

PEDRO SENNA ROCHA

MÉTODOS NUMÉRICOS DE AJUSTE PARA MODELOS DE POTENCIAIS DE LONGA DISTÂNCIA EM MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal Fluminense como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre. Área de
Concentração: Físico-Química.

Orientador : Dr. Eduardo Hollauer
Co-Orientador : Dr. Carlos Eduardo Fellows

NITERÓI

2004

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Ficha Catalográfica

R672 Rocha, Pedro Senna

Métodos numéricos de ajuste para modelos de potenciais de longa distância em moléculas diatômicas/Pedro Senna Rocha.-
Niterói:[s.n.],2004

Dissertação-(Mestrado em Química) -
Universidade Federal Fluminense,2004.

1.Física molecular.2.Física molecular-métodos numéricos. 3.Moléculas diatômicas.4.Química-Forças intermoleculares.I.Título

COD:539.6

PEDRO SENNA ROCHA

MÉTODOS NUMÉRICOS DE AJUSTE PARA MODELOS DE POTENCIAIS DE LONGA DISTÂNCIA EM MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre. Área de Concentração: Físico-Química.

Banca Examinadora :

Orientador: Dr. Eduardo Hollauer

Co-orientador: Dr. Carlos Eduardo Fellows

Dr. Paulo Acioly

Dr. Claudio Téllez Soto

Data: 27/05/2004

Agradecimentos

A presente tese deve, a todos abaixo arrolados, merecidos agradecimentos:

- A toda minha família e a minha esposa Danielle de Azevedo Martins Senna Rocha.
- Ao Ritchie & Kernighan e Stroustrup pela criação da linguagem C/C++
- Ao Carlos Eduardo Fellows e ao Eduardo Hollauer pela orientação.
- Ao Cláudio Tellez e ao Paulo Acioly pelas dicas e sugestões
- A COPPE-UFRJ, POLITEC, CGK, SYNERGY pela troca de informações e pelo incentivo
- Aos trabalhadores brasileiros que financiaram este trabalho.
- A todas as pessoas que encontrei ao longo de minha existência, que de alguma forma contribuíram para eu ser o que sou hoje.

Por fim é oportuno lembrar o grande esforço que nos trouxe a este momento. Uma tese de mestrado é fruto de algum talento, muito esforço e notável dedicação, tal como tudo mais que há de belo na vida.

Sumário

Capítulo 1	
<i>Introdução</i>	11
1.1. As ferramentas matemáticas	12
1.2. O potencial efetivo	17
1.3. Técnicas variacionais e perturbativas	18
1.4. Separações intermediárias e separações muito pequenas	31
Capítulo 2	
<i>Teoria de longa distância e teoria de LeRoy-Bernstein</i>	37
2.1. Teoria de LeRoy-Bernstein	37
2.2. O potencial de longo alcance internuclear e a energia de troca	43
Capítulo 3	
<i>O Método de Levenberg-Marquardt</i>	48
3.1. Método de mínimos quadrados	48
3.2. Método de mínimos quadrados generalizado	51
3.3. Métodos quadráticos	55
3.4. Método de Levenberg-Marquardt	57
Capítulo 4	
<i>O Método de annealing simulado</i>	59
4.1. Mecânica estatística	59
4.2. O método de annealing simulado	60
4.3. Mecânica Estatística generalizada e GSA	62
Capítulo 5	
<i>Cálculo da energia de troca pelo método de Levenberg-Marquardt: Efeitos de período</i>	64
5.1. Motivação	64
5.2. Tratamento teórico	65
5.3. Análise dos resultados	67
5.4. Discussão	70
5.5. Conclusão	72

Capítulo 6	
<i>Cálculo da energia de troca e do fator de amortecimento em moléculas diatômicas alcalinas pelo método de annealing simulado</i>	73
6.1.Tratamento teórico	73
6.2.Conclusão	79
Capítulo 7	
<i>Análise de alguns modelos para interação de longo alcance de moléculas diatômicas alcalinas homonucleares pelo método de annealing simulado generalizado</i>	81
7.1.Motivação	81
7.2.Resultados	82
7.3.Conclusão	85
Capítulo 8	
<i>Conclusão</i>	87
8.1.Balanco dos resultados	87
8.2.Proposições	87
<i>Bibliografia</i>	89

Lista de figuras

- 1.3.1 Hibridização atômica com uma mistura dos orbitais 2s e 2p_z 24
- 2.1.1 Caso do I₂ (B³Π⁺_{ou}) como exemplo do procedimento de extrapolação de Birge-Sponer. 37
- 2.1.2 Na parte de baixo da figura temos autovalores e pontos de retorno para níveis de um potencial LJ(12,16). Na parte de cima da figura temos o integrando exato da equação $\frac{dv}{dG(v)} = \left(\frac{\mu}{\pi^2 \hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} [G(v) - V(R)]^{-\frac{1}{2}} dR$. 39
- 2.1.3 Unidades de energia, comprimento e massa dos fatores numéricos das equações (2.1.5) e (2.1.7) consideradas como sendo cm⁻¹, ângstrons e amu, respectivamente 41
- 2.1.4 Gráfico sugerido pela equação $\frac{dG(v)}{dv} / \frac{d^2G(v)}{dv^2} = -(v_D - v) \left(\frac{n-2}{n+2}\right)$ para os níveis mais altos do potencial modelo LJ(12,6). 42
- 3.2.1 Matriz para ajuste de mínimos quadrados generalizado de uma combinação linear de M funções base para N pontos de dados. 52
- 5.2.1 r_{lim} e $r_{(m+2)/m}$ calculados para Li₂, NaK e Rb₂. 66
- 5.2.2 Valores de energia de dissociação, constantes de Van der Waals C_n ($n=6,8,10$) e parâmetros de energia de troca consideradas neste trabalho. 66
- 5.2.3 Valores de energia de dissociação, constantes de Van der Waals C_n ($n=6,8,10$) e parâmetros de energia de troca consideradas para Li₂ e RbCs

após novos cálculos como explicado no texto.	67
5.3.1 Os valores de A para todas as moléculas como função da massa reduzida.	69
5.3.2 Os valores de A para todas as moléculas como função da massa reduzida.	70
6.1.1 Os valores limites de C8 e C10	73
6.1.2 As constantes de Moléculas Diatômicas Alcalinas obtidas pelo método de Annealing Simulado	73
6.1.3 As constantes de moléculas diatômicas alcalinas e os fatores de amortecimento obtidas pelo método de annealing simulado.	74
6.1.4 Convergência em σ	75
6.1.5 Gráfico A X massa reduzida	76
6.1.6 Gráfico a X massa reduzida	77
6.1.7 Gráfico α X massa reduzida	78
6.1.8 Gráfico β X massa reduzida	79
7.2.1 As constantes de Moléculas Diatômicas Alcalinas obtidas pelo método de Annealing Simulado	82
7.2.2 Comparação das constantes de Van der Walls e da constante de dissociação dos resultados do capítulo 6 e do capítulo 7	83
7.2.3 Gráfico A x massa reduzida	83
7.2.4 Gráfico α x massa reduzida	84
7.2.5 Gráfico β x ξ massa reduzida	85
7.2.6 Comparação dos valores das constantes de energia de troca teóricas e experimentais.	85

Resumo

Modelos de potenciais de longas distâncias para moléculas diatômicas alcalinas são analisados a partir de dados experimentais. As técnicas de ajuste utilizadas foram os métodos de Levenberg-Marquardt e o annealing simulado generalizado (GSA) . Verificou-se que, entre os modelos testados, o que tinha fortes fundamentos físicos foi o que melhor descreveu os dados experimentais. Com relação ao método de ajuste o annealing simulado generalizado se mostrou superior ao método de Levenberg Marquardt nos casos analisados.

Abstract

Long-range potential models for alkali diatomic molecules were analysed and compared with experimental data. The fitting methods used here were the Levenberg-Marquardt and the generalized simulated annealing(GSA). The best model to explain the experimental values was the one which had strong physical arguments. The method of generalized simulated annealing was shown to be a better fitting method than the Levenber-Marquardt's one for the cases analysed.

Capítulo 1

Introdução

Os conceitos de forças intermoleculares e de superfícies de energia potencial estão relacionados com a separação de *Born-Oppenheimer* entre movimentos eletrônicos e nucleares. Nesta separação é considerado que a velocidade dos elétrons é grande, se comparada com a velocidade dos núcleos e, para maior parte das aplicações práticas, as aproximações implícitas nesta separação não levam a erros apreciáveis. Além do mais, o movimento nuclear é semiclássico se a taxa de mudança dos comprimentos de onda de *de Broglie* com a mudança das separações nucleares relativas for pequena, se comparada com a unidade.

O conceito de forças intermoleculares também implica que o movimento nuclear do processo de colisão seja adiabático no sentido de *Ehrenfest*. Isto significa que o agregado molecular ou o complexo de colisão pode ser caracterizado por um conjunto de números quânticos eletrônicos (além dos números quânticos para rotação e translação do sistema como um todo) e estes números quânticos não mudam durante o curso da colisão. Correspondendo a cada conjunto destes números quânticos, há uma superfície energia potencial que determina o movimento dos núcleos.

Há duas causas para desvios da separação *Born-Oppenheimer* e a primeira delas são os termos de acoplamento que aparecem na energia cinética quando as coordenadas são transformadas do sistema de laboratório fixo para os eixos moleculares. Temos também correções relativísticas de *Breit-Pauli* para a Hamiltoniana eletrostática que levam aos termos de acoplamento magnético spin-spin, spin-órbita e outros.

Há dois tipos de termos de correção para o acoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares: As correções diagonais (A correção da energia para termos de acoplamento diagonais é chamada aproximação adiabática, que dá as melhores curvas e superfícies de energia potencial possíveis) e as correções não diagonais

(Onde são consideradas as correções diagonais e não diagonais para o cálculo da energia do sistema molecular também chamada de aproximação não-adiabática).

1.1 As ferramentas matemáticas.

A Hamiltoniana de uma molécula com n elétrons e γ núcleos no sistema de coordenadas fixas do laboratório (em unidades atômicas) é :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U \quad (1.1.1)$$

onde m_α é o razão da massa do α -ésimo núcleo em relação a massa de um elétron, U é a energia coulombiana da interação de todas as partículas incluindo os termos de repulsão núcleo-núcleo.

Os n elétrons, na equação (1.1.1) estão designados por caracteres subscritos Romanos, ao passo que os γ núcleos estão designados por caracteres subscritos Gregos.

Como U é função somente das distâncias relativas entre as partículas, as três coordenadas do centro de massa do sistema molecular podem ser separadas das $3(n + \gamma) - 3$ coordenadas relativas. Vamos considerar o caso da interação de dois átomos que formam uma molécula diatômica com núcleos a e b . As coordenadas dos núcleos e dos elétrons em um sistema de coordenadas fixas são denotadas por \vec{r}_a , \vec{r}_b e \vec{r}'_i , respectivamente. Um conjunto conveniente de coordenadas relativas é:

$$\vec{R} = \vec{r}_b - \vec{r}_a \quad ; \quad \vec{r}_i = \vec{r}'_i - \left[1 / (m_a + m_b) \right] (m_a \vec{r}_a + m_b \vec{r}_b) \quad (1.1.2)$$

Após separarmos o movimento do centro de massa, temos para a Hamiltoniana a forma :

$$H = H_e - \frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2(m_a + m_b)} \left[\sum_i \nabla_i^2 + 2 \sum_{i < j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right] \quad (1.1.3)$$

onde $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ e H_e é a Hamiltoniana eletrostática :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \left[\frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{Z_b}{r_{bi}} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (1.1.4)$$

onde Z_a e Z_b são as cargas nucleares. O terceiro termo em (1.1.3) é devido a polarização de massa e poderia ser considerada parte da Hamiltoniana eletrostática. Observe que a forma da Hamiltoniana vai depender da escolha das coordenadas relativas. Se utilizarmos (1.2.2), mas para as coordenadas eletrônicas definirmos

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i' - \frac{1}{2}(\vec{r}_a + \vec{r}_b) \quad (1.1.5)$$

teremos um termo de polarização de massa na Hamiltoniana proporcional a $\vec{\nabla}_R \cdot \sum_i \vec{\nabla}_i$ e acopla os movimentos eletrônicos e nucleares.

Para desenvolver o conceito de potenciais intermoleculares, devemos assumir que a equação de *Schrödinger*

$$H_e \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) = E_k(R) \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1.6)$$

para cada separação internuclear \vec{R} possa ser resolvida exatamente para o conjunto completo de autofunções $\psi_k(\vec{r}, \vec{R})$ e autovalores $E_k(R)$, onde \vec{r} representa as coordenadas de todos os elétrons na molécula e k é o conjunto de números quânticos eletrônicos. Logo, a equação de *Schrödinger* para os movimentos eletrônicos e nucleares combinados é

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1.7)$$

que pode ser resolvida se expandirmos Ψ como

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1.8)$$

e leva ao conjunto de equações para $\chi_k(\vec{R})$ que determina o movimento nuclear do sistema:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_l(R) + E'_l(R) + \vec{E}''_l(R) \cdot \vec{\nabla}_R - E \right] \chi_l(\vec{R}) \\ & = -\sum_{k \neq l} \left[E'_{lk}(R) + \vec{E}''_{lk}(R) \cdot \vec{\nabla}_R \right] \chi_k(\vec{R}) \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

onde

$$E'_{lk}(R) = E'_{lk}(\nabla_R^2) + E'_{lk}(\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j) + E'_{lk}(\nabla_i^2) \quad (1.1.10)$$

e

$$E'_{lk}(\nabla_R^2) = -\frac{1}{2\mu} \int \psi_l^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_R^2 \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (1.1.11)$$

$$E'_{lk}(\nabla_i^2) = -\frac{1}{2(m_a + m_b)} \sum_i \int \psi_l^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_i^2 \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (1.1.12)$$

$$E'_{lk}(\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j) = -\frac{1}{(m_a + m_b)} \sum_{i < j} \int \psi_l^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (1.1.13)$$

$$\vec{E}''_{lk}(R) = -\frac{1}{\mu} \int \psi_l^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_R \psi_k(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (1.1.14)$$

$\vec{E}''_{lk}(R)$ dá margem a forças dependentes da velocidade nos núcleos, mas se ψ_k for real, o termo diagonal $E'_{ll}(R) = 0$. Como a equação (1.1.9) é muito difícil de se resolver na prática, aproximações devem ser utilizadas. Temos a seguir algumas destas aproximações:

a) Aproximação *Born-Oppenheimer* → Despreza-se todos os termos de acoplamento $E'_{lk}(R)$ e a equação (1.1.9) fica do tipo *Schrödinger* para o movimento nuclear. Nesta aproximação, $E_l(R)$ fica como a energia potencial para o movimento nuclear.

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_l(R) - E \right] \chi_l(\vec{R}) = 0 \quad (1.1.15)$$

b) Aproximação Adiabática → Despreza-se todos os termos de acoplamento não diagonais e a equação (1.1.9) fica do tipo *Schrödinger* para o movimento nuclear.

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V_l(R) - E \right] \chi_l(\vec{R}) = 0 \quad (1.1.16)$$

onde a energia potencial para o movimento nuclear é :

$$V_l(R) = E_l(R) + E'_l(R) \quad (1.1.17)$$

Os elementos diagonais $E'_{ii}(R)$ podem ser interpretados como uma correção do potencial devido ao acoplamento entre os movimentos eletrônicos e nucleares. A aproximação adiabática dá a “melhor” definição da função energia potencial.

Como foi definida, a aproximação adiabática (segundo Kolos e Wolniewicz) para a energia é um limite superior da energia real do sistema desde que ela pode ser expressa como o valor esperado da Hamiltoniana correta para a molécula calculada com uma função de onda aproximada.

c) Aproximação não-adiabática → Considera os elementos diagonais e não-diagonais de $E'_{lk}(R)$. Foi considerada no cálculo do estado eletrônico fundamental do H_2 por Kolos e Wolniewicz. Eles evitaram a separação das coordenadas eletrônicas e nucleares e resolveram a equação exata de Schrödinger para todas as quatro partículas (incluindo os núcleos). Eles afirmaram que o esforço computacional envolvido neste tratamento não-adiabático é da mesma ordem que para o correspondente tratamento adiabático. Seu método não-adiabático envolve um cálculo direto da função de onda eletrônica-vibracional-rotacional para a molécula e é particularmente útil na determinação de valores esperados de operadores que dependem explicitamente das coordenadas nucleares.

d) Acoplamento entre momento angular eletrônico e rotacional → Podem causar desvios da aproximação adiabática (ou de Born-Oppenheimer) se os números quânticos do momento angular eletrônico e do momento angular rotacional forem diferentes de zero. Isto não é aparente nas equações anteriores, nas quais as orientações das coordenadas eletrônicas e nucleares estão referenciadas a eixos cujas direções estão fixas no espaço. Pelo uso de teoria de grupos, é possível separar o movimento rotacional do sistema molecular. A função de onda total é expressa como uma soma dos produtos de coeficientes de representação rotacional (que dependem dos ângulos de Euler) e funções que dependem da configuração relativa das partículas (e não da da orientação desta configuração). A energia do sistema é determinada resolvendo um conjunto de equações diferenciais acopladas.

Para moléculas diatômicas, após separarmos as coordenadas rotacionais, a Hamiltoniana possui a forma

$$H = \frac{-1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right] + H_e + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R} + \frac{1}{2\mu R} \left[P_x L_y - P_y L_x - iP_z \frac{\partial}{\partial R} (R \quad) \right] \quad (1.1.18)$$

onde \mathbf{L} é o operador para o momento angular orbital dos núcleos e \mathbf{P} o operador

$$\mathbf{P} = -i \left[\frac{\mu}{m_a} \sum_i \vec{\nabla}_i - \frac{\mu}{m_b} \sum_j \vec{\nabla}_j \right] \quad (1.1.19)$$

onde os elétrons i são associados com o átomo a e os elétrons j são associados com o átomo b . O momento angular total dos núcleos é igual a diferença entre \mathbf{J} , o momento angular total da molécula, e \mathbf{J} , o momento angular total dos elétrons, ou seja :

$$\mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{J} \quad (1.1.20)$$

Se a molécula não está em um campo externo, \mathbf{J}^2 é uma constante do movimento. Em termos de \mathbf{J} e \mathbf{J} , a Hamiltoniana envolve operadores de acréscimo e decréscimo nas variações \mathbf{J} e \mathbf{J} e a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$\begin{aligned} E\Psi(\vec{r}, R; J, \Omega) &= H\Psi(\vec{r}, R; J, \Omega) = \\ &H_0\Psi(\vec{r}, R; J, \Omega) + H_+\Psi(\vec{r}, R; J, \Omega + 1) + H_-\Psi(\vec{r}, R; J, \Omega - 1) \end{aligned} \quad (1.1.21)$$

Onde Ω é a componente de \mathbf{J} ao longo do eixo internuclear. Os operadores H_0 , H_+ e H_- envolvem \mathbf{J} e seus operadores de acréscimo e decréscimo. A determinação de E e Ψ envolve a solução de um conjunto de equações acopladas da forma de (1.1.21). O acoplamento dos momentos angulares eletrônico e nuclear podem ser classificados nos casos de Hund a , b , c e d e tratados pelo método de perturbação. Este acoplamento Ω dá origem ao familiar Λ -*doubling* em espectro molecular. Este acoplamento costuma ser bem pequeno e não é importante em moléculas diatômicas no estado ligado, o que ajuda a explicar o sucesso da separação de Born-Oppenheimer. No caso especial de $J=0$, o número quântico Ω só pode ter o valor zero e, por isso, a equação (1.1.21) se reduz a :

$$E\Psi(\vec{r}, R; 0, 0) = H_0\Psi(\vec{r}, R; 0, 0) \quad (1.1.22)$$

Isto simplifica bastante a determinação das forças intermoleculares para estados com $J=0$. Para encerrar esta discussão, vamos ver as causas das correções da aproximação de Born-Oppenheimer. Podemos escrever estas correções como uma soma de termos, onde cada termo representa uma causa diferente :

$$\Delta E_{BO} = \Delta E_M + \Delta E_\alpha + \Delta E_R + \Delta E_C + \Delta E_{EN} \quad (1.1.23)$$

onde ΔE_M é a correção devido a polarização da massa, ΔE_α é a correção devido a efeitos relativísticos, ΔE_R corresponde ao movimento radial, ΔE_C a forças centrífugas, e ΔE_{EN} corresponde ao acoplamento eletrônico-nuclear. Como veremos a seguir (1.3), ΔE_{BO} é a correção do potencial intermolecular efetivo e

$\Delta E_M + \Delta E_\alpha$ é a correção ao potencial intermolecular estático. Estes termos de correção podem ser calculados pelo uso da teoria de perturbação. Para ΔE_α , o parâmetro de perturbação é $\alpha = 1/137$; para todos os outros termos, o parâmetro é $1/\mu$. Geralmente obtemos acurácia suficiente calculando a energia em primeira ordem, mas problemas envolvendo degenerescência eletrônica ou ressonância requerem maior consideração. As correções para longo alcance serão consideradas em (1.3).

1.2 O potencial efetivo

O potencial efetivo, V_{eff} , é a energia potencial aparente (curva ou superfície) que governa o movimento relativo dos núcleos após as coordenadas rotacionais da molécula terem sido separadas. Exceto pelas pequenas correções para a aproximação de Born-Oppenheimer discutidas anteriormente, temos para o potencial efetivo a soma da energia potencial estática, V , com a energia centrífuga da molécula.

Considere uma molécula diatômica em rotação com o número quântico K (com o correspondente número quântico de projeção M_K). Então, a função de onda para o movimento nuclear relativo pode ser escrito como

$$\chi_l(\vec{R}) = R^{-1} \Theta_K(R) Y_K^{M_K}(\theta, \phi) \quad (1.2.1)$$

onde $Y_K^{M_K}(\theta, \phi)$ é um harmônico esférico normalizado. Substituindo $\chi_l(\vec{R})$ em (1.1.15), obtemos a equação para o movimento radial

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \Theta_K}{dR^2} + V_{eff}(R) \Theta_K = E \Theta_K \quad (1.2.2)$$

O potencial efetivo é dado por

$$V_{eff} = V + K(K+1) / (2\mu R^2) \quad (1.2.3)$$

O termo $K(K+1)/(2\mu R^2)$ é chamado potencial centrífugo. Na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia potencial V é dada por $E_l(R)$ e na aproximação adiabática, de acordo com a equação (1.1.23), $V = E_l(R) + \Delta E_{BO}$. Para que as correções da aproximação de Born-Oppenheimer sejam tão pequenas quanto possível, o número quântico K deveria ser escolhido como o inteiro que faz a melhor aproximação para

$$K(K+1) \approx J(J+1) - 2\Omega^2 + \langle J^2 \rangle \quad (1.2.4)$$

Por exemplo, se dois átomos de hidrogênio, cada um no estado fundamental, colidem, temos para o potencial centrífugo $K(K+1) = J(J+1)$ se o sistema molecular está no estado $^1\Sigma_g^+$ ou no estado $^3\Sigma_u^+(M_S = \pm 1)$. Se o sistema está no estado $^3\Sigma_u^+(M_S = 0)$ então $K(K+1) = J(J+1) + 2$. A equação (1.2.2) é, então, o ponto de partida para o cálculo dos níveis de energia vibracional e rotacional do estado molecular. O cálculo da energia potencial será discutida em (1.3).

1.3 Técnicas variacionais e perturbativas.

Com o uso do princípio variacional de Rayleigh-Ritz e o aumento da velocidade de processamento computacional, tem sido prático calcular energias moleculares em todas as separações com uma precisão comparável aos melhores dados experimentais. No método variacional, a energia total, E , dos átomos a e b é calculada diretamente e relaciona-se com a energia de interação E_{ab}

$$E_{ab} = E - E^{(0)} \quad (1.3.1)$$

e $E^{(0)}$, energia dos átomos isolados [$E^{(0)} = E(\infty)$] segundo a fórmula acima. Para grandes valores de R , onde E_{ab} é muito menor que E , é difícil obter valores precisos para a energia de interação utilizando o método variacional. A energia de interação é, então, calculada utilizando teoria de perturbação. Em valores de R intermediários e pequenos, onde E_{ab} é relativamente grande e onde é bem difícil utilizar teoria de perturbação, os resultados mais precisos são usualmente dados pelo cálculo variacional. Em alcance intermediário e curto, os átomos “perdem sua identidade” e podem ser tratados como uma molécula diatômica. Primeiro, a energia de interação é calculada na aproximação de núcleos fixos ou Born-

Oppenheimer. Para alta precisão, este resultado pode ser corrigido para termos de acoplamento nuclear-eletrônico (dando a aproximação adiabática) e para efeitos relativísticos, ambos os quais podendo ser calculados utilizando a função de onda obtida na aproximação de núcleo fixo. Os termos de acoplamento “diagonais” não levam em consideração todas as interações dos movimentos eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Para maior precisão, a energia de estados eletrônico-vibracional-rotacional específicos podem ser calculados não adiabaticamente, como mencionado em (1.2). Uma das principais dificuldades com os cálculos variacionais de Rayleigh-Ritz da energia de interação em grandes separações é que não podemos calcular diretamente a energia de interação por este método. Em vez disso, a energia de interação (1.4.1) é obtida pela diferença de dois números grandes, que, para R grande, têm aproximadamente o mesmo valor. Uma outra dificuldade que aparece é o cálculo das integrais que ocorrem no método variacional. Por exemplo, as expansões da função-zeta de um orbital de Slater em torno de outro centro não converge rapidamente nas separações intermediárias e nas separações largas. Com o uso de transformadas Gaussianas as integrais podem ser calculadas em todas as separações com alta precisão.

Para grandes separações, ao invés de calcular os valores da energia de interação, E_{ab} pelo método variacional, a teoria de perturbação pode ser utilizada para expressar a energia de interação na forma

$$E_{ab} = \sum_n C_n / R^n \quad (1.3.2)$$

e os coeficientes individuais C_n podem ser calculados por técnicas variacionais. Este método variacional-perturbativo permite o cálculo direto da energia de interação e evita as dificuldades inerentes no cálculo variacional usual para grandes separações.

Como foi mencionado anteriormente, as técnicas variacionais são utilizadas para o cálculo de forças intermoleculares de curto e médio alcance ao passo que técnicas perturbativas são utilizadas para cálculo de forças de longo alcance. Abaixo segue um resumo da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger:

Temos para a Hamiltoniana do sistema $H = H_0 + V$, onde H_0 é a Hamiltoniana não perturbada e V é o potencial de perturbação. As autofunções e os autovalores para o j -ésimo estado do sistema não perturbado são ψ_j e ϵ_j , tais que $H_0\psi_j = \epsilon_j\psi_j$. A função de onda exata, Ψ_0 , e a exata energia, E_0 , para o estado sobre consideração, chamado estado 0, é expandida nas séries :

$$\Psi_0 = \psi_0 + \Psi_0^{(1)} + \Psi_0^{(2)} + \dots \quad (1.3.3)$$

$$E_0 = \varepsilon_0 + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \quad (1.3.4)$$

Para que tanto Ψ_0 e ψ_0 sejam normalizadas a unidade através de qualquer ordem n dada na perturbação temos :

$$\sum_{k=0}^n \langle \Psi_0^{(k)} | \Psi_0^{(n-k)} \rangle = \delta_{n0} \quad (1.3.5)$$

onde $\Psi_0^{(0)} = \psi_0$. As equações diferenciais perturbativas tem a forma

$$(H_0 - \varepsilon_0)\psi_0 = 0 \quad (1.3.6)$$

$$(H_0 - \varepsilon_0)\Psi_0^{(1)} + (V - E_0^{(1)})\psi_0 = 0 \quad (1.3.7)$$

$$(H_0 - \varepsilon_0)\Psi_0^{(2)} + (V - E_0^{(1)})\Psi_0^{(1)} = E_0^{(2)}\psi_0 \quad (1.3.8)$$

...

das quais pode se mostrar que

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle \quad (1.3.9)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \psi_0 | V | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (1.3.10)$$

$$E_0^{(3)} = \langle \Psi_0^{(1)} | V | \Psi_0^{(1)} \rangle - E_0^{(1)} \langle \Psi_0^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (1.3.11)$$

Se a função de onda for conhecida até a ordem n , a energia pode ser calculada até ordem $(2n+1)$. Expandindo as funções de onda perturbadas, $\Psi_0^{(n)}$, no conjunto completo de funções de onda não perturbadas, ψ_j , pode-se mostrar que

$$\Psi_0^{(1)} = -\sum_j \frac{\psi_j V_{j0}}{\varepsilon_j - \varepsilon_0}, \quad j \neq 0 \quad (1.3.12)$$

$$\Psi_0^{(2)} = \sum_j \sum_k \frac{\psi_j V'_{jk} V_{k0}}{(\varepsilon_j - \varepsilon_0)(\varepsilon_k - \varepsilon_0)} - \frac{1}{2} \psi_0 \sum_k \frac{V_{0k} V_{0k}}{(\varepsilon_k - \varepsilon_0)^2}, \quad j, k \neq 0 \quad (1.3.13)$$

$$E_0^{(2)} = -\sum_j \frac{V_{0j} V_{j0}}{\varepsilon_j - \varepsilon_0}, \quad j \neq 0 \quad (1.3.14)$$

$$E_0^{(3)} = \sum_j \sum_k \frac{V_{0j}V_{jk}V_{k0}}{(\varepsilon_j - \varepsilon_0)(\varepsilon_k - \varepsilon_0)} - E_0^{(1)} \sum_j \frac{V_{0j}V_{j0}}{(\varepsilon_j - \varepsilon_0)^2}, j, k \neq 0 \quad (1.3.15)$$

Aqui $V_{j0} = \langle \psi_j | V | \psi_0 \rangle$ e os somatórios indicam soma sobre todos os estados discretos mais uma integral sobre os estados contínuos do problema não perturbado, omitindo os estados com energia ε_0 . É interessante notar que se o estado 0 for o estado fundamental, $E_0^{(2)}$ é negativo qualquer que seja a natureza do potencial de perturbação. Se há um conjunto de estados não perturbados k , todos possuindo energia não perturbada ε_0 , então ψ_0 deve ser tomado como uma combinação linear das funções de onda degeneradas de forma que para todo $k \neq 0$, $V_{0k} = 0$. Com esta escolha de ψ_0 , a equação para $E_0^{(2)}$ permanece inalterada pela degenerescência. Todavia, as equações para $\Psi_0^{(1)}$ e para energias de ordem mais alta são modificadas como resultado da degenerescência e as mudanças dependem da ordem na qual a degenerescência é removida.

Vamos aplicar agora a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger para a interação de longo alcance de um átomo a no estado q com um átomo b no estado q' . Em grandes separações, as funções de onda para os dois átomos interagentes não se sobrepõem apreciavelmente de forma que a função de onda para o sistema molecular não precisa ser antissimetrizada em relação a troca de elétrons entre os dois átomos. Um conjunto de elétrons (designados por i) podem estar associados com o átomo a e um outro conjunto de elétrons (designados por j) podem estar associados com o átomo b . A troca de elétrons é desprezível para grandes valores de R .

Escolhendo como Hamiltoniana de ordem zero a soma das Hamiltonianas eletrostáticas para os dois átomos separados

$$H_0 = H_a(i) + H_b(j) \quad (1.3.16)$$

e para a aproximação eletrostática do potencial perturbativo

$$V_e = H_e - H_0 = -\sum_j \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_i \frac{Z_b}{r_{bi}} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (1.3.17)$$

Aqui, H_e é a Hamiltoniana eletrostática total para a molécula diatômica $a-b$, na aproximação de núcleo fixo. Para interações de longo alcance, é frequentemente

desejável expressar a perturbação ou potencial de interação V_e em termos de uma expansão multipolar.

Para configurações eletrônicas onde a separação é suficientemente grande, $R > (r_{ai} + r_{bj})$ para todo i e j , r_{aj}^{-1} e r_{bi}^{-1} podem ser expandidos em série de Neumann e r_{ij}^{-1} pode ser expandido em série bipolar para dar o potencial de interação na forma

$$V_e = \sum_{n=1}^{\infty} V_n / R^n \quad (1.3.18)$$

onde

$$V_n = \sum_{l_a=0}^{n-1} \sum_{m < -l_a}^{l_b} \frac{(-1)^{l_b} (n-1)! Q_{l_a}^m(i) Q_{l_b}^{-m}(i)}{\left[(l_a - m)! (l_a + m)! (l_b - m)! (l_b + m)! \right]^{1/2}} \quad (1.3.19)$$

e l_c é o menor de l_a e $l_b = n - l_a - 1$. Se o eixo polar está na direção do núcleo a para o núcleo b e eixos coordenados “formados pela mão direita” são utilizados para descrever a posição dos elétrons nos dois átomos teremos

$$Q_{l_a}^m(i) = Z_a \delta_{l_a 0} - \sum_i \left[4\pi / (2l_a + 1) \right]^{1/2} r_{ai}^{l_a} Y_{l_a}^m(\theta_{ai}, \phi_{ai}) \quad (1.3.20)$$

onde $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e Q_l^m são os componentes tensoriais irreduzíveis dos operadores multipolares eletrostáticos para os átomos interagentes. Q_0^0 é a carga do átomo dado; Q_1^m são os operadores momento de dipolo. Q_2^m são os operadores momento de quadrupolo e assim segue. Expressar V_n em termos de operadores tensoriais irreduzíveis é bastante útil para o cálculo real de forças interatômicas de longo alcance, pois permite o uso de teoria de grupos, porém prosseguimos escrevendo V_n na representação de componentes cartesianos.

Para a interação de átomos neutros $V_1 = V_2 = 0$. Assim $V_3 R^{-3}$, que é o termo predominante na expansão multipolar do potencial de interação para átomos neutros, pode ser escrito na forma:

$$V_3 = -\sum_i \sum_j \left[2z_{ai}z_{bj} - x_{ai}x_{bj} - y_{ai}y_{bj} \right] = \vec{\mu}_a \cdot \vec{\mu}_b - 3(\vec{\mu}_a \cdot \hat{R})(\vec{\mu}_b \cdot \hat{R}) \quad (1.3.21)$$

onde \hat{R} é o vetor unitário na direção do eixo polar e $\vec{\mu}_a = -\sum_i r_{ai}$ e $\vec{\mu}_b = -\sum_j r_{bj}$ são, respectivamente, os momentos instantâneos de dipolo dos átomos a e b . O coeficiente V_3 claramente representa a interação eletrostática dipolo-dipolo.

A expansão multipolar do potencial de interação é bastante conveniente para uma compreensão conceitual de forças intermoleculares de longo alcance. Ao ser combinada com a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, obtemos expansão em série de E_{ab} (ver 1.3.2) e Ψ_0 em potências de $1/R$. Temos, porém que a expansão multipolar de V_n despreza as regiões de configuração eletrônica que não satisfazem o requerimento $R > (r_{ai} + r_{bj})$. Tais configurações eletrônicas levam a contribuições para a energia molecular que decrescem exponencialmente com a separação e fica desprezível para separações suficientemente maiores, mas para alguns problemas, a expansão $1/R$ da energia pode convergir muito devagar ou não convergir.

Voltando agora para o problema de um átomo a no estado q , tendo i elétrons, interagindo com o átomo b no estado q' , tendo j elétrons. O átomo a tem um conjunto completo de estados r com autofunções $A_r(i)$ e energias a_r de modo que $H_a(i)A_r(i) = a_r A_r(i)$ e, similarmente para o átomo b , $H_b(j)B_u(j) = b_u B_u(j)$. Assim, o conjunto completo de funções de onda para a Hamiltoniana de ordem zero é dada por $\psi_{ru} = A_r(i)B_u(j)$, e os autovalores correspondentes são $\varepsilon_{ru} = a_r + b_u$. A energia de ordem zero é

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{qq'} = a_q + b_{q'} \quad (1.3.22)$$

correspondendo a energia dos átomos isolados a e b , ao passo que a energia de interação é dada por

$$E_{ab} = E_0 - \varepsilon_0 = E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \quad (1.3.23)$$

com $V = V_e$ em (1.3.9)-(1.3.15). Temos três tipos de interação: não ressonante, ressonante e quase degenerado.

A função de ordem zero para interação não ressonante de dois átomos tem a forma

$$\Psi_0 = \Psi_{qq'} = A_q(i)B_{q'}(j) \quad (1.3.24)$$

A energia de primeira ordem correspondente é

$$E_0^{(1)} = \left\langle A_q(i)B_{q'}(j) \left| V_e \right| A_q(i)B_{q'}(j) \right\rangle \quad (1.3.25)$$

Temos, para grandes separações, que V_e pode ser expandido em série de potências de $1/R$ (ver (1.3.18) e (1.3.19)) e, com isso obtemos

$$E_0^{(1)} = \sum_{n=l_a}^{\infty} \sum_{m=0}^{n-1} \sum_{l_<}^{l_<} \frac{(-1)^{l_b} (n-1)! \left(Q_{l_a}^m\right)_{qq} \left(Q_{l_b}^{-m}\right)_{q'q'}}{\left[(l_a - m)!(l_a + m)!(l_b - m)!(l_b + m)!\right]^{1/2}} R^{-n} \quad (1.3.26)$$

onde $l_<$ é o menor de l_a e $l_b = n - l_a - 1$. $\left(Q_{l_a}^m\right)_{qq}$ e $\left(Q_{l_b}^{-m}\right)_{q'q'}$ são os valores esperados dos momentos multipolares dos átomos isolados. A equação (1.3.26) poderia ser igualmente aplicada para a energia não ressonante de primeira ordem na interação entre duas moléculas onde os Q devem ser reinterpretados como momentos multipolares das moléculas isoladas. Assim, $E_0^{(1)}$ corresponde a energia de interação entre momentos permanentes dos átomos ou moléculas. Para átomos ou moléculas neutras, a carga $\left(Q_0^0\right)_{qq'}$, é zero. Assim o termo predominante para a interação eletrostática entre duas moléculas polares neutras (correspondendo a perturbação V_3) é dado por

$$E_0^{(1)}(\text{dipolo} - \text{dipolo}) = R^{-3} \left[\left(\vec{\mu}_a\right)_{qq} \cdot \left(\vec{\mu}_b\right)_{qq} - 3 \left\{ \left(\vec{\mu}_a\right)_{qq} \cdot \hat{R} \right\} \left\{ \left(\vec{\mu}_b\right)_{qq} \cdot \hat{R} \right\} \right] \quad (1.3.27)$$

Átomos isolados em estados quânticos puros não podem possuir momento de dipolo permanente. Para ter um momento de dipolo permanente, um átomo tem que estar hibridizado com uma função de onda que é uma mistura de estados quânticos de diferentes paridades (Ver figura 1.3.1). Com exceção do átomo de hidrogênio (onde, por exemplo, os estados $2s$ e $2p$ possuem diferentes paridades), os estados atômicos que possuem a mesma energia possuem a mesma paridade. Assim podemos, por exemplo, ignorar interações dipolo-dipolo em colisões atômicas não ressonantes.

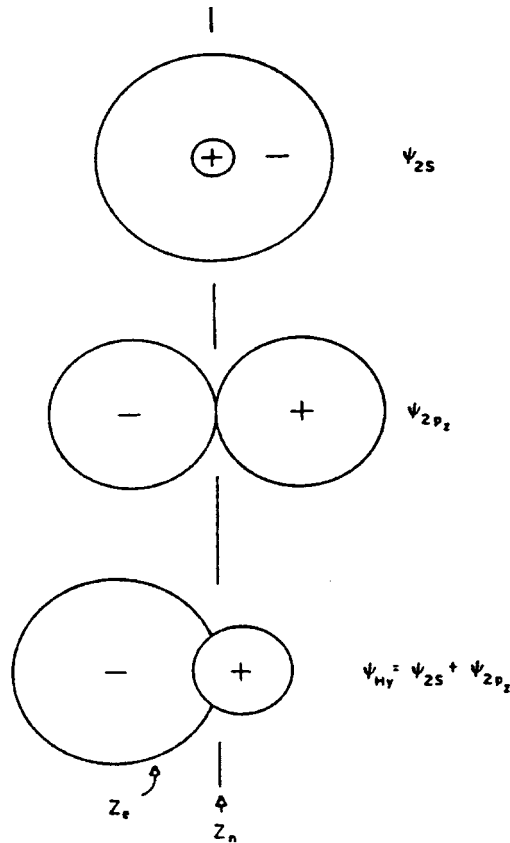


figura 1.3.1

Para energia de segunda ordem temos uma soma de termos correspondendo a transições do estado qq' a cada um dos outros estados ru . São três os tipos destas transições. As transições $r = q, u \neq q'$ correspondem a momentos permanentes em a polarizando b . Os momentos induzidos em b , então interagem com os momentos permanentes em a . As transições $r \neq q, u = q'$ correspondem ao momento permanente em b polarizando a . As transições $r \neq q, u \neq q'$ levam a energia de dispersão de segunda ordem. Assim, a energia de perturbação de segunda ordem pode ser expressa como a soma de três termos:

$$E_0^{(2)} = E_0^{(2)}(a \text{ polariza } b) + E_0^{(2)}(b \text{ polariza } a) + E_0^{(2)}(\text{disp})$$

Os termos de indução de segunda ordem tem a forma

$$E_0^{(2)}(a \text{ polariza } b) = - \sum_{u \neq q'} \frac{\left| \langle A_q(i) B_{q'}(j) | V_e | A_q(i) B_u(j) \rangle \right|^2}{b_u - b_{q'}} \quad (1.3.28)$$

Se q' for estado fundamental de b , então $E_0^{(2)}(a \text{ polariza } b)$ é negativa correspondendo a uma atração entre as duas moléculas. Todavia, a energia de indução de segunda ordem envolvendo moléculas em estado excitado pode ser tanto positiva como negativa.

Se V_e for expandido em séries de potências de $1/R$, então $E_0^{(2)}$ pode ser também expresso em séries de potência de $1/R$. Os coeficientes individuais correspondem a interação da polarizabilidade de dipolo, polarizabilidade de quadrupolo,... de b com os momentos de multipolo permanentes de a .

A energia de dispersão de segunda ordem tem a forma

$$E_0^2(\text{disp}) = - \sum_{r \neq q} \sum_{u \neq q'} \frac{\left| \langle A_q(i) B_{q'}(j) | V_e | A_r(i) B_u(j) \rangle \right|^2}{(a_r - a_q) + (b_u - b_{q'})} \quad (1.3.29)$$

Se os estados q e q' forem os estados fundamentais de suas respectivas moléculas, então $E_0^{(2)}(\text{disp})$ é negativa, correspondendo a uma atração entre as moléculas. Por outro lado, a contribuição da energia de dispersão de segunda ordem de uma particular transição é tanto negativa como positiva. Se V_e for expandido em séries de potências de $1/R$ temos:

$$E_0^{(2)}(\text{disp}) = \sum_{n=6}^{\infty} C_n(\text{disp}) / R^n \quad (1.3.30)$$

O termo predominante (correspondendo a V_3) é

$$C_6(\text{disp}) = \sum_{r \neq q} \sum_{u \neq q'} \frac{\left| 2(\mu_{az})_{qr} (\mu_{bz})_{q'u} - (\mu_{ax})_{qr} (\mu_{bx})_{q'u} - (\mu_{ay})_{qr} (\mu_{by})_{q'u} \right|^2}{(a_r - a_q) + (b_u - b_{q'})} \quad (1.3.31)$$

e a energia de interação correspondente, $C_6(\text{disp}) / R^6$, é a energia de dispersão de London. O termo $C_8(\text{disp})R^{-8}$ resulta da perturbação dipolo-quadrupolo, V_4 . O termo $C_{10}(\text{disp})R^{-10}$ é o resultado das contribuições das interações quadrupolo-quadrupolo e dipolo-octopolo. Regras de seleção usualmente previne a ocorrência de contribuições de termos misturados para $E_0^{(2)}(\text{disp})$ como

$$-\sum_{r \neq q} \sum_{u \neq q'} \frac{\langle A_q(i)B_{q'}(j) | V_k | A_r(i)B_u(j) \rangle \langle A_r(i)B_u(j) | V_l | A_q(i)B_{q'}(j) \rangle}{\left[(a_r - a_q) + (b_u - b_{q'}) \right] R^{k+l}}$$

onde V_k e V_l são operadores diferentes. Todavia, tais termos podem ser importantes em interações moleculares. Para interações átomo-átomo, a energia de dispersão de terceira ordem possui um termo predominante que varia com R^{-11} .

Obs. Nas equações (1.3.29) e (1.3.31), é necessário utilizar as funções de onda exatas e as energias exatas dos átomos isolados. Se funções de onda e energias aproximadas dos átomos isolados forem utilizadas, então um procedimento perturbativo adicional deverá ser utilizado para melhorar a função de onda de ordem zero. Assim, não será surpresa se cálculos com método de Hartree-Fock (que levam a valores pobres de polarizabilidade) poderão levar a valores pobres na energia de dispersão de London.

Para interações ressonantes temos como característica a correspondência da função de onda para o estado ressonante e um momento elétrico quando, classicamente, tal momento não iria ocorrer. As funções de onda de ordem zero são as combinações lineares do conjunto degenerado que diagonaliza a matriz potencial de perturbação. As energias de perturbação de primeira ordem se anulam quando somamos (ou tomamos a média) sobre todos os estados degenerados do sistema inicial (não perturbado). Assim, se a perturbação, V_e leva a uma energia muito grande de atração em um estado, irá produzir uma energia muito grande de repulsão em outro estado do conjunto degenerado. Após tomarmos a média sobre a degenerescência do sistema inicial, a energia de interação consiste de termos de energia de segunda ordem, ou maiores, que não se anulam. Interações de ressonância (entre átomos do mesmo tipo em estados de energia diferentes) tem energias de interação de primeira ordem retardadas (diferente das colisões não ressonantes) no alcance de separações $\tilde{\lambda} < R < 10^3 \tilde{\lambda}$.

Há dois tipos de interações de ressonância: ressonância entre átomos (ou moléculas) do mesmo tipo e ressonância em uma molécula. A ressonância entre átomos do mesmo tipo ocorre na interação de dois átomos de mesmo tipo em estados de energia diferentes. Assim, o átomo a é da mesma espécie que o átomo b , mas $q \neq q'$. Assim $\varepsilon_{qq'} = \varepsilon_{q'q}$ e há dois tipos de funções de onda de ordem zero, ambas correspondendo a mesma energia de ordem zero. Desde que estamos desprezando troca de elétrons, podemos escrever estas funções na forma

$$\begin{aligned}\psi_g &= (2)^{-1/2} [A_q(i)B_{q'}(j) - wA_{q'}(i)B_q(j)] \\ \psi_u &= (2)^{-1/2} [A_q(i)B_{q'}(j) + wA_{q'}(i)B_q(j)]\end{aligned}\quad (1.3.32)$$

As funções (1.3.32) não precisam ser necessariamente simétricas ou antissimétricas. Isso porque se uma das funções (1.3.32) forem antissimetrizadas com respeito a troca de elétrons entre os átomos a e b , a função resultante será simétrica ou antissimétrica respectivamente. O w possui valores ± 1 dependendo da paridade dos estados q e q' , assim como do número de elétrons nos átomos e o spin do estado molecular.

Podemos classificar as ressonâncias de acordo com a ordem de perturbação e o tipo de perturbação que destrói a degenerescência ressonante. Assim, começamos considerando a ressonância de dipolo de primeira ordem que concerne interações onde a degenerescência é destruída pela perturbação de primeira ordem com relação ao potencial de interação dipolo-dipolo V_3 .

Se $(\vec{\mu})_{qq'} \neq 0$, então o termo predominante na energia de perturbação de primeira ordem é dada pelos componentes de matriz de V_3 ,

$$E_g^{(1)} = -E_u^{(1)} = +wR^{-3} \left[2|(\mu_z)_{qq'}|^2 - |(\mu_x)_{qq'}|^2 - |(\mu_y)_{qq'}|^2 \right] \quad (1.3.33)$$

Esta energia de interação será diferente de zero para interações S-P, P-D, etc. de átomos do mesmo tipo. Um exemplo deste tipo de ressonância é a interação de dois átomos dubletos ou de dois átomos singletos, um no estado S e outro no estado P. Em tal colisão há uma probabilidade, a priori, de 2/3 que a componente do momento angular orbital ao longo de \vec{R} seja ± 1 , em cujo caso a molécula diatômica resultante possuirá simetria Π e $\langle S | \mu_z | P(\pm 1) \rangle = 0$. Há também uma probabilidade, a priori, de 1/3 que a componente ao longo de \vec{R} seja zero de forma

que a molécula resultante terá simetria Σ e $\langle S|\mu_x|P(0)\rangle = \langle S|\mu_y|P(0)\rangle = 0$. Assim a energia de ressonância de primeira ordem tem a forma

$$E_0^{(1)}(res) = w\gamma R^{-3} |\langle S|\mu_z|P(0)\rangle| \quad (1.3.34)$$

onde $w=+1$ para estados singletes e $w=-1$ para estados tripletes e γ possui os valores:

Estado da molécula diatômica	Valor de γ
Σ_g	+2
Π_u	+1
Π_g	-1
Σ_u	-2

Para H_2 , Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cd_2 e Hg_2 há evidência experimental que um dos estados $^1\Sigma_g$, $^1\Pi_u$, $^3\Sigma_u$ ou $^3\Pi_g$ corresponde a uma molécula estável em pequenas separações apesar de suas energias de ressonância serem positivas para grandes valores de R . Isto significa que suas curvas de energia potencial possuem um máximo em algum valor intermediário de R .

Se $(\vec{\mu})_{qq'} = 0$ mas $(Q_2^m)_{qq'} \neq 0$, então o termo predominante na energia de perturbação de primeira ordem será dado pelos componentes da matriz V_5 e a energia de ressonância variará com R^{-5} . Esta ressonância do tipo quadrupolo deveria ser muito menor que a ressonância do tipo dipolo mas, todavia, deve ser reconhecida e esperada em colisões (S-P, P-D, etc.) entre átomos de mesmo tipo.

Para energia de segunda ordem em interações ressonantes entre dois átomos do mesmo tipo, temos a mesma forma que as interações não ressonantes (desde que os termos cruzados se anulam devido a regras de seleção). A energia de indução é dada por

$$E_0^{(2)}(a \text{ polariza } b) = - \sum_{u \neq q \text{ ou } q'} \frac{|\langle A_q(i)B_{q'}(j)|V_e|A_{q'}(i)B_u(j)\rangle|^2}{b_u - b_{q'}}$$

e a energia de dispersão é dada por

$$E_0^{(2)}(disp) = - \sum_{\substack{r \\ r \neq q \text{ ou } q'}} \sum_{\substack{u \\ u \neq q \text{ ou } q'}} \frac{\left| \langle A_q(i) B_{q'}(j) | V_e | A_r(i) B_u(j) \rangle \right|^2}{(a_r - a_q) + (b_u - b_{q'})}$$

Agora vejamos a situação em que temos alguns átomos ou moléculas que têm estados degenerados que são separados pela perturbação produzida por uma molécula diferente. Nestes casos, há possibilidade de ressonância. Um exemplo é um átomo de hidrogênio excitado no estado $2s$ ou $2p$ colidindo com um próton. Com a influência do campo elétrico do próton, o número quântico azimutal do hidrogênio não é mais um bom número quântico, embora o número quântico magnético permaneça um bom número quântico. Assim, a função de onda de ordem zero pode ser escrita como

$$\psi_0 = C_1 \phi_{2s} + C_2 \phi_{2p_z} \quad (1.3.35)$$

onde C_1 e C_2 são determinados diagonalizando-se o termo predominante na expansão $1/R$ de V_e , chamada interação carga-dipolo V_2 / R^2 . A energia de interação resultante varia como $1/R^2$ ao invés de variar como $1/R^4$ como era de se esperar de uma energia de dipolo de carga induzida. Este tipo de ressonância pode ocorrer também sempre que um átomo de hidrogênio excitado no estado $2s$ ou $2p$ colidir com uma molécula tendo um momento de dipolo permanente ou um momento de quadrupolo permanente. Átomos com quadrupolos incluem os estados fundamentais de $B, Al, Ga, C, Si, O, S, F, Cl, Br, I$, etc. Para uma colisão ressonante entre o átomo de hidrogênio excitado e a molécula dipolar, a energia de perturbação de primeira ordem pode variar com $1/R^3$ e em colisões com uma molécula quadrupolar, a energia pode variar com $1/R^4$.

Em vários casos, as energias de interação de primeira ordem discutidas anteriormente ficam mais complicadas em valores moderadamente grandes de R , pois os estados dos átomos isolados são, com uma certa freqüência, quase degenerados devido a separação de estrutura fina. Vamos considerar a Hamiltoniana para o sistema que inclui as Hamiltonianas atômicas de spin-órbita $H_{SL}(a)$ e $H_{SL}(b)$, dos átomos interagentes,

$$H' = H_0 + V_e + H_{SL}(a) + H_{SL}(b) \quad (1.3.36)$$

Consideraremos três casos para o cálculo da energia de interação eletrostática baseado na equação (1.3.36):

- a) Acoplamento (Λ, S) : Para separações interatômicas para as quais a energia de interação eletromagnética é maior que as separações atômicas de estrutura fina, o acoplamento $(S_a, L_a, M_{S_a}, M_{L_a})$ é aplicável para os estados atômicos e o acoplamento spin-órbita é desprezado. Os estados moleculares dos átomos interagentes podem ser caracterizados pelos números quânticos Λ e S , respectivamente, para o valor absoluto da projeção do momento angular orbital total ao longo de \vec{R} e para o spin total do sistema.
- b) Acoplamento (J_a, J_b) : Para valores de R para o qual a energia de interação eletrostática é menor que a separação atômica de estrutura fina, o acoplamento (S_a, L_a, J_a, M_{J_a}) é mais apropriado para os estados atômicos e a Hamiltoniana de ordem zero é tomada como $H'_0 = H_0 + H_{SL}(a) + H_{SL}(b)$. Os estados moleculares são agora caracterizados pelo número quântico Ω para o valor absoluto do momento angular total ao longo de \vec{R} . Este tipo de acoplamento é também chamado “ Caso c de acoplamento de Hund ”.
- c) Acoplamento intermediário : Para regiões do espaço onde a energia de interação e a separação atômica de estrutura fina são aproximadamente iguais, uma região de transição entre (Λ, S) e (J_a, J_b) pode existir. Nesta situação, ao invés de se diagonalizar sucessivamente perturbações de tamanhos diferentes como em (a) e (b), essencialmente temos que diagonalizar simultaneamente as perturbações $(H' - H_0)$. As curvas de energia potencial que são calculadas por este método obtêm os mesmos resultados que (Λ, S) para R pequeno e se aproxima assintoticamente dos resultados de (J_a, J_b) para R grande.

Estes efeitos atômicos de estrutura fina produzem separações em curvas de energia potencial que são degenerados para pequenos valores de R [acoplamento (Λ, S)] e os componentes multipletos de um dado estado molecular em pequenas separações devem ser correlacionados com componentes de diferentes multipletos dos átomos separados. Em grandes separações [acoplamento (J_a, J_b)], a energia de interação (agora definida como energia molecular menos a energia dos átomos isolados, incluindo termos relativísticos) costuma ter a mesma dependência em R que o acoplamento (Λ, S) ou pode se anular devido à simetria.

1.4 Separações intermediárias e separações muito pequenas.

A região de separações intermediárias é caracterizada pela sobreposição dos orbitais atômicos, não sendo mais possível associar elétrons particulares com átomos particulares. As funções de onda para o sistema molecular deve ser antissimetrizada com respeito a troca de elétrons entre os dois átomos. Vemos, então, que é difícil escolher uma Hamiltoniana inicial não perturbada para começar o cálculo, por perturbação de Rayleigh-Schrödinger, da energia de interação. Apesar disto, podemos aplicar a teoria de Rayleigh-Schrödinger para moléculas diatômicas com um ou dois elétrons utilizando técnicas de Sternheimer. Escolhe-se inicialmente uma função de onda de ordem zero que permita a troca de elétrons e, a partir disso calcula-se a Hamiltoniana de ordem zero e o potencial de perturbação. Para o estado fundamental de H_2^+ e HeH^{++} , podemos resolver a equação diferencial de perturbação de primeira ordem exatamente e obter excelentes resultados para a energia de interação e as funções de onda (para todo R). Para moléculas que possuem número de elétrons maior que dois, as porções espaciais e de spin da função de onda não separa e por isso as técnicas de Sternheimer não são muito úteis desde que H_0 conterà potenciais não locais ou, se H_0 for local, será muito complexo e conterà N forças entre os corpos e uma dependência de spin complicada.

Há muita gente tentando desenvolver uma forma da teoria de perturbação mais satisfatória que possa ser utilizada no cálculo de forças intermoleculares de alcance intermediário. A eventual tentativa é expressar a função de onda de primeira ordem em uma forma fechada para obter as energias de segunda e terceira ordem por quadratura (incluindo termos de troca).

Devido a dificuldade da escolha de H_0 para o problema de alcance intermediário, é conveniente utilizar uma teoria de perturbação que não requer Hamiltoniana de ordem zero. Um dos métodos mais simples é a teoria de perturbação de Brillouin e a utilizada aqui será uma modificação desta como proposta por Löwdin. Por simplicidade, tratamos o estado cujo nível de energia é não degenerado quando os átomos estão separados em $R = \infty$. Com o uso de técnicas de partição, o tratamento pode ser estendido para estados degenerados.

Seja ψ_0 a função de onda para os átomos separados, devidamente antissimetrizados de forma a corresponder ao estado molecular sobre consideração e seja Ψ_0 a função de onda exata para o sistema na separação R . Ainda seja o

conjunto de funções ψ_j que, com ψ_0 formam um conjunto completo que abrange esta parte do espaço multi-eletrônica possuindo mesma simetria que Ψ_0 . Assim

$$\Psi_0 = \psi_0 + \sum_{j \neq 0} c_j \psi_j \quad (1.4.1)$$

Há uma grande liberdade na escolha de ψ_j e a taxa de convergência da série de perturbação dependerá desta escolha. Ψ_0 satisfaz a equação de Schrödinger

$$0 = (H_e - E_0)\Psi_0 = (H_e - E_0)\psi_0 + \sum_{j \neq 0} c_j (H_e - E_0)\psi_j \quad (1.4.2)$$

Sejam

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H_e | \psi_j \rangle \quad \text{e} \quad S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (1.4.3)$$

Assim, multiplicando (1.4.2) por ψ_0^* e integrando sobre o espaço de elétrons, obtemos

$$E_0 S_{00} = H_{00} + \sum_j c_j (H_{0j} - E_0 S_{0j}) \quad (1.4.4)$$

e multiplicando (1.4.2) por ψ_j^* e integrando sobre o espaço de elétrons, e rearranjando os termos obtemos

$$c_j = -\frac{H_{j0} - E_0 S_{j0}}{H_{jj} - E_0 S_{jj}} - \sum_{\substack{j' \\ j' \neq 0 \\ j' \neq j}} c_{j'} \frac{(H_{jj'} - E_0 S_{jj'})}{H_{jj} - E_0 S_{jj}} \quad (1.4.5)$$

Agora substituímos (1.4.5) em (1.4.4) e obtemos

$$E_0 = (H_{00} / S_{00}) - \sum_{j \neq 0} \frac{|H_{0j} - E_0 S_{0j}|^2}{(H_{jj} - E_0 S_{jj}) S_{00}} + \text{Re}_2 \quad (1.4.6)$$

onde Re_2 é o resto que faz (1.4.6) exata, ou seja

$$\text{Re}_2 = - \sum'_{\substack{j \\ j \neq 0}} \sum''_{\substack{j' \\ j' \neq 0 \\ j' \neq j}} \frac{c_{j'} (H_{jj'} - E_0 S_{jj'}) (H_{0j} - E_0 S_{0j})}{(H_{jj} - E_0 S_{jj}) S_{00}} \quad (1.4.7)$$

Na equação (1.4.6), H_{00} / S_{00} é a energia de primeira ordem de Heitler-London e a soma é o termo de segunda ordem em teoria de perturbação de Brillouin. Substituindo $c_{j'}$ de (1.4.5) em (1.4.7), um termo de terceira ordem mais um novo termo de correção é obtido. A série de Brillouin resulta da contínua repetição desta substituição de c_j no termo Re_2 .

A convergência da série de Brillouin depende das componentes não diagonais da matriz serem pequenas comparadas com os termos diagonais. Se os estados l e k fossem degenerados, então c_k seria de ordem zero e um tratamento separado tornar-se-ia necessário para o problema degenerado. Em cálculos práticos, ψ_j seria tomado como um conjunto finito truncado (quanto maior o conjunto, menor o erro devido ao truncamento). Em um conjunto truncado, como foi notado por Murrell, Randić e Williams, é freqüentemente recomendável incluir termos iônicos no conjunto de ψ_j desde que a função de onda na região intermediária parece ter um caráter iônico substancial, como veremos no tratamento de interações de transferência de carga.

Aproximemos agora o termo de segunda ordem $\varepsilon^{(2)}$ na equação (1.4.6). O termo Re_2 envolve termos de ordem superior que desprezamos em nosso tratamento. Margenau, Dalgarno e Lynn sugeriram um método, que se resume em normalizar as funções ψ_0 e ψ_j (de forma a fazer $S_{00} = S_{jj} = 1$) e aplicar a aproximação de Unsöld ao denominador (Deixando $H_{jj} - E_0 = \mathfrak{g}$, uma constante para todos os valores de j). Assim

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)} &\approx -\frac{1}{\mathfrak{g}} \sum'_{j \neq 0} \langle \psi_0 | H_e - E_0 | \psi_j \rangle \langle \psi_j | H_e - E_0 | \psi_0 \rangle \\ &\approx -\frac{1}{\mathfrak{g}} \left[\langle \psi_0 | (H_e - E_0)^2 | \psi_0 \rangle - \left(\langle \psi_0 | H_e - E_0 | \psi_0 \rangle \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

Tomando termos até segunda ordem obtemos

$$E_0 \approx \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle - \frac{1}{9} \left[\langle \psi_0 | H_e^2 | \psi_0 \rangle - \left(\langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle \right)^2 \right] \quad (1.4.9)$$

O próximo problema é calcularmos a constante de Unsöld 9. Para isso devemos requerer que (1.4.9) concorde com a energia de Rayleigh-Schrödinger até segunda ordem para grandes separações, onde as funções de onda atômica não se sobreponham mais.

Para separações intermediárias, escrevemos ψ_0 como a função antissimetrizada

$$\psi_0 = N_0 \sum_{P_{ij}} (-1)^P P_{ij} \left\{ A_q(i) B_{q'}(j) \right\} \quad (1.4.10)$$

onde a soma é tomada sobre todas as permutações que trocam elétrons entre os dois átomos. Assim fazendo $H_e = H_0 + V_e$, onde $H_0 = H_a(i) + H_b(j)$ como antes, podemos expressar (1.4.9) na forma

$$E_0 \approx \varepsilon_0 + \frac{\sum (-1)^P P_{i',j'} \langle A_q(i') B_{q'}(j') | V_e | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle}{\sum (-1)^P P_{i',j'} \langle A_q(i') B_{q'}(j') | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle} - \frac{1}{9} \left[\frac{\sum (-1)^P P_{i',j'} \langle A_q(i') B_{q'}(j') | V_e^2 | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle}{\sum (-1)^P P_{i',j'} \langle A_q(i') B_{q'}(j') | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle} - \left\{ \frac{\sum (-1)^P P_{i',j'} \langle A_q(i') B_{q'}(j') | V_e | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle}{\sum (-1)^P P_{i',j'} \langle A_q(i') B_{q'}(j') | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle} \right\}^2 \right] \quad (1.4.11)$$

No limite de grandes separações, onde as sobreposições das funções de onda ficam desprezíveis, a única permutação que dá contribuição para as integrais é a identidade de forma que temos para E_0

$$E_0 \approx \varepsilon_0 + \langle A_q(i) B_{q'}(j) | V_e | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle - \frac{1}{9} \left[\langle A_q(i) B_{q'}(j) | V_e^2 | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle - \left(\langle A_q(i) B_{q'}(j) | V_e | A_q(i) B_{q'}(j) \rangle \right)^2 \right] \quad (1.4.12)$$

A equação (1.4.12) é, então, a mesma que obteríamos da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger utilizando a aproximação de Unsöld para energia de segunda

ordem. Em grandes separações, V_e pode ser aproximado pelo termo predominante V_3 / R^3 , em cujo caso temos para energia de segunda ordem C_6 / R^6 . Para que o termo de segunda ordem em (1.4.12) leve a mesma forma assintótica para grandes separações, é necessário que

$$\mathfrak{g} = -\frac{1}{C_6} \left[\langle A_q(i)B_{q'}(j) | V_3^2 | A_q(i)B_{q'}(j) \rangle - \left(\langle A_q(i)B_{q'}(j) | V_3 | A_q(i)B_{q'}(j) \rangle \right)^2 \right] \quad (1.4.13)$$

Esta relação é particularmente simples quando a e b não possuem momentos de dipolo permanentes no estado inicial.

Desde que esta teoria leva a equações que são válidas para todas as separações e envolve algumas das melhores características da teoria de perturbação e do método variacional, é capaz, por isso, de tratar forças intermoleculares de alcance intermediário.

Podemos ter, em separações intermediárias, transferência de carga (troca de carga) entre duas moléculas aumentando a energia interação. A transferência de carga é caracterizada pelo cruzamento de duas curvas de energia potencial, uma correspondendo a $a+b$, e a outra correspondendo a $a^+ + b^-$ como mostra a figura (1.4.1).

A função de onda, quando a transferência de carga é considerada, pode ser escrita da forma

$$\Psi = c_1 \Psi(ab) + c_2 \Psi(a^+b^-) \quad (1.4.14)$$

A equação (1.4.14) resulta do fato de que, na zona de transferência de carga, as energias correspondendo a $\Psi(ab)$ e $\Psi(a^+b^-)$ são degeneradas e, assim, temos que utilizar uma combinação linear apropriada no cálculo da energia de interação. A contribuição do estado iônico pode ser variado por ajuste de parâmetros c_1 e c_2 ($c_1^2 + c_2^2 = 1$). Para interação de duas moléculas a e b , sem carga de transferência ($c_2 = 0$), é de se esperar que a energia de interação seja E'_{ab} em separações intermediárias (ver figura 1.3.1). Com a transferência de carga ($c_2 \neq 0$) obtém-se uma energia de interação consideravelmente mais baixa em separações intermediárias (E_{ab}).

Em regiões de separação muito pequena, as técnicas de perturbação podem novamente ser utilizadas com boa vantagem. Todavia, a onda de ordem zero corresponde ao “átomo unido” e o tratamento resultante não pertence apropriadamente ao alcance das forças intermoleculares. Byers Brown e Steiner encontraram que a expansão “átomo unido” da energia de interação de dois átomos possui a forma

$$E_{ab} = Z_a Z_b / R + C_0 + C_2 R^2 + C_3 R^3 + C_4 R^4 + C_5 R^5 + C'_5 R^5 \ln(R) + \dots \quad (1.4.15)$$

A presença de $R^5 \ln(R)$ indica que R não é um parâmetro de perturbação natural. Acredita-se que a presença deste termo está, de alguma maneira, associado com a transição das correlações eletrônicas dentro-fora para esquerda-direita quando R cresce.

Capítulo 2

Teoria de longa distância e teoria de LeRoy-Bernstein

2.1 Teoria de LeRoy-Bernstein.

Por bastante tempo, o procedimento de extrapolação de Birge-Sponer foi o único método utilizado para determinar a energia de dissociação de um estado eletrônico de uma molécula diatômica a partir de dados experimentais de energias vibracionais. É baseado na dependência supostamente linear, entre $\Delta G \equiv [G(v+1) - G(v)]$ e o número quântico vibracional v . A figura 2.1.1 mostra o caso do $I_2 (B^3\Pi_{ou}^+)$. A energia de dissociação pode ser obtida em adição a energia do mais alto nível vibracional (v_H) observado, a área da curva extrapola entre v_H e a interseção com o eixo horizontal. A incerteza deste método está ligado diretamente à forma na qual a curva é extrapolada (ver a região hachurada sobre a figura).

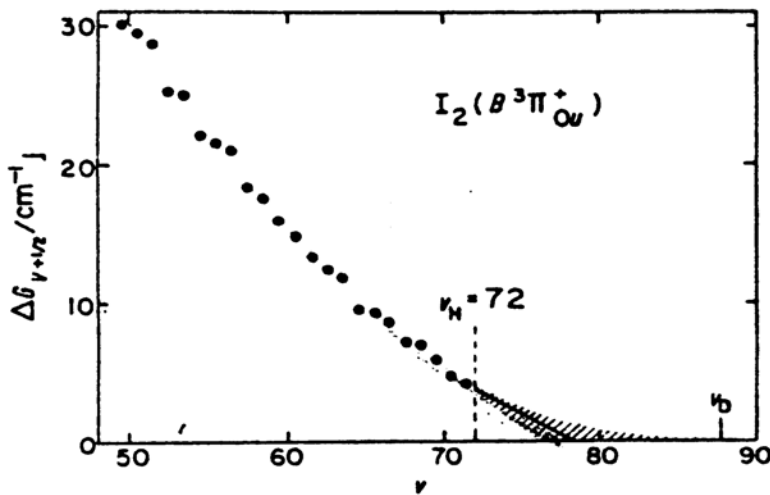


figura 2.1.1

Um método mais preciso para determinar a energia de dissociação de uma molécula diatômica foi proposta por LeRoy e Bernstein. Uma dedução alternativa do resultado fundamental da teoria de LeRoy e Bernstein foi posteriormente realizada por Stwalley, mas ela é menos precisa do que a descrita a seguir:

O método de LeRoy e Bernstein é baseado na aproximação semi-clássica dos autovalores de um potencial $V(R)$:

$$\nu + \frac{1}{2} = \left(\frac{2\mu}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{R_1(\nu)}^{R_2(\nu)} [G(\nu) - V(R)]^{\frac{1}{2}} dR \quad (2.1.1)$$

onde μ é a massa nuclear reduzida, e R_1 e R_2 são os pontos de retorno clássicos (ver figura 2.1.2) para os quais $G(\nu) = V(R)$. Os autovalores permitidos são as energias $G(\nu)$ correspondentes aos valores inteiros de ν . Desde que o nosso interesse está na distribuição de autovalores, diferenciemos a equação (2.1.1) com relação a $G(\nu)$ para obtermos a densidade de níveis:

$$\frac{d\nu}{dG(\nu)} = \left(\frac{\mu/2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{R_1(\nu)}^{R_2(\nu)} [G(\nu) - V(R)]^{-\frac{1}{2}} dR \quad (2.1.2)$$

A figura 2.1.2 apresenta os valores da integral da equação (2.1.2) para um potencial de Lennard-Jones (12,6) :

$$V_{LJ} = D \left[\left(\frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right] \quad (2.1.3)$$

com $D=1$ e $R_e=1$.

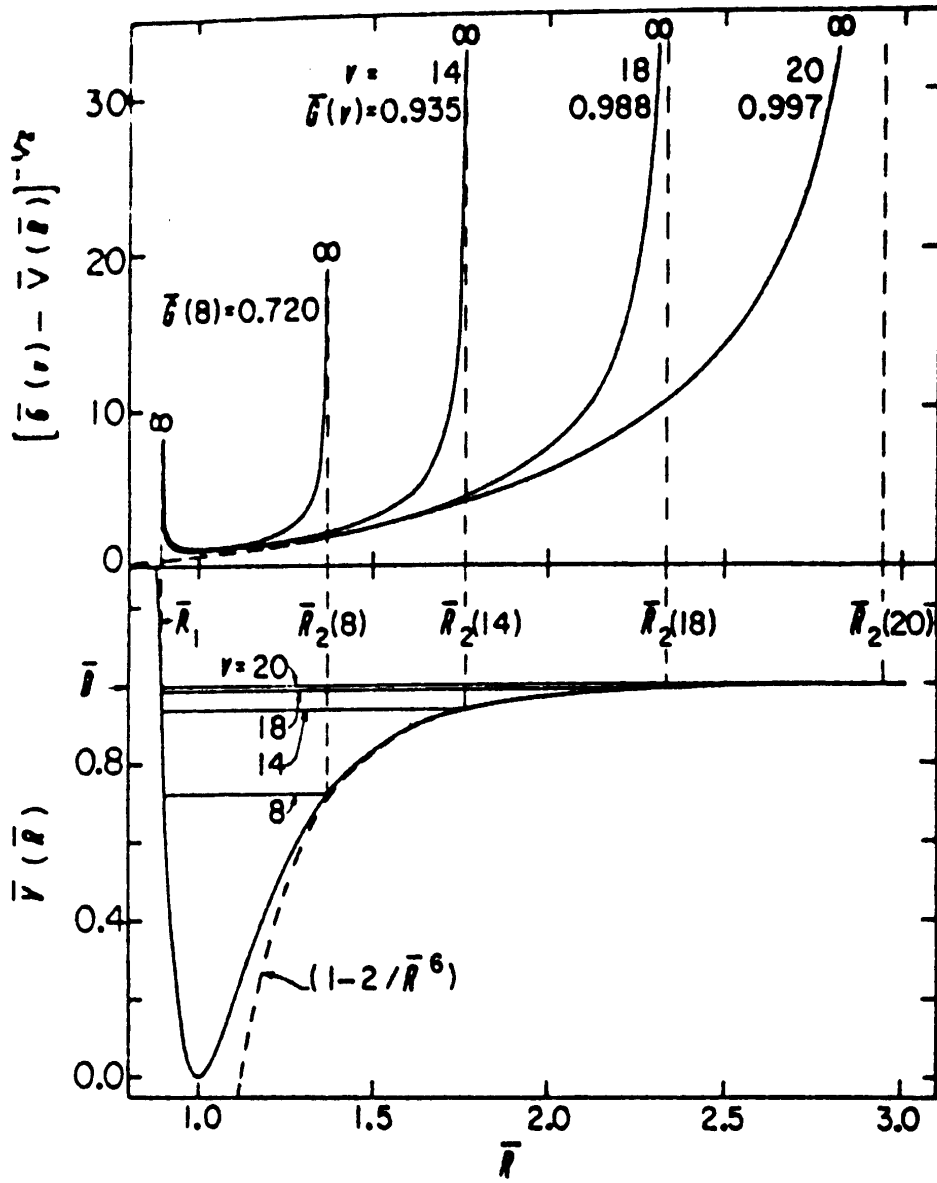


figura 2.1.2

Pode ser observado que as contribuições mais importantes para a integral na equação (2.1.2) são aquelas provenientes de regiões mais próximas dos pontos exteriores. A maior anarmorticidade do potencial introduz uma parte preponderante nas regiões situadas nas vizinhanças dos pontos de retorno exteriores. O peso destes aumenta à medida que nos aproximamos da dissociação. Isto significa que podemos rescrever (2.1.2) para uma expressão que representa corretamente as energias para os pontos de retorno exteriores, e que são aproximados fora desta região. Para isso utilizaremos:

$$V_R = D - \frac{C_n}{R^n} \quad (2.1.4)$$

Substituindo (2.1.4) em (2.1.2), fazendo uma mudança de variáveis e escrevendo $R_I(v)=0$ obtemos :

$$\frac{dG(v)}{dv} = K_n [D - G(v)]^{(n+2)/2n} \quad (2.1.5)$$

onde o fator K_n é dado por :

$$K_n = \frac{\bar{K}_n}{\mu^{\frac{1}{2}} (C_n)^{\frac{1}{2}}} = \frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}} \hbar}{\mu^{\frac{1}{2}} (C_n)^{\frac{1}{n}}} \left[\frac{n\Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)} \right] \quad (2.1.6)$$

e Γ é a função gama. É mais conveniente utilizar a forma integrada da equação (2.1.5), que, para $n \neq 2$ é

$$G(v) = D - \left[(v_D - v) H_n \right]^{2n/(n-2)} \quad (2.1.7)$$

onde $H_n = [(n-2)/2n] \bar{K}_n$ e v_D é uma constante de integração.

Na figura 2.1.3 estão os valores de \bar{K}_n e \bar{H}_n :

N	\bar{K}_n	\bar{H}_n
1	16.4234	-8.21171
2	25.7978	0.0
3	34.5429	5.75715
4	43.0631	10.76578
5	51.4763	15.44290
6	59.8301	19.94336
8	76.4406	28.66524
10	92.9819	37.19274

Figura 2.1.3 - unidades de energia, comprimento e massa dos fatores numéricos das equações (2.1.5) e (2.1.7) em cm^{-1} , \AA e amu , respectivamente.

Para $n > 2$, v_D toma um sentido físico no valor efetivo, em geral não inteiro, do número quântico de vibração no limite de dissociação. Para $n < 2$, v_D deve ser menor que o índice v de qualquer dos níveis permitidos, sendo então negativo. Para o caso $n=2$ temos que a integração da equação (2.1.5) nos leva a:

$$D - G(v) = [D - G(v_D)] \exp\left[-\pi \hbar (v - v_D) (2 / \mu C_2)^{1/2}\right] \quad (2.1.8)$$

onde v_D é um nível de referência arbitrariamente escolhido. Outras expressões utilizáveis são obtidas das derivadas da equação (2.1.7) :

$$\frac{dG(v)}{dv} = \left\{ \left(\frac{2n}{n-2} \right) (H_n)^{2n/(n-2)} \right\} [v_D - v]^{(n+2)/(n-1)} \quad (2.1.9)$$

e

$$\frac{dG(v)}{dv} \bigg/ \frac{d^2G(v)}{dv^2} = -(v_D - v) \left(\frac{n-2}{n+2} \right) \quad (2.1.10)$$

Junto com a equação (2.1.5), as equações (2.1.9) e (2.1.10) permitem que ao serem determinados os valores experimentais de $G(v)$, obter-se-ão valores de C_n , D e v_D . A figura 2.1.3 mostra o gráfico sugerido pela equação (2.1.10) para níveis do modelo de potencial de LJ(12,6) discutido anteriormente. Observe que os níveis com maiores valores de v ligados se comportam como $n=6$.

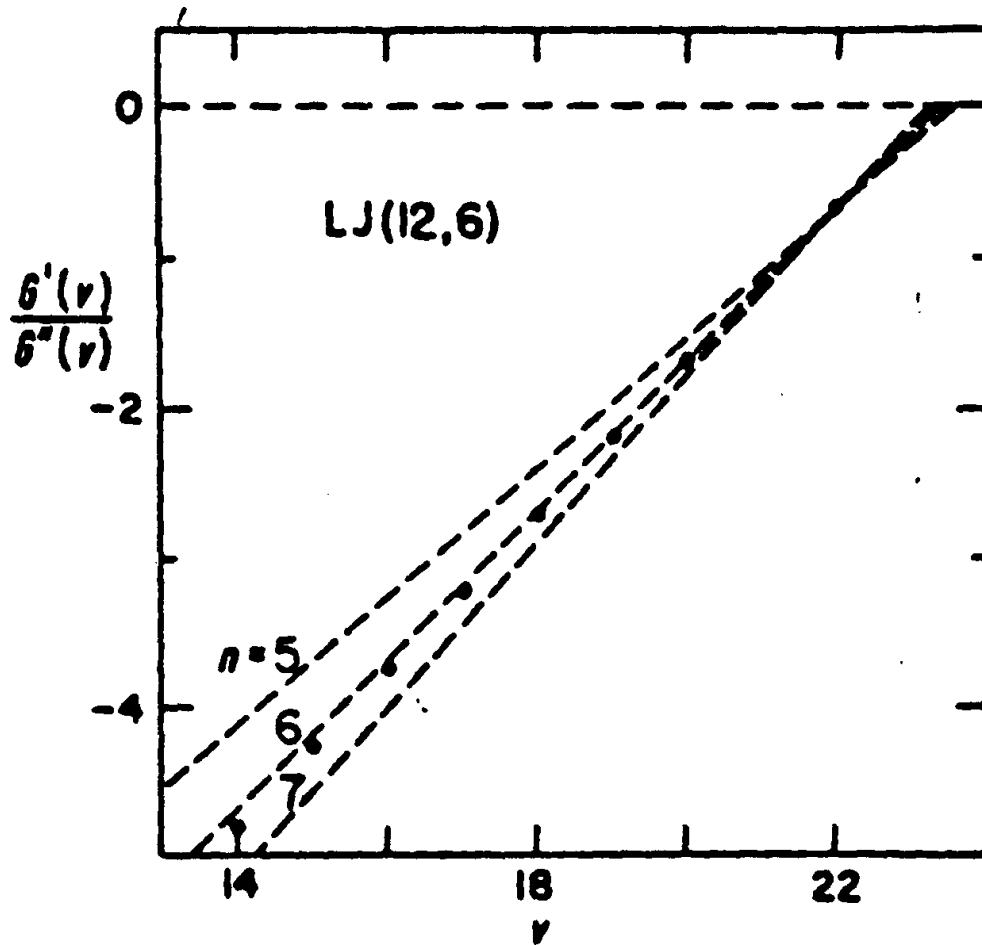


figura 2.1.4

2.2 O potencial de longo alcance internuclear e energia de troca.

É bem conhecido o fato que quando dois átomos estão suficientemente separados de forma que possamos desprezar a sobreposição de suas nuvens eletrônicas, sua energia de interação pode ser expandida como

$$V(R) = D - \sum_{m \geq n} C_m / R^m \quad (2.2.1)$$

onde estamos desprezando efeitos de estrutura fina e degenerescência eletrônica. Na expressão acima temos que R é a distância internuclear, D é a energia de dissociação do estado eletrônico, as potências m têm valores inteiros e positivos superiores a

potência do termo predominantemente atrativo \bar{n} , e a teoria de perturbação leva a expressões formais para as constantes C_m .

A natureza dos átomos que formam a molécula vai determinar quais termos irão contribuir na equação (2.2.1) e às vezes irá definir o sinal dos mesmos. A teoria de perturbações de primeira ordem faz aparecer os termos com $m \geq 1$ e a de segunda ordem faz aparecer os termos com $m \geq 4$. As contribuições de teoria de perturbações de ordem superior às mencionadas correspondem a $m \geq \bar{n} + 2$ e elas representariam uma grande fração de $V(R)$ somente em pequenas distâncias onde (2.2.1) não é mais válida.

Se os termos dominantes de (2.2.1) possuem o mesmo sinal, o potencial de interação de longa distância pode ser aproximado por

$$V(R) \approx D - C_n / R^n \quad (2.2.2)$$

onde n toma um valor médio das potências dos termos localmente mais importantes e, em geral, é não inteiro. Assintoticamente $n = \bar{n}$, a potência inteira do termo que predomina na equação (2.2.1).

Os termos que contribuem com o desenvolvimento multipolar podem ser classificados em função das potências $1/R^m$ como o fazemos abaixo :

. $m=1$

Termo coulombiano que está presente somente no caso onde ambos os átomos estão carregados. O termo C_1 assume o valor $C_1 = Z_A Z_B e^2$, onde $Z_A e$ e $Z_B e$ são, respectivamente, as cargas dos átomos A e B.

. $m=2$

Termo de interação monopolo-dipolo. Este termo existe para o caso em que um átomo eletronicamente excitado interage com outra partícula.

. $m=3$

Termo de interação entre um par de dipolos. Este termo aparece na interação entre dois átomos monoelétrônicos excitados onde cada um está em um estado dipolar híbrido. Este termo pode aparecer também como uma interação de “ressonância” entre um par de átomos de mesma espécie que estejam ocupando estados eletrônicos distintos, entre os quais uma transição dipolar elétrica seja possível. Na prática, isto significa que o momento angular total dos estados atômicos devem diferir de uma unidade (S e P, P e D, ... etc.). Neste caso, o sinal do coeficiente C_3 é determinado pelas propriedades de simetria do estado molecular em estudo.

. m=4

Em perturbação de primeira ordem, o termo é devido à interação entre um átomo possuidor de momento dipolar (um átomo excitado eletronicamente) e um átomo com um momento quadripolar permanente (por exemplo, estado fundamental de B,Al,Ga,C,Si,O,S,F,Cl,Br,ou I) ao passo que em perturbação de segunda ordem,o termo com m=4 é devido, principalmente à interação entre um átomo neutro e um íon.Neste caso, C_4 assume o valor $C_4 = Z^2 e^2 \alpha / 2$, onde Ze é a carga iônica e α é a polarizabilidade do átomo neutro.

. m=5

Exceto em casos onde, por razões de simetria, C_5 é precisamente zero, o termo m=5 contribuirá ao potencial de longo alcance sempre que nenhum dos átomos se encontrem em estados S ou ainda nos casos onde os átomos idênticos se encontrem em estados em que uma transição quadripolar é permitida (por exemplo S+D, P+F,...). Este termo é obtido a partir de teoria de perturbações de primeira ordem. É o termo de interação quadrupolo-quadrupolo.

.m=outros

Os termos m=6,8 e 10 são obtidos pela teoria de perturbações de segunda ordem e sempre contribuem para o potencial. No caso onde o estado molecular resulta da interação entre dois átomos S não carregados, nenhum termo de primeira ordem surge e os termos para m=6,8 e 10 são predominantes em (2.1.1) e assim $\bar{n} = 6$. Expressões formais para C_6 , C_8 e C_{10} levam ao resultado geral que estas constantes são sempre positivas (atrativas) para os estados fundamentais dos átomos. Por outro lado, se um ou ambos os átomos estiverem eletronicamente excitados, os coeficientes poderão ser positivos ou negativos.

Todos os termos discutidos anteriormente surgem do uso de uma Hamiltoniana Coulombiana não relativística para descrever o sistema. Contribuições adicionais surgem de interações magnéticas (ou relativísticas) para as quais o termo dominante varia como R^{-3} . Porém, se espera que eles sejam somente uma pequena fração dos $m > 3$ termos coulombianos em $V(R)$, exceto para R grande (maior ou aproximadamente igual a 50 ângstrons) de forma que seus efeitos na distribuição de níveis espectroscopicamente observáveis sejam desprezíveis.

Um limite inferior de validade do desenvolvimento multipolar foi proposto por LeRoy. Este critério é ligado aos raios das camadas dos elétrons de valência dos átomos A e B. O desenvolvimento é válido para as distâncias internucleares, tais que

$$R > 2 \left[\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2} \right] \quad (2.2.3)$$

onde r_A e r_B são os raios dos elétrons mais externos dos átomos A e B.

Da expressão (2.2.3) pode-se observar que esta representação não é só válida para grandes distâncias internucleares. Geralmente, as camadas de potencial que podem ser deduzidas da análise de espectros se situam em uma região da ordem da distância internuclear, onde as chamadas forças de troca desempenham um papel muito importante. O termo de troca E_{exch} é negativo para os estados ligados e positivo para os estados não ligados, mas sua lei de variação com a distância internuclear não é conhecida.

A energia de troca é de importância fundamental para a compreensão de potenciais interatômicos, processos de trocas de carga, etc. O conceito de energia de troca foi introduzido primeiramente por Heitler e London na teoria da molécula de hidrogênio H_2 [37]. Linus Pauling aplicou esta teoria da ligação química para o íon molecular de hidrogênio H_2^+ [38]. É reconhecido que a energia de troca determina quando um dado sistema de átomos entram em uma ligação química ou quando sua interação é dominada por um potencial repulsivo. Esta idéia de energia de troca se manifesta de forma mais simples nas moléculas H_2 e H_2^+ . Logo, eles se tornaram bases dos testes para validação das aproximações básicas utilizadas em cálculo quântico. Apesar do método de Heitler-London não levar ao resultado assintoticamente correto, esta aproximação tem sido o ponto de partida para vários esquemas computacionais utilizados para cálculo de potenciais químicos.

Nos cálculos da energia de interação de duas partículas atômicas (átomos ou íons) em grandes distâncias internucleares R , duas classes de termos aditivos aparecem [35,36] : uma classe consiste de termos que contém uma soma de potências inversas de R enquanto a outra classe contém termos que decrescem exponencialmente com R crescente. A primeira classe de termos formam uma série assintótica representando a interação multipolar das partículas. A intensidade destes termos de interação é determinada principalmente pela região do espaço de configuração correspondendo ao movimento de elétrons em torno dos seus próprios núcleos (ou caroços iônicos). Estes termos podem ser calculados por teoria de perturbação como vimos anteriormente. Os termos exponenciais da energia de interação corresponde a troca de elétrons entre os núcleos [36] e eles definem a energia de interação de troca entre as partículas. Estes termos são determinados pela região no espaço de configuração quando os elétrons estão muito distantes (da ordem de R) dos seu núcleos de origem. O movimento eletrônico nesta região é fortemente afetada pelo caroço iônico do outro átomo, o que faz não ter sentido um cálculo perturbativo destes termos.

Sendo exponencialmente pequeno em grandes distâncias intermoleculares, a energia de troca é geralmente desprezada (com relação aos termos da expansão

multipolar) nos cálculos da energia eletrônica total. Todavia, quando a diferença de energia $\Delta E(R) = E_1(R) - E_2(R)$ de dois estados eletrônicos $|1\rangle$ e $|2\rangle$ é considerado, a energia da interação de troca pode se tornar importante e, em vários casos crucial. Este é sempre o caso quando dois autoestados da Hamiltoniana eletrônica se torna quase-degenerada em uma certa faixa de distâncias internucleares. Como exemplo podemos citar a separação da energia assintótica dos estados simétrico e antissimétrico de um sistema diatômico homonuclear que é degenerado para $R \rightarrow \infty$. Neste caso, a energia de separação dos estados considerados na região de quase-degenerescência é inteiramente determinada por sua energia de troca, já que os termos de interação multipolar correspondente se cancelam.

Várias expressões para energia de troca foram propostos e iremos discutir brevemente algumas delas utilizadas neste trabalho. Uma forma funcional mais comumente utilizada para representar a energia de troca é escrita como uma exponencial única proposta por Mason e Monchick, ou seja,

$$E_{exch} = Ae^{-aR} \quad (2.2.4),$$

onde A e a são constantes ajustáveis e R corresponde a distância internuclear. Nós podemos então escrever o potencial, próximo ao limite de dissociação para distâncias internucleares menores que R como

$$V(R) = D - \sum_m C_m / R^m - Ae^{-ar} \quad (2.2.5).$$

Este modelo apresenta a energia de troca como uma expressão simples, mas e uma forma funcional arbitrária

Temos também o modelo de Knox e Rudge [31], que tem algum fundamento físico por trás, mas ainda assim tem uma certa arbitrariedade.

$$V(R) = AR^\beta \exp\left(\frac{a_0}{R} - \alpha'R\right) \quad (2.2.6)$$

Dos modelos analisados neste trabalho, o único modelo que possui cálculos baseados em física é o modelo de Smirnov e Chibisov, cuja expressão para moléculas alcalinas homonucleares é bem mais simples do que a expressão para moléculas alcalinas heteronucleares. Para moléculas alcalinas homonucleares podemos escrever a energia de troca como:

$$I_{o,x} = D_{o,x} R^{\gamma_{o,x}} \exp(-2\alpha R) \quad (2.2.7)$$

onde

$$D_o = -\frac{A^4}{\alpha 2^{\frac{4}{\alpha}+1}} \int_0^1 dy (1-y^2)^{\frac{2}{\alpha}} \quad (2.2.8)$$

e

$$\gamma_o = \frac{4}{\alpha} - 1 \quad (2.2.9)$$

quando não se leva em consideração uma função corretiva conforme explicado em [28,29,30] e

$$D_x = -\frac{A^4}{\alpha^{\frac{1}{2\alpha}+2} 2^{\frac{1}{\alpha}+2}} \Gamma\left(\frac{1}{2\alpha}\right) \int_0^1 dy (1+y)^{\frac{1}{2\alpha}} (1-y)^{\frac{3}{2\alpha}} \exp\left(\frac{y-1}{\alpha}\right) \quad (2.2.10)$$

e

$$\gamma_x = \frac{7}{2\alpha} - 1 \quad (2.2.11)$$

quando uma função corretiva é introduzida

Capítulo 3

O Método de Levenberg-Marquardt

Dado um conjunto de observações, é natural buscar funções matemáticas e/ou correlações com parâmetros funcionais. Polinômios, gaussianas estão dentre as funções usualmente empregadas nestas relações funcionais. Frequentemente este problema consiste em se minimizar uma função erro sujeitas a determinados vínculos. Adicionalmente deve-se ter em mente que os dados observados estão sujeitos a erros de medição.

Frequentemente a função erro pode apresentar mais de um mínimo e este problema pode ser complexo em muitas situações. O próximo capítulo discutirá métodos de ajuste para este problema.

3.1 Método dos mínimos quadrados

Suponha que estamos ajustando N dados (x_i, y_i) , $i=1, \dots, N$, a um modelo contendo M parâmetros ajustáveis a_j , $j=1, \dots, M$. O modelo prevê uma relação funcional entre as variáveis independentes medidas e as variáveis dependentes,

$$y(x) = y(x; a_1 \dots a_M) \quad (3.1.1)$$

no qual a dependência funcional pode assumir uma forma linear, i.e.:

$$y(x) = y(x; a, b) = a + bx \quad (3.1.2)$$

Neste caso o problema é denominado por regressão linear. Assumiremos que a incerteza σ_i associada com cada medida y_i é conhecida, e que os valores x_i são conhecidos exatamente. Para aferirmos a concordância do modelo com os dados, utilizamos o erro quadrático, função chi quadrado, que é dada, neste caso, por

$$\chi^2(a,b) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.1.3)$$

Assim minimiza-se (3.2.3) determinando a e b . Logo

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \chi^2}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i^2} \\ 0 &= \frac{\partial \chi^2}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{x_i (y_i - a - bx_i)}{\sigma_i^2} \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

Estas condições podem ser rescritas em uma forma conveniente se definirmos

$$\begin{aligned} S &\equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} & S_x &\equiv \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2} & S_y &\equiv \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2} \\ S_{xx} &\equiv \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} & S_{xy} &\equiv \sum_{i=1}^N \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

O que leva (3.1.4) à forma:

$$\begin{aligned} aS + bS_x &= S_y \\ aS_x + bS_{xx} &= S_{xy} \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

A solução destas equações é dada por

$$\begin{aligned} \Delta &\equiv SS_{xx} - (S_x)^2 \\ a &= \frac{S_{xx}S_y - S_x S_{xy}}{\Delta} \\ b &= \frac{SS_{xy} - S_x S_y}{\Delta} \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

A equação (3.1.7) define os valores para os parâmetros a e b no melhor ajuste. De modo a estimar as prováveis incertezas para a e b obtidos e considerando a propagação de erros é possível estimar a variância de uma função f , σ_f^2 na forma:

$$\sigma_f^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right)^2 \quad (3.1.8)$$

Para o modelo (3.1.2), as derivadas de a e b com relação a y_i podem ser diretamente calculadas da solução :

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial y_i} &= \frac{S_{xx} - S_x x_i}{\sigma_i^2 \Delta} \\ \frac{\partial b}{\partial y_i} &= \frac{S_{xi} - S_x}{\sigma_i^2 \Delta} \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

Somando sobre todos os pontos como em (3.1.8) ficamos com

$$\begin{aligned} \sigma_a^2 &= S_{xx} / \Delta \\ \sigma_b^2 &= S / \Delta \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

que são as variâncias nas estimativas de a e b respectivamente. Veremos adiante que um número adicional também é necessário para caracterizar apropriadamente a incerteza das estimativas dos parâmetros. Este número é a covariância de a e b , e é dado por

$$Cov(a, b) = -S_x / \Delta \quad (3.1.11)$$

O coeficiente de correlação entre a incerteza em a e a incerteza em b é um número entre -1 e 1 e deduz-se de (3.1.11)

$$r_{ab} = -S_x / \sqrt{SS_{xx}} \quad (3.1.12)$$

Um valor positivo de r_{ab} indica que os erros em a e b estão correlacionados (como se tivessem o mesmo sinal), ao passo que um valor negativo indica que os erros estão anticorrelacionados (como se tivessem sinais opostos).

Vejamos o que ocorre se os dados experimentais estiverem sujeitos a erros em y_i e x_i . Escrevemos, neste caso, a função erro como

$$\chi^2(a,b) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - a - bx_i)^2}{\sigma_{y_i}^2 + b^2 \sigma_{x_i}^2} \quad (3.1.13)$$

onde σ_{x_i} e σ_{y_i} são, respectivamente, os desvios de x e y do i -ésimo ponto. Minimizando a equação (3.1.13) com respeito a a e b . A ocorrência de b no denominador da equação (3.1.13) faz com que a equação resultante de $\frac{\partial \chi^2}{\partial b} = 0$ seja não linear. Porém, a condição $\frac{\partial \chi^2}{\partial a} = 0$ ainda resulta em uma equação linear

$$a = \frac{\sum_i w_i (y_i - bx_i)}{\sum_i w_i} \quad (3.1.14)$$

onde w_i é definido como

$$(1/w) \equiv \sigma_{y_i}^2 + b^2 \sigma_{x_i}^2 = \text{Var}(y_i) + b^2 \text{Var}(x_i) \quad (3.1.15)$$

3.2 Método dos mínimos quadrados generalizado

Uma generalização imediata de (3.1.2) é ajustar um conjunto de pontos (x_i, y_i) a um modelo que empregue uma combinação linear de quaisquer M funções especificadas de x . Por exemplo, as funções poderiam ser $1, x, x^2, \dots, x^{M-1}$, cujas combinações lineares geram

$$y(x) = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 + \dots + a_M x^{M-1} \quad (3.2.1)$$

um polinômio de grau $M-1$. As funções poderiam também ser senos e cossenos, em séries harmônicas. A forma geral para este tipo de modelo é

$$y(x) = \sum_{k=1}^M a_k X_k(x) \quad (3.2.2)$$

onde $X_1(x), \dots, X_M(x)$ são funções arbitrárias fixas de x , chamadas funções de base. Note que as funções $X_k(x)$ podem ser funções não lineares de x . Nesta discussão, o termo linear refere-se somente na dependência nos parâmetros a_k . Para esses modelos lineares generalizamos a discussão da seção anterior definindo uma função erro

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - \sum_{k=1}^M a_k X_k(x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (3.2.3)$$

Como antes, σ_i é o erro de medida (desvio padrão) do i -ésimo ponto, suposto conhecido. Se os erros de medida não são conhecidos, todos eles podem ser considerados como constantes e iguais a um ($\sigma=1$). Há várias técnicas disponíveis para a minimização da função erro. Duas são particularmente úteis. Para introduzirmos estas técnicas, precisaremos de algumas definições e notações.

Seja \vec{A} uma matriz cujas $N \times M$ componentes são construídas de M funções base calculados nas N abscissas x_i , e dos N erros de medida σ_i , escrita como

$$A_{ij} = \frac{X_j(x_i)}{\sigma_i} \quad (3.2.4)$$

A matriz \vec{A} é chamada matriz *design* para o problema de ajuste. Note que, em geral \vec{A} possui mais linhas que colunas e $N \geq M$, desde que há mais pontos de dados que parâmetros do modelo de ajuste. A matriz \vec{A} está na figura (3.2.1). Definimos também um vetor \vec{b} de comprimento N por

$$b_i = \frac{y_i}{\sigma_i} \quad (3.2.5)$$

e denotamos o vetor de tamanho M cujas componentes são os parâmetros a serem ajustados a_1, \dots, a_M por \vec{a} .

$$\begin{pmatrix} \frac{X_1(x_1)}{\sigma_1} & \frac{X_2(x_1)}{\sigma_1} & \frac{X_3(x_1)}{\sigma_1} & \dots & \frac{X_M(x_1)}{\sigma_1} \\ \frac{X_1(x_2)}{\sigma_2} & \frac{X_2(x_2)}{\sigma_2} & \frac{X_3(x_2)}{\sigma_2} & \dots & \frac{X_M(x_2)}{\sigma_2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{X_1(x_N)}{\sigma_N} & \frac{X_2(x_N)}{\sigma_N} & \frac{X_3(x_N)}{\sigma_N} & \dots & \frac{X_M(x_N)}{\sigma_N} \end{pmatrix}$$

figura 3.2.1- Matriz design para ajuste de mínimos quadrados generalizado de uma combinação linear de M funções base para N pontos de dados.

Uma das técnicas utilizadas para minimizar χ^2 emprega as equações de mínimo quadrado. No caso o mínimo de (3.2.3) ocorre quando a derivada de χ^2 em relação a todos os M parâmetros a_k se anulam, i.e.

$$0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[y_i - \sum_{j=1}^M a_j X_j(x_i) \right] X_k(x_i) \quad k=1, \dots, M \quad (3.2.6)$$

Trocando a ordem das somas, podemos escrever (3.2.6) como a equação matricial

$$\sum_{j=1}^M \alpha_{kj} a_j = \beta_k \quad (3.2.7)$$

onde

$$\alpha_{kj} = \sum_{i=1}^N \frac{X_j(x_i) X_k(x_i)}{\sigma_i^2} \quad (3.2.8)$$

ou equivalentemente

$$[\alpha] = \vec{A}^T \cdot \vec{A} \quad (3.2.9)$$

uma matriz $M \times M$, e

$$\beta_k = \sum_{i=1}^N \frac{y_i X_k(x_i)}{\sigma_i^2} \quad (3.2.10)$$

ou equivalentemente

$$[\beta] = \vec{A} \cdot \vec{b} \quad (3.2.11)$$

um vetor de comprimento M .

As equações (3.2.6) ou (3.2.7) São chamadas de equações normais do problema de mínimos quadrados. Elas podem ser resolvidas para o vetor de parâmetros \vec{a} pelos métodos padrões do tipo eliminação de Gauss-Jordan, decomposição de Cholesky ou decomposição LU. Na forma matricial, as equações normais podem ser escritas como

$$[\alpha] \cdot \vec{a} = [\beta] \quad \text{ou como} \quad (\vec{A}^T \cdot \vec{A}) \cdot \vec{a} = \vec{A}^T \cdot \vec{b} \quad (3.2.12)$$

A matriz inversa $C_{jk} \equiv [\alpha]_{jk}^{-1} \beta_k$ é relacionada às incertezas padrões dos parâmetros \vec{a} estimados. Para estimar estas incertezas, considere que

$$a_j = \sum_{k=1}^M [\alpha]_{jk}^{-1} \beta_k = \sum_{k=1}^M C_{jk} \left[\sum_{i=1}^N \frac{y_i X_k(x_i)}{\sigma_i^2} \right] \quad (3.2.13)$$

e que a variância associada com o a_j estimado pode ser encontrado como em (3.1.8) de

$$\sigma^2(a_j) = \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 (\partial a_j / \partial y_i)^2 \quad (3.2.14)$$

Note que α_{jk} é independente de y_i , tal que

$$(\partial a_j / \partial y_i) = \sum_{k=1}^M C_{jk} X_k(x_i) / \sigma_i^2 \quad (3.2.15)$$

Consequentemente, encontramos que

$$\sigma^2(a_j) = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M C_{jk} C_{jl} \left[\sum_{i=1}^N \frac{X_k(x_i) X_l(x_i)}{\sigma_i^2} \right] \quad (3.2.16)$$

O último termo em colchetes é somente a matriz $[\alpha]$. Desde que esta é a matriz inversa de $[C]$, (3.2.14) reduz-se imediatamente a

$$\sigma^2(a_j) = C_{jj} \quad (3.2.15)$$

Em outras palavras, os elementos da diagonal de $[C]$ são as variâncias (incertezas quadradas) dos parâmetros ajustados \vec{a} . Não seria surpresa saber que os elementos fora da diagonal C_{jk} são as covariâncias entre a_j e a_k .

3.3 Métodos Quadráticos

Vamos agora considerar o ajuste quando o modelo depender do conjunto de M parâmetros desconhecidos a_k , $k=1, \dots, M$ de forma não linear. Utilizamos a mesma aproximação que antes, ou seja, definimos uma função erro χ^2 e determinamos os melhores parâmetros de ajuste. Com dependência não linear, a minimização deverá proceder iterativamente. Dando “valores tentativas” iniciais para os parâmetros, desenvolveremos um procedimento que melhora a solução. O procedimento é então repetido até χ^2 efetivamente parar de decrescer.

Temos que, suficientemente perto do mínimo, χ^2 pode ser bem aproximado por uma forma quadrática, que podemos escrever como :

$$\chi^2 \approx \gamma - \vec{d} \cdot \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{a} \cdot \vec{D} \cdot \vec{a} \quad (3.3.1)$$

onde \vec{d} é um vetor de M componentes e \vec{D} é uma matriz $M \times M$.

Se esta for uma boa aproximação sabemos como atualizar os parâmetros tentativas \vec{a}_{cur} a partir dos parâmetros minimizados \vec{a}_{min} como segue :

$$\vec{a}_{min} = \vec{a}_{cur} + \vec{D}^{-1} \cdot \left[-\nabla \chi^2(\vec{a}_{cur}) \right] \quad (3.3.2)$$

Por outro lado, (3.3.1) pode ser uma aproximação local pobre para a forma da função que estamos tentando minimizar em \vec{a}_{cur} . Neste caso, tudo que podemos fazer é otimizar a função erro ao longo da direção do gradiente.

$$\vec{a}_{next} = \vec{a}_{cur} - C \nabla \chi^2(\vec{a}_{cur}) \quad (3.3.3)$$

onde C é uma constante, pequena o bastante para não exaurir a direção para baixo.

Para utilizarmos (3.3.2) ou (3.3.3), devemos ser capazes de calcular o gradiente de χ^2 para qualquer conjunto de parâmetros \vec{a} . Para utilizarmos (3.3.2), precisamos da matriz \vec{D} , denominada matriz Hessiana a ser calculada adiante. Assim consideraremos que o modelo a ser ajustado é

$$y = y(x, \vec{a}) \quad (3.3.4)$$

e a função erro χ^2 é

$$\chi^2(\vec{a}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i; \vec{a})}{\sigma_i} \right]^2 \quad (3.3.5)$$

O gradiente de χ^2 em relação aos parâmetros \vec{a} , que serão zero no mínimo de χ^2 , possui componentes

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - y(x_i; \vec{a})]}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_k} \quad k=1,2,\dots,M \quad (3.3.6)$$

Derivando parcialmente novamente teremos

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i; \vec{a})] \frac{\partial^2 y(x_i; \vec{a})}{\partial a_l \partial a_k} \right] \quad (3.3.7)$$

Podemos remover os fatores 2 definindo

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \quad (3.3.8)$$

fazendo $[\alpha] = \frac{1}{2} \tilde{D}$ na equação (3.3.2), de forma que a equação possa ser rescrita como o conjunto de equações lineares

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (3.3.9)$$

Este conjunto é resolvido para os incrementos δa_l que, somados a aproximação atual, dará a próxima aproximação. No contexto de mínimos quadrados, a matriz $[\alpha]$ é comumente chamada matriz curvatura. A equação (3.3.3) muda para

$$\delta a_l = C \beta_l \quad (3.3.10)$$

Note que as componentes α_{kl} da matriz Hessiana (3.3.7) são as derivadas em segunda ordem das funções de base com respeito aos seus parâmetros. A derivada de segunda ordem pode ser removida quando for zero (como no caso linear de (3.2.8)), ou pequena demais para ser desprezada quando for comparada com o termo envolvendo a derivada de primeira ordem. Pode haver também uma possibilidade adicional de ser muito pequena na prática, pois o termo multiplicando a derivada de segunda ordem em (3.3.7) é $y_i - y(x_i; \vec{a})$. Para um modelo com sucesso, este termo deveria ser somente a medida randômica do erro para cada ponto. Este erro pode possuir ambos os sinais, e geralmente não deveria estar correlacionado com o modelo. Assim os termos com derivadas de segunda ordem tendem a se cancelar quando somados sobre i .

3.4 O Método de Levenberg-Marquardt

O método de Levenberg-Marquardt é baseado em duas idéias. Primeiro considere a constante C na equação (3.3.10). Não há informações sobre o que esta constante deveria ser no gradiente. Há apenas a inclinação e não a extensão da inclinação. A idéia de Marquardt consiste nas componentes matriz Hessiana darem alguma informação sobre a ordem de magnitude de escala do problema.

A quantidade χ^2 é adimensional, ou seja, é um número puro, o que é evidente da sua definição (3.3.5). Por outro lado, β_k possui dimensões de $1/a_k$ e pode ter dimensão. Cada componente de β_k pode, inclusive, ter dimensão diferente. A constante de proporcionalidade entre β_k e δa_k deve ter dimensões de a_k^2 . Veja as componentes de $[\alpha]$ e note que há apenas uma quantidade com estas dimensões, que são o recíproco dos elementos diagonais $1/\alpha_{kk}$. Isto deve escolher a escala da constante, mas esta pode ser muito grande. Por isso vamos dividir a constante por algum fator adimensional λ , com a possibilidade de se escolher $\lambda \geq 1$ para cancelar o passo, ou seja, substituir (3.3.10) por

$$\delta a_k = \frac{1}{\lambda \alpha_{kk}} \beta_k \quad \text{ou} \quad \lambda \alpha_{kk} \delta a_k = \beta_k, \quad a_{kk} > 0 \quad (3.4.2)$$

A segunda idéia é podermos combinar (3.3.9) e (3.4.1) se definirmos uma nova matriz que satisfaça

$$\begin{aligned} \alpha'_{jj} &\equiv \alpha_{jj}(1 + \lambda) \\ \alpha'_{jk} &\equiv \alpha_{jk}, \quad j \neq k \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

e substituímos (3.3.9) e (3.4.1) por

$$\sum_{i=1}^M \alpha'_{ki} \delta a_i = \beta_k \quad (3.4.4)$$

Quando λ for muito grande (3.4.4) se identifica com (3.4.1) e quando λ se aproxima de zero, (3.4.4) se aproxima de (3.3.9). Dado um “chute” inicial para os parâmetros a serem ajustados, \vec{a} , procedemos com o seguinte algoritmo:

- a) Calculamos $\chi^2(\vec{a})$
- b) Escolhemos um pequeno valor para λ , digamos 10^{-3}
- c) Resolvemos as equações lineares (3.4.4) para $\delta \vec{a}$ e calculamos $\chi^2(\vec{a} + \delta \vec{a})$
- d) Se $\chi^2(\vec{a} + \delta \vec{a}) \geq \chi^2(\vec{a})$, aumentamos λ por um fator considerável (por exemplo, 10) e processamos (c)
- e) Se $\chi^2(\vec{a} + \delta \vec{a}) < \chi^2(\vec{a})$, diminuimos λ por um fator de 10, substituímos o “chute” inicial $\vec{a} \leftarrow \vec{a} + \delta \vec{a}$ e processamos (c)

Temos também que estabelecer uma condição de parada. Podemos parar a iteração na primeira ou na segunda ocasião em que χ^2 decrescer por uma quantidade desprezível. Não tem por que parar após uma passo que χ^2 cresça, pois isto significa que λ não foi, ainda, ajustado corretamente.

Capítulo 4

O método de annealing simulado

O método de annealing simulado é muito utilizado na minimização de funções com vários mínimos locais. Veremos como o algoritmo de Metropolis pode ser utilizado para o cálculo de constantes de moléculas diatômicas utilizando a expansão do potencial de longa distância com termo de energia de troca, e também fatores amortecimento (damping factors) (maiores detalhes no capítulo 5).

4.1 Mecânica estatística

Mecânica estatística é disciplina central da física da matéria condensada. É o campo do conhecimento que analisa propriedades de ensembles macroscópicos, i.e. grande número de átomos, líquidos e sólidos. O número de átomos costuma ser da ordem de 10^{23} por cm^3 , logo apenas o comportamento mais provável do sistema em equilíbrio térmico em uma dada temperatura é observado em experimentos. Isto pode ser caracterizado pela média e por pequenas flutuações em torno do comportamento médio do sistema, onde a média é tomada sobre o *ensemble* de sistemas idênticos introduzido por Gibbs. Neste *ensemble*, cada configuração, definido pelo conjunto de posições atômicas, $\{r_i\}$, do sistema é multiplicado pelo seu fator de probabilidade de Boltzmann $\exp(-E(\{r_i\})/k_B T)$, onde $E(\{r_i\})$ é a energia da configuração, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura.

Uma questão fundamental em mecânica estatística está concentrada no que acontece ao sistema no limite de baixas temperaturas. Sabe-se que neste limite o sistema macroscópico tende a popular configurações próximas aos estados fundamentais, e estes portanto exibirão propriedades dominantes em baixas temperaturas. Em termos práticos, temperatura baixa não é uma condição suficiente para encontrar estados fundamentais de matéria. Experimentos que determinam o estado de baixa temperatura de um material, por exemplo, formando um cristal a partir de uma fundição, são feitos por annealing da seguinte forma: Após fundir a substância diminui-se a temperatura vagarosamente levando um longo tempo na

vizinhança do ponto de congelamento (*freezing point*). Se isto não for feito o cristal resultante exibirá muitos defeitos, ou a substância poderá formar um vidro sem qualquer ordem cristalina.

Há uma conexão entre a otimização por annealing e a mecânica estatística. Nela procura-se estados de energia mínima em um particular sistema através de um modelo de partícula sujeita a um potencial a explorar e portadora de uma temperatura efetiva. Assim quando uma particular conformação é atingida inicia-se o resfriamento (ou congelamento), no qual a temperatura cai lentamente. Neste processo o sistema persiste com energia térmica para varrer as vizinhanças, mas na medida em que a temperatura diminui confina-se a partícula, de modo a garantir convergência para o mínimo local ao final da otimização.

4.2 O método de annealing simulado

O princípio do método de annealing simulado é análogo ao que acontece quando metais são cristalizados a uma taxa controlada. A temperatura diminuindo de maneira vagarosa permite aos átomos, no metal fundido, se alinharem para formar uma estrutura cristalina regular de alta densidade e baixa energia. Se a temperatura decrescer depressa, os átomos não terão tempo para se orientar e formar esta estrutura regular e o resultado é um material amorfo com arranjos de mais alta energia.

No método de annealing simulado, a função que queremos minimizar é análoga a energia de um sistema termodinâmico. Em altas temperaturas, o annealing simulado permite encontrar valores de função em pontos remotos. Em baixas temperaturas, o método de annealing simulado calcula valores da função somente em pontos locais e há maior resistência em aceitar um novo ponto com maior energia. Obviamente, a parte mais importante do método de annealing simulado (M.A.S.) é o chamado esquema de resfriamento (annealing) que especifica o quão rapidamente a temperatura é abaixada com a evolução da convergência. Isto é fruto de muita experimentação na aplicação específica. A seguir uma terminologia fundamental do M. A. S. :

a) Função objetiva \Rightarrow Uma função objetiva $f(.)$ mapeia um vetor entrada \vec{x} em um escalar E , onde cada \vec{x} é visto como um ponto no espaço de entrada. O objetivo do M.A.S. é fazer a amostra do espaço de entradas efetivamente para encontrar um \vec{x} que minimiza E .

$$E = f(\vec{x}) \quad (4.2.1)$$

- b) Função geradora \Rightarrow Uma função geradora $g(\cdot, \cdot)$ especifica a função densidade de probabilidade da diferença entre o ponto corrente e o próximo ponto a ser visitado. Especificamente, $\Delta\bar{x} = \bar{x}_{novo} - \bar{x}$ é uma variável randômica com função densidade de probabilidade $g(\Delta\bar{x}, T)$, onde T é a temperatura. Para M. A. S. comuns (especialmente quando utilizadas em aplicações de otimização combinatórias), $g(\cdot, \cdot)$ é usualmente uma função independente da temperatura T .
- c) função de aceitação \Rightarrow Após um novo ponto \bar{x}_{novo} ter sido calculado, M. A. S. decide se aceita ou rejeita este ponto baseado no valor de uma função aceitação $h(\cdot, \cdot)$.

A função mais freqüentemente utilizada é a distribuição de probabilidade de Boltzmann

$$h(\Delta E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (4.2.2)$$

onde k é uma constante dependente do sistema, T é a temperatura e ΔE é a diferença de energia entre \bar{x}_{novo} e \bar{x} .

$$\Delta E = f(\bar{x}_{novo}) - f(\bar{x}) \quad (4.2.3)$$

A prática comum é aceitar \bar{x}_{novo} com probabilidade $h(\Delta E, T)$. Note que quando ΔE for negativo, M. A. S. tende a aceitar o novo ponto e terminar em um estado de energia maior. Em outras palavras, M. A. S. pode ir tanto para cima quanto para baixo, mas em baixas temperaturas é menos provável que M. A. S. irá aceitar qualquer ação para aumentar a energia.

O esquema de annealing regula o quão rapidamente a temperatura T vai de altos para baixos valores, como função do tempo ou contagem de iteração. A interpretação exata de alto e baixo e a especificação de um bom esquema de annealing requer certos insights físicos específicos para cada problema e/ou tentativa e erro. A maneira mais fácil de escolher um esquema de annealing é decrescer a temperatura T de uma certa porcentagem em cada iteração. Segue abaixo o algoritmo para M. A. S. geral :

- a) Escolher ponto de partida \bar{x} e uma alta temperatura de partida. Escolha a contagem de iteração $k = 1$.

- b) Calcule a função objetiva $E = f(\bar{x})$.
- c) Selecione $\Delta\bar{x}$ com probabilidade determinada pela função geradora $g(\Delta\bar{x}, T)$. Escolha o novo ponto $\bar{x}_{novo} = \bar{x} + \Delta\bar{x}$.
- d) Calcule o novo valor da função objetiva $E_{novo} = f(\bar{x}_{novo})$.
- e) Escolha \bar{x} como \bar{x}_{novo} e E como E_{novo} com probabilidade determinada pela função aceitação $h(\Delta E, T)$, onde $\Delta E = E_{novo} - E$.
- f) Reduza a temperatura T de acordo com o esquema de resfriamento (usualmente simplesmente escolhendo $T = \eta T$, onde η é uma constante entre 0 e 1).
- g) Incremente a contagem de iteração k . Se k alcança a contagem máxima de iteração, pare de iteragir, caso contrário, volte a (c)

Em M. A. S. convencionais, também conhecidos como máquinas de Boltzmann, a função geradora é uma função densidade de probabilidade gaussiana :

$$g(\Delta\bar{x}, T) = (2\pi T)^{-n/2} \exp\left[-\|\Delta\bar{x}\|^2 / 2T\right] \quad (4.2.4)$$

onde $\Delta\bar{x} = \bar{x}_{novo} - \bar{x}$ é o desvio do novo ponto em relação ao anterior, T é a temperatura e n é a dimensão do espaço do problema em consideração. Pode se mostrar que uma máquina de Boltzmann utilizando a função geradora (4.2.4) pode encontrar um extremo global de $f(\bar{x})$ se a temperatura T for reduzida mais lentamente que $T_0 / \ln(k)$.

4.3 Mecânica Estatística Generalizada e GSA

Sabe-se que os modelos físicos são limitados e possuem um claro domínio de validade. A Mecânica Newtoniana, p. ex., descreve bem fenômenos macroscópicos com energias clássicas. No estudo de fenômenos cujas velocidades envolvidas sejam próximas à da luz no vácuo, a Relatividade Restrita será a teoria adequada para descrevê-los. No caso da Estatística de Boltzmann-Gibbs, vemos que é um modelo que descreve satisfatoriamente a natureza se as interações microscópicas forem de curto alcance (assim como a memória microscópica) e se as condições de contorno não forem multifractais. Caso estas condições não sejam satisfeitas, o modelo de Boltzmann-Gibbs não será adequado e uma extensão deverá ser feita. Tsallis, inspirado pela descrição probabilística de geometrias multifractais estendeu a Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs e propôs a forma abaixo para entropia [39,40,41] :

$$S_q = k \frac{1}{q-1} \left[1 - \sum_{i=1}^W p_i^q \right] \quad (4.3.1)$$

onde k é uma constante positiva, q é um parâmetro que caracteriza uma estatística particular e p_i é a probabilidade de encontrar o sistema no estado microscópico i (de um número total de W microestados).

No $\lim_{q \rightarrow 1} S_q$, recuperamos a estatística de Boltzmann-Gibbs

$$S = -k \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i \quad (4.3.2)$$

Podemos agora generalizar o método estocástico do algoritmo de annealing simulado baseado na estatística de Tsallis. A diferença está na probabilidade de aceitação $h(\Delta E, T)$ que é dada por :

$$h(\Delta E, T) = \min(1, [1 - (1 - q)\Delta E / KT]^{1/(1-q)}) \quad (4.3.3)$$

Esta função de aceitação é a utilizada no GSA, que é consideravelmente mais rápido na resolução de alguns problemas e soluções aceitas são encontradas em passos menores e em temperaturas maiores do que os algoritmos de annealing simulado tradicionais [42]. O método de annealing simulado generalizado foi utilizado para encontrarmos constantes de moléculas diatômicas como explicado nos capítulos 6 e 7.

Capítulo 5

Cálculo da energia de troca em moléculas diatômicas alcalinas pelo método de Levenberg-Marquardt : efeitos de período

5.1 Motivação

A análise de longo alcance para várias moléculas diatômicas é geralmente complicada devido aos dados experimentais obtidos da curva de energia potencial não satisfazerem as regras ou limites impostos nas partes da curva de energia potencial próximo da dissociação de forma que ela possa ser expandida em uma expansão multipolar representada por

$$V(r) = D_e - \sum_n C_n / r^n \quad (5.1.1)$$

onde $V(r)$ é a parte mais externa da curva de energia potencial, D_e é a energia de dissociação, r é a distância internuclear dos pontos de retorno externos, e C_n são os coeficientes de Van der Waals. Esta expansão está sujeita a limitações ou regras relacionadas à distância internuclear, que varia de autor para autor.

LeRoy [1] postula que devemos associar o crescimento da energia de troca e a quebra da expansão multipolar com os raios dos elétrons de valência nos átomos A e B , desde que ambos os efeitos ocorrem devido a sobreposição das nuvens eletrônicas. De acordo com [1], uma distância internuclear limite é postulada de forma que (5.1.1) seja válida para distâncias internucleares maiores que

$$r_{\text{lim}} = 2 \left(\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2} \right) \quad (5.1.2)$$

onde r_A e r_B são os raios das órbitas dos elétrons mais externos dos dois átomos. Isto implica que, para distâncias internucleares menores que (5.1.2) devemos incluir um termo de energia de troca devido a sobreposição das nuvens eletrônicas.

Stwalley [2] sugeriu uma regra (considerando argumentos análogos) que a expansão multipolar não deveria ser utilizada para distâncias internucleares menores que 5 *ångstrons*.

Infelizmente, as curvas de energia potencial para moléculas diatômicas são acessíveis principalmente para distâncias internucleares menores que a imposta por (5.1.2), que é geralmente tomada como padrão. Neste caso, um termo de troca deve ser considerado e a inclusão do mesmo gera um problema : Qual a forma funcional deste termo? Utilizamos uma forma exponencial simples sugerida por Herring[3], Tang *et al.* [4], e Mason e Monchick[5]

$$\phi_{exch} = Ae^{-ar} \quad (5.1.3)$$

onde A e a são parâmetros ajustáveis e r é a distância internuclear.

Várias curvas de energia potencial experimentais para o estado fundamental de moléculas diatômicas formadas por átomos alcalinos próximo do limite de dissociação foram analisadas utilizando (5.1.3) para representar a energia de troca. Os pontos de retorno para todas as moléculas estudadas estão abaixo do limite de LeRoy (5.1.2), que foi utilizado aqui como um limite de validade de (5.1.1). Para algumas moléculas, as constantes de Van der Waals (XC_n) e termos de troca são recalculados. Algumas das regras da validade ao utilizar (5.1.3) são também discutidas.

5.2 Tratamento teórico

Apenas estados eletrônicos fundamentais de moléculas alcalinas homonucleares e heteronucleares foram analisadas (Li_2 , $NaLi$, Na_2 , NaK , K_2 , Rb_2 , $RbCs$, Cs_2). Para todas as moléculas cujos dados experimentais existem para o estado eletrônico próximo do limite de dissociação, os pontos de retorno externos para as curvas de energia potencial estão abaixo dos limites impostos por (5.1.2). Assim, a expansão multipolar deveria ser desenvolvida considerando a energia de troca. Desta maneira, a energia total foi escrita como

$$V(r) = D_e - \sum_n C_n / r^n - Ae^{ar} \quad (5.2.1)$$

Em alguns casos, os valores das constantes de Van der Waals e constantes de troca foram tomadas de trabalhos anteriores [6],[7],[8],[9],[10],[11],[12],[13],[14]. Para as moléculas Li_2 , NaK e Rb_2 , os dados experimentais para serem utilizados nos

cálculos seguiram o critério que o termo $m+2$ da expansão de potência inversa (5.2.1) não é mais válido para valores de distâncias internucleares [1],[15-18]

$$r_{(m+2)/m} \leq (2C_{m+2} / C_m)^{1/2} \quad (5.2.2)$$

Este critério não pode ser considerado fundamental como será discutido na próxima sessão.

Os cálculos foram feitos utilizando a expansão multipolar truncada, incluindo a energia de troca pelo uso do método de Levenberg-Marquardt, como segue :

$$V(r) = D_e - C_6 / r^6 - C_8 / r^8 - C_{10} / r^{10} - Ae^{-ar} \quad (5.2.3)$$

Utilizando os valores teóricos de C_n ($n=6,8,10$) de Tang *et al.* [19], como valores de partida, e com o $\langle r^2 \rangle$ de Froese-Fischer [20], o r_{lim} e $r_{(m+2)/m}$, que estão listados na figura 5.2.1, foram obtidos para as moléculas de Li_2 , NaK e Rb_2 .

Molecule	$r_{lim}(\text{\AA})$	$r_{(m+2)/m}$
Li_2	16.850	6.939
NaK	20.333	7.758
Rb_2	22.466	8.576

Figura 5.2.1 - r_{lim} e $r_{(m+2)/m}$ calculados para Li_2 , NaK e Rb_2 .

Os pontos de retorno, como os valores de energia utilizados nos cálculos, para cada molécula estão listados na figura 5.2.2.

Molecule	D_e (cm ⁻¹)	C_6 (cm ⁻¹ Å ⁶)	C_8 (cm ⁻¹ Å ⁸)	C_{10} (cm ⁻¹ Å ¹⁰)	A (cm ⁻¹)	a (Å ⁻¹)
Li ₂ *	8516.69	6.693	1.098	2.917	4.421×10^6	1.765
NaLi[7]	7105.1	6.840	1.334	0.339	1.39×10^5	1.224
Na ₂ [8]	6022.11	7.300	1.476	0.416	1.73×10^6	1.552
NaK *	5274.8	11.608	3.089	0.930	1.99×10^6	1.471
K ₂ [9]	4450.71	17.435	6.956	1.838	4.86×10^6	1.501
Rb ₂ *	3994.1	23.455	8.183	3.065	1.30×10^7	1.591
RbCs[13]	3837.9	29.361	11.431	4.380	2.01×10^7	1.611
Cs ₂ [14]	3649.5	32.98	12.54	5.525	1.96×10^7	1.523

Figura 5.2.2 - valores de energia de dissociação, constantes de Van der Waals C_n ($n=6,8,10$) e parâmetros de energia de troca consideradas neste trabalho.

A sistemática dos cálculos são descritos em [8,9] e pode ser resumida como segue :

- Com todos os coeficientes livres realizamos os cálculos. Como valores de partida, D_e para cada estado fundamental eletrônico foi tomado do artigo correspondente e os valores teóricos de Tang *et al.* [19] foram utilizados para os C_n . Os parâmetros A e a foram deixados livres com seus valores correspondentes publicados.
- D_e e os C_n foram deixados fixos com os valores obtidos no primeiro passo e A e a foram calculados como parâmetros livres.
- A e a foram deixados fixos com os valores obtidos no segundo passo, para cada estado eletrônico fundamental, D_e e C_6 foram deixados fixos com valores obtidos no primeiro passo. C_8 e C_{10} foram deixados livres para cálculos.
- Finalmente D_e e C_6 foram deixados livres para os estados eletrônicos fundamentais, e todos os outros coeficientes foram fixados com seus últimos valores obtidos para cada estado.

Os últimos três estágios foram repetidos para cada molécula até atingir convergência em todas as determinações. Desta forma os C_n , A e a , obtidos nos cálculos estão listados na tabela 5.2.3, assim como os valores de outras moléculas. As incertezas dos coeficientes C_6 são estimadas em 5%, enquanto que coeficientes maiores podem ter erros maiores. Para os parâmetros de energia de troca (A e a), as incertezas estão em torno de 10%.

Molecule	D_e (cm ⁻¹)	C_6 (cm ⁻¹ Å ⁶)	C_8 (cm ⁻¹ Å ⁸)	C_{10} (cm ⁻¹ Å ¹⁰)	A (cm ⁻¹)	a (Å ⁻¹)
Li ₂ *	8516.6	6.014	1.307	4.247	4.24×10^4	1.198
RbCs*	3837.9	29.361	11.431	4.380	1.67×10^7	1.594

Figura 5.2.3 - valores de energia de dissociação, constantes de Van der Waals C_n ($n=6,8,10$) e parâmetros de energia de troca consideradas para Li₂ e RbCs após novos cálculos como explicado no texto.

5.3 Análise dos resultados

Os valores de D_e e C_n calculados neste trabalho para Li₂, NaK e Rb₂ não são muito diferentes dos valores previamente obtidos [6,11,12]. Por outro lado, A e a diferem consideravelmente de valores obtidos anteriormente e alguns resultados interessantes podem ser obtidos quando nos aprofundamos mais.

Em primeiro lugar, somente os valores de A para todas as moléculas podem ser analisados. Esta constante pode ser considerada o “peso” da função que representa a energia de troca. Quando colocada em um gráfico todos os A com a massa reduzida das moléculas (figura 5.3.1), pode ser observado que todos os valores estão mais ou menos ajustados por uma reta, com exceção para Li₂ e Rb₂ representados no gráfico em pontos pretos. Nesta figura, as incertezas estão representadas por barras de erro. Para os valores de A obtidos em outros trabalhos, assumimos um erro de 10% como incerteza mínima, considerando que pudesse ser maior.

Este tipo de resultado pode indicar primeiramente que não se pode representar a energia de troca por (5.1.3) ou que esta forma funcional não pode representar a energia de troca para todos os pontos de retorno externos escolhidos na região da curva de potencial. Seguindo a segunda indicação, um novo ajuste foi feito utilizando somente os últimos três pontos da curva de potencial para a molécula Li₂. O resultado

deste procedimento pode ser observado na tabela 5.2.3 e na figura 5.3.1 como um triângulo para a molécula Li_2 .

O mesmo procedimento foi utilizado para a molécula RbCs , onde os últimos cinco pontos na curva de potencial foram utilizados para realização de um novo ajuste. Os resultados podem ser observados na segunda linha da tabela 5.2.3 e como um triângulo na figura 5.3.1.

Pode ser observado que, agora todos os valores de A estão em uma linha reta. A análise final deste parâmetro para a energia de troca, considerando que todos os estados eletrônicos são formados por átomos S , para todas as moléculas estudadas, mostra claramente que há uma forte dependência linear deste parâmetro A ao longo das séries diatômicas alcalinas.

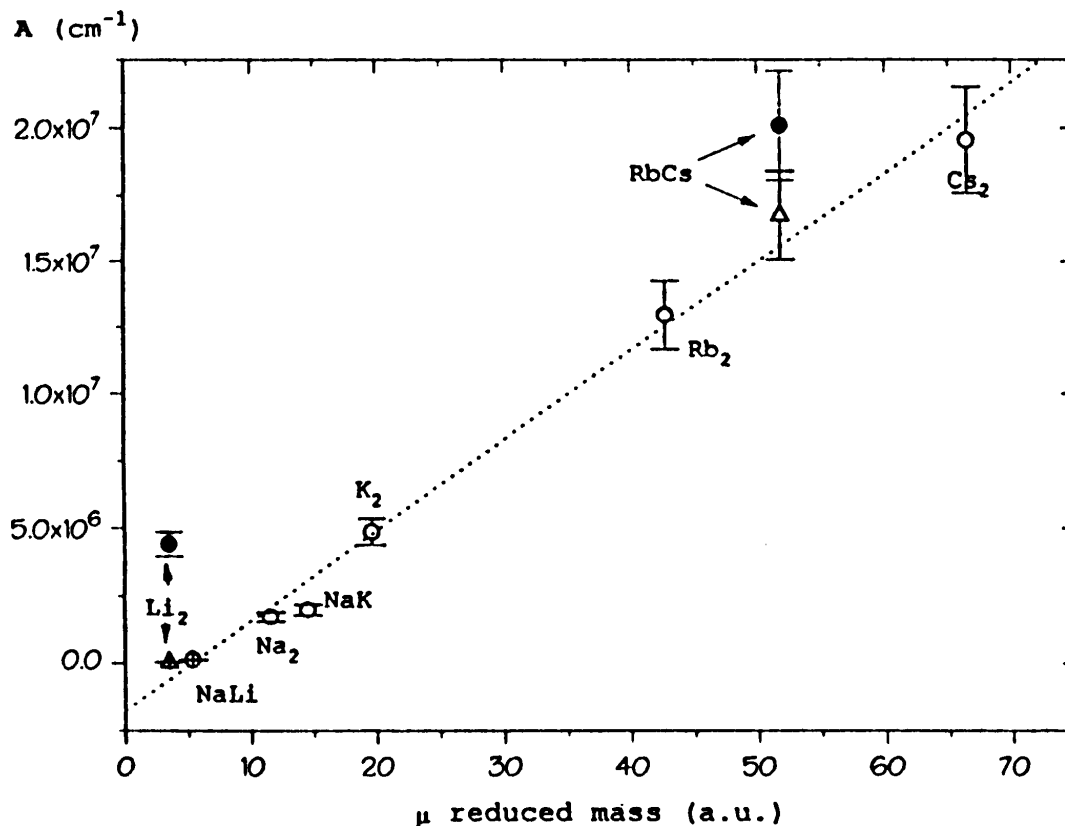


Figura 5.3.1 - Os valores de A para todas as moléculas como função da massa reduzida.

Analisando agora os valores de a para todas as moléculas, observa-se alguns resultados interessantes. Este parâmetro pode ser considerado um fator de amortecimento para energia de troca (no mínimo quando representado por (5.2.3)). Pode ser observado na figura 5.3.2, onde somente os últimos valores de a estão no gráfico, que para todas as moléculas, com exceção do Li_2 e do NaLi , os valores de a estão em torno de 1.5 (ângstroms^{-1}), e para estas duas moléculas os valores de a estão em torno de 1.2 (ângstroms^{-1}). Nesta figura as incertezas são representadas por barras de erro, como na figura 5.3.1. Para os valores de a calculados em outros trabalhos também foi assumido que os erros eram de 10%.

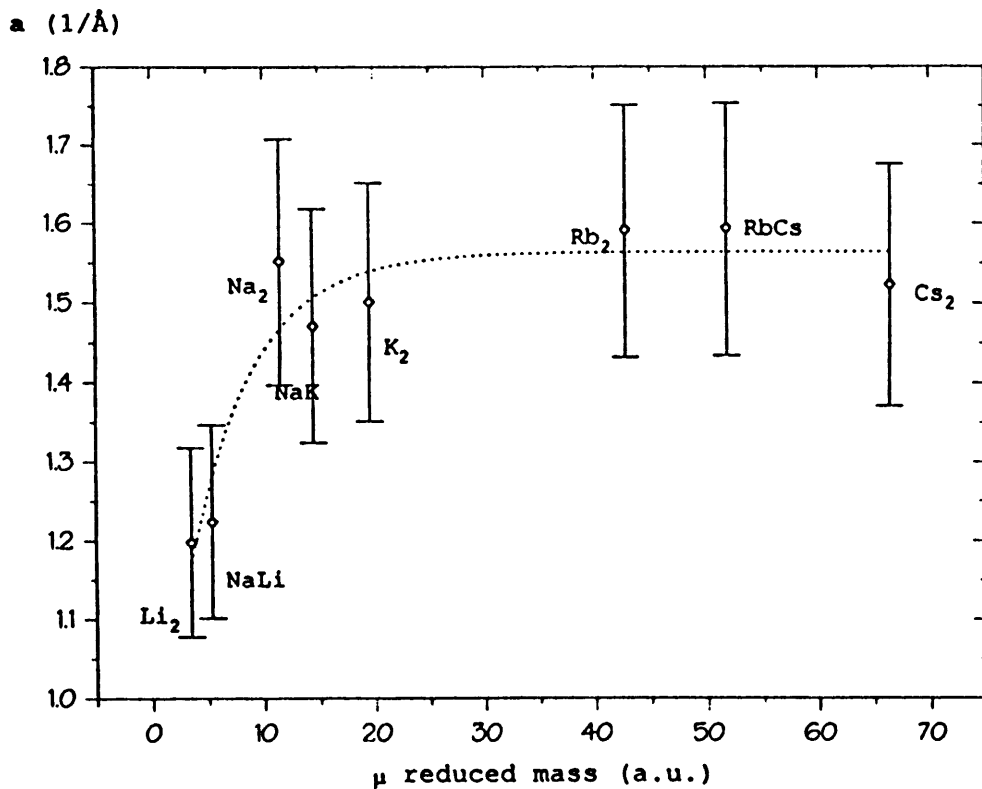


Figura 5.3.2 - Os valores de A para todas as moléculas como função da massa reduzida.

5.4 Discussão

Investigamos a energia de troca de moléculas diatômicas assumindo uma forma exponencial simples (5.2.3) para ela com dois parâmetros ajustáveis (A e a) e a distância internuclear r . Considerando que o comportamento de troca seja

analisada em uma região de longo alcance, pode ser assumido que esta energia de troca seja devido, basicamente, aos elétrons de valência dos átomos que formam a molécula. Desta maneira, pode ser esperado que a curva representadora desta energia seja a mesma para todas as moléculas, mudando apenas em magnitude. Este comportamento não é observado em nossos resultados. Por outro lado, ao considerar a mesma distância internuclear para diferentes moléculas, maiores valores de energia em função da massa reduzida deveria ser esperada.

De acordo com os resultados obtidos aqui, observamos este comportamento para o parâmetro “peso” A para energia de troca como função da massa reduzida, $A(\mu)$. A figura 5.3.1 claramente exhibe uma dependência linear de A com relação a massa reduzida. Considerando os elementos alcalinos isoeletrônicos na primeira família da tabela de Mendeleev, indo do Li ao Cs, passamos de um elétron $2s$ a um $6s$. Este tipo de comportamento, conhecido como efeito de período, já foi observado em física do estado sólido para sequências isoeletrônicas nd^{10} [21]. O peso da energia de troca é maior quando consideramos a molécula Cs_2 quando comparada a molécula Li_2 . Assim o parâmetro A descreve um efeito de período.

Agora o parâmetro a pode ser examinado com maior cautela. Considerando que, para todas as moléculas, o estado eletrônico fundamental é formado por s elétrons, o fator de amortecimento a deveria ser o mesmo para todos os casos. Da figura (5.3.2) observamos que este não é o caso. Este parâmetro mostra um crescimento como função da massa reduzida, indicando um decaimento mais rápido da energia de troca para moléculas mais pesadas. Este comportamento, do nosso ponto de vista, pode ser explicado se as interações dos caroços atômicos são levados em conta, considerando que as nuvens eletrônicas fechadas crescem como função da carga e , conseqüentemente, com a massa reduzida.

Apesar de não conhecermos um método analítico de descrição desta interação, podemos considerá-la como um termo de repulsão, com origem Coulômbica, na energia de troca. Ela deveria aumentar com o número de elétrons nas nuvens eletrônicas fechadas, e conseqüentemente com a massa reduzida, e deveria decrescer com a distância internuclear. Desta maneira, o termo atribuído a energia de troca no apresentado por

$$\phi_{exch}' = \phi_{exch} + C(\mu, r) \quad (5.4.1),$$

onde ϕ_{exch} é o termo não “contaminado” pela interação do caroço e $C(\mu, r)$ é o termo da interação do caroço (uma função da massa reduzida e da distância internuclear).

Pode ser assumido que $C(\mu, r)$ decai vagarosamente quando r cresce. Desta maneira, ajustando ϕ_{exch} a uma forma exponencial leva a uma representação “efetiva” da energia de troca. Assim este “efeito caroço” dá um valor a efetivo (obtido em nossos cálculos) que aumenta com a massa reduzida desde que $C(\mu, r)$ pode ser assumido como tendo pequeno peso para moléculas com menor massa reduzida. Pode ser observado na figura (5.3.2) que este efeito tende a saturação em moléculas mais pesadas e a tende, assintoticamente a um valor constante.

5.5 Conclusão

O ajuste direto dos pontos de retorno externos de algumas moléculas diatômicas formadas por átomos alcalinos utilizando (5.2.3) levou a algumas características interessantes com relação aos parâmetros A e a da forma funcional que representa a energia de troca. Os resultados mostram que existe uma forte dependência dos parâmetros com a massa reduzida μ das moléculas diatômicas, revelando um efeito de período para o parâmetro A , o peso da energia de troca. Seguindo um modelo fenomenológico simples, o comportamento do parâmetro a pode também ser entendido como função da massa reduzida.

Apesar de ser um método fraco de determinação de parâmetros de longo alcance para a curva de energia potencial [1,22], o método de ajuste direto dos pontos de retorno continua sendo a única maneira de obter parâmetros de interação no alcance da distância internuclear onde não se pode desprezar a energia de troca.

Finalmente, apesar do número de resultados experimentais ser reduzido, entendemos que este resultado interessante, descrevendo um efeito de período, pode trazer à luz boas maneiras de lidar com informações relevantes sobre estes sistemas. Além do mais, é esperado que outras famílias de curvas possam também ser obtidas a partir das moléculas diatômicas homonucleares.

Capítulo 6

Cálculo da energia de troca e do fator de amortecimento por annealing simulado.

Tomando como base a discussão dos capítulos anteriores calculamos a energia de troca e o fator de amortecimento de algumas moléculas diatômicas (Li_2 , NaLi , Na_2 , NaK , K_2 , Rb_2 , RbCs , Cs_2) formadas por átomos alcalinos através do método de annealing simulado.

6.1 Tratamento teórico

Como vimos no capítulo anterior, para todas as moléculas cujos dados experimentais existem para o estado eletrônico próximo do limite de dissociação, os pontos de retorno externos para as curvas de energia potencial estão abaixo dos limites impostos por (5.1.2) podendo escrever a expansão multipolar como (5.2.1). Como no caso anterior, os dados experimentais para serem utilizados nos cálculos seguiram o critério do termo $m+2$ da expansão de potência inversa (5.2.2) e os resultados obtidos para este critério foram (os dados para o cálculo deste critério para cada molécula foram tirados do banco de dados no endereço <http://cfa-www.harvard.edu/~dvrinceanu/Mircea/AlkaliMetal.html> assim como as contantes teóricas para cálculos) :

Molécula	Li2	NaLi	Na2	NaK	K2	Rb2	RbCs	Cs2
Limite C8	5.791	6.134	6.525	7.156	7.756	8.347	8.799	9.230
Limite C10	7.035	7.220	7.443	7.967	8.471	8.830	9.112	9.402

Figura 6.1.1 - Os valores limites de C8 e C10.

Agora o ajuste da expansão multipolar mais a energia de troca foi feito pelo método de annealing simulado (4) e obtivemos o resultado abaixo:

Molécula	D_e (cm^{-1})	C_6 ($\text{cm}^{-1} \text{A}^6$)	C_8 ($\text{cm}^{-1} \text{A}^8$)	C_{10} ($\text{cm}^{-1} \text{A}^{10}$)	A (cm^{-1})	a (A^{-1})
Li_2	8516.69	6.734	1.126	0.279	4.421×10^6	1.765
NaLi	7105.1	7.052	1.303	0.354	1.39×10^5	1.224
Na_2	6022.11	7.113	1.529	0.422	1.73×10^6	1.552
NaK	5274.8	11.585	2.981	0.944	1.99×10^6	1.471
K_2	4450.71	18.362	5.485	1.980	4.12×10^6	1.476
Rb_2	3994.7	21.369	7.416	2.880	1.25×10^7	1.529
RbCs	3837.9	25.465	9.870	4.062	2.05×10^7	1.618
Cs_2	3649.5	30.548	13.056	5.777	1.98×10^7	1.481

Figura 6.1.2 - As constantes de moléculas diatômicas alcalinas obtidas pelo método de annealing simulado.

Observe que os resultados acima não diferem muito dos obtidos no capítulo anterior. Além do mais, a diferença dos C_n é ainda menor se comparada com os valores teóricos tomados como ponto de partida. Isso sem contar com o fato de que não congelamos qualquer parâmetro como fizemos com o método de Levenberg-Marquardt conforme explicado em (5). Uma vez visto a eficácia do método de annealing simulado, resolvemos testar um novo modelo para calcular as constantes do fator de amortecimento na expansão de Van der Waals

$$V(r) = D_e - \sum_n f_n(r) \frac{C_n}{r^n} - Ae^{-ar} \quad (6.1.1)$$

onde a forma $f_n(r) = [1 - e^{-\alpha(r-n\beta)}]^n$ foi proposta por Koide, Meath e Allnatt [23] e as constantes ajustáveis são α e β . n é a ordem multipolar e r a distância internuclear.

Para o ajuste, entretanto, foi necessário acrescentar termos de segunda ordem como mencionado em [13,14]. Por esta razão, os termos C_{12} foram calculados utilizando a relação de recorrência proposta por Tang et. Al. [24]:

$$C_{(2n+4)} = \left(\frac{C_{(2n+2)}}{C_{2n}} \right)^3 C_{(2n-2)} \quad (6.1.2)$$

utilizando os valores teóricos obtidos no endereço mencionado. Os termos C_{12} para as moléculas foram mantidos constantes durante os cálculos e os valores iniciais de α e β foram obtidos considerando uma relação linear com a massa reduzida, obtido pelo método de mínimos quadrados, cujos pontos eram os dados obtidos de α e β das moléculas RbCs e Cs₂ [13,14]. Todos os termos foram deixados livres para o ajuste pelo método de annealing simulado. A convergência foi obtida para os valores abaixo:

Molécula	De (cm ⁻¹)	C ₆ (cm ⁻¹ A ⁶)	C ₈ (cm ⁻¹ A ⁸)	C ₁₀ (cm ⁻¹ A ¹⁰)	A (cm ⁻¹)	a (A ⁻¹)	α	β
Li ₂	8516.69	6.723	1.126	0.276	4.429 X10 ⁶	1.782	0.712	0.01507
NaLi	7105.1	7.011	1.337	0.347	1.17 X10 ⁵	1.24	0.766	0.02305
Na ₂	6022.33	7.066	1.523	0.419	1.74 X10 ⁶	1.56	0.758	0.04839
NaK	5274.8	11.544	2.976	0.942	1.97 X10 ⁶	1.49	0.749	0.06171
K ₂	4450.7	18.354	5.542	1.985	4.83X10 ⁶	1.52	0.741	0.08371
Rb ₂	3992.8	21.039	7.415	2.924	1.323X10 ⁷	1.54	0.698	0.18104
RbCs	3836.9	25.446	9.747	4.124	1.985 X10 ⁷	1.48	0.679	0.23419
Cs ₂	3648.2	30.219	12.981	5.771	1.98 X10 ⁷	1.47	0.651	0.27604

Figura 6.1.3 - As constantes de moléculas diatômicas alcalinas e os fatores de amortecimento obtidas pelo método de annealing simulado.

As incertezas para D_e e C_6 são estimadas como sendo menores que 5%, para C_8 e C_{10} como sendo menores que 30% e, para A , a , α e β variando sendo desde menor que 5E-4% no caso do Li_2 como da ordem de 50 % no caso do NaLi (ver detalhes do cálculo de erros no algoritmo no código escrito na linguagem C++ [25,26,49]).

A temperatura inicial tomada como ponto de partida foi para todas as moléculas estudadas igual a 100σ , onde $\sigma = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i, P1...Pm)]^2$, ou seja, a somatório do quadrado da diferença entre o valor experimental e a expansão multipolar, que é a função interpoladora. Segue abaixo o valor da convergência em σ para cada molécula:

Molécula	σ
Li_2	0.590163
NaLi	0.443897
Na_2	0.615610
NaK	0.069412
K_2	0.854845
Rb_2	0.029484
RbCs	0.449596
Cs_2	0.826889

Figura 6.1.4 - convergência em σ

Seguindo a mesma filosofia do capítulo anterior, verificamos como as novas constantes A , a , α e β se comportam em função da massa reduzida, conforme mostram as figuras 6.1.5 a 6.1.8.

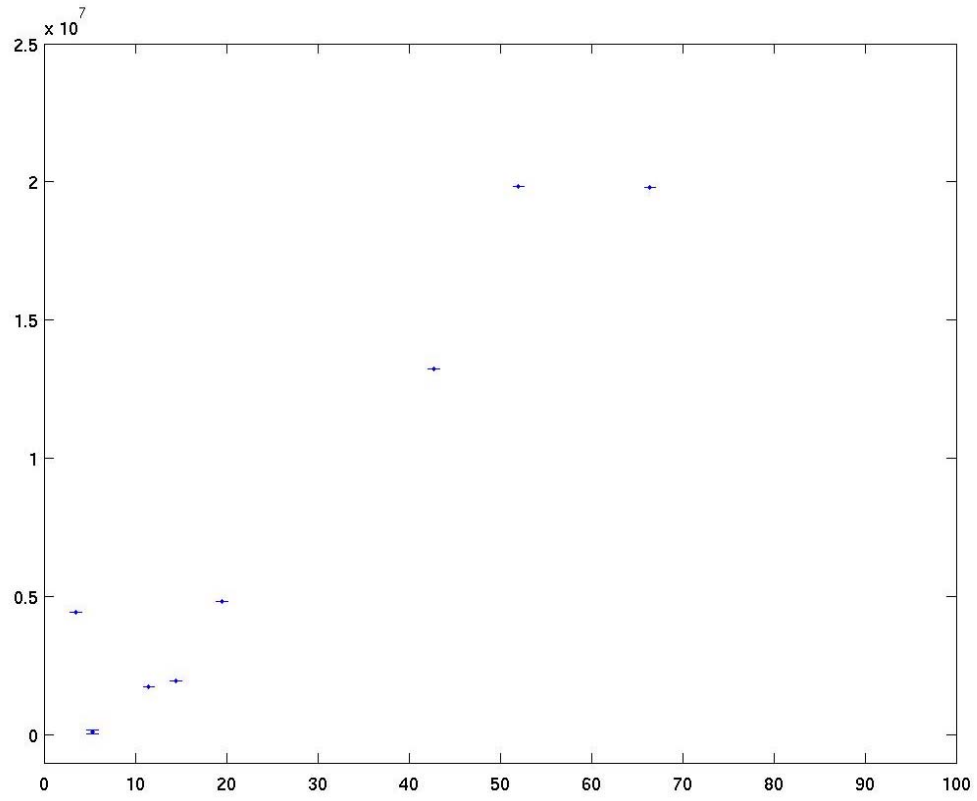


Figura 6.1.5 - Gráfico $A \times$ massa reduzida

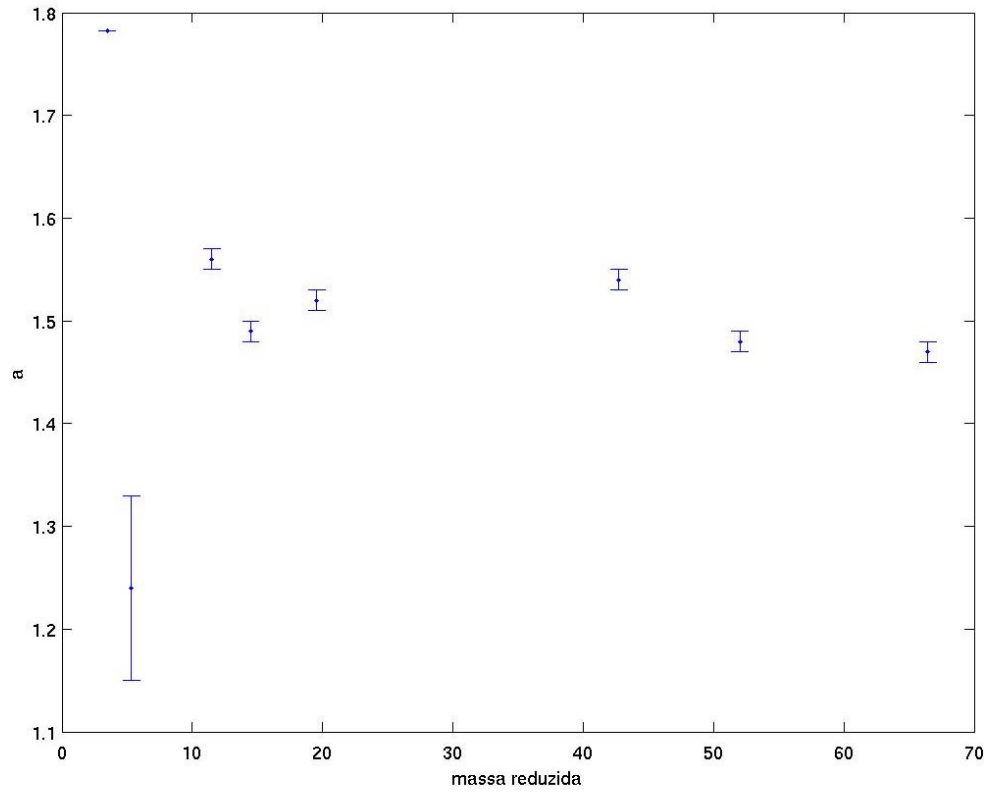


Figura 6.1.6 - Gráfico a x *massa reduzida*

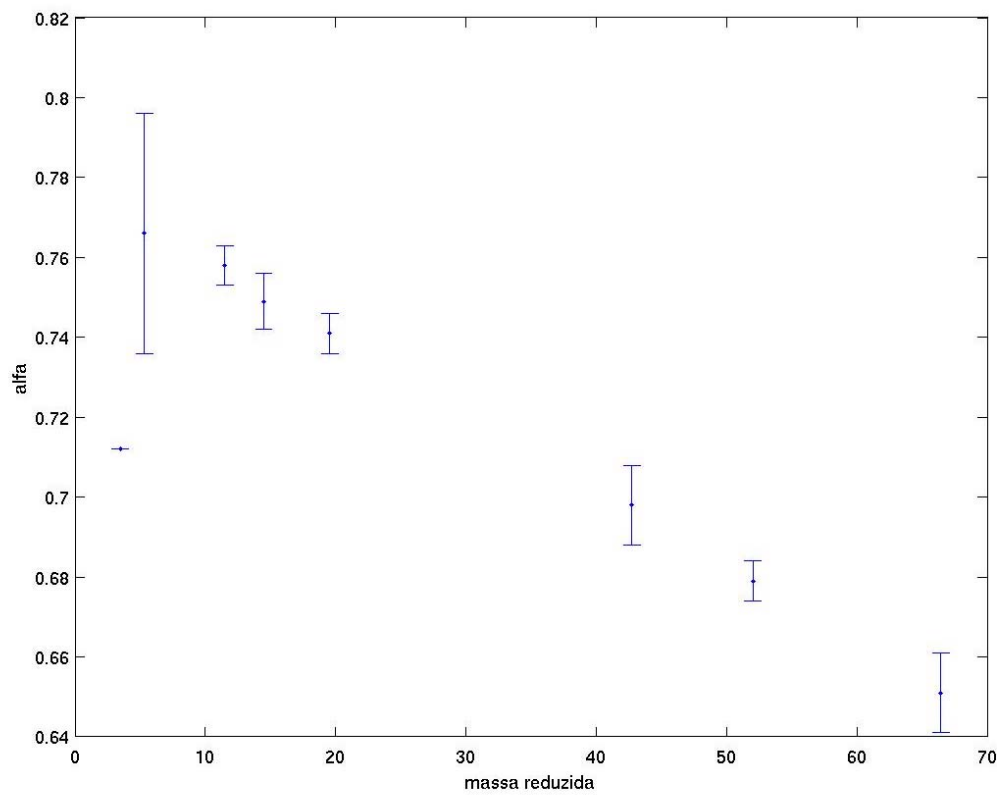


Figura 6.1.7 - Gráfico α x *massa reduzida*

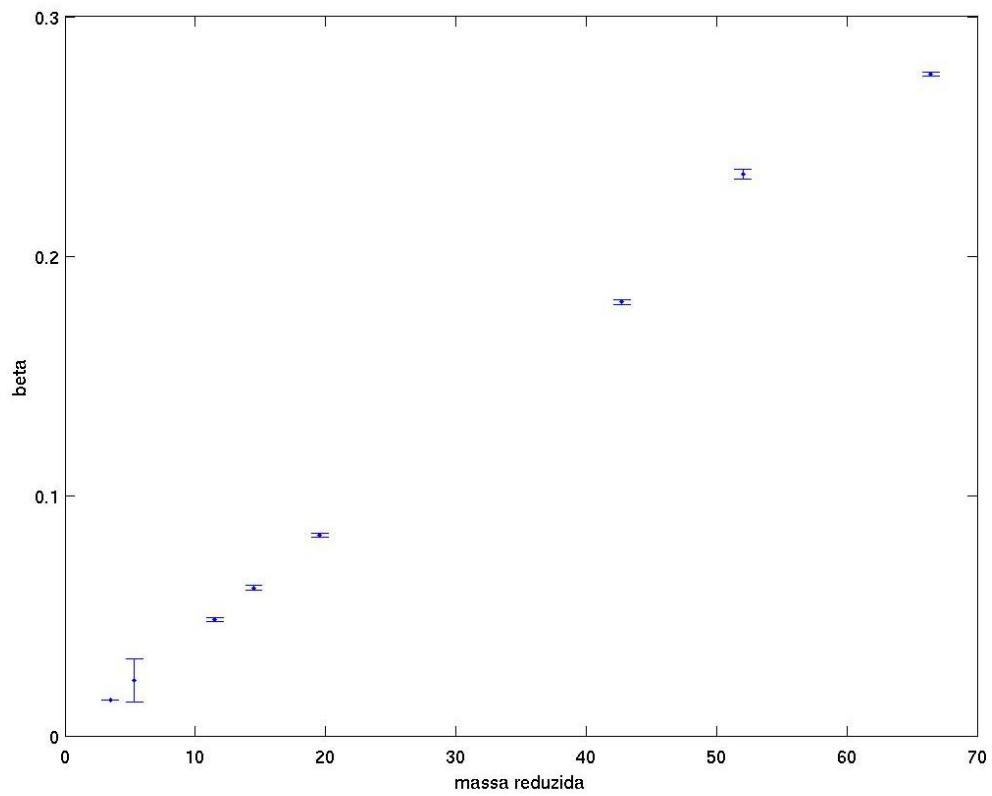


Figura 6.1.8 - Gráfico β x *massa reduzida*

6.2 Conclusão

Vimos que o ajuste direto dos pontos de retorno externos de algumas moléculas diatômicas formadas por átomos alcalinos utilizando o método de annealing simulado levou às mesmas características interessantes com relação aos parâmetros A e a da forma funcional que representa a energia de troca além de fornecer uma estimativa para os parâmetros α e β (o método de annealing simulado revelou que este é praticamente uma função linear da massa reduzida) do fator de amortecimento. Alguns pontos interiores de moléculas mais pesadas, como RbCs e Cs₂ tiveram que ser excluídos para conseguirmos os resultados apresentados. Isso pode significar que o modelo teórico não se aplica satisfatoriamente para essas moléculas. De fato, veremos no próximo capítulo que temos um modelo de potencial de longo alcance para moléculas diatômicas que melhor justifica os resultados experimentais.

Apesar de ser um método fraco de determinação de parâmetros de longo alcance para a curva de energia potencial [1,22], o método de ajuste direto dos pontos de retorno continua sendo a única maneira de obter parâmetros de interação no alcance da distância internuclear onde não se pode desprezar a energia de troca.

Para finalizar convém notar que o método de annealing simulado é um método simples e direto, não dependente de derivadas e sempre evita mínimos locais, mas não podemos garantir que os resultados do algoritmo não sejam de um mínimo local. Quanto maior for a temperatura inicial, maior será a probabilidade de não ficarmos em um mínimo local apesar do gerador de números aleatórios ser determinante no sucesso do método. O gerador de números aleatórios pode determinar o aumento da velocidade de convergência ou o fracasso do método, uma vez que é ele quem determina o incremento para um novo ponto a ser aceito ou não dependendo da probabilidade de aceitação.

Capítulo 7

Análise de alguns modelos para interação de longo alcance de moléculas diatômicas alcalinas homonucleares pelo método de annealing simulado generalizado.

7.1 Motivação

Vimos no capítulo anterior a aplicação do método de annealing simulado generalizado para prevermos as constantes do fator de amortecimento para moléculas diatômicas alcalinas. Convém enfatizarmos mais uma vez que não precisamos, em nenhum momento, congelar qualquer constante ou nos preocupar com a extrema instabilidade que tínhamos ao utilizar o método de Levenberg-Marquardt para as funções não-lineares que estávamos testando. Por isso, resolvemos também testar outros modelos com o método de annealing simulado generalizado para verificarmos, entre eles, qual melhor justificava os resultados experimentais. Além dos modelos utilizados nos dois capítulos anteriores (5.2.1 e 6.1.1), foram testados o modelo de Knox e Rudge [31] com e sem fator de amortecimento e um modelo baseado no trabalho de Smirnov e Chibisov [27,28,29,30] com e sem fator de amortecimento apenas para moléculas diatômicas homonucleares, já que o modelo de Smirnov e Chibisov para moléculas diatômicas heteronucleares possui integrais bastante complexas e, por isso, foi deixado para um tratamento posterior se valesse a pena o investimento [2]. As novas funções testadas foram

$$V(r) = D_e - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - Ar^\beta e^{\left(\frac{a_0}{r} - ar\right)} \quad (7.1.1)$$

$$V(r) = D_e - \sum_n f_n(r) \frac{C_n}{r^n} - Ar^\beta e^{\left(\frac{a_0}{r} - ar\right)}, \quad n=6,8,10 \quad (7.1.2)$$

$$V(r) = D_e - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - Ar^\beta e^{-2\alpha r} \quad (7.1.3)$$

$$V(r) = D_e - \sum_n f_n(r) \frac{C_n}{r^n} - Ar^\beta e^{-2\alpha r}, \quad n=6,8,10 \quad (7.1.4)$$

onde $f_n(r) = [1 - e^{-\alpha(r-n\beta)}]^n$ como no capítulo anterior.

Os modelos (7.1.1), (7.1.2) e (7.1.4) apresentam uma grande instabilidade e não conseguem representar os dados experimentais. Apenas o modelo (7.1.3) obteve êxito ao ser comparado com os dados experimentais, e isso sem precisarmos cortar pontos de moléculas pesadas como no caso do modelo utilizado no capítulo anterior. Isso tem a ver com o fundamento físico do modelo (2).

7.2 Resultados

Os dados teóricos tomados como ponto de partida para as constantes foram tirados de <http://cfa-www.harvard.edu/~dvrinceanu/Mircea/AlkaliMetal.html>, para as constantes do fator de amortecimento o resultado apresentado no capítulo anterior. Para a energia de troca em (7.1.1) e (7.1.2) os dados foram tirados de [31] e para a energia de troca em (7.1.3) e (7.1.4) os dados foram tirados de [30].

Segue os dados obtidos utilizando o modelo (7.1.3) :

Molécula	D_e (cm ⁻¹)	C_6 (cm ⁻¹ A ⁶)	C_8 (cm ⁻¹ A ⁸)	C_{10} (cm ⁻¹ A ¹⁰)	A (cm ⁻¹)	α	β
Li ₂	8516.69	6.734	1.145	0.282	38.41 X10 ²	1.19X10 ¹⁰	4.556
Na ₂	6022.11	7.113	1.529	0.422	25.46 X10 ²	1.16 X10 ¹⁰	4.691
K ₂	4432.9	18.461	5.668	2.132	5.71 X10 ²	1.19 X10 ¹⁰	5.433
Rb ₂	3991.5	21.477	7.287	2.813	4.06 X10 ²	1.03 X10 ¹⁰	5.032
Cs ₂	3649.5	30.530	13.015	5.748	2.41 X10 ²	1.01 X10 ¹⁰	5.542

figura 7.2.1 - As constantes de moléculas diatômicas alcalinas e da energia de troca obtidas pelo método de annealing simulado para o modelo (7.1.3).

As incertezas para D_e e C_6 são estimadas como sendo menores que 0.01%, para C_8 e C_{10} como sendo menores que 0.1% e, para A , a , α e β variando sendo desde menor que 1.0×10^{-4} % até 1%. O cálculo do erro foi feito considerando um espalhamento entre todos os valores obtidos para as constantes, cuja média foi tirada e subtraída do valor do ponto de erro total mínimo. Depois o módulo do quociente entre esse resultado e o menor entre a média e o valor de mínimo foi considerado como o erro da constante considerada (Detalhes no algoritmo em C⁺⁺ no Apêndice). Devemos notar que se escolhermos uma temperatura inicial muito grande teremos uma probabilidade de dar saltos muito grandes, fazendo com que tenhamos uma

dispersão muito maior, que pode fazer com que o cálculo do erro supondo uma espécie de espalhamento possa dar valores muito grandes o que poderá invalidar o resultado obtido.

Comparação entre os resultados de D_e e C_n obtidos neste capítulo e no capítulo 6 :

Molécula	D_e (cm^{-1})	C_6 ($\text{cm}^{-1} \text{A}^6$)	C_8 ($\text{cm}^{-1} \text{A}^8$)	C_{10} ($\text{cm}^{-1} \text{A}^{10}$)
Li ₂ [1]	8516.69	6.734	1.145	0.282
Li ₂ [2]	8516.69	6.723	1.126	0.276
Na ₂ [1]	6022.11	7.113	1.529	0.422
Na ₂ [2]	6022.33	7.066	1.523	0.419
K ₂ [1]	4432.9	18.461	5.668	2.132
K ₂ [2]	4450.7	18.354	5.542	1.985
Rb ₂ [1]	3991.5	21.477	7.287	2.813
Rb ₂ [2]	3992.8	21.039	7.415	2.924
Cs ₂ [1]	3649.5	30.530	13.015	5.748
Cs ₂ [2]	3648.2	30.219	12.981	5.771

Figura 7.2.2 – Comparação dos valores das constantes D_e e C_n obtidos neste capítulo e no capítulo 6. As incertezas para D_e e C_6 são estimadas como sendo menores que 0.01%, para C_8 e C_{10} como sendo menores que 0.1% no caso [1] obtidos neste capítulo. As incertezas para D_e e C_6 são estimadas como sendo menores que 5%, para C_8 e C_{10} como sendo menores que 30% no caso [2] obtidos no capítulo 6.

Novamente, verificamos a dependência dos valores de A , α e β em função da massa reduzida conforme pode ser visto nas figuras (7.2.3) a (7.2.5):

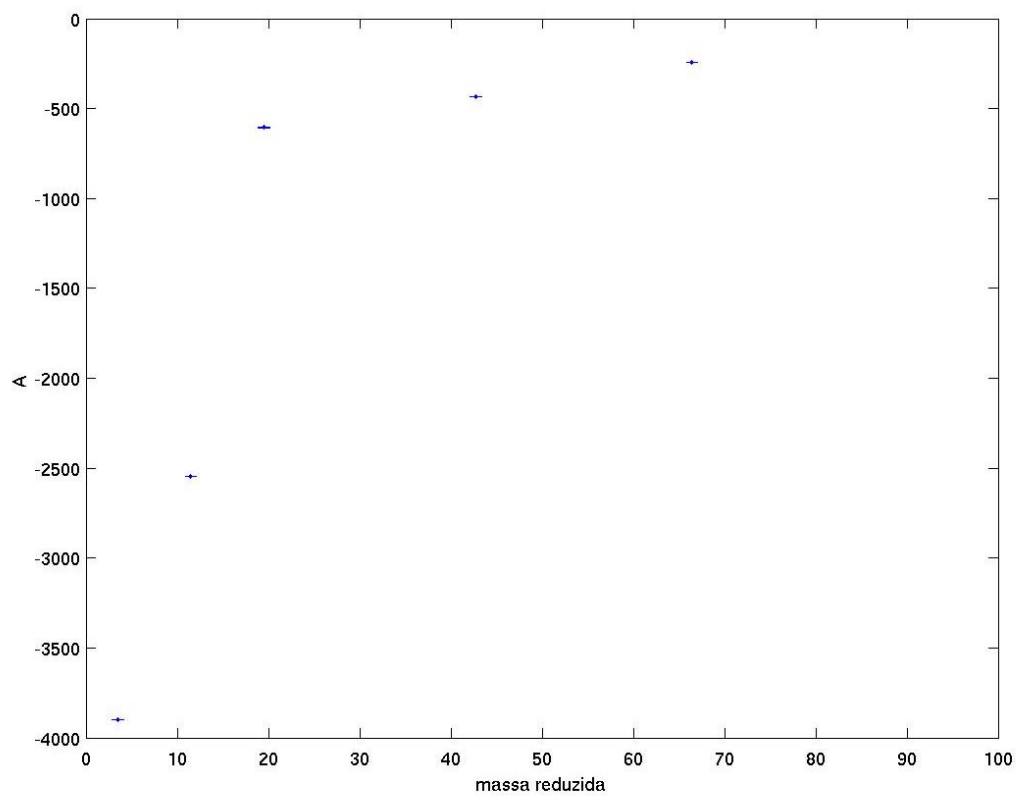


Figura 7.2.3 - Gráfico A X *massa reduzida*

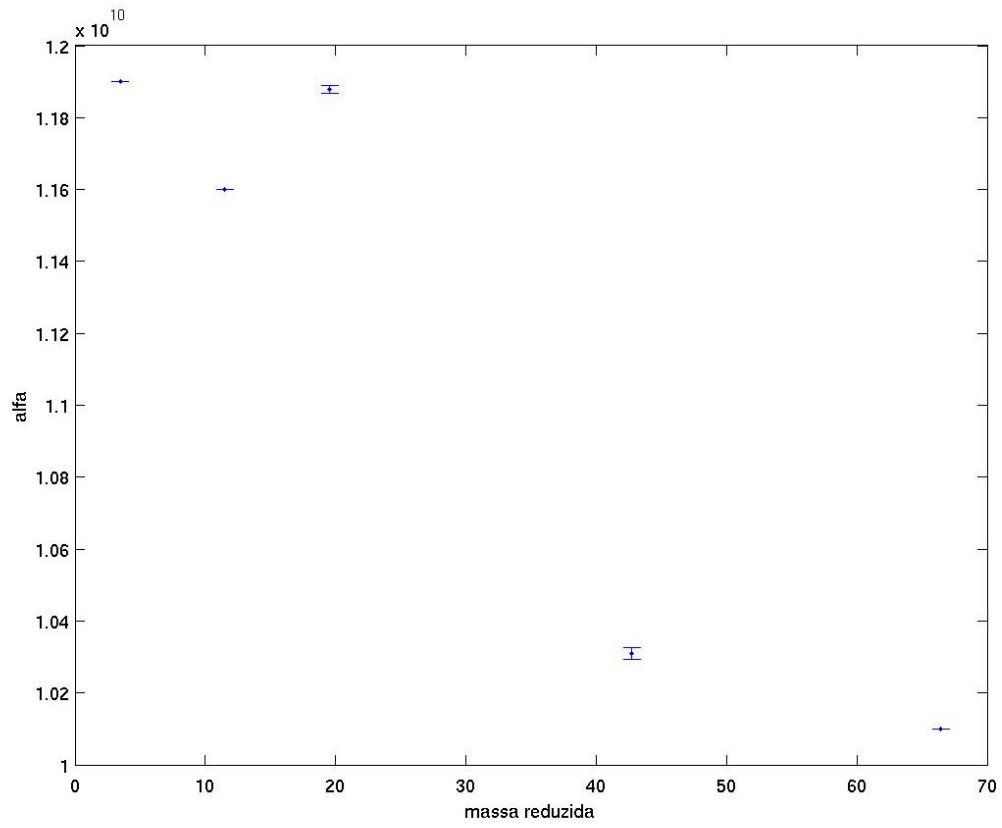


Figura 7.2.4 - Gráfico α X *massa reduzida*

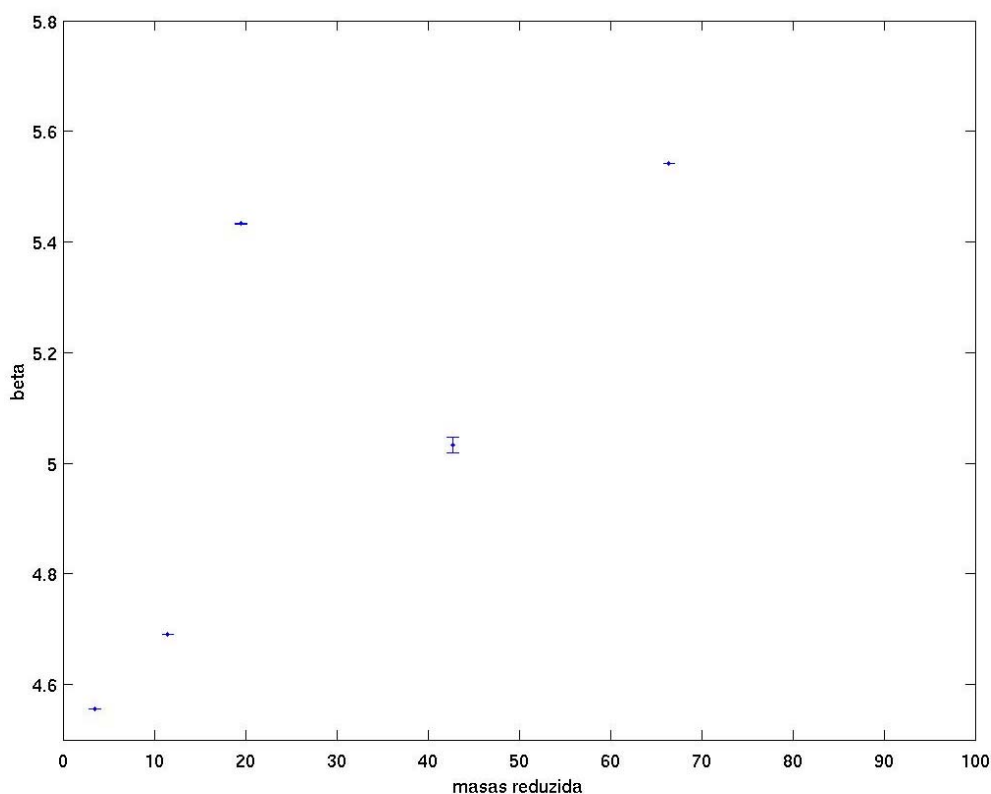


Figura 7.2.5 - Gráfico β X *massa reduzida*

Moléculas	$A_{\text{experimental}}$	$A_{\text{teórico}}$	$\alpha_{\text{experimental}}$	$\alpha_{\text{teórico}}$	$\beta_{\text{experimental}}$	$\beta_{\text{teórico}}$
Li_2	$38.41 \cdot 10^2$	$38.98 \cdot 10^2$	$1.19 \cdot 10^{10}$	$1.19 \cdot 10^{10}$	4.556	4.556
Na_2	$25.46 \cdot 10^2$	$25.46 \cdot 10^2$	$1.16 \cdot 10^{10}$	$1.16 \cdot 10^{10}$	4.691	4.691
K_2	$5.71 \cdot 10^2$	$5.88 \cdot 10^2$	$1.19 \cdot 10^{10}$	$1.07 \cdot 10^{10}$	5.433	5.195
Rb_2	$4.06 \cdot 10^2$	$4.21 \cdot 10^2$	$1.03 \cdot 10^{10}$	$1.05 \cdot 10^{10}$	5.032	5.318
Cs_2	$2.41 \cdot 10^2$	$2.41 \cdot 10^2$	$1.01 \cdot 10^{10}$	$1.01 \cdot 10^{10}$	5.542	5.542

Figura 7.2.6 – Comparação dos valores das constantes de energia de troca teóricas e experimentais.

7.3 Conclusão

Vários modelos foram testados para energia de troca para moléculas diatômicas alcalinas homonucleares e vimos que, com o modelo (7.1.3) obtivemos

mais êxito como foi mostrado nos resultados. Apesar disso, nenhum efeito linear de período foi observado para as constantes A , α e β . Vale a pena notar que a forma funcional para a energia de troca que obteve mais êxito na descrição de moléculas homonucleares alcalinas foi o modelo baseado no trabalho de Smirnov e Chibsov, que dentre os modelos utilizados era o único que tinha forte embasamento físico. O método de annealing simulado generalizado mostrou também ser um método valioso para validação de modelos não lineares não tendo a instabilidade de métodos dependentes de derivadas, além de ter uma convergência rápida sem necessitar de congelamento de parâmetros como descrito no capítulo 5.

Capítulo 8

Conclusão

8.1 Balanço dos resultados

Com relação aos trabalhos apresentados nos três últimos capítulos, podemos chegar a uma conclusão envolvendo basicamente dois aspectos. O primeiro diz respeito ao algoritmo utilizado para validarmos os modelos teóricos se compararmos com os dados experimentais. Vimos que o método de Levenberg-Marquardt é muito instável ao trabalharmos com funções não lineares e, por depender de derivadas se torna necessário congelarmos parâmetros conforme descrevemos em (5). Já o método de annealing simulado é extremamente flexível, não sendo necessário o congelamento de parâmetros, mas por outro lado, o método é dependente do gerador de números aleatórios (este é dependente da aplicação), da escolha apropriada da temperatura inicial, do método de resfriamento e da função densidade de probabilidade de aceitação para um estado com erro maior. Apesar de todas essas dependências, obtivemos um resultado melhor com o annealing simulado do que com o Levenberg-Marquardt (6).

O segundo aspecto diz respeito a como construir modelos para justificar um resultado experimental. Vimos que os modelos que não continham um forte embasamento físico falharam ao tentarem descrever os resultados experimentais e que o modelo mais bem sucedido foi exatamente o que foi feito com rigor científico sem apelar para expressões matemáticas que, embora pudessem descrever aproximadamente um comportamento experimental esperado, careciam de uma base sólida para que fossem melhor representantes com uma explicação satisfatória dos resultados experimentais e até prever novos resultados a serem comprovados experimentalmente.

8.2 Proposições

Temos aqui, a princípio, duas frentes de trabalho que podem ser seguidas, cada uma de acordo com cada aspecto discutido em (8.1). Uma delas é o teste de outros métodos de otimização independente de derivadas como algoritmos genéticos e outros algoritmos evolucionários ou até mesmo melhorias no método de annealing simulado como, por exemplo, a criação de um método independente da

escolha da temperatura inicial, fazer testes de outras funções de densidade de probabilidade ou de outras formas de resfriamento. A outra frente é verificar se, para moléculas diatômicas alcalinas heteronucleares também é válido o modelo de Smirnov-Chibisov para previsão dos resultados experimentais e, inclusive estender o método aqui utilizado para se trabalhar com moléculas poliatômicas e outras situações de interesse para a físico-química, já que o método de annealing simulado tem se mostrado superior aos métodos dependentes de derivadas para ajuste de funções não lineares com muitos mínimos locais.

Bibliografia

- [1]. R.J. LeRoy, *Molecular Spectroscopy, Specialist Periodical Reports, Vol. 1, p.113, Chemical Society Burlington House, London, 1973.*
- [2]. W.C.Stwalley, *Chem. Phys. Lett.* 7,600 (1970).
- [3]. C. Herring, *Rev. Mod. Phys.* 34,631 (1962).
- [4]. K. T. Tang, J.P. Toennies, and C. L. Yiu, *J. Chem. Phys.* 94,7266 (1991).
- [5]. E. A. Mason and L. Monchick, "Advances in Chemical Physics" (*J. O. Hirschfelder,Ed.*), Vol. XII, pp. 329-387, Wiley, New York, 1967.
- [6]. B. Barakat, R. Bacis, F. Carrot, S. Churassy, P. Crozet, F. Martin, and J. Vergès, *Chem. Phys.* 102,215 (1986).
- [7]. C.E. Fellows, *J. Chem Phys.* 94, 5855 (1991).
- [8]. C.E.Fellows, G.M. dos Santos, C.A. Massone, and J. Vergès, *Z. Phys. D* 32,321(1995).
- [9]. C. Amiot, J. Vergès, and C. E. Fellows, *J. Chem Phys.* 103,370 (1995).
- [10]. G. Zhao, W.T. Zemke, J.T. Kim, B. Ji, H. Wang, W.C. Stawley, L. Li, A.M. Lyyra, and C. Amiot, *J. Chem Phys.* 103, 7976 (1996).
- [11]. A. J. Ross, C. Effantin, J. d' Incan, and R. F. Barrow, *Mol. Phys.* 56,903 (1985).
- [12]. C. Amiot, *J. Chem. Phys.* 93, 8591 (1990).
- [13]. C. E. Fellows, C. Amiot, and J. Vergès, *J. Phys. II France* 2,939 (1992).
- [14]. H. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab, W. Demtröder, and W. Müller, *J. Chem. Phys.* 82,5354 (1985).
- [15]. H. Kreek and W. J. Meath, *J. Chem. Phys.* 50,2289 (1969).
- [16]. T. R. Singh, H. Kreek, and W.J. Meath, *J. Chem. Phys.* 52, 5565 (1970); erratum 53,4121 (1970).
- [17]. H. Kreek, Y. H. Pan, and W. J. Meath, *Mol. Phys.* 19,513 (1970).
- [18]. Y. H. Pan, and W. J. Meath, *Mol. Phys.* 20,873 (1971).
- [19]. K. T. Tang, J. M. Norbeck, and P.R. Certain, *J. Chem. Phys.* 64,3063 (1976).
- [20]. Ch. Froese-Fischer, *Atom Data* 4,301 (1972).
- [21]. C.E. Leal and A. Troper, *Solid State Commun.* 61,317 (1987).
- [22]. M. R. Davies, J.C. Shelley, and R.J. Le Roy, *J. Chem Phys.* 94,3479 (1991).
- [23]. Koide A.,Meath W.J. and Allnat A. R., *Chem. Phys* 58, 3063 (1981).
- [24]. Tang K. T.,Norbeck J. M. and Certain P. R., *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3479.
- [25]. Ellis Stroustrup, *C++ Manual de Referência Comentado - padrão ANSI, Editora Campus*
- [26]. Kernighan B.W., Ritchie D. M., *A Linguagem de programação C - padrão ANSI, Editora Campus*
- [27].B. M. Smirnov and M. I. Chibsov, *Sv. Phys. JETP (Engl. Transl.)* 21, 624-628(1965)
- [28].M.I.Chibsov and R. K. Janev, *Phys. Rep.* 166, 1-87 (1988)
- [29].G.Hadinger,G.Hadinger,O Bouty,and M. Aubert-Frécon, *Phys. Ver. A* 50, 1927-1930(1994).

- [30]. G.Hadinger,G.Hadinger,S. Magnier,and M. Aubert-Frécon, *Journal of Molecular Spectroscopy* 175,441-444(1996)
- [31].H. O. Knox and M.R. H. Rudge, *Molecular Physics*, Vol.17, No. 4, 377-380 (1969)
- [32].Dalgarno, A. and Rudge, M.R.H., 1965, *Proc. R. Soc. A*, 286, 516
- [33].Clementi, E., 1965,*Tables of Atomic Functions (IBM Corporation)*
- [34].Kolos, W., and Wolniewicz, L. 1965, *J. Chem. Phys.*, 43, 2429
- [35].J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids (Academic Press, New York, 1954).*
- [36].I.G. Kaplan, *Introduction to the Theory of Intermolecular Interactions (Nauka, Moscow,1982)*
- [37].W. Heitler and F. London, *Z. Physik* 44, 455 (1927)
- [38].L. Pauling, *Chem. Rev.* 5,173 (1928)
- [39].C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* 52, 479 (1988)
- [40].C.Tsallis, *Brazilian Journal of Physics*, 29,1 (1999)
- [41].E.M.F. Curado e C. Tsallis, *J. Phys. A : Math. Gen.*, 24,L69(1991)
- [42].T.J.P.Penna, *Physical Review E*, 51,1,R1 (1995)
- [43].Emile Aarts and Jan Korst, *Simulated annealing and Boltzmann machines*, John Wiley&Sons
- [44].Simon Haykin,*Redes Neurais-Princípios e prática*,Bookman
- [45]James Rumbaugh,Michael Blaha,William Premerlani,Frederick Eddy e William Lorensen,*Modelagem e projetos baseados em objetos*,Editora Campus
- [46]Yedidyah Langsam,Moshe J. Augenstein and Aaron M. Tenenbaum,*Data structures using C and C++*,Prentice Hall
- [47]Zbigniew Michalewicz,*Genetic algorithms + Data structures = Evolution programs*,Springer
- [48]K.F.Man,K.S.Tang,S.Kwong and W.A.Halang,*Genetic algorithms for control and signal processing*,Springer
- [49] Site da química – <http://www.uff.br/posiq>

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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