes com as constantes de forças, também chamada matriz hessiana, tem sido um problema amplamente discutido na literatura, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico [1]-[3]. Várias propriedades físicas de uma molécula são determinadas por seu campo de forças. Por exemplo, as geometrias de equilíbrio dos clusters discutidos no capítulo 3 são determinadas pelo campo de forças mínimo em relação às coordenadas nucleares. Ademais, derivadas segundas do potencial com relação às coordenadas nucleares no ponto de equilíbrio, o que corresponde às constantes de força, determinam importantes propriedades vibracionais.

Para moléculas pequenas, cálculos baseados em mecânica quântica podem ser realizados para a obtenção de um acurado campo de forças [4].

No caso de moléculas maiores, a principal fonte para a determinação dos parâmetros do campo de forças provém do processamento de dados experimentais coletados em espectros vibracionais no infravermelho e Raman. As frequências vibracionais moleculares dependem das massas atômicas, de parâmetros geométricos e das forças envolvidas nas ligações de todos os átomos em uma molécula. Portanto, se os parâmetros geométricos e as massas atômicas são conhecidas, pode-se estimar as forças que atuam em uma molécula por meio do espectro vibracional experimental. Semelhantemente, o espectro vibracional molecular pode ser simulado, caso as massas, parâmetros geométricos e forças sejam conhecidos [5].

Diferentes campos de força para a mesma molécula podem ser encontrados na literatura, uma vez que existem inúmeras técnicas baseadas em diferentes aproximações para esse fim. A combinação de cálculos teóricos e técnicas experimentais também tem sido desenvolvidas com esse intuito [6]-[11].

Do ponto de vista teórico, existem pois, duas filosofias gerais para a resolução desse problema; cálculos baseados na mecânica quântica e técnicas de inversão com base em dados experimentais. A determinação das constantes de força a partir dos dados experimentais tais como as frequências vibracionais é o problema inverso do campo de forças, o qual é um problema altamente mal-colocado [12]. Por conseguinte, métodos numéricos adequados devem ser usados para se tratar esse problema. Nesse capítulo, o procedimento baseado em redes neuronais recursivas artificiais é originalmente proposto e testado para a resolução desse problema. Exemplos são discutidos para as moléculas de água e benzeno além dessas moléculas marcadas com hidrogênio deuterado. Os resultados obtidos aqui foram comparados com resultados teóricos e experimentais previamente apresentados na

literatura, e mostraram-se muito acurados, demonstrando a validade do método.

5.2 Resultados e Discussões

Matrizes relevantes na teoria vibracional

A discussão dos diferentes tipos de coordenadas utilizadas na teoria vibracional clássica [13] pode ser formulada em linguagem matricial. Algumas matrizes se destacam devido à sua importância para essa teoria. Por exemplo, as energias moleculares cinética e potencial podem ser relacionadas às matrizes \mathbf{Q} e $\mathbf{\Lambda}$ contendo respectivamente os modos normais de vibração e suas frequências,

$$\begin{aligned} 2E_{\text{Pot}} &= \mathbf{Q}^t \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \\ 2E_{\text{Cin}} &= \dot{\mathbf{Q}}^t \mathbf{Q}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

A energia cinética molecular também pode ser escrita como um produto das seguintes matrizes,

$$2E_{\text{Cin}} = \dot{\mathbf{\Xi}}^t \mathbf{M} \dot{\mathbf{\Xi}} \quad (5.2)$$

em que \mathbf{M} é uma matriz diagonal das massas m_i de cada átomo da molécula em questão e $\mathbf{\Xi}$ é uma matriz com as coordenadas Cartesianas deslocadas da posição de equilíbrio. Essas coordenadas Cartesianas deslocadas podem ser transformadas em coordenadas internas (ângulos, estiramentos e torções) pela matriz \mathbf{B}

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{\Xi}. \quad (5.3)$$

em que \mathbf{R} é a matriz com as coordenadas internas. Multiplicando-se os dois lados dessa equação pela inversa \mathbf{B}^{-1} obtém-se $\mathbf{R}\mathbf{B}^{-1} = \mathbf{\Xi}$. Aplicando-se a derivada temporal às

coordenadas moleculares, têm-se $\dot{\mathbf{E}} = \dot{\mathbf{R}}\mathbf{B}^{-1}$ e $\dot{\mathbf{E}}^t = \dot{\mathbf{R}}^t(\mathbf{B}^{-1})^t$. Substituindo essas duas últimas expressões na equação (5.2) encontra-se

$$2\mathbf{E}_{\text{Cin}} = \dot{\mathbf{E}}^t\mathbf{M}\dot{\mathbf{E}} = \dot{\mathbf{R}}^t(\mathbf{B}^{-1})^t\mathbf{M}\mathbf{R}\mathbf{B}^{-1}.$$

Fazendo-se

$$(\mathbf{B}^{-1})^t\mathbf{M}\mathbf{B}^{-1} = \mathbf{G}^{-1} \quad (5.4)$$

obtém-se:

$$2\mathbf{E}_{\text{Cin}} = \dot{\mathbf{R}}^t\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{R}}.$$

A inversa de (5.4) define a matriz

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^t \quad (5.5)$$

Portanto, a matriz \mathbf{G} é determinada a partir da geometria da molécula expressa pela matriz \mathbf{B} e das massas de seus átomos. As coordenadas internas também se relacionam às coordenadas normais através da matriz \mathbf{L}_R ,

$$\mathbf{R} = \mathbf{L}_R\mathbf{Q}. \quad (5.6)$$

Assim, as expressões para as energias cinéticas e potenciais, equação (5.1) podem ser rees-critas como,

$$\begin{aligned} 2\mathbf{E}_{\text{Pot}} &= \mathbf{Q}^t\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q} = \mathbf{R}^t\mathbf{F}\mathbf{R} \\ 2\mathbf{E}_{\text{Cin}} &= \dot{\mathbf{Q}}^t\mathbf{Q} = \dot{\mathbf{R}}^t\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{R}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

em que \mathbf{F} é a matriz com as constantes de força. Substituindo-se a equação (5.6) em (5.7), define-se,

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^t\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L} &= \mathbf{E} \\ \mathbf{L}^t\mathbf{F}\mathbf{L} &= \mathbf{\Lambda}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Da primeira relação de (5.8), tem-se $\mathbf{L}^t = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{G}$. Substituindo esse resultado na segunda relação em (5.8) e em seguida multiplicando por \mathbf{L} obtém-se [13];

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \quad (5.9)$$

A relação entre a rede neuronal e o problema inverso do campo de forças é agora formulada; O resíduo definido na equação (4.1) será,

$$e_j = [\text{autovalores}(\mathbf{GF})_l] - [\Lambda_{\text{experimental}}]_l \quad (5.10)$$

e os neurônios u_i corresponderão aos autovalores da matriz \mathbf{GF} . Para a resolução desse problema são requeridas a matriz \mathbf{G} , uma matriz $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$ e a matriz \mathbf{L} . Assim, constrói-se o problema direto, ou seja, os autovalores da matriz $\mathbf{GF}_{\text{inicial}}$ (os autovetores são as matrizes \mathbf{L}). Portanto, conhecendo-se as frequências vibracionais, pode-se construir o funcional (5.10). Doravante, as equações (4.3) são integradas obedecendo-se a condição (4.6).

Durante a integração os neurônios são propagados através da função ativação $f(u) = \tanh(u)$. Nessa etapa, ocorre a regularização do problema mal-colocado e a condição $\text{autovalores}(\mathbf{GF}_{\text{inicial}}) \rightarrow \Lambda_{\text{experimental}}$ é alcançada no final da integração, definindo assim o valor mínimo para a equação (5.10). As matrizes \mathbf{G} e \mathbf{L} são mantidas constantes durante todo o processo. Apenas a matriz \mathbf{F} muda, de maneira a alterar iterativamente os autovalores $(\mathbf{GF}_{\text{inicial}})$ até que os valores mais próximos das frequências experimentais sejam alcançados. Então, no final da integração dos neurônios, obtêm-se uma nova matriz \mathbf{F} , ou $\mathbf{F}_{\text{final}}$, que é a solução regularizada para o problema inverso, pois reproduz com grande exatidão as frequências vibracionais experimentais. Todas essas etapas são ilustradas no fluxograma mostrado na figura (5.1).

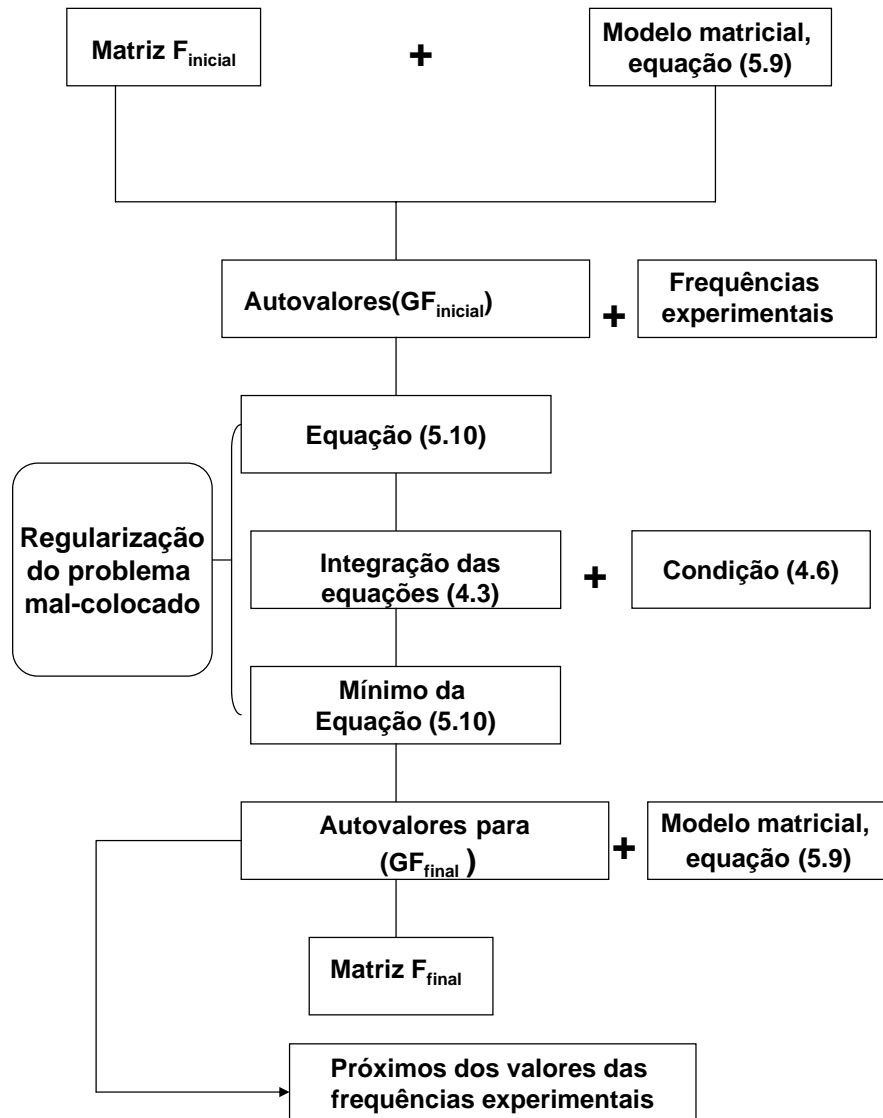


Figura 5.1: Resolução do problema inverso do campo de forças.

Molécula de água

Como primeira aplicação, o campo de forças da molécula H_2O foi calculado. A configuração de equilíbrio da molécula pertence à simetria C_{2v} , fato considerado na obtenção das matrizes \mathbf{L} e \mathbf{G} [13]. Uma vez que a simetria B_1 tem solução trivial, apenas a simetria A_1 foi analisada. A matriz experimental \mathbf{F} [14] foi utilizada como $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$, condição inicial para a rede. As frequências vibracionais experimentais medidas na referência [14] constituíram a matriz $\Lambda_{\text{experimental}}$.

Assim, a função erro (5.10) foi construída e as equações (4.3) integradas. Na tabela (5.1), as constantes de força experimentais [14] empregadas como condições iniciais, i.e, a matriz $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$, são comparadas com os valores obtidos pela rede, $\mathbf{F}_{\text{final}}$.

Tabela 5.1: Constantes de força calculadas e experimentais para a simetria A_1 da H_2O .

Constantes/mdyn \AA^{-1}	Experimental [14]	Esse trabalho
F_r	8,454	8,353
F_θ	0,761	0,695
$F_{r\theta}$	0,248	0,266

Utilizando-se os valores de $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$, as seguintes incertezas na reprodução das frequências experimentais para as moléculas de H_2O e D_2O são encontrados; H_2O , erro em $(\nu_1)=0,607\%$, erro em $(\nu_2)=4,568\%$; D_2O erro em $(\nu_1)=0,658\%$, erro em $(\nu_2)=4,632\%$.

Contudo, se os valores das constantes de força obtidas nesse trabalho, $\mathbf{F}_{\text{final}}$, são empregadas, as frequências reproduzidas são aquelas mostradas na tabela (5.2). Nesse caso, as incertezas na reprodução das frequências experimentais são; H_2O , erro em $(\nu_1)=0\%$, erro em $(\nu_2)=1\%$; D_2O erro em $(\nu_1)=0\%$, erro em $(\nu_2)=0\%$.

Tabela 5.2: Frequências vibracionais experimentais e calculadas para a simetria A_1 da H_2O e D_2O .

Frequências/ cm^{-1}	H_2O	D_2O
ν_1 (experimental)	3832,2	2763,8
ν_2 (experimental)	1648,5	1206,4
ν_1 (esse tabalho)	3832,2	2763,8
ν_2 (esse tabalho)	1649,0	1206,4

Portanto, a matriz $\mathbf{F}_{\text{final}}$ obtida pela rede, reproduz as frequências experimentais com maior exatidão do que a matriz $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$, mesmo essa última sendo experimental. Outro ponto relevante nesse procedimento; diferentes condições iniciais, com desvios de até 30% nas constantes da matriz $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$, foram utilizadas para testar a robustez do algoritmo. Mesmo para a maior incerteza, de 30%, os resultados apresentados na tabela (5.1) são recuperados, o que mostra a estabilidade numérica do algoritmo para esse problema.

Molécula de benzeno

Em uma segunda aplicação, o campo de forças para a molécula de benzeno, grupo D_{6h} , foi obtido. Para esse exemplo, as simetrias A_{2g} , A_{2u} e E_{2g} , têm solução trivial e não são discutidos. Até o presente momento, não há consenso acerca do campo de forças para a molécula de benzeno e combinações de métodos *ab initio* com informações experimentais têm sido empregadas no cálculo de potenciais intramoleculares para essa molécula [15], [16]. No presente exemplo, uma matriz hessiana, calculada por técnicas da teoria do funcional de densidade [17], foi utilizada como condição inicial para a rede, i.e, $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$. As

matrizes \mathbf{G} e \mathbf{L} , também foram retiradas da referência [17]. A partir desses dados e das frequências vibracionais experimentais da referência [15], o funcional (5.10) foi construído e as equações (4.3) integradas de maneira similar ao caso anterior. A matriz com as constantes de força $\mathbf{F}_{\text{inicial}}$ para a molécula de benzeno foi refinada pela rede neuronal e os valores são apresentados na tabela (5.3). Como no exemplo anterior, mesmo para grandes desvios tais como 30% na matriz empregada como condição inicial, as soluções apresentadas na tabela (5.3) são obtidas. Uma comparação entre os resultados invertidos aqui e os resultados teóricos da referência [17] mostra uma boa concordância.

Nas tabelas (5.4) e (5.5) as frequências vibracionais para as moléculas C_6H_6 e C_6D_6 calculadas com as constantes de força obtidas aqui são comparadas com os valores experimentais e aqueles obtidos na referência [17]. Os erros relativos na reprodução das frequências experimentais para a molécula de benzeno variam entre $\nu_2 = 0\%$ (simetria A_{1g}) e $\nu_3 = 2.3\%$ (simetria E_{1u}) se as constantes de força obtidas aqui são utilizadas. A incerteza média considerando todas as frequências calculadas com as constantes de força invertidas, é de 0,4% enquanto que esse erro é de 1,3% para os resultados teóricos da referência [17].

Para a molécula C_6D_6 , a incerteza média na reprodução das frequências experimentais obtidas com nossas constantes de força é de 0,5%. Se os resultados da referência [17] são empregados no cálculo das frequências vibracionais, a incerteza média é de 1,5%. Assim, para a maioria das simetrias estudadas, as frequências encontradas pelo uso das constantes de força invertidas aqui, estão mais próximas dos resultados experimentais do que os resultados anteriores existentes na literatura.

Tabela 5.3: Constantes de força invertidas para a molécula de benzeno. Comparação com resultados teóricos [17].

Simetria	Constantes de força	Referência [17]	Esse trabalho
A_{1g}	$F_{1,1}$	7,767	7,633
	$F_{1,2}$	0,167	0,181
	$F_{2,2}$	5,241	5,129
B_{2g}	$F_{4,4}$	0,209	0,210
	$F_{4,5}$	0,255	0,256
	$F_{5,5}$	0,519	0,517
E_{2g}	$F_{6,6}$	0,627	0,622
	$F_{6,7}$	-0,128	-0,159
	$F_{6,8}$	0,311	0,333
	$F_{6,9}$	-0,124	-0,099
	$F_{7,7}$	5,208	5,132
	$F_{7,8}$	0,080	0,089
	$F_{7,9}$	0,038	0,039
	$F_{8,8}$	6,956	6,855
	$F_{8,9}$	-0,409	-0,478
	$F_{9,9}$	0,822	0,922
B_{1u}	$F_{12,12}$	0,629	0,629
	$F_{12,13}$	-0,200	-0,200
	$F_{13,13}$	5,206	5,206
B_{2u}	$F_{14,14}$	4,550	4,058
	$F_{14,15}$	0,318	0,483
	$F_{15,15}$	0,760	0,836
E_{2u}	$F_{16,16}$	0,162	0,165
	$F_{16,17}$	-0,167	-0,167
	$F_{17,17}$	0,406	0,405
E_{1u}	$F_{18,18}$	0,854	0,838
	$F_{18,19}$	0,228	0,182
	$F_{18,20}$	0,002	0,003
	$F_{19,19}$	7,644	7,776
	$F_{19,20}$	0,186	0,174
	$F_{20,20}$	5,218	5,219

Tabela 5.4: Frequências vibracionais (cm^{-1}) da molécula C_6H_6 . Valores obtidos utilizando-se as constantes invertidas e resultados anteriores.

Simetria	Experimental[15]	Teórico [17]	Esse trabalho
A_{1g}	3073,9	3101,0	3074,0
	993,1	1004,0	993,1
B_{2g}	990,0	985,0	990,5
	707,0	713,0	707,6
E_{2g}	3056,7	3075,0	3057,6
	1600,9	1610,0	1596,7
	1177,8	1150,0	1151,3
	608,1	602,0	614,5
B_{1u}	3057,0	3065,0	3067,9
	1010,0	993,0	993,1
B_{2u}	1309,4	1379,0	1310,6
	1149,7	1125,0	1148,4
E_{2u}	967,0	952,0	965,3
	398,0	399,0	397,3
E_{1u}	3064,4	3091,0	3070,4
	1483,9	1462,0	1475,1
	1038,3	1039,0	1039,0

Tabela 5.5: Frequências vibracionais (cm^{-1}) da molécula C_6D_6 . Valores obtidos utilizando-se as constantes invertidas e resultados anteriores.

Simetria	Experimental[15]	Teórico [17]	Esse trabalho
A_{1g}	2303,4	2301,0	2301,5
	945,6	957,0	946,7
B_{2g}	829,0	824,0	828,1
	599,0	603,0	598,5
E_{2g}	2272,5	2270,0	2270,7
	1558,3	1575,0	1561,8
	867,0	839,0	845,0
	580,2	572,0	584,9
B_{1u}	2285,0	2256,0	2258,1
	970,0	954,0	954,7
B_{2u}	1286,3	1374,0	1287,8
	823,7	798,0	826,0
E_{2u}	787,0	778,0	789,3
	345,0	346,0	344,7
E_{1u}	2289,3	2291,0	2290,5
	1335,2	1333,0	1334,5
	814,3	799,0	808,9

5.3 Conclusões

Um procedimento com base em redes neurais artificiais foi desenvolvido e aplicado à resolução do problema inverso do campo de forças. Constantes de força em coordenadas de simetria foram obtidas de frequências experimentais para as moléculas de água e benzeno e seus similares marcados com um hidrogênio deuterado. Os resultados estão em boa con-

cordância com cálculos experimentais e teóricos existentes na literatura. A propriedade de decaimento do erro inerente ao algoritmo desenvolvido, garante a qualidade dos resultados invertidos. Doravante, as incertezas nos cálculos das frequências experimentais a partir das constantes de força invertidas são menores do que aqueles calculados pelo uso das constantes de força previamente publicadas na literatura para as duas moléculas estudadas, a água e o benzeno. Mesmo condições iniciais com incertezas de 30% em relação às matrizes \mathbf{F} experimental (água) ou *ab initio* (benzeno) forneceram soluções convergentes para os valores apresentados nas tabelas (5.1)-(5.5). Por conseguinte, a estabilidade do método permite otimizar valores com grandes incertezas experimentais e garante uma rápida convergência para boas condições iniciais. O método desenvolvido é geral e pode ser usado juntamente com dados experimentais ou métodos *ab initio* como uma eficiente técnica para a obtenção de campos de força realísticos.

Bibliografia

- [1] Califano, S.; *Vibrational States*, Willey-Interscience, New York, **1976**.
- [2] Barrow, G.M. ; *Introduction to Molecular Spectroscopy*, MacGraw-Hill, New York, **1962**.
- [3] Bunker,P.R *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic, New York, **1979**
- [4] Fogarashi.G e Pulay,P.; *Ab initio calculation of force fiedsl and vibrational spectra*, Elsever, Amsterdam, *Vol 1*, **1985**.
- [5] Simons.J, Jørgensen.P, Taylor.H e Ozment,J *J.Phys.Chem.87* ,**1983**,2745.
- [6] Ragubanshi, D.; Maheshwary,S.; Manogaran, S.; *J.Mol.Struct.* **2001**, *574*, 245.
- [7] Kochikov, I.V.; Tarasov, Y.I.; Spiridonov,V.P.; Kuramshina,G.M.; Rankin, D.W.H.; Saakj, A.S.; Yagola, A.G.;*J. Mol.Struct.* **2001**, *567*, 25.
- [8] McKean.D.C, ;*J.Mol.Struct.* **2002**, *642*, 25.
- [9] Fernández.L.E,Altabef,A.B e Varetti,E.L ;*J.Mol.Struct.* **2002**, *612*, 1.
- [10] Rogojerov, M.; Keresztury, G.; Jordanov,B.; *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 1661.
- [11] Krishnakumar, V.; Xavier, R.J.; *Spectrochim.Acta A* **2005**, *61*, 1799.

- [12] Yagola, A.G.; Kochikov,I.V.; Kuramshina,G.M.;Pentin, Y.A.; *Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy*, VSP BV. Utrecht, The Netherlands, **1999**.
- [13] Wilson, E.B.; Decius, J.C.; Cross, P.C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; McGraw-Hill book company, New York, **1955**.
- [14] Hoy, A.R, Bunker, P.R, *J.Mol.Spectrosc.* **1979** , 74, 1.
- [15] Ozkabak, A.G.; Goodman,L.; Thakur,S.N.; Jespersen, K.K.; *J.Chem.Phys.* **1985**,83,6047.
- [16] Pulay,P.; Fogarasi,G.; Boggs,J.E.; *J.Chem.Phys.* **1981**, 74,3999.
- [17] Bérces,A e Ziegler,T.; *J.Chem.Phys* **1992**, 98, 4793.

Capítulo 6

Aplicações em cinética química

6.1 Introdução

O conhecimento sobre mecanismos e cinéticas de reações é essencial em processos químicos. Nesse sentido, um grande esforço tem sido feito para o desenvolvimento e implementação de métodos capazes de obter informações cinéticas relevantes a partir de medidas experimentais envolvendo reações químicas [1]-[2]. A concentração de componentes de reações químicas pode ser relacionada à medidas obtidas por técnicas espectroscópicas de infravermelho e de absorção molecular no ultravioleta-visível e vários trabalhos acerca da quantificação de parâmetros cinéticos a partir de dados espectroscópicos têm sido discutidos na literatura [3]-[8]. Modelos para experimentos de cinética química são usualmente sistemas de equações diferenciais ordinárias em que vários parâmetros desconhecidos se relacionam a um vetor de estados variáveis que inclui concentrações em função do tempo para as espécies envolvidas no processo. O problema de identificação de

parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais é mal-colocado e incertezas experimentais nas propriedades medidas podem suscitar múltiplas soluções para as constantes de velocidade [9]. Além disso, os operadores diferenciais nas equações cinéticas amplificam significativamente as incertezas experimentais [10],[11].

Nesse capítulo, a metodologia de redes neuronais é testada na resolução do problema inverso de cinética química. Como primeira aplicação, as constantes de velocidade para o mecanismo de hidrólise da molécula de 2,7-dicianonaftaleno foram obtidas a partir da concentração do produto. Em um segundo momento tanto as constantes de velocidade quanto os coeficientes de absorção molar foram obtidos de dados de absorbância no ultravioleta.

6.2 Resultados e Discussões

3.1 Constantes de velocidade a partir de concentrações experimentais

O funcional dado pela equação (4.1) será nesse exemplo,

$$e_j = (C_{cal})_j - (C_{exp})_j \quad (6.1)$$

em $(C_{exp})_j$ que são as concentrações experimentais do produto, no tempo t_j e $(C_{cal})_j$ são as concentrações calculadas do produto, utilizando-se as constantes de velocidade obtidas pela rede. A rede neuronal foi aplicada para o cálculo das constantes de velocidade para uma reação consecutiva de primeira ordem, o mecanismo de hidrólise do 2,7-dicianonaftaleno. O conjunto de equações que descrevem o processo é:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -k_1[x_1] \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_1[x_1] - k_2[x_2] \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_2[x_2] \end{aligned} \quad (6.2)$$

em que k_1 e k_2 são as constantes de velocidade para as etapas consecutivas da cinética e $[x_1]$, $[x_2]$ e $[x_3]$ são, respectivamente, as concentrações do reagente, intermediário e do produto. Os dados experimentais utilizados nesse problema são as concentrações relatadas na literatura [12], reproduzidas na tabela (6.1).

Tabela 6.1: Dados experimentais para a concentração do produto.

Tempo/h	Concentração %
0	0
1	5,11
1.5	10,44
2	16,37
3	27,85
4	38,48
5	47,30
6	54,77

A concentração inicial de x_1 foi assumida como unitária enquanto as concentrações iniciais para x_2 e x_3 são zero. Após a construção de (6.1), as equações (4.3) juntamente com a condição (4.6) são resolvidas e o problema inverso resolvido como ilustra a figura (6.1). Reações consecutivas de primeira ordem têm solução exata e a concentração relativa para cada espécie no tempo t vale:

$$\begin{aligned}
 [x_1] &= [x_1]_0 e^{-k_1 t} \\
 [x_2] &= [x_1]_0 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \\
 [x_3] &= [x_1]_0 \frac{k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1}.
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Entretanto, o presente método não requer soluções analíticas tais como (6.3), já que soluções numéricas das equações (6.2) podem ser acopladas às equações (4.3) para resolver o problema inverso. Então, essa metodologia pode ser usada para qualquer conjunto de equações diferenciais.

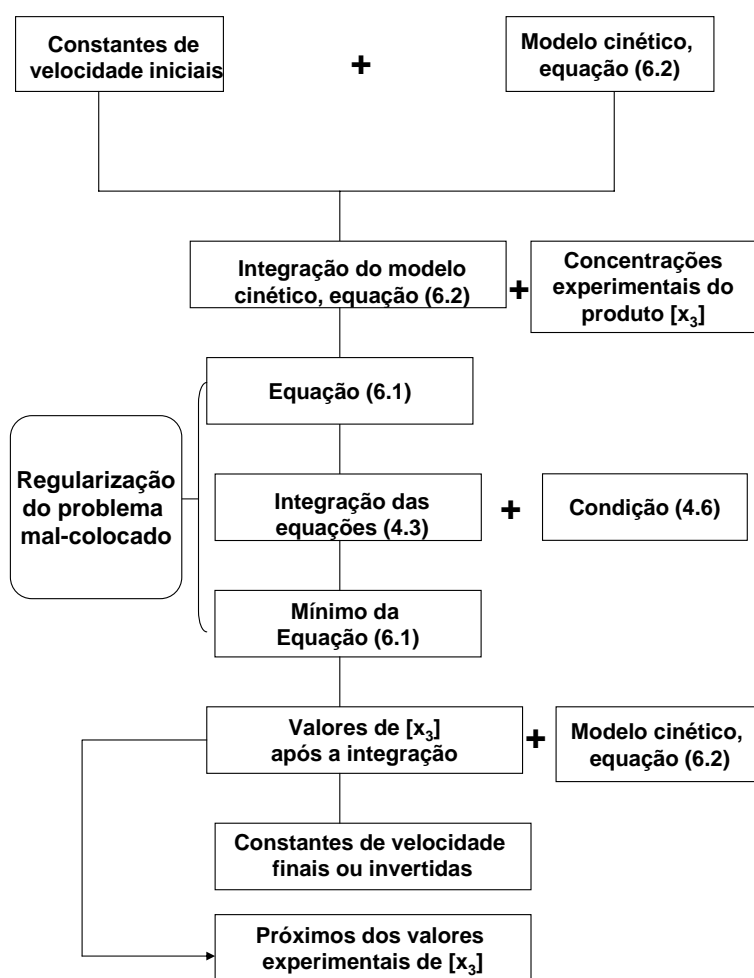


Figura 6.1: Resolução do problema inverso da cinética química.

Nessa aplicação, as condições iniciais para as constantes de velocidade representam os *inputs* da rede neuronal e os neurônios correspondem às constantes de velocidade. As constantes de velocidade invertidas, são $k_1 = 0,9855 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 0,1637 \text{ e cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Esses valores de constante de velocidade reproduzem concentrações que estão muito próximas dos valores experimentais, como apresentado na figura (6.2)

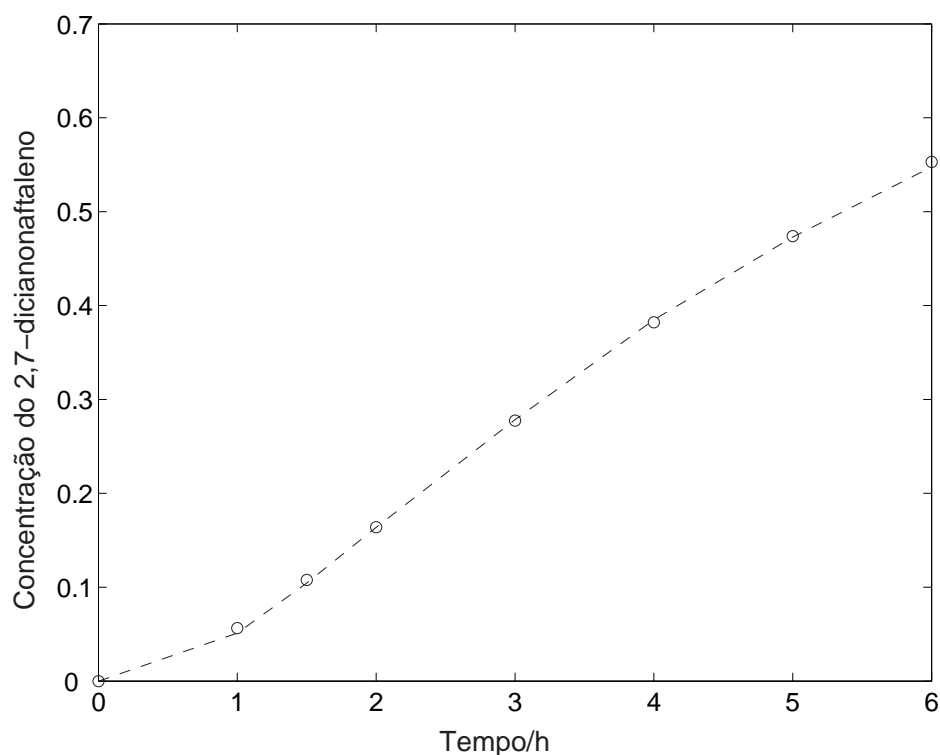


Figura 6.2: Concentrações experimentais e invertidas para o 2,7 dicianonaftaleno; círculos vazios-valores invertidos, linha pontilhada-valores experimentais.

Ademais, os resultados obtidos pelo uso das constantes de velocidade invertidas estão em melhor concordância com as concentrações experimentais do que resultados anteriores, como mostrado na tabela (6.2).

Tabela 6.2: Constantes de velocidade.

Resultados	$k_1/(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$	$k_2/(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$	Função erro (Eq.4.2)
Referência [12]	0,7598	0,1860	$3,3545 \times 10^{-4}$
Referência [13]	0,9370	0,1800	$1,3000 \times 10^{-3}$
Referência [14]	1,007	0,1610	$5,2697 \times 10^{-5}$
Esse trabalho	0,9855	0,1637	$3,4572 \times 10^{-5}$

Duas condições iniciais diferentes, $k_1 = 0,3$, $k_2 = 0,01$ e $k_1 = 7$, $k_2 = 1$ foram testadas. Para os dois casos, o algoritmo foi robusto e os valores convergiram para $k_1 = 0,9855$ e $k_2 = 0,1637$. Para testar a estabilidade do algoritmo com relação às incertezas experimentais, foram adicionados ruídos randômicos às concentrações experimentais, da ordem de 1-7%. Mesmo em um nível de ruído de 7%, o algoritmo foi estável como mostrado na tabela (6.3). Para esse caso específico, a incerteza média nas constantes de velocidade é de 8,4%, próximo ao ruído máximo. Uma comparação entre o método de redes neuronais e outros métodos de otimização, usualmente empregados em técnicas de regressão não-linear pode ser feita nesse ponto. Por exemplo, os algoritmos Simplex e Levenberg-Marquardt [15]-[17] são muito utilizados para se proceder a minimização da equação (6.1). Se ruídos randômicos não são considerados, as três técnicas, redes neurais, Simplex e Levenberg-Marquardt têm eficiência similar, fornecendo os mesmos valores $k_1 = 0.9855 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e $k_2 = 0.1637 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ para as constantes de velocidades a partir das concentrações experimentais. Se ruídos experimentais são considerados, entretanto, a performance dessas três abordagens é diferente. Novamente, ruídos randômicos no intervalo 1-7% foram adicionados às concentrações experimentais para testar a robustez dos métodos Simplex e Levenberg-Marquardt.

Tabela 6.3: Análise do efeito de incertezas experimentais utilizando-se a rede neuronal.

Incertezas nas concentrações %	k_1 recuperada	k_2 recuperada	Erro em k_1 %	Erro em k_2 %
± 1	0,9683	0,1658	1,7	1,3
± 2	0,9529	0,1662	3,3	1,5
± 3	0,9460	0,1667	4,0	1,8
± 4	0,9383	0,1681	4,8	2,6
± 5	0,9313	0,1693	5,5	3,3
± 6	0,8981	0,1720	8,8	4,8
± 7	0,8747	0,1751	10,2	6,5

Tabela 6.4: Análise das incertezas experimentais pelo uso do algoritmo Simplex.

Error in Concentration %	Recovered k_1	Recovered k_2	Error in k_1 %	Error in k_2 %
± 1	1.0943	0.1588	9.9	2.9
± 2	1.1221	0.1578	12.2	3.6
± 3	0.8643	0.1574	12.3	3.9
± 4	1.1428	0.1734	13.8	5.6
± 5	1.1512	0.1510	14.4	7.8
± 6	1.2387	0.1484	20.4	9.4
± 7	0.7609	0.1811	22.8	9.6

Uma comparação entre os resultados é apresentada nas tabelas (6.3)-(6.5) mostrando

que o método de redes neuronais é mais robusto do que os outros algoritmos. por exemplo, para o procedimento Simplex em um nível de ruído de 7%, a incerteza média nas constantes de velocidade calculadas é de 16.2% enquanto para o método Levenberg-Marquardt essa incerteza média é de 54%, contra 8.4 % no caso da rede neuronal.

Tabela 6.5: Análise das incertezas experimentais pelo uso do algoritmo Levenberg-Marquardt.

Error in Concentration %	Recovered k_1	Recovered k_2	Error in k_1 %	Error in k_2 %
± 1	0.9706	0.1553	1.5	5.1
± 2	0.7614	0.1754	22.7	6.7
± 3	0.6334	0.1974	35.7	17.1
± 4	0.5362	0.2157	45.6	24.1
± 5	0.4856	0.2278	50.7	28.1
± 6	0.3610	0.2973	63.4	44.9
± 7	0.3594	0.2948	63.5	44.5

A figura (6.3) mostra a evolução dos estados neuronais , i.e., constantes de velocidade em relação ao tempo de aprendizagem para as duas condições iniciais, correspondentes às duas constantes de velocidade.

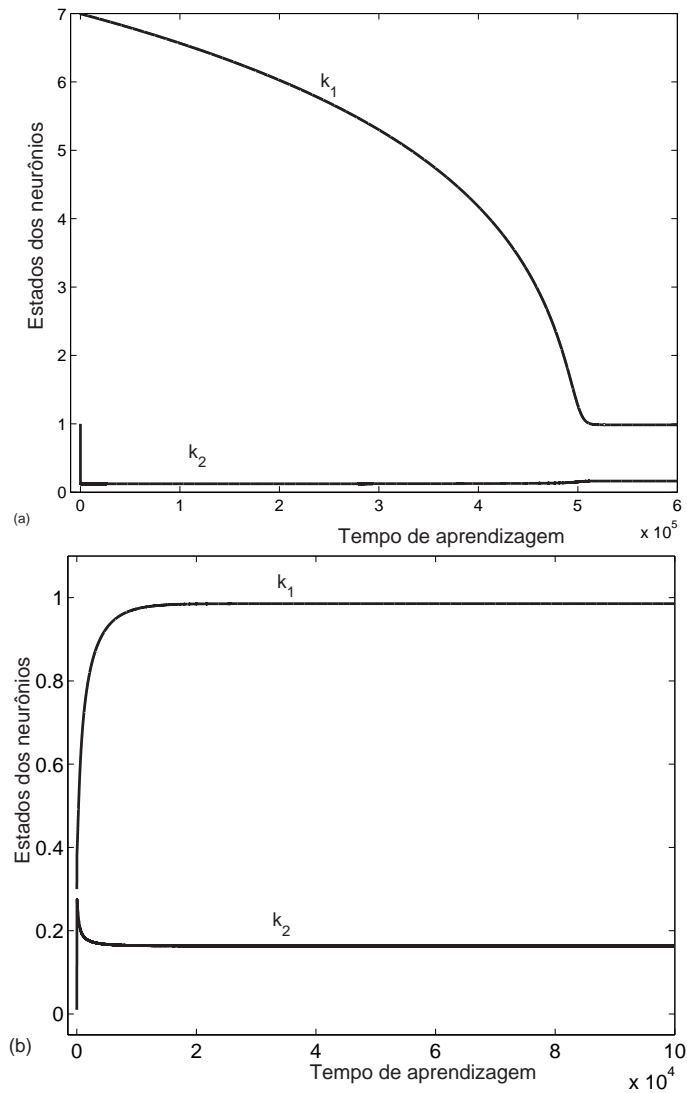


Figura 6.3: Evolução temporal das constantes de velocidade para duas diferentes condições iniciais.

Observa-se que a constante k_2 converge para o resultado exato mais rapidamente do que a outra constante. Essa observação pode ser explicada através da análise sensitiva, um método que Investiga como as saídas de um modelo são afetadas por perturbações em parâmetros específicos nas entradas do modelo. Nesse estudo, essa técnica pode ser

usada para encontrar a sensibilidade de $[x_3]$ em relação às constantes de velocidade,

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{\partial[x_3]}{\partial k_1} \\ S_2 &= \frac{\partial[x_3]}{\partial k_2} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Valores para S_1 e S_2 ao longo do tempo de aprendizagem são apresentados na figura (6.4) que mostra $S_2 > S_1$.

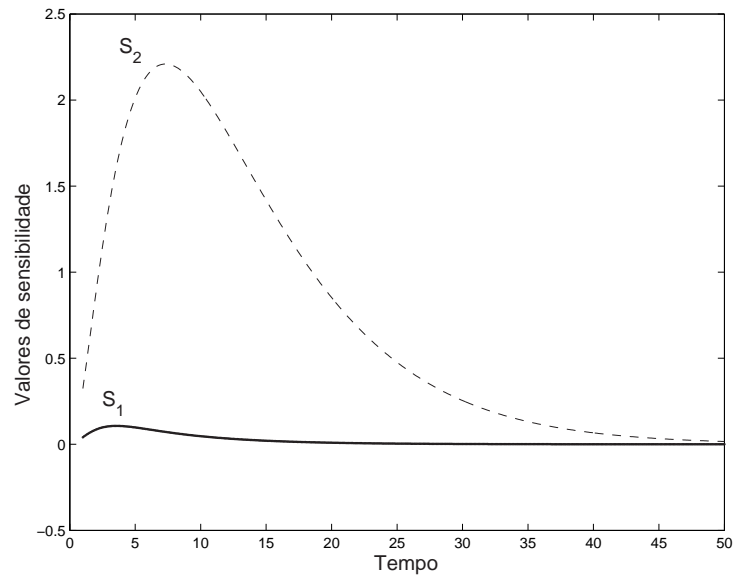


Figura 6.4: Evolução temporal das sensibilidades em relação à concentração para as constantes de velocidade.

Altas sensibilidades favorecem processos de inversão [18], e isso explica porque a velocidade de convergência para k_1 é menor do que para k_2 .

3.2 Constantes de velocidade e coeficientes de absorção a partir de dados de absorção no ultravioleta

A lei de Lambert–Beer estabelece uma relação entre a absorbância $R_\lambda(t)$ em diferentes tempos e concentrações para os l componentes diferentes x_i . Definindo ϵ_i como os coeficientes de absorção em comprimentos de onda λ fixos, a absorbância será:

$$R_\lambda(t) = \sum_i^l \epsilon_i x_i(t) \quad (6.5)$$

A rede neuronal artificial pode ser usada para calcular, simultaneamente, os coeficientes de absorção e as constantes de velocidades das absorbâncias medidas. Nesse caso, o erro relativo será $e_j = (R_\lambda(t)_{cal}) - (R_\lambda(t)_{exp})$, em que $(R_\lambda(t)_{exp})$ são as absorbâncias experimentais e $(R_\lambda(t)_{cal})_j$ representam as absorbâncias calculadas. Os estados neuronais definem agora as constantes de velocidade invertidas, utilizadas para o cálculo das concentrações $x_i(t)$ e os coeficientes de absorção ϵ_i . A mesma reação protótipo, hidrólise do 2,7-dicianonaftaleno, foi empregada. Dados experimentais para a absorbância no ultravioleta-visível em diferentes intervalos de tempo foram simulados usando-se as concentrações experimentais da tabela (6.1).

Os coeficientes de absorção utilizados para a simulação dos dados experimentais foram $\epsilon_1 = 1,0 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_2 = 8,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon_3 = 1,2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O coeficiente de absorção devido a banda E₁ da molécula de naftaleno, $1,0 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, foi usado como referência [19] para esses valores. Os valores para as constantes de velocidade e os coeficientes de absorção, invertidos das absorbâncias simuladas são $k_1 = 0,9855 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,1637 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_1 = 1,0 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_2 = 8,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon_3 = 1,2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Assim, as constantes de velocidade obtidas na seção 3.1 foram recuperadas. Ademais os valores para os coeficientes de absorção foram recuperados. Esses resultados mostram a aplicabilidade desse método para esse tipo de

problema. A robustez do algoritmo com respeito a diferentes coeficientes de absorções iniciais é apresentada na tabela (6.6).

Tabela 6.6: Coeficientes de absorção recuperados. Sensibilidades a incertezas nas condições iniciais.

Incertezas nas condições iniciais %	Coeficientes de absorção obtidos/(L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
0	$\epsilon_1 = 1,0 \times 10^5, \epsilon_2 = 8,0 \times 10^4, \epsilon_3 = 1,2 \times 10^5$
50	$\epsilon_1 = 1,0 \times 10^5, \epsilon_2 = 8,0 \times 10^4, \epsilon_3 = 1,2 \times 10^5$
100	$\epsilon_1 = 1,0 \times 10^5, \epsilon_2 = 8,0 \times 10^4, \epsilon_3 = 1,2 \times 10^5$
200	$\epsilon_1 = 1,0 \times 10^5, \epsilon_2 = 8,0 \times 10^4, \epsilon_3 = 1,2 \times 10^5$
300	$\epsilon_1 = 0,9 \times 10^5, \epsilon_2 = 8,1 \times 10^4, \epsilon_3 = 1,1 \times 10^5$

As condições iniciais foram tomadas como os valores exatos para os coeficientes de absorção, que foram perturbados por diferentes níveis de desvios. Mesmo com condições iniciais muito diferentes, os valores corretos de coeficientes de absorção são obtidos. Valores baixos para a função erro (6.1) são obtidos até 15% de ruído nas absorbâncias, como mostrado na tabela (6.7).

Tabela 6.7: Função erro para diferentes níveis de ruídos nos dados de absorbâncias.

Ruído randômico nos dados de absorbância%	Função erro (6.1)
2	10^{-8}
5	10^{-5}
10	10^{-3}
15	10^{-1}

6.3 Conclusões

O método baseado em redes neurais artificiais foi aplicado para resolver o problema inverso da cinética química. Primeiramente, constantes de velocidade das concentrações dos produtos da reação de hidrólise do 2,7-dicianonafthaleno foram calculados. Em seguida, constantes de velocidade e coeficientes de absorção molar foram invertidos de dados de absorbância na região do ultravioleta-visível. O presente método não requer soluções analíticas para as equações diferenciais cinéticas, tais como Eqs. (6.3) e pode ser usado para qualquer conjunto de equações diferenciais descrevendo um mecanismo de reação. A propriedade de decrescimento da função erro para o presente algoritmo garante a acuracidade dos resultados invertidos e as constantes de velocidade obtidas produzem concentrações em melhor concordância com valores experimentais do que resultados anteriores. O algoritmo se mostrou robusto tanto em relação a ruídos randômicos nos dados experimentais utilizados para a inversão, quanto com respeito a desvios nas condições iniciais. A estabilidade numérica do método permite a otimização de valores com grandes incertezas experimentais e garante uma rápida convergência para boas condições iniciais.

O método pode ser usado juntamente com medidas experimentais, como uma eficiente técnica de obtenção de parâmetros cinéticos para outros processos.

Bibliografia

- [1] Ebert,K.H.e Deuffhard, P.; *The Inverse Problem: Estimation of Kinetic Parameters*, Springer-Verlag, New-York, **1981**.
- [2] Tang,W.; Zhang,L.; Linninger,A.A.; Tranter,R.S. e Brezinsky,K.; *Ind.Eng.Chem.Res.* **2005**,*44*, 3626.
- [3] Bijlsma,S.H.; Boelens,F.M.;Hoefsloot e H.C.J.; Smilde,A.K. *Anal. Chim. Acta.* **2000**,*419*, 197.
- [4] Bijlsma,S.H e Smilde,A.K., *Anal.Chim.Acta.***1999**,*396*,231.
- [5] Zhu,Z.L.;Xia, J.;Zhang,J.; Li, T.H.; *Anal.Chim.Acta.*, **2002**, *454*, 21
- [6] Zhu,Z.L.;Li,W.; Xia, J.; *Anal.Chim.Acta.***2004**,*527*,203.
- [7] Alper,J.S e Gelb, R.I.; *J. Phys. Chem.* **1991**,*95*,104.
- [8] Tadi,M e Yetter, R.A. *Int.J.Chem.Kinet.* **1998**, *30*,151.
- [9] Singer,A.B.; Taylor,J.W.; Green,W.H.; *J.Phys.Chem.A* **2006**, *110*,971.
- [10] Greco,A.M-Editor.; *Direct and Inverse Methods in Nonlinear Evolution Equations*,Springer,New York, **2003**, *110*,971.

- [11] Farinha, J.P.S.; Martinho, J.M.G.; Pogliani, L. *J. Math. Chem.*, **21**, **1997**, 131.
- [12] Chrastil, J.; *Comput. Chem.* **1988**, *12*, 289.
- [13] Swain, C.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 1696.
- [14] Kaufler, F. *Z. Phys. Chem.*, **1906**, *55* 502.
- [15] J.A. Nelder and R. Mead *Computer J.* **7** (1965) 308.
- [16] K. Levenberg *Quart. Appl. Math.* **2** (1944) 164.
- [17] D. Marquardt *SIAM J. Appl. Math.* **11** (1963) 431.
- [18] Lemes, N.H.T.; Sebastião, R.C.O.; Braga, J.P.; *Inverse Probl. Sci. Eng.*, **2006**, *14*, 581.
- [19] Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1981**.

Capítulo 7

Aplicações em espalhamento quântico elástico

7.1 Introdução

Importantes informações sobre a estrutura dos núcleos, átomos, moléculas e das interações envolvendo essas espécies, podem ser extraídas de experimentos de espalhamento. Por exemplo, a inversão de superfícies de energia potencial a partir de dados de seções de choque diferenciais, em uma formulação baseada na teoria quântica, é conhecida como problema inverso do espalhamento quântico [1],[2]. Estudos de configurações eletrônicas em átomos, moléculas e materiais semicondutores [3],[4] espectroscopia de transmissão eletrônica [5], difração de raios X [6], processos nucleares [7] e descrições teóricas de reações químicas [8],[9] são alguns exemplos em que aparecem problemas inversos, dentro do contexto da teoria de espalhamento quântico. Nesses exemplos, de acordo com a notação $K(f)=g$ introduzida anteriormente, g , f e K seriam, respectivamente, os dados

experimentais de seção de choque, a superfície de energia potencial e o modelo fornecido pela teoria quântica.

A questão consiste, portanto, em encontrar a superfície de potencial f a partir de dados experimentais g utilizando-se o modelo K. Várias aproximações têm sido desenvolvidas na literatura para a obtenção de potenciais a partir de dados de seção de choque diferencial para problemas de espalhamento quântico elástico, [10]-[12]. Para o espalhamento inelástico, os métodos mais empregados para o cálculo de superfícies de potencial são os fundamentados na construção da matriz de espalhamento, S [13],[14].

Entretanto, tanto para o caso elástico quanto para o inelástico, o desenvolvimento de técnicas numéricas robustas para a resolução do problema inverso do espalhamento quântico é uma questão aberta e se mostra mais importante na medida que novas aplicações dessa teoria surgem. Nesse capítulo, a técnica de redes neurais desenvolvida é utilizada para a resolução do problema inverso do espalhamento elástico. Nesse contexto, a inversão de superfícies de energia potencial a partir de dados de seção de choque diferencial é procedida. Como protótipo físico, a componente repulsiva da superfície de energia potencial para a interação Ar-Ar é obtida de dados de seção de choque diferencial, dentro da aproximação de Born. A sensibilidade da superfície de energia potencial em relação aos dados de seção de choque diferencial é investigada no processo de inversão.

7.2 Princípios da teoria de espalhamento

Modelos quantitativos em química são sempre descritos em termos das interações potenciais entre os átomos e moléculas. Portanto, o estudo desses potenciais é um assunto de grande interesse em ciência. Em procedimentos experimentais é possível investigar colisões entre átomos, íons e moléculas. Os resultados de espalhamento provenientes dessas

colisões podem ser examinados em função de diferentes energias iniciais e da geometria do aparato experimental. O evento de espalhamento pode ser visualizado classicamente de acordo com a figura (7.1).

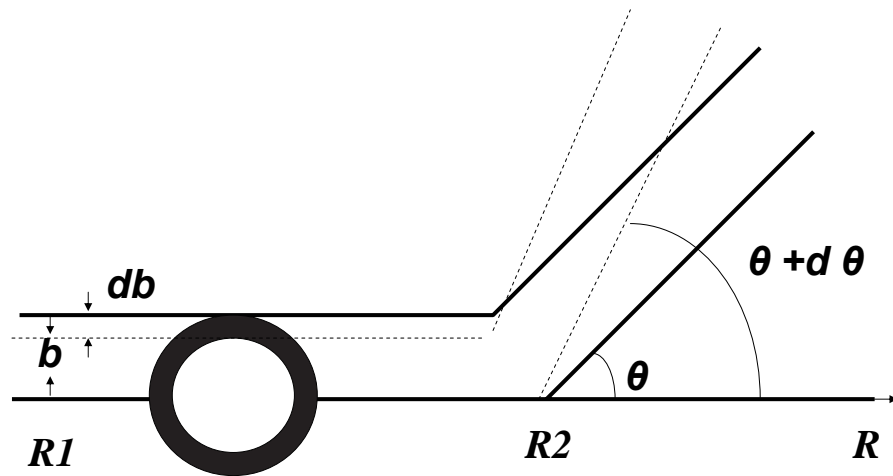


Figura 7.1: Parâmetros envolvidos em um processo de espalhamento.

Na figura (7.1) um feixe de partículas tendo a intensidade I se aproxima de um alvo em $R2$. O parâmetro de impacto é b , o ângulo de espalhamento é θ e a seção de choque diferencial é dada por

$$\sigma_d(\theta, \phi) = \frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{I(\theta, \phi)}{I} \quad (7.1)$$

Na equação (7.1) $I(\theta, \phi)$ é o número de partículas por seção, espalhadas dentro de uma unidade de ângulo sólido $d\theta$ e σ é a seção de choque total para o espalhamento em todos os ângulos. Para potenciais dependentes apenas da distância de separação R entre as espécies

colidentes, chamados potenciais centrais, a seção de choque diferencial é independente de ϕ . Nesse caso,

$$d\sigma = \sigma_d(\theta)d\theta \quad (7.2)$$

e

$$\sigma = \int_0^\pi \sigma_d(\theta)\text{sen}(\theta)d\theta \quad (7.3)$$

Pode-se demonstrar que o número de partículas espalhadas dentro do ângulo sólido $2\pi\text{sen}(\theta)d\theta$ é igual ao número que atravessa o anel sólido de área $2\pi bdb$, mostrado na figura (7.1). Então, $d\theta = 2\pi bdb$ e $d\sigma = 2\pi b|db|$. Substituindo esse resultado na equação (7.2) obtém-se

$$\sigma_d = \frac{b}{\text{sen}(\theta)} \frac{db}{d\theta} \quad (7.4)$$

No tratamento quântico para o espalhamento elástico, as partículas incidentes e espalhadas são descritas por funções de onda planas espalhadas para $R \gg b$. A onda incidente tem a forma $\psi_{inci}(\vec{R}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$. Já a onda espalhada tem a forma

$$\psi_E(\vec{R}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} + f_k(\theta)\frac{e^{ikR}}{R} \quad kR \rightarrow \infty \quad (7.5)$$

O fluxos para as ondas incidente e espalhada podem ser calculados através da equação para a densidade [14]

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\vec{\psi}^* - \psi^*\nabla\vec{\psi}) \quad (7.6)$$

Esses fluxos podem ser relacionados à seção de choque diferencial escrita na equação (7.1), pois $I = \vec{j}_{inci}$ e $I(\theta, \phi) = \lim_{R \rightarrow \infty}(|\vec{j}_E|R^2)$. Utilizando-se portanto as equações (7.1), (7.5) e (7.6), encontra-se

$$\sigma_d = |f(\theta)|^2 \quad (7.7)$$

Essa equação relaciona a seção de choque diferencial, que pode ser medida experimentalmente, à amplitude da função de onda espalhada no processo de colisão, uma grandeza não mensurável por medidas experimentais diretas. Torna-se necessário, portanto, o cálculo da amplitude de espalhamento apropriada para cada problema. A equação de Schrödinger independente do tempo que descreve o processo de espalhamento,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + E_p(\vec{R}) \right] \psi_E(\vec{R}) = E\psi_E(\vec{R}), \quad (7.8)$$

pode ser escrita em uma forma integral mais conveniente. Introduzindo os valores $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$ e $U(\vec{R}) = \frac{2\mu E_p(\vec{R})}{\hbar^2}$ na equação (7.8) e definindo o operador diferencial $\hat{L} = \nabla^2 + k^2$, pode-se escrever a equação (7.8) como

$$\hat{L}\psi_E(\vec{R}) = U(\vec{R})\psi_E(\vec{R}) \quad (7.9)$$

A solução geral da equação (7.9) é

$$\psi_E(\vec{R}) = \phi_0(\vec{R}) + \phi(\vec{R}) \quad (7.10)$$

em que $\phi(\vec{R})$ satisfará a condição $\hat{L}\phi(\vec{R}) = U(\vec{R})\psi_E(\vec{R})$. Obtém-se assim,

$$\phi(\vec{R}) = \hat{L}^{-1}U(\vec{R})\psi_E(\vec{R}) \quad (7.11)$$

O termo \hat{L}^{-1} é o núcleo da transformação entre $\phi(\vec{R})$ e $U(\vec{R})\psi_E(\vec{R})$, também chamado em uma linguagem matemática de *kernel* da transformação linear. Esse kernel surgiu de uma equação com um operador diferencial e nesse caso é definido como a função de Green $G(\vec{R}, \vec{R}')$ do operador [15], sendo \vec{R}' a condição de contorno apropriada para a coordenada \vec{R} . Assim, a equação (7.11) pode ser rescrita como

$$\phi(\vec{R}) = \int_a^b G(\vec{R}, \vec{R}')U(\vec{R}')\psi_E(\vec{R}')d\vec{R}', \quad (7.12)$$

Os limites de integração a e b na equação (7.12) são definidos pelo intervalo de distâncias em que o potencial $U(\vec{R}')$ é efetivo no processo de espalhamento. A solução da equação de Schrödinger (7.8) é portanto,

$$\psi_E(\vec{R}) = \phi_0(\vec{R}) + \int_a^b G(\vec{R}, \vec{R}') U(\vec{R}') \psi_E(\vec{R}') d\vec{R}' \quad (7.13)$$

Assim, o problema de espalhamento quântico pode ser formulado de maneira geral em uma integral tal como a equação (7.13). A função de Green para esse problema será $G(\vec{R}, \vec{R}') = -\frac{e^{ikR - ik\vec{R} \cdot \vec{R}'}}{4\pi R}$ para $R \rightarrow \infty$. Utilizando-se esse valor para $G(\vec{R}, \vec{R}')$ juntamente com as equações (7.13) e (7.5) pode-se demonstrar que

$$f(\theta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int_a^b e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}'} E_p(\vec{R}') \psi_E(\vec{R}') d\vec{R}' \quad (7.14)$$

em que $\vec{k}' = k \frac{\vec{R}}{R}$. A equação (7.14) representa rigorosamente a amplitude da função de onda espalhada. Pode-se, portanto, conhecendo-se o potencial $U(\vec{R}) = \frac{2\mu E_p(\vec{R})}{\hbar^2}$, proceder o cálculo da amplitude de espalhamento quântico e conseqüentemente reproduzir dados de seção de choque diferencial. Esse é o problema direto no contexto da teoria de espalhamento quântico. Dentro da aproximação de Born a amplitude de espalhamento é dada por

$$f(\theta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int_a^b e^{-i\vec{R}' \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} E_p(\vec{R}') d\vec{R}' \quad (7.15)$$

Comparando-se as amplitudes (7.14) e (7.15) percebe-se claramente que $\psi_E(\vec{R}')$ é substituída por $e^{i\vec{R}'}$ na aproximação de Born. Portanto, dentro dessa aproximação a função de onda espalhada $\psi_E(\vec{R}')$ é considerada uma onda plana. Essa aproximação é válida em altas energias sendo bastante utilizada para esses casos limites [16]-[19]. Ademais, as equações (7.7) e (7.15) fornecem a mais simples conexão entre os dados experimentais de seção de choque diferencial e a superfície de energia potencial para um dado processo de colisão dentro do formalismo da teoria quântica.

7.3 Resultados e Discussões

A relação entre a metodologia de redes neuronais e o problema inverso do espalhamento quântico pode ser agora formulada. O funcional (4.1) para esse problema pode ser escrito como

$$e_j = (\sigma(\theta)_{inv})_j - (\sigma(\theta)_{exp})_j \quad (7.16)$$

em que $(\sigma(\theta)_{inv})_j$ e $(\sigma(\theta)_{exp})_j$ são, respectivamente, as seções de choque diferenciais invertidas e experimentais. A resolução do problema inverso segue os passos;

1. Uma superfície de potencial preliminar é utilizada como condição inicial para a rede neuronal. Os neurônios representam nesse caso os elementos do potencial $E_p(\vec{R}')$ os quais serão refinados em um processo iterativo. A integral de Born (7.15) é discretizada utilizando-se o método da quadratura de gauss-legendre [20] e o problema direto é resolvido.
2. Utilização dos valores discretizados da equação (7.15) juntamente com os valores experimentais de seção de choque diferencial para construção do funcional (7.16).
3. Minimização de (7.16), de acordo com as equações (4.3)-(4.6) do capítulo 4.
4. Obtenção dos valores finais de seção de choque diferencial.
5. Utilização dos valores finais de seção de choque diferencial em conjunto com a integral de Born (7.15) para obtenção da superfície de potencial final ou invertida.

Esses passos estão ilustrados na figura (7.2)

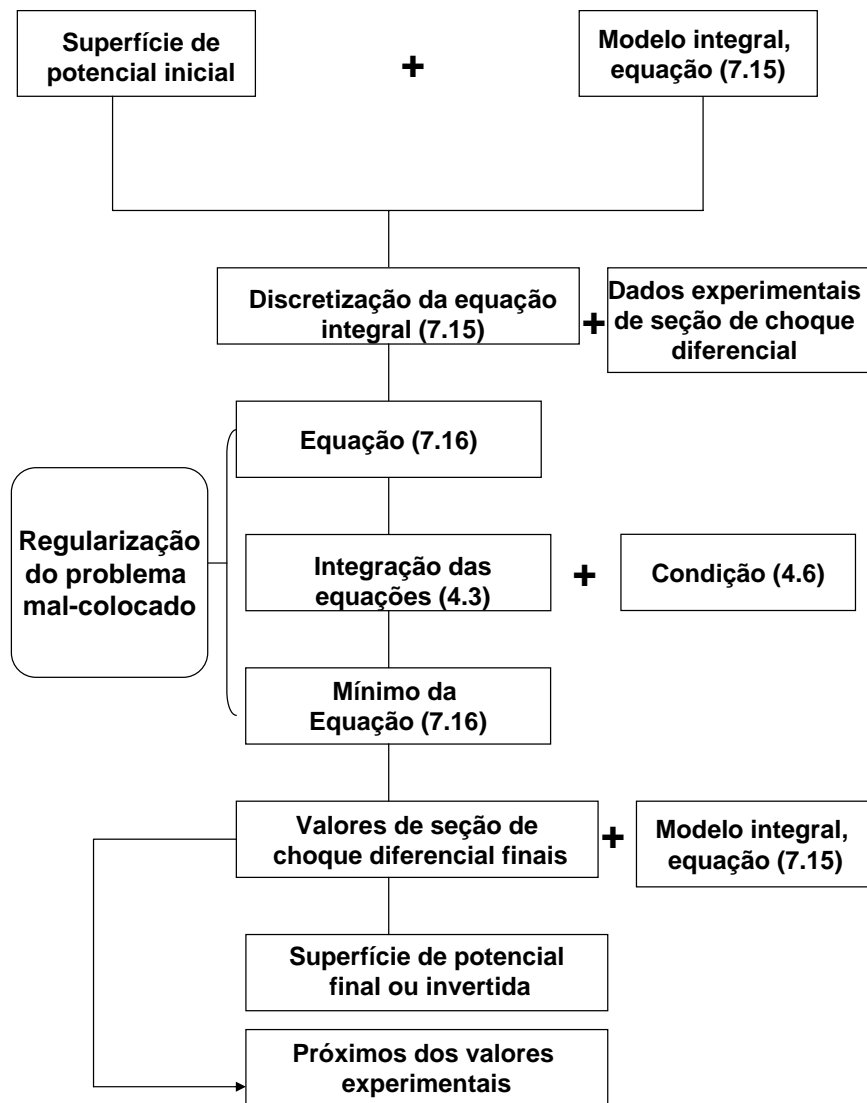


Figura 7.2: Resolução do problema inverso do espalhamento quântico.

Nesse estudo, dados de seção de choque simulados para a interação Ar-Ar, usando-se o potencial de Aziz [22], foram tomados como informação experimental. Esses dados foram calculados para pequenos ângulos fixos θ com a coordenada de espalhamento R no intervalo 1.5-6 Å. O mesmo potencial de Aziz perturbado por incertezas randômicas dentro da faixa de 90% seguindo uma distribuição estatística normal, foi usado como condição inicial, requerida como entrada para a rede neuronal durante o procedimento.

Antes de se iniciar o processo de inversão, é importante estabelecer a matriz sensibilidade $S(\theta, R)$, definida pelos elementos,

$$S_{ij}(\theta, R) = \frac{\delta\sigma(\theta_i)}{\delta E_p(R_j)} \quad (7.17)$$

que quantificam como a seção de choque diferencial é perturbada por variações na superfície de energia potencial. Essa matriz pode ser usada para se encontrar regiões de dados experimentais nas quais o procedimento de inversão será mais eficiente.

A matriz $S(\theta, R)$ é mostrada na figura (7.3) indicando que os valores apropriados de seção de choque diferencial a serem utilizados no processo de inversão estão nos intervalos 1-3 Å e 0-10° para as coordenadas intermoleculares e ângulos de espalhamento. Esses intervalos correspondem a regiões com altas sensibilidades. A seção de choque diferencial usada na presente inversão permite portanto a obtenção de bons resultados para regiões repulsivas da superfície de energia potencial, i.e, 1-3 Å, não sendo indicada para regiões atrativas, entre 3-6 Å, como mostra a figura (7.3). Entretanto, mesmo com essa limitação a regiões repulsivas a superfície de energia potencial invertida dentro da aproximação de Born pode ser útil, o que ocorre em vários processos físicos. Ademais, potenciais invertidos a partir de dados de espalhamento são muito acurados uma vez que não estão presentes médias termodinâmicas tais como em medidas do segundo coeficiente do Virial.

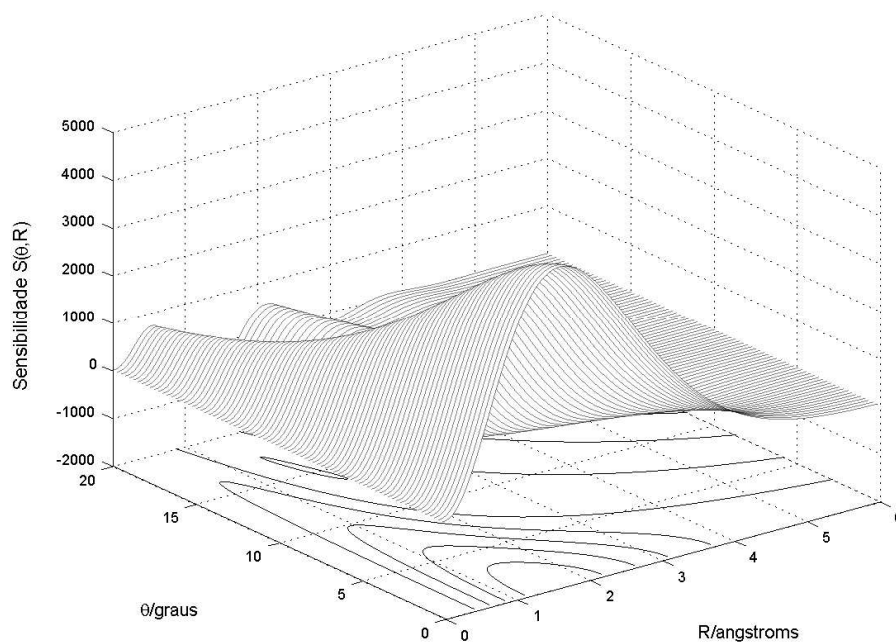


Figura 7.3: Sensibilidade da seção de choque diferencial em relação a superfície de energia potencial para o sistema Ar-Ar.

Por exemplo, na região repulsiva dados de segundo coeficiente do Virial não são apropriados para a inversão do potencial protótipo aqui analisado, Ar-Ar [21]. Enfim, para a obtenção de uma superfície de potencial completa e realística várias propriedades experimentais seriam necessárias, mas em regiões assintóticas do potencial os dados de espalhamento são altamente recomendados e a aproximação de Born é a técnica mais simples para se proceder a inversão. Finalmente, na figura (7.4) a superfície de energia potencial invertida é comparada com o resultado exato, ou seja, o potencial de Aziz. O potencial inicial (com erros randômicos de 90% em relação ao potencial de Aziz) foi refinado a um novo valor com um erro médio de 2,76%. A análise da figura (7.5) também mostra uma excelente concordância entre as seções de choque diferenciais exatas (calculadas com o potencial de Aziz) e a seção de choque calculada como o potencial refinado pela rede.

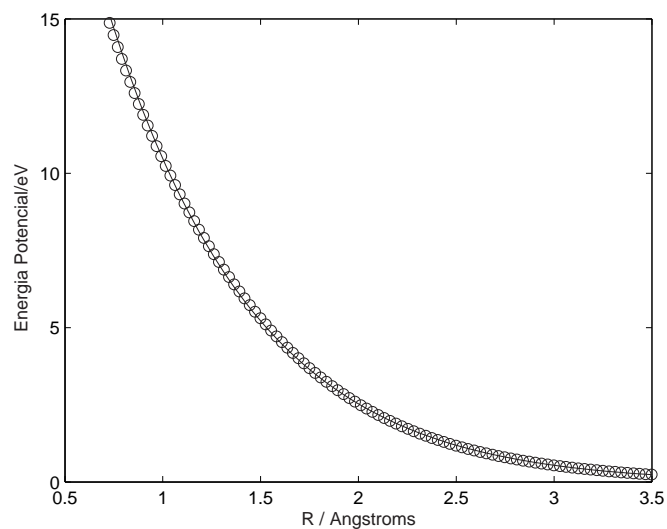


Figura 7.4: Superfície de energia potencial invertida e valor exato; círculos vazios-valores invertidos, linha contínua-valores experimentais.

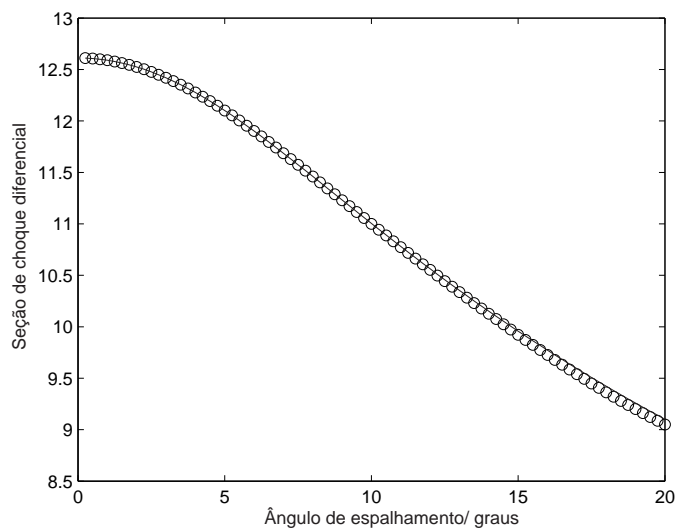


Figura 7.5: Seção de choque diferencial calculada do potencial invertido e valor exato; círculos vazios-valores invertidos, linha contínua-valores experimentais.

A equação (7.15) é a base para o processo de inversão e representa uma equação integral de Fredholm de primeira ordem. Essa equação pode ser reescrita como,

$$\int_a^b K(\vec{R}')f(\vec{R}')d(\vec{R}') = g(\vec{R}')$$

em que $K(\vec{R}')$, $f(\vec{R}')$ e $g(\vec{R}')$ representam respectivamente o kernel da transformação linear, a superfície de energia potencial $E_p(\vec{R}')$, e a amplitude de espalhamento $f(\theta)$ relacionada à seção de choque diferencial. Para ilustrar o aspecto mal-colocado do procedimento de inversão, pode-se utilizar o método tradicional de mínimos quadrados para obter o potencial. Segundo esse último método, o seguinte funcional

$$\varphi = \| Kf - g \|_2^2 = (Kf - g)^t(Kf - g)$$

deve ser minimizado com respeito a f . A solução dessa minimização fornecerá

$$f = (K^t K)^{-1} K^t g$$

A solução para f representa a superfície de energia potencial obtida pelo método de mínimos quadrados e não é aceitável pois um erro médio de 90% (contra 2,76% da rede) é obtido em relação ao resultado exato, o que é esperado já que esse problema é mal-colocado.

7.4 Conclusões

O método de redes neurais foi aplicado ao problema inverso do espalhamento quântico elástico dentro da aproximação de Born. A componente repulsiva da superfície de energia potencial para a interação Ar-Ar foi obtida de dados de seção de choque diferencial. Os resultados invertidos se mostraram bem acurados. Mais uma vez, o algoritmo de redes neurais foi eficiente e estável na resolução desse problema inverso mal-colocado.

Bibliografia

- [1] Chedan, K e Sabatier, P.; *Inverse Problems in Quantum Scattering Theory* Springer, Heidelberg , **1989**.
- [2] Zakhariev, B.N.; Chabanov, V.M.; *Inverse Problems.*, **1997**, *13*, 47.
- [3] Bessis, D; Mezincescu , G.A.; Chabanov, V.M.; *Microelectronics Journal.*, **1999**, *30*, 953.
- [4] Franceschetti, A e Zunger, A.; *Microelectronics Journal.*, **1999**, *402*, 60.
- [5] Mayer.A.; *Ultramicroscopie.*, **2001**, *90*, 61.
- [6] Chen, B.; Stamnes .J.J; Devaney .A.J; Pedersen.H.M. e Stamnes .K.; *Pure Appl. Opt.*, **1998**, *7*, 1181.
- [7] Mayers, J .; Fielding, A.L.; Senesi, R.; *Nucl. Instr.And Meth. Phys.Res.A.*, **2002**, *481*, 454.
- [8] Ohlinger, L .; Forrey, R.C.; Lee, T, G e Stancil, P.C.; *Phys. Rev.A.*, **2007**, *76*, 042712.
- [9] Dolejek, Z.; Fárník, M e Herman, Z.; *Chem.Phys.Lett.*, **1994**, *235*, 99.
- [10] Chedan, K e Sabatier, P.; *The inverse problem of Scattering Theory* Gordon and Breach, New York, **1963**.

- [11] Kujawski, E.; *Phys.Rev.C.*, **1972**, *6*, 709.
- [12] Newton, R.G.; *Scattering Theory of Waves and Particles* Springer-Verlag, New York, **1982**.
- [13] Bernstein, B. R. (Editor); *Atom-Molecule Collision Theory, A Guide For The Experimentalist*, Plenum Press; New York, **1979**.
- [14] Child,M.S.; *Molecular Collision Theory*; Academic; New York, **1974**.
- [15] Rodberg,L.S e Thaler,R.M.; *Introduction to the Quantum Theory of Scattering* ; Academic; New York, **1967**.
- [16] Holtt,A.R e Santoso,B.; *J.Phys.B:Atom.Molec.Phys.***1974**, *7*, 1018.
- [17] Bathory, B.; Jesgarz, S.; Scheid, W e Apagyi, B.; *Int.J.Mod.Phys.E***2001**, *10*, 129.
- [18] Jesgarz,S.; Apagyi,B e Scheid, W.; *J.Phys.A:Math.Gen.***2004**, *37*, 8721.
- [19] Conga,W.;Durairaj,K.;Wang,L.V.;Wang,G. *Med.Phys.***2006**, *33*, 679.
- [20] Forsythe,G.E.; Malcolm,M.A.;Moler,C.B.; *Computer methods for mathematical computations*, Prentice-Hall, New York, **1977**.
- [21] Lemes,N.H.T.; Sebastiao,R.C.O e Braga,JP.; *Inverse Probl.Sci.Eng.***2006**, *14*, 581.
- [22] Aziz, R.A.; *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4518.

Apêndice A

Teoria clássica de pequenas vibrações moleculares

A.1 Vibrações moleculares

Moléculas não rígidas podem ser tratadas pela teoria clássica de pequenas vibrações que estabelece os princípios da análise vibracional. A melhor descrição do movimento vibracional molecular é obtida pelo uso do sistema de coordenadas normais cujos métodos de cálculo foram originalmente propostos por Dennison [1]. Porém, a solução completa do problema vibracional foi formulada por Wilson [2], que utilizou a teoria de grupos para a sua simplificação. Atualmente, o uso da teoria de grupo juntamente com as coordenadas normais representa o método mais apropriado para o cálculo de amplitudes, bem como a correta atribuição das frequências vibracionais. Existem, entretanto, alguns importantes processos químicos cujo entendimento requer a separação das diferentes componentes da energia cinética molecular que são as energias rotacional, vibracional e energia de acopla-

mento rotovibracional, conhecido como acoplamento de Coriolis. Exemplos nos quais a partição da energia cinética molecular é importante em química foram detalhadamente discutidos no capítulo 2. Nesse apêndice, uma abordagem analítica para transformar coordenadas Cartesianas em normais é apresentada. Esse método baseia-se em conceitos físicos elementares e possibilita a obtenção de equações de fácil interpretação. Exemplos simples são discutidos para moléculas diatômicas e triatômicas.

A.2 Coordenadas Cartesianas e modos normais

Moléculas poliatômicas podem ser descritas por um conjunto de osciladores harmônicos com energia total dada por,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \lambda_k Q_k^2 \quad (\text{A.1})$$

sendo λ_k a frequência do modo normal de vibração Q_k . O primeiro termo, do lado direito da equação (A.1), representa a energia cinética e o segundo, a energia potencial. Como não existem termos cruzados nas somas em (A.1), as energias potencial e cinética são diagonais nessa representação. Quando se representa a figura de um modo normal, assume-se implicitamente que a molécula em consideração não pode transladar nem rodar. Essas restrições são formalmente descritas pelas condições de Eckart [3],

$$\sum_{i=1}^N m_i \Delta \xi_i = 0 ; \quad \xi_i = x, y, z \quad (\text{A.2})$$

e

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N m_i (x_i^e \Delta y_i - y_i^e \Delta x_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^N m_i (y_i^e \Delta z_i - z_i^e \Delta y_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^N m_i (z_i^e \Delta x_i - x_i^e \Delta z_i) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

em que x_i , y_i e z_i são as coordenadas Cartesianas de deslocamento, x_i^e , y_i^e e z_i^e as coordenadas Cartesianas na posição de equilíbrio e m_i as massas de cada átomo da molécula.

O uso das figuras dos modos normais, juntamente com a equação da energia molecular total e as condições de Eckart, forma a base do presente método, cujas etapas são:

1. As amplitudes de vibração das coordenadas Cartesianas obtidas da geometria dos modos normais são propostas inicialmente como incógnitas.
2. A energia cinética e potencial, como na equação (A.1), juntamente com as condições de Eckart são empregados no cálculo das amplitudes. O procedimento pode ser feito para cada modo normal em separado, pois os mesmos estão desacoplados
3. A transformação final é obtida somando-se as componentes para cada modo normal, o que satisfaz automaticamente as equações (A.1-A.3). Utilizando-se as etapas descritas, a transformação entre coordenadas Cartesianas e coordenadas normais é portanto, obtida.

A.3 Moléculas diatômicas

A primeira aplicação é descrita para moléculas diatômicas. Com base na figura (A.1), a relação $\Delta x_1 = -AQ_1$ pode ser escrita para descrever a coordenada de deslocamento para o átomo 1.

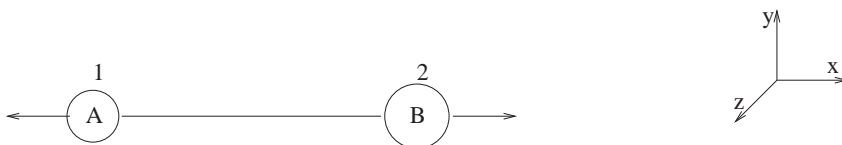


Figura A.1: Modo normal para uma molécula diatômica.

Nessa relação, a amplitude A define a amplitude de vibração normal do modo Q_1 . Para o átomo 2 a amplitude será positiva, $\Delta x_2 = AQ_1$. Utilizando-se a condição de Eckart,

equação (A.2), pode-se escrever $m_1\Delta x_1 + m_2\Delta x_2 = 0$ ou $\Delta x_2 = \frac{m_1}{m_2}AQ_1$. A expressão da energia cinética, equação (A.1), fornece $2E_c = m_1\Delta\dot{x}_1^2 + m_2\Delta\dot{x}_2^2 = \dot{Q}_1^2$. Substituindo-se $\Delta x_1 = -AQ_1$ e $\Delta x_2 = \frac{m_1}{m_2}AQ_1$ (notar que $AQ_1=A\dot{Q}_1$) obtém-se a amplitude $A = \left(\frac{m_2}{m_1(m_1+m_2)}\right)^{\frac{1}{2}}$. Como $\Delta x_1 = x_1 - x_e$ e $\Delta x_2 = x_2 + x_e$, as seguintes coordenadas Cartesianas são encontradas

$$\begin{aligned} x_1 &= -\left(\frac{m_2}{m_1(m_1+m_2)}\right)^{\frac{1}{2}} Q_1 + x_e \\ x_2 &= \left(\frac{m_1}{m_2(m_2+m_1)}\right)^{\frac{1}{2}} Q_1 - x_e \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

em que x_e é a coordenada de equilíbrio.

A.4 Moléculas triatômicas lineares simétricas

Outro exemplo é apresentado para uma molécula triatômica linear simétrica que possui quatro modos normais, dois dos quais com a mesma energia ou degenerados. As transformações de coordenadas normais para Cartesianas podem ser calculadas de forma independente para cada modo.

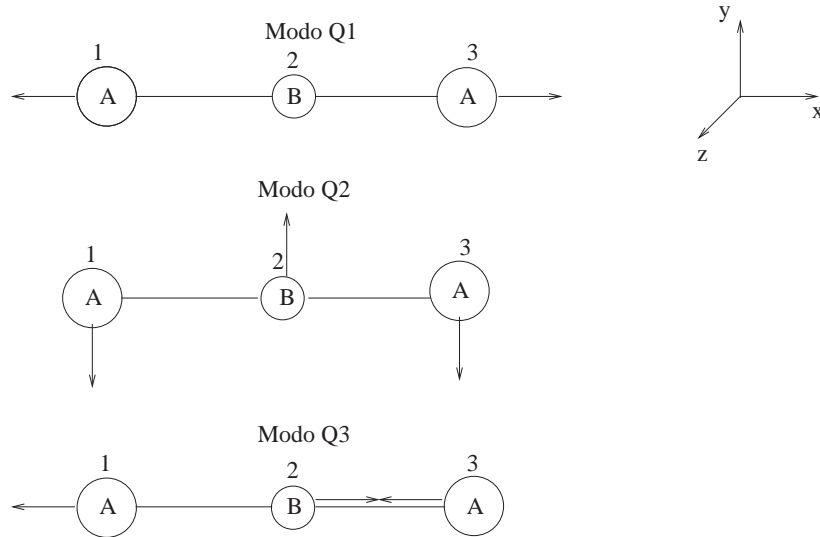


Figura A.2: Modos normais para moléculas triatômicas com simetria $D_{\infty h}$.

Utilizando-se a figura (A.2), obtém-se $\Delta x_1 = AQ_1$, $\Delta x_2 = 0$ e $\Delta x_3 = AQ_1$. A igualdade $(m_1 A^2 \dot{Q}_1^2 + m_1 A^2 \dot{Q}_1^2 = \dot{Q}_1^2)$ deverá ser válida para a coordenada Q_1 . A substituição de Δx_1 e Δx_2 fornecerá a amplitude

$$A = \frac{1}{(2m_1)^{1/2}}. \quad (\text{A.5})$$

O modo Q_2 é degenerado em duas componentes Q_{2a} e Q_{2b} e as amplitudes vibracionais para essas componentes são iguais. Novamente da figura (A.2), obtém-se, $\Delta y_1 = -BQ_{2a}$, $\Delta y_2 = CQ_{2a}$ and $\Delta y_3 = -BQ_{2a}$. Utilizando-se a condição de Eckart e a expressão da energia cinética retira-se $C = \frac{2m_1}{m_2} B$ e $2m_1 B^2 + m_2 C^2 = 1$ ou,

$$\begin{aligned} B &= \left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} \\ C &= \left(\frac{2m_1}{m_2 m_T} \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Uma análise similar para o modo Q_3 fornece $\Delta x_1 = -DQ_3$, $\Delta x_2 = EQ_3$ e $\Delta x_3 = -DQ_3$ em que

$$\begin{aligned} D &= \left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} \\ E &= \left(\frac{2m_1}{m_2 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Somando-se as várias componentes independentes escreve-se a transformação das coordenadas Cartesianas para normais na forma:

$$\begin{aligned} x_1 &= -\frac{1}{(2m_1)^{1/2}} Q_1 - \left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_3 + x_e \\ x_2 &= \left(\frac{2m_1}{m_2 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_3 \\ x_3 &= \frac{1}{(2m_1)^{1/2}} Q_1 - \left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_3 - x_e \\ y_1 &= \left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{2a} \\ y_2 &= \left(\frac{2m_1}{m_2 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{2a} \\ y_3 &= -\left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{2a} \\ z_1 &= -\left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{2b} \\ z_2 &= \left(\frac{2m_1}{m_2 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{2b} \\ z_3 &= -\left(\frac{m_2}{2m_1 m_T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{2b}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

em que x_e é a coordenada de equilíbrio.

A.5 Moléculas triatômicas não-lineares

Descreve-se agora a transformação coordenadas Cartesianas-modos normais para moléculas triatômicas com simetria C_{2v} , como a molécula de H_2O .

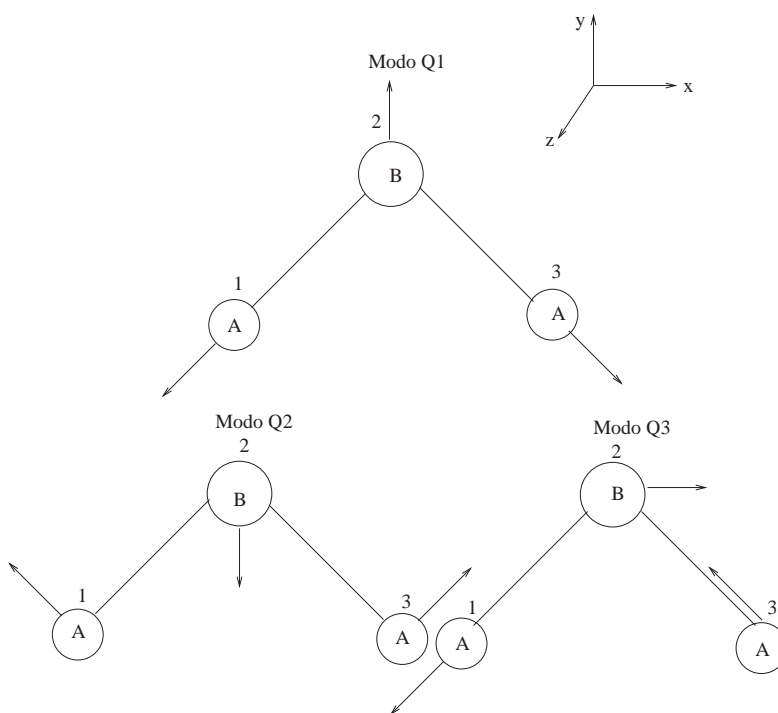


Figura A.3: Modos normais para moléculas triatômicas com simetria C_{2v} .

Em uma molécula desse tipo as amplitudes vibracionais para o modo Q_1 serão de acordo com a figura (A.3), $\Delta x_1 = -AQ_1$, $\Delta y_1 = -BQ_1$, $\Delta y_2 = DQ_1$, $\Delta x_3 = AQ_1$ e $\Delta y_3 = -BQ_1$. Através das condições de Eckart (eq. A.2) obtêm-se

$$m_1\Delta y_1 + m_2\Delta y_2 + m_3\Delta y_3 = 0. \quad (\text{A.9})$$

Como $m_1 = m_3$ o parâmetro D é escrito como

$$D = \frac{2m_1}{m_2}B. \quad (\text{A.10})$$

Escrevendo a energia cinética para esse sistema como

$$2E_c = m_1 (\Delta\dot{x}_1 + \Delta\dot{y}_1 + \Delta\dot{x}_3 + \Delta\dot{y}_3) + m_2 (\Delta\dot{x}_2 + \Delta\dot{y}_2) = \sum_{k=1}^3 \dot{Q}_k^2 \quad (\text{A.11})$$

obtêm-se

$$2m_1 (A^2 + B^2) + m_2 D^2 = 1. \quad (\text{A.12})$$

As equações (A.10) e (A.12) não são suficientes para determinar as três constantes A , B e D . Assim, para esse tipo de molécula uma relação de recorrência extra, a expressão para a energia potencial em termos dos modos normais, é requerida. A energia potencial em termos das coordenadas internas e constantes de força, considerando apenas termos de segunda ordem, é dada por $2V = r_1^2 F_r + \theta^2 F_\theta + r_2^2 F_r + 2r_1 r_2 F_{rr} + 2r_1 \theta F_{\theta r} + 2r_2 \theta F_{\theta r}$. Usando a equação (A.11) obtêm-se $\lambda_1 Q_1^2 = r_1^2 F_r + \theta^2 F_\theta + r_2^2 F_r + 2r_1 r_2 F_{rr} + 2r_1 \theta F_{\theta r} + 2r_2 \theta F_{\theta r}$.

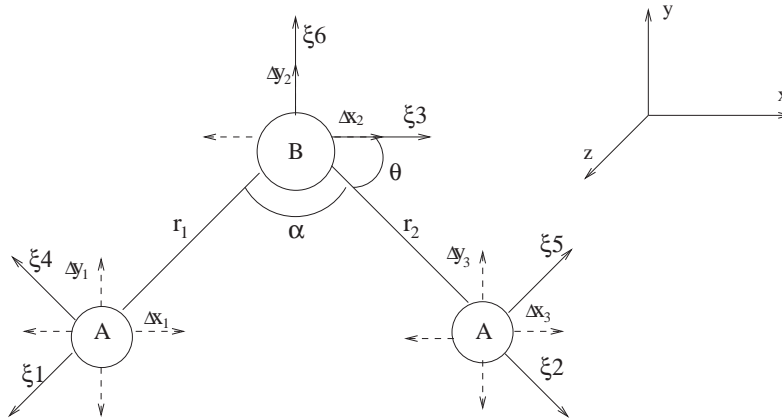


Figura A.4: Coordenadas Cartesianas de deslocamento para moléculas triatômicas com simetria C_{2v} .

Com base nos deslocamentos mostrados na figura (A.4) pode-se escrever

$$\begin{aligned} r_1 &= \xi_1 + s\xi_3 + c\xi_6 \\ r_2 &= \xi_2 - s\xi_3 + c\xi_6 \\ \theta &= 2\rho(\xi_4 + \xi_5 - 2s\xi_6) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

em que $s = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$, $c = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$, $\rho = \frac{1}{r_e}$ e r_e são as coordenadas de equilíbrio r_1 (ou r_2). Particularmente para o modo Q_1 as coordenadas internas podem ser escritas como $\theta = 2\rho(-2s\xi_6)$, $r_1 = \xi_1 + c\xi_6$ e $r_2 = \xi_2 + c\xi_6$. Tomando-se as projeções Cartesianas das componentes ξ ao longo dos eixos x e y , obtêm-se $\theta = 2\rho(-2s\Delta y_2)$, $r_1 = -s\Delta x_1 - c\Delta y_1 + c\Delta y_2$ e $r_2 = s\Delta x_3 - c\Delta y_3 + c\Delta y_2$. Após substituição de $\Delta x_1 = -AQ_1$, $\Delta y_1 = -BQ_1$, $\Delta y_2 = DQ_1$, $\Delta x_3 = AQ_1$ e $\Delta y_3 = -BQ_1$ nas coordenadas internas relacionadas ao modo Q_1 obtêm-se $\theta = 4\rho s D Q_1$, $r_1 = (sA + cB + cD) Q_1$ e $r_2 = (sA + cB + cD) Q_1$. Assim, a expressão para a energia potencial torna-se

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 2F_r (s^2 A^2 + c^2 B^2 + c^2 D^2 + 2ABsc + 2ADsc + 2BDc^2) + 16F_\theta (\rho^2 s^2 D^2) \\ &+ 2F_{rr} (s^2 A^2 + c^2 B^2 + c^2 D^2 + 2ABsc + 2ADsc + 2BDc^2) \\ &+ 16F_{\theta r} (\rho s D) (sA + cB + cD). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

A solução das equações (A.10), (A.12) e (A.14) fornece as amplitudes A , B e D em termos das constantes espectroscópicas. Os componentes do modo Q_2 são $\Delta x_1 = -EQ_2$, $\Delta y_1 = FQ_2$, $\Delta y_2 = -GQ_2$, $\Delta x_3 = EQ_2$ e $\Delta y_3 = FQ_2$. Usando-se as equações (A.9) e (A.11) encontra-se

$$G = \frac{2m_1}{m_2} F \quad (\text{A.15})$$

e

$$2m_1 (E^2 + F^2) + m_2 G^2 = 1. \quad (\text{A.16})$$

A expressão para a energia potencial em termos do modo Q_2 fornece $\lambda_2 Q_2^2 = r_1^2 F_r + \theta^2 F_\theta + r_2^2 F_r + 2F_{rr} r_1 r_2 + 2F_{\theta r} r_1 \theta + 2F_{\theta r} r_2 \theta$, com λ_2 sendo a frequência vibracional para esse modo. Novamente, tomando-se as projeções Cartesianas das componentes ξ para o modo Q_2 escreve-se $r_1 = -c\xi_6 = -c\Delta y_2$, $r_2 = -c\xi_6 = +c\Delta y_2$, e $\theta = 2\rho(\xi_4 + \xi_5 - 2s\xi_6) =$

$2\rho (s\Delta y_1 - c\Delta x_1 + s\Delta y_3 + c\Delta x_3 - 2s\Delta y_2)$. A substituição das componentes de Q_2 nas coordenadas internas fornece $\theta = 2\rho (2cE + 2sF + 2sG) Q_2$, $r_1 = cGQ_2$ e $r_2 = cGQ_2$. A equação para a energia potencial é expressa como,

$$\begin{aligned} \lambda_2 = & 2F_r (c^2G^2) \\ & + 4\rho^2 F_\theta (4c^2E^2 + 4s^2F^2 + 4s^2G^2 + 8scEF + 8scEG + 8s^2FG) \\ & + 2F_{rr} (c^2G^2) + 16F_{\theta r} (cG) (\rho (cE + sF + sG)). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

A solução em conjunto das equações (A.15), (A.16) e (A.17) dará as amplitudes E , F e G . Similarmente, as amplitudes para o modo Q_3 são $\Delta y_1 = -IQ_3$, $\Delta x_2 = JQ_3$, $\Delta x_3 = -HQ_3$ e $\Delta y_3 = IQ_3$. Da equação (A.9), obtêm-se

$$J = \frac{2m_1}{m_2} I \quad (\text{A.18})$$

e a equação (A.11), fornece

$$2m_1 (H^2 + I^2) + m_2 J^2 = 1. \quad (\text{A.19})$$

A condição de Eckart para remover o movimento rotacional é equivalente a,

$$m_1 (x_1^e \Delta y_1 - y_1^e \Delta x_1) + m_2 (x_2^e \Delta y_2 - y_2^e \Delta x_2) + m_3 (x_3^e \Delta y_3 - y_3^e \Delta x_3) = 0. \quad (\text{A.20})$$

A substituição de $\Delta y_1 = -IQ_3$, $\Delta x_2 = JQ_3$, $\Delta x_3 = -HQ_3$ e $\Delta y_3 = IQ_3$ na equação (A.20) com $m_1 = m_3$, e $J = \frac{2m_1}{m_2} I$ fornecerá,

$$I = -H \frac{(y_1^e + y_3^e - 2y_2^e)}{(x_3^e - x_1^e)}. \quad (\text{A.21})$$

A solução das equações (A.18), (A.19) e (A.21) proverá as amplitudes H , I e J . Doravante, podem-se escrever as coordenadas de deslocamento para a molécula de água como

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= -AQ_1 - EQ_2 - HQ_3 \\ \Delta y_1 &= -BQ_1 + FQ_2 - IQ_3 \\ \Delta x_2 &= JQ_3 \\ \Delta y_2 &= DQ_1 - GQ_2 \\ \Delta x_3 &= AQ_1 + EQ_2 - HQ_3 \\ \Delta y_3 &= -BQ_1 + FQ_2 + IQ_3. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Utilizando-se os dados [1] da tabela (6.1) a solução das equações acopladas possibilita encontrar

$$\begin{aligned}
x_1 &= -0,5519Q_1 - 0,4045Q_2 - 0,5378Q_3 + 0,7592 \\
x_2 &= 0,0678Q_3 \\
x_3 &= 0,5519Q_1 + 0,4045Q_2 - 0,5378Q_3 - 0,7592 \\
y_1 &= -0,3931Q_1 + 0,5433Q_2 - 0,4127Q_3 + 0,5178 \\
y_2 &= 0,0495Q_1 - 0,0684Q_2 - 0,0649 \\
y_3 &= -0,3931Q_1 + 0,5433Q_2 + 0,4127Q_3 + 0,5178.
\end{aligned} \tag{A.23}$$

Tabela A.1: Parâmetros geométricos e espectroscópicos da molécula de água.

$\alpha = 105^\circ, r_e = 0,9572 \text{ \AA}$	$m_H = 1,008 \text{ u}, m_O = 16,00 \text{ u}$
$y_1^e = y_3^e = 0,5178 \text{ \AA}$	$\lambda_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}, \lambda_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$
$x_1^e = -x_3^e = 0,7594 \text{ \AA}$	$F_r = 7,76 \text{ md \AA}^{-1}, F_\theta = 0,697 \text{ md \AA}^{-1}$
$y_2^e = -0,07342 \text{ \AA}$	$F_{\theta r} = 0,219 \text{ md \AA}^{-1}, F_{rr} = -0,097 \text{ md \AA}^{-1}$

Bibliografia

- [1] Brand.J.C.D; *Molecular Structure The Physical Approach. Second edition.* Edward Arnold, London, **1975**.
- [2] Wilson.E.B, Decius.J.C., Cross.P.C; *Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra.* McGraw-Hill book company, inc. New York **1955**.
- [3] Eckart,C. *Phys.Rev.* **1935**, 47, 522.

Apêndice B

Trabalhos apresentados em congressos e artigos

Artigos completos publicados em periódicos

1. Borges, E.; Ferreira,G.G.; Braga,J.P.; Structures and energies of $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ (n=1-26) clusters using a nonrigid potential surface: A Molecular Dynamics Simulation. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2008**,108.
2. Lemes, N.H.T.; Borges,E.; Sousa,R.V.; Braga, J.P.; Potential energy function from differential cross section data: an inverse quantum scattering theory approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2008**,108.
3. Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Coordenadas Cartesianas a partir da geometria dos modos normais de vibração. *Química Nova*,**2007**,30, 497-500.
4. Boyukata,M. ; Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Structures and energetics of

CO₂Ar_n clusters (n=1-21) based on a nonrigid potential model. *Canadian Journal of Chemistry*, **2007**, *85*, 47-55.

5. Lemes,N.H.T.; Borges,E.; Braga,J.P.; A general algorithm to solve linear and non-linear inverse problems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2007**,*18*, 1342-1347.
6. Borges,E e Braga,J.P. Coriolis coupling effects on energy transfer: classical trajectories analysis for CO₂+ Ar collisions. *Canadian Journal of Chemistry*, **2007**, *85*, 983-988.
7. Ferreira,G.G.; Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Comparative analysis of Ar_nCl₂ ($2 < n < 30$) clusters taking into account molecular relaxation effects.*International Journal of Quantum Chemistry*,**2006**, *106*, 272-276.
8. Borges,E.; Ferreira,G.G.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Coriolis coupling on the rotational and vibrational energy transfer in H₂O+ Ar collisions: Classical trajectories simulation. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2006**, *106*, 2643-2649.
9. Borges,E.;Lemes, N.H.T.;Braga, J.P.; Force field inverse problems using recurrent neural networks. *Chemical Physics Letters*,**2006**, *423*, 357-360.
10. Boyukata,M.; Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Size evolution of structures and energetics of iron clusters: Molecular dynamics studies using a Lennard-Jones type potential. *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**,*403*, 349356.

Resumos publicados em anais de congressos

1. Borges,E.; Ferreira, G.G.; Braga,J.P.; Molecular dynamics simulation of $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$ van der Waals complexes based on a nonrigid potential surface. *XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, **2007**, Poços de Caldas-SP. *Livro de Resumos do XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica*.
2. Lemes,N.H.T.; Borges,E.; Sousa,R.V.;Braga,J.P.; Inverse problems in quantum scattering; potential energy function from differential cross section. *XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, **2007**, Poços de Caldas-SP. *Livro de Resumos do XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica*.
3. Lemes,N.H.T.; Borges,E.; Sebastião,R.C.O.; Monteiro, R.P.G.; Braga, J.P.; An inversion procedure applied to consecutive kinetics problems. *XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, **2007**, Poços de Caldas-SP. *Livro de Resumos do XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica*.
4. Borges, E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; A força de Coriolis em processos de transferência de energia. *In: 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2005**, Poços de Caldas-MG. *Livro de Resumos da 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*.
5. Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior, J.C. Cartesian coordinates from normal geometry. *In: 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2005**, Poços de Caldas-MG. *Livro de Resumos da 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*.
6. Boyukata,M.; Braga,J.P.; Borges,E.; Belchior, J.C.; Energy and structural determination of $\text{CO}_2\text{-Ar}_n$ ($n=22\text{-}30$) complexes. *In: IV Brazilian Meeting on Simulational*

Physics, 2005, Ouro Preto-MG. IV Brazilian Meeting on Simulational Physics.

7. Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C. O Efeito da energia translacional na relaxação vibracional de moléculas de H₂O em colisões H₂O+Ar. *In: XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química*, **2005**, Ouro Preto-MG. *Livro de Resumos do XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química*.
8. Borges,E.; Boyukata,M.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Análise por Dinâmica Molecular da estrutura e energia de clusters de CO₂-Ar_n (n=1-21) utilizando-se um potencial não rígido. *In: XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química*, **2005**, Ouro Preto-MG. *Livro de Resumos do XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química*.
9. Ferreira,G.G.;Borges,E.;Braga,J.P.;Belchior,J.C.; Classical Dynamic Simulation Of Ar_nCl₂ Clusters. *In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, **2005**, São Pedro-SP. *Livro de Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*.
10. Ferreira,G.G.; Borges,E.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Stochastic and classical dynamics simulations of Ar_n clusters. *In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, **2005**, São Pedro-SP. *Livro de Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*.
11. Borges,E.; Ferreira,G.G.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; A semiclassical trajectory study of Coriolis coupling on the energy transfer in H₂O+Ar collisions. *In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, **2005**, São Pedro-SP. *Livro de Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*.
12. Borges,E.; Ferreira,G.G.; Braga,J.P.; Belchior,J.C.; Coriolis coupling effects on the rotational and vibrational energy transfer in Ar+CO₂ collisions; classical trajectory

simulations. *In: Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005, São Pedro-SP. Livro de Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica.*

13. Borges,E.; Braga,J.P.;Belchior,J.C.; Efeitos intramoleculares e intermoleculares em clusters de Ar_nCO_2 ($n < 6$). *In: XVII Encontro Regional da SBQ, 2003, Juiz de Fora-MG. Livro de Resumos do XVII Encontro Regional da SBQ.*