

Análise do método de Simulated Annealing na Determinação dos Parâmetros de van der Waals e da energia de troca da molécula Na₂.

Pedro Senna Rocha(PG)^{1*}, Márcio A. de Menezes(PQ)¹ e Carlos Eduardo Fellows(PQ)¹.

¹ Departamento de Física, Instituto de Física – UFF, Campus Boa Viagem, Niterói, RJ, CEP 24210-340, Brasil – pedroc@if.uff.br

Palavras Chave: Simulated Annealing, van der Waals, dímero de sódio

Introdução

O estudo das curvas de potencial de moléculas diatômicas próximas do limite de dissociação é geralmente feito utilizando um ajuste direto das energias dos pontos de retorno externo de uma curva de energia potencial RKR ou IPA com a expressão de van der Waals $V(r)=D_e-C_6/r^6-C_8/r^8-C_{10}/r^{10}$, onde r é a distância internuclear, D_e é a energia de dissociação eletrônica, os C_n são os parâmetros de van der Waals.

O uso desta forma analítica está sujeita a limitações relacionadas a distância internuclear¹. No caso dos dados experimentais para o dímero de sódio, é necessário o uso de um termo de troca e de um termo de amortecimento para levar-se em conta a sobreposição entre as funções de onda atômicas em menores distâncias internucleares para compensar a divergência da expansão de van der Waals para pequenos valores de r .

O modelo teórico para o ajuste de curva com os dados experimentais utilizado neste trabalho foi, então:

$$V(r)=D_e-f_6(r)(C_6/r^6)-f_8(r)(C_8/r^8)-f_{10}(r)(C_{10}/r^{10})-Ae^{-Br}$$

onde A e B são os parâmetros do termo de troca e $f_n(r)$ é a função de amortecimento com dois parâmetros a determinar (α e β)².

Apresentamos uma abordagem estocástica para o problema da determinação dos parâmetros da molécula de Na₂ próximo da dissociação. O tratamento emprega o método simulated annealing generalizado (GSA)³ para encontrar o mínimo global da função de mínimos quadrados relativa aos erros entre o potencial oriundo do experimento e o potencial teórico. Foi feita então uma análise do simulated annealing como técnica de ajuste de curvas a partir de dados experimentais e modelos teóricos.

Resultados e Discussão

Os dados experimentais da molécula de Na₂ próximo à dissociação foram obtidos por Barrow *et al.*⁴. Os parâmetros de entrada utilizados em cada teste foram obtidos dos artigos de Tang *et al.*⁵, Marinescu *et al.*⁶ e Maeder e KultzeInigg⁷. O GSA foi utilizado com $q=1$ e $q=2$ e o número máximo de passos utilizado foi 50000. Foram feitas análises no 29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

erro da função custo em função do número de passos, assim como da média e do desvio padrão de cada constante, em função do número de passos, após a convergência do método analisando-se as flutuações em torno da mesma. Foi observado uma tendência para um valor constante na média e no desvio padrão, podendo-se então estimar o erro associado a cada constante.

Tabela I. Valores dos parâmetros obtidos após o ajuste com o simulated annealing

Constante	Este trabalho	Erro	Desvio padrão
$D_e(\text{cm}^{-1})$	6022	2.10^{-5}	6.10^{-5}
$C_6(\text{cm}^{-1}\text{A}^6)$	7,271	6.10^{-6}	1.10^{-4}
$C_8(\text{cm}^{-1}\text{A}^8)$	1,506	7.10^{-5}	2.10^{-4}
$C_{10}(\text{cm}^{-1}\text{A}^{10})$	0,407	4.10^{-4}	3.10^{-4}
$A(\text{cm}^{-1})$	1,935	6.10^{-4}	2.10^{-4}
$B(\text{A}^{-1})$	1,551	2.10^{-6}	8.10^{-5}
$\alpha(\text{A}^{-1})$	7,581	1.10^{-6}	2.10^{-4}
$\beta(\text{A})$	4,824	8.10^{-4}	2.10^{-4}

Conclusões

A técnica de simulated annealing pode ser utilizada para fazer ajuste de modelos teóricos com dados experimentais, porém a forma do cálculo do erro para cada parâmetro ainda é um problema em aberto. Neste trabalho foi proposto uma forma de estimar o erro de cada parâmetro no ajuste da curva teórica com os dados experimentais.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ LeRoy, R. J. *Molecular Spectroscopy, Specialist Periodic Reports, Chemical Society Burlington House, London, 1979, 1, 113.*

² Weickenmeier, H.; Diemer, U.; Wahl, M.; Raab, M.; Demtröder, W. e Müller, W. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5354.

³ Tsallis, C. e Stariolo, D. A. *Physica A* **1996**, *233*, 395.

⁴ Barrow, R. F.; Vergès, J.; Effantin, C.; Hussein, K. e D'Incan, J. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 179.

⁵ Tang, K. T.; Norbeck, J. M. e Certain, P. R. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3063.

⁶ Marinescu, M.; Sadeghpour, H. R. e Dalgarno, A. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 982.

