



## **GSA-DVR: Um método híbrido para obtenção de propriedades espectroscópicas rovibracionais com acurácia experimental**

João Paulo de Araujo Martins<sup>1</sup> (PG)\*, Luciano Ribeiro<sup>1</sup> (PQ). 752martins@gmail.com.

1. Universidade Estadual de Goiás - Câmpus Central - Sede: Anápolis – CET.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia híbrida que busca determinar as propriedades espectroscópicas do hidrogênio molecular  $H_2$ , seu íon correspondente  $H_2^+$ , ambos em seus estados fundamentais, e do sistema molecular  $Cl_2$  em diferentes níveis de energia. Através do algoritmo *Generalized Simulated Annealing* (GSA), ajustou-se uma função analítica de Rydberg de sexta ordem para descrever a curva de energia potencial deste sistema. Durante a execução do GSA, as constantes espectroscópicas rovibracionais foram calculadas pela Representação das Variáveis Discretas (DVR), um método para resolver a equação de Schrödinger nuclear e obter os valores das energias rovibracionais do sistema. A função de custo do GSA foi definida pelo valor experimental da frequência de equilíbrio vibracional harmônica  $\omega_e$  de cada sistema. Tal abordagem aprimora o resultado calculado para  $\omega_e$ , visto que o algoritmo é forçado a reajustar a função analítica até que o valor calculado pelo DVR se aproxime do experimental, fornecendo um ajuste teórico capaz de descrever o modelo experimental com maior acurácia.

Palavras-chave: *Generalized Simulated Annealing*. Constantes Espectroscópicas Rovibracionais. Sistemas Moleculares Diatômicos. Curva de Energia Potencial.

### Introdução

O estudo do potencial de interação de sistema diatômicos é de tamanha importância para a química, de forma que a partir destes resultados seja possível obter propriedades espectroscópicas de um sistema (DA FONSÊCA et al., 2014). Tais propriedades são essenciais para que informações como propriedades estáticas e dinâmicas, reatividade química, geometria e estrutura molecular sejam adquiridas (XIE; KAR; XIE, 2014).

Para definir as propriedades espectroscópicas de um sistema, é necessário realizar um ajuste preciso de uma curva de energia potencial, por meio de funções analíticas (BAGGIO et al., 2017; SILVA et al., 2018). O ajuste de uma função pode ser realizado pelo *Generalized Simulated Annealing* (GSA), um processo estocástico desenvolvido com o propósito de realizar ajustes de otimização globais. Uma de suas maiores vantagens é oferecer uma otimização global com tempo computacional eficiente (MUNDIM; TSALLIS, 1996; SILVA et al., 2018).





O GSA possui uma “função custo”, implementada no algoritmo, que ao ser definida, é responsável pela convergência do ajuste. Isto serve para que o algoritmo relacione estas configurações geradas e a energia molecular correspondente ao mínimo global, de modo que esta relação seja a mais acurada possível (MUNDIM; TSALLIS, 1996). Neste trabalho, utilizaremos a constante de frequência vibracional harmônica  $\omega_e$ , obtida de forma experimental, como um fator de minimização na função de custo, servindo de referência para o cálculo teórico.

Para cada nova configuração da função analítica de Rydberg, será calculado o DVR (*Discrete Variable Representation*), calculando energias rovibracionais para as moléculas (J. J. S. NETO, 1998; SILVA et al., 2018).

O objetivo principal deste estudo é desenvolver uma metodologia híbrida para obtenção das constantes espectroscópicas de moléculas  $H_2$  e  $H_2^+$  nos seus estados fundamentais  $X^1\Sigma_g^+$  e  $X^2\Sigma_g^+$ , e  $Cl_2$  nos primeiros 5 níveis de energia:  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A' \ ^3\Pi(2_u)$ ,  $A \ ^3\Pi(1_u)$ ,  $B' \ ^3\Pi(0_u^-)$  e  $B \ ^3\Pi(0_u^+)$ .

## Material e Métodos

O processo de obtenção do ponto de mínimo global e ajuste do potencial pelo GSA é calibrado por 3 parâmetros: O parâmetro de visitação, que determina a varredura do algoritmo através dos pontos, percorrendo mais ou menos espaços para encontrar o mínimo global. O parâmetro de temperatura – no caso temperatura é relacionada a uma função interna do algoritmo, dependente do número de ciclos – influencia na precisão do método. O parâmetro de aceitação tem impacto na aceitação dos valores percorridos pelos passos dos parâmetros de visitação, influenciando diretamente no número de ciclos necessários para encontrar um mínimo global (MUNDIM; TSALLIS, 1996).

Para ajustar os pontos de energia *ab initio*, usaremos a função analítica de Rydberg de 6ª ordem, conforme mostrado na Eq. 1 (RYDBERG, 1933):

$$V_{Ryd}(\mathbf{R}) = -D_e \left( 1 + \sum_{j=1}^6 a_j (R - R_0)^j \right) e^{-a_1(R-R_0)}, \quad (1)$$

em que  $D_e$  é a energia de dissociação da molécula,  $R_0$  é a distância de equilíbrio e  $a_j$  são constantes a serem ajustadas. Em cada ciclo do GSA, os valores de  $a_j$  e  $D_e$  serão





calculados. Para determinar a acurácia de nosso ajuste, o número de ciclos está condicionado a uma função de custo, programada no algoritmo. Entretanto, o caráter híbrido desta metodologia consiste em modificar a função custo, acoplando os valores da frequência de equilíbrio vibracional harmônica  $\omega_e$  experimental e a obtida no ciclo. O algoritmo do GSA irá realizar diversos ciclos até que a função de Rydberg ajustada forneça uma diferença mínima entre  $\omega_e$  experimental e calculado. Desta forma, a função de custo é descrita conforme a Eq. 2:

$$\chi^2 = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (E_{cal,i} - E_{fit,i})^2 + \frac{1}{N_{ctes}} \sum_{i=1}^{N_{ctes}} (\omega_{e_{exp,i}} - \omega_{e_{cal,i}})^2, \quad (2)$$

em que  $N_p$  é o número total de pontos,  $E_{cal,i}$  representa a energia *ab initio*,  $E_{fit,i}$  a energia ajustada,  $\omega_{e_{cal,i}}$  é a constante vibracional calculada,  $\omega_{e_{exp,i}}$  é o valor experimental da constante vibracional e  $N_{ctes}$  é o número de constantes.

Cada função de Rydberg, após ser ajustada, será utilizada para calcular as constantes espectroscópicas da molécula diatômica em questão, através da metodologia de DVR, a partir da obtenção dos valores correspondentes a energia rovibracional  $E_{v,j}^{rov}$ .

## Resultados e Discussão

As energias *ab initio* de interação para as moléculas necessárias para a realização do ajuste da função analítica de Rydberg foram obtidas a partir de estudos já publicados, visto que o objetivo deste trabalho é ajustar qualquer valor de referência experimental para  $\omega_e$  a um modelo teórico adequado. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as constantes rovibracionais do cloro no estado fundamental, em comparação a resultados experimentais e teóricos:

Tabela 1 - Constantes espectroscópicas rovibracionais para  $\text{Cl}_2 - X^1\Sigma_g^+$ , em  $\text{cm}^{-1}$ .

	$B_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
Este trabalho	0,243	4401,21	119,43	1,60	3,19	$-6,47 \times 10^{-3}$
Exp. [a]	0,243	4401,21	121,33		3,06	
Teor. [b]	0,244	4406,1	120,3		2,99	

[a] (BERMEJO; JIMÉNEZ; MARTINEZ, 2002)

[b] (DE MACEDO; DE JONG, 2008)

Ao passo que a Figura 1 apresenta o ajuste da função de Rydberg para este sistema:



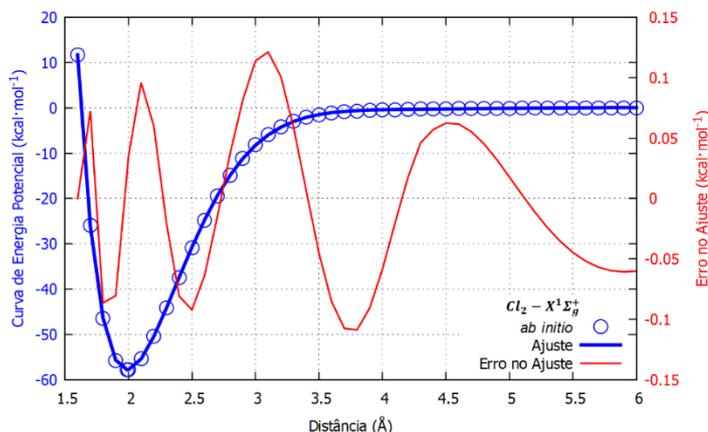


Figura 1- Ajuste da CEP para  $Cl_2 - X^1\Sigma_g^+$  com o erro entre a energia ab initio e a função de Rydberg de sexto grau.

Para o  $Cl_2$  no estado  $X^1\Sigma_g^+$  o erro da função custo  $\chi^2$  foi de  $4,09 \times 10^{-3}$ . Os valores ajustados para a energia de dissociação  $D_e$  e para a distância de equilíbrio nuclear  $R_e$  possuem boa concordância com os dados relatados em outros trabalhos experimentais e teóricos apresentados.

As propriedades espectroscópicas obtidas para os demais sistemas moleculares estudados também possuem boa concordância com a literatura.

### Considerações Finais

Neste estudo desenvolvemos uma metodologia híbrida para determinar as constantes espectroscópicas da moléculas  $H_2$  e  $H_2^+$  em seus estados fundamentais  $X^1\Sigma_g^+$  e  $X^2\Sigma_g^+$ , respectivamente, e  $Cl_2$  nos primeiros 5 níveis de energia:  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A' \ ^3\Pi(2_u)$ ,  $A \ ^3\Pi(1_u)$ ,  $B' \ ^3\Pi(0_u^-)$  e  $B \ ^3\Pi(0_u^+)$ .

As propriedades rovibracionais foram calculadas a partir do algoritmo GSA, com uma modificação que o permite executar o DVR em seus ciclos para obter os resultados almejados. Os ajustes foram realizados através da função analítica de Rydberg de sexta ordem, cujos resultados apresentaram-se satisfatórios. A constante vibracional harmônica  $\omega_e$  foi obtida com extrema precisão em relação aos dados experimentais. As demais constantes espectroscópicas também possuem boa concordância com valores experimentais.





## Agradecimentos

Agradeço ao programa de bolsas da UEG pela Bolsa de Desenvolvimento Institucional - Nível III.

## Referências

BAGGIO, A. R. et al. Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: A theoretical protocol for ammonia sensor design. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 17, p. 10843–10853, 2017.

BERMEJO, D.; JIMÉNEZ, J. J.; MARTINEZ, R. Z. High-resolution stimulated Raman spectroscopy of  $^{35}\text{Cl}_2$ ,  $^{37}\text{Cl}_2$ , and  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ . **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 212, n. 2, p. 186–193, 2002.

DA FONSÊCA, J. E. et al. Alternative analytical forms to model diatomic systems based on the deformed exponential function. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, n. 7, 2014.

DE MACEDO, L. G. M.; DE JONG, W. A. Fully relativistic calculations on the potential energy surfaces of the lowest 23 states of molecular chlorine. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 4, 2008.

J. J. S. NETO, L. S. C. Numerical Generation of Optimized Discrete Variable Representations. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n. 1, p. 1–11, 1998.

MUNDIM, K. C.; TSALLIS, C. Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 373–381, 1996.

RYDBERG, R. Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids. **Zeitschrift für Physik**, v. 80, n. 7–8, p. 514–524, 1933.

SILVA, R. A. L. et al. The influence of the configuration of the  $(\text{C}_{70})_2$  dimer on its rovibrational spectroscopic properties: a theoretical survey. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 9, p. 235, 2018.

XIE, J.; KAR, T.; XIE, R. An accurate pair potential function for diatomic systems. **Chemical Physics Letters**, v. 591, p. 69–77, 2014.

