Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Superfície de energia potencial e cinética da reação entre CO₂ e ferro”

Eduardo Dias Vicentini

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências, obtido no Programa de Pós-Graduação em Química

Ribeirão Preto

2019

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Eduardo Dias Vicentini

Superfície de energia potencial e cinética da reação entre CO₂ e ferro

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Ribeirão Preto

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Vicentini, Eduardo Dias

Superfície de energia potencial e cinética da reação entre CO₂ e ferro.
Ribeirão Preto, 2019.

78 p. : il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentado à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP

Orientador: Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

1. Química Quântica. 2. Redes neurais artificiais. 3. Superfície de energia potencial 4. Teoria do Funcional da Densidade 5. Dióxido de Carbono

Vicentini, Eduardo D. **Superfície de energia potencial e cinética da reação entre CO₂ e ferro.** Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências: Área: Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Agradecimentos

Agradeço à minha família, parte mais importante da minha vida.

À minha namorada, Maria Isabel, pelo amor, companhia e apoio.

Aos meus colegas de grupo, com os quais compartilhei os momentos da pós-graduação.

Em especial à Dra. Ana Paula de Lima Batista, que me ensinou e ajudou, com muita paciência e dedicação.

Aos meus colegas de faculdade, pela amizade e companhia em inúmeros cafés.

À todos os professores que fizeram parte da minha formação até hoje.

À todos os funcionários do departamento.

Ao meu orientador prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho, pelos ensinamentos, paciência, dedicação e respeito, e que se revelou um grande amigo e mestre.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pela bolsa de estudos.

Ao suporte da FAPESP, Shell, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e ao Centro de Inovação em Novas Energias (CINE).

À CNPq, pelo suporte, mesmo que indireto.

Lista de abreviaturas e siglas

3-21G	Base de Pople, com uma contração de três funções gaussianas para o caroço e valência desdobrada representadas por duas funções, uma por contração de duas gaussianas e outra não contraída
6-31+G*	Base de Pople, com uma contração de seis funções gaussianas para o caroço e valência desdobrada representadas por duas funções, uma por contração de três gaussianas e outra não contraída. O símbolo “+” e “*” representam, respectivamente, o acréscimo de funções difusas e de polarização para os átomos pesados
6-311+G(3df)	6-31+G* acrescida de uma função, não contraída para os orbitais de valência, e três funções d e uma f de polarização para os átomos pesados
aug-cc-pVnZ	<i>Augmented correlation consistent polarized valence n-tuple zeta</i>
B3LYP	Funcional DFT híbrido combinando um esquema tri-parâmetro de Becke e os de correlação de Lee, Yang e Parr
B88	Funcional DFT GGA proposto por Becke em 88
B95	Funcional DFT GGA proposto por Becke em 95
B98	Funcional DFT GGA proposto por Becke em 98
BLYP	Funcional DFT da combinação B88 com o de correlação de Lee, Yang, Parr
BO	Born–Oppenheimer
CASSCF	Campo autoconsistente de espaço ativo completo (<i>Complete active space self-consistent field</i>)
CBS	Conjunto de base completa (<i>Complete basis set</i>)
cc	Consistente na correlação (<i>Correlation consistent</i>)
cc-pVnZ	<i>Correlation consistent polarized valence n-tuple zeta</i>
def2-nZVP	<i>Default 2 n-tuple zeta valence polarized</i>
DZ	Dupla-zeta
DFT	Teoria do funcional da densidade (<i>Density functional theory</i>)
DFT-D	DFT com correção de dispersão (DFT <i>Dispersion correction</i>)

GTO	Orbital do tipo gaussiano (<i>Gaussian type orbital</i>)
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>
HF	Hartree–Fock
IRC	Coordenada de reação intrínseca (<i>Intrinsic reaction coordinate</i>)
LYP	Funcional GGA de Lee, Yang e Parr
LDA	<i>Local density approximation</i>
LSDA	<i>Local spin density approximation</i>
MEP	Caminho de energia mínima (<i>Minimum energy path</i>)
NEB	Elástico deslocado (<i>Nudged elastic band</i>)
PEB	<i>Plain elastic band</i>
PIP	Polinômios permutacionalmente invariantes (<i>Permutationally invariant polynomial</i>)
PP	Pseudopotencial relativístico para representar os orbitais do caroço
QZ	Quádrupla-zeta
SEP	Superfície de energia potencial
STO	Orbital do tipo Slater (<i>Slater type orbital</i>)
STO- k G	STO representado por k funções gaussianas
TFD	Thomas–Fermi–Dirac
TZ	Tripla-zeta

Resumo

Vicentini, Eduardo D. **Superfície de energia potencial e cinética da reação entre CO₂ e ferro**. 2019. 78 p. – Dissertação de Mestrado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

O aumento da concentração atmosférica de CO₂ está relacionado a mudanças climáticas e problemas ambientais. A redução das emissões de dióxido de carbono por meio da sua utilização em reações químicas é um desafio, já que se trata de uma espécie termodinamicamente bastante estável. Com o objetivo de avaliar as interações intrínsecas entre o ferro e CO₂, estuda-se a reação $\text{Fe} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{FeO} + \text{CO}$. Trata-se de um estudo teórico, em fase gasosa, em que foi empregado o nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Foram ajustadas funções de energia potencial, utilizando redes neurais, que foram conectadas suavemente a um potencial de longa distância que descreve efeitos de dispersão. A representação foi feita pela expansão de muitos corpos, em que a metodologia baseada em redes neurais demonstrou êxito no ajuste de potenciais de dois e três corpos, tendo sido empregados, nas funções que descrevem sistemas com átomos idênticos, os polinômios permutacionalmente invariantes. A complexidade da superfície de energia potencial para o sistema de quatro corpos, devido a presença de correlação eletrônica forte e a quantidade de pontos estacionários, inviabilizam o ajuste do potencial de quatro corpos e impossibilitaram o estudo da dinâmica da reação. São descritos todos os pontos estacionários, em termos de suas geometrias de equilíbrio, energias relativas e frequências vibracionais harmônicas. O conjunto desses dados permite realizar uma análise termodinâmica da reação que tem variação de entalpia a 0 K, $\Delta_r H^\circ(0\text{K}) = 31,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e dois caminhos de reação com estados de transição com entalpias de ativação, $\Delta^\ddagger H(0\text{K}) = 29,7$ e $41,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Palavras-chave: 1. Química Quântica. 2. Redes neurais artificiais. 3. Superfície de energia potencial. 4. Teoria do Funcional da Densidade. 5. Dióxido de Carbono.

Abstract

Vicentini, Eduardo D. **Potential energy surface and kinetics of reaction between CO₂ and Fe.** 2019. 78 p. – Dissertação de Mestrado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

The rise in atmospheric CO₂ concentration is related to climate change and environmental issues. The reduction of carbon dioxide emissions by its utilization in chemical reactions is a challenge given its thermodynamic stability. To evaluate the intrinsic interactions between iron and CO₂, the $\text{Fe} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{FeO} + \text{CO}$ gas-phase chemical reaction was studied at the B3LYP/def2-TZVP level of theory. Potential energy functions, represented using the many-body expansion, were fitted using neural networks that were smoothly connected to a long-range potential that describes dispersion effects. The neural network-based approach successfully fitted the two- and three-body potentials. For the three-body potentials with identical atoms, permutationally invariant polynomials were used. Given the complexity of the potential energy surface for the four-body system, due to the presence of strong electronic correlation and the number of stationary points, it was not possible to fit the four-body potential and to study the reaction dynamics. All stationary points were studied, in terms of their equilibrium geometries, relative energies, and harmonic vibrational frequencies. The $\text{Fe} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{FeO} + \text{CO}$ reaction has enthalpy of reaction at 0 K, $\Delta_r H^\circ(0\text{K})$, equals to 31.2 kcal mol⁻¹ and two possible reaction paths with activation enthalpies, $\Delta^\ddagger H(0\text{K})$, of 29.7 and 41.0 kcal mol⁻¹.

Keywords: Quantum Chemistry. 2. Artificial Neural Network. 3. Potential Energy Surface. 4. Density Functional Theory. 5. Carbon Dioxide

Sumário

Lista de Tabelas	11
Lista de Figuras	12
1 Introdução	14
2 Fundamentos teóricos	15
2.1 Aproximação Born–Oppenheimer	16
2.2 Hartree–Fock	17
2.3 Bases atômicas	21
2.4 Teoria do funcional de densidade	26
2.5 Redes neurais	31
2.6 Correção por dispersão	34
2.7 Superfície de energia potencial	35
2.8 Otimização de geometria	36
2.9 Coordenada de reação intrínseca	38
2.10 Elástico deslocado	39
3 Procedimentos	42
3.1 Cálculos de estrutura eletrônica	43
3.2 Funções de energia potencial	44
3.2.1 Potencial de dois corpos	45
3.2.2 Potencial de três corpos	46
3.2.3 Quatro corpos	48
4 Resultados	50
4.1 Pontos estacionários para a reação entre CO_2 e Fe	50
4.2 Curvas de energia potencial de dois corpos	56
4.3 Potenciais de três corpos	59
4.4 Potencial de quatro corpos	63
5 Conclusão	67

6	Referências	68
Anexo A	- Matriz-z dos pontos estacionários da reação $\text{Fe} + \text{CO}_2$	76

Lista de Tabelas

1	Funções primitivas, contrações, funções de polarização e tamanho (número total de funções) para as bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$).	25
2	Entalpia, a 0 K, relativa aos reagentes, em kcal/mol, para os pontos estacionários da SEP da reação $Fe + CO_2$ no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Valores calculados para o estado eletrônico quinteto de mais baixa energia.	51
3	Frequências vibracionais harmônicas, em cm^{-1} , para os pontos estacionários da SEP da reação $Fe + CO_2$ no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Valores calculados para o estado eletrônico quinteto de mais baixa energia.	51
4	Distância de equilíbrio da ligação, r_e (Å), energia de dissociação, D_e (kcal/mol), frequência vibracional harmônica, ω_e (cm^{-1}), para as diatômicas CO, O ₂ , FeO e FeC, nos seus estados fundamentais. São fornecidos os valores obtidos a partir do ajuste da rede neural aos pontos, do método de estrutura eletrônica e por experimento.	58
5	Frequências, em cm^{-1} , para vibrações harmônicas e os comprimentos de ligação e ângulos de equilíbrio, que foram calculados para as triatômicas do estudo, CO ₂ , FeCO e FeO ₂ . As três estão no estado eletrônico fundamental.	62
6	Diferença energética entre os cálculos utilizando B3LYP e a SEP, sem a parte de quatro corpos, para os mínimos da reação entre $Fe + CO_2$	65
7	Diferença energética entre os cálculos utilizando B3LYP e a SEP, com a parte de quatro corpos, para os mínimos da reação entre $Fe + CO_2$	66
8	Diferença energética entre os cálculos utilizando B3LYP e a SEP, com a parte de quatro corpos, para os mínimos da reação entre $Fe + CO_2$, utilizando pontos apenas próximos aos pontos estacionários.	66

Lista de Figuras

1	Diagrama de uma rede neural do tipo <i>feed-forward</i> com duas camadas escondidas	33
2	Esquema ilustrando uma iteração do método IRC. O processo é repetido até encontrar o ponto estacionário na SEP. Os pontos $\mathbf{R}_0$, $\mathbf{R}_1$ e $\mathbf{R}_2$ são as coordenadas envolvidas na otimização. A curva indica a coordenada de reação.	40
3	Entalpia, a 0 K, relativa aos reagentes, para os estados estacionários, na SEP da reação $\text{CO}_2 + \text{Fe}$, no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Valores calculados para o estado eletrônico quinteto de mais baixa energia.	50
4	Caminho de energia mínima que conecta os reagentes ao primeiro intermediário, I2, passando pelo estado de transição, TS22, obtido pelo método IRC.	52
5	Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I2 e I4, passando pelo estado de transição, TS24, obtido pelo método IRC.	53
6	Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I4 e I5, passando pelo estado de transição, TS45, obtido pelo método NEB.	53
7	Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I3 e I5, passando pelo estado de transição, TS53, obtido pelo método NEB.	54
8	Caminho de energia mínima que conecta os reagentes ao primeiro intermediário, I1, passando pelo estado de transição, TS11, obtido pelo método IRC.	54
9	Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I1 e I3, passando pelo estado de transição, TS13, obtido pelo método NEB.	55
10	Representação dos pontos estacionários da reação $\text{Fe} + \text{CO}_2$, com distâncias de ligação em angström. Da esquerda para a direita e de cima pra baixo estão representados: TS22, reagentes, TS11, I2, TS53, I1, TS24, I5, TS13, I4, TS45, I3, produtos.	56
11	Curvas de energia potencial para as diatômicas (A)CO, (B)O ₂ , (C)FeO e (D)FeC. A curva sólida é referente a energia prevista pelo ajuste da rede neural, enquanto os pontos são aqueles calculados pelo método de estrutura eletrônica, no nível teórico B3LYP/def2-TZVP.	57

- 12 SEP para o CO_2 linear, em que nos eixos x e y estão as duas distâncias interatômicas, entre o carbono e cada um dos oxigênios, em angstrom. As curvas isopotenciais são de 50 kcal/mol e o zero está na geometria de equilíbrio da molécula. 63
- 13 SEP para o FeO_2 , com o ângulo fixo de $117,5^\circ$ entre as duas distâncias do ferro aos oxigênio. nos eixos x e y estão as duas distâncias interatômicas entre o carbono e cada um dos oxigênios, em angstrom. As curvas isopotenciais são de 50 kcal/mol e o zero está na geometria de equilíbrio da molécula. 64
- 14 SEP para o FeCO linear, em que, nos eixos x e y estão as duas distâncias interatômicas, em angstrom, entre o carbono e o ferro e o carbono e o oxigênio, respectivamente. As curvas isopotenciais são de 50 kcal/mol e o zero está na geometria de equilíbrio da molécula. 65

1 Introdução

A partir da revolução industrial, a concentração atmosférica de dióxido de carbono passou de 278 ppm para 400 ppm [1–4], e este aumento é considerado um fator determinante nas mudanças climáticas [5]. Além desse efeito, verificam-se impactos ambientais relacionados às reações que o CO_2 possa participar como, por exemplo, a remoção do cálcio livre em oceanos que é importante para formação de corais [6]. Um aspecto relevante da química do CO_2 é a estabilidade termodinâmica, resultante do alto grau de oxidação. Para sua utilização ser viável, é necessário o desenvolvimento de catalisadores [7,8], que, geralmente, incluem metais de transição. Esses metais, por sua vez, detêm grande capacidade catalítica em razão de seus elétrons em orbitais d, motivo pelo qual são amplamente estudados [9–18].

Reações no estado gasoso vêm sendo amplamente estudadas por meio de métodos teóricos e experimentais [19–24]. Esses estudos são essenciais para determinação de cinética e energia intrínseca de uma reação química, por representarem o sistema sem perturbações, por efeitos de solvente, agregados, contra-íon, entre outros. Sistemas isolados são, comumente, mais relativos do que em fase condensada, porém, ao complementar essas informações com estudos computacionais ou espectroscópicos, obtém-se um sentido para essas informações aplicadas a sistemas com mais interação [25]. Então, reações em estado gasoso servem como modelo, que, se aumentado a complexidade, podem revelar detalhes sobre a química em fase condensada [26].

A superfície de energia potencial (SEP) é uma consequência direta da aproximação Born–Oppenheimer (BO) [27], que separa o movimento eletrônico do nuclear, e é essencial para o estudo de dinâmica nuclear. Definir uma função para ela é uma forma de determinar qual valor de energia seria obtido, para todas as geometrias da mesma molécula.

Como não há uma forma específica em que essas energias eletrônicas variem em função da geometria, há tentativas empíricas de funções, que, com alguma flexibilidade, conseguem representar esses pontos, como o potencial de Morse/Long-Range, o oscilador de Morse expandido, a função de energia potencial generalizada, entre outras [28]. Redes neurais podem ser aplicadas, devido ao alto grau de flexibilidade de suas funções, o que vem ocorrendo com frequência nos últimos anos [29–32].

A natureza inspira muitas inovações humanas, fato cunhado como biomimética. Exemplos não faltam, como trem bala inspirado por bico de pássaro, camuflagem baseada em mecanismo

de polvo, entre outros. Logicamente, para inspirar aprendizado, o candidato perfeito seria o cérebro. Sendo um modelo de aprendizado de máquina, redes neurais artificiais foi uma aplicação bioinspirada. Essa ideia é relativamente antiga, de um artigo de 1943 [33], no qual os autores propõem uma forma simplificada de como os neurônios funcionariam no cérebro dos animais para realizar cálculos complexos, utilizando lógica proposicional. Porém, hoje em dia, as redes neurais pouco lembram a forma biológica, em que definições como a do neurônio só poder ter comportamento binário já não são obrigatórias, bem como a arquitetura dela não precisar mais ser igual a do cérebro. Portanto, é sugerido a mudança do termo de neurônio por unidade, de forma a não restringir a criatividade a modelos que lembrem os análogos biológicos e sim que resolvam bem os problemas.

Aplicações de aprendizado de máquina são vastas, como, na previsão do tempo para que abalos sísmicos ocorram, a partir de dados acústicos [34,35], reconhecimento de imagens [36], no jogo de estratégia Go, o mais complicado jogo de tabuleiro [37]. Mais especificamente, na química e ciência dos materiais há também muitos exemplos de aplicações, como em planejamento de síntese [38], aplicações para mecânica quântica utilizando *kernel based machine learning* [39] para prever energia de atomização de pequenas moléculas orgânicas com erro menor que 1 kcal/mol [40], aplicação em dinâmica molecular [41], previsão de retrosíntese e de reação [42], entre outros exemplos que, como dito, incluem aplicações no ajuste da SEP.

A reação de ferro com dióxido de carbono foi estudada teoricamente por Pantazis e colaboradores [43] e, calculada, como sendo uma reação endotérmica em 23,24 kcal/mol, no nível teórico B3LYP/6-311+G(3df). Aqui, analisa-se a reação do CO₂ com o ferro a partir da construção da SEP, combinada à expansão de muitos corpos, calculada utilizando o nível teórico B3LYP/def2-TZVP, para então realizar o ajuste com redes neurais. Assim, além das informações termodinâmicas, em posse da SEP, o estudo de dinâmica se viabiliza.

2 Fundamentos teóricos

A solução da equação de Schrödinger, equação 1, na sua forma independente do tempo, determina qualquer observável de um sistema em um estado estacionário. Esta é uma equação de autovalores, em que, para sua solução, é necessário determinar as autofunções dos operadores Hamiltonianos, as funções de onda Ψ , que têm como autovalor as energias E . Porém, essa é

uma solução muito complexa, e há diversas aproximações e métodos para atingir esse objetivo.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

2.1 Aproximação Born–Oppenheimer

A aproximação BO [44] é o primeiro passo para se resolver a equação de Schrödinger molecular. Sua justificativa é que os núcleos podem ser considerados parados durante o movimento dos elétrons, em razão da massa nuclear ser no mínimo, aproximadamente, 1836 vezes maior do que a do elétron, o que faz com que os núcleos tenham uma velocidade menor que a dos elétrons [45].

O Hamiltoniano não-relativístico para um sistema molecular composto por N elétrons e M núcleos, em unidades atômicas, é o seguinte:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

O primeiro somatório refere-se ao termo de energia cinética dos núcleos; o segundo, à energia cinética dos elétrons; o terceiro, à interação potencial eletrostática de repulsão núcleo-núcleo; o quarto, ao potencial eletrostático de atração núcleo-elétron; e o quinto, ao potencial eletrostático de repulsão elétron-elétron.

Estando os núcleos parados durante o movimento eletrônico, o problema pode ser visto como os elétrons se movendo num campo externo gerado pelos núcleos. Então, o termo de energia cinética dos núcleos é zero, enquanto o de energia potencial núcleo-núcleo é apenas um valor constante, para cada geometria molecular. Importante notar que qualquer constante adicionada a um operador não tem efeito em sua autofunção. Portanto, o operador formado pelos termos restantes, que será chamado de Hamiltoniano eletrônico, é o seguinte:

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Esse Hamiltoniano tem como variáveis as posições dos elétrons. Já a equação de Schrödinger, utilizando esse Hamiltoniano, terá como solução uma função de onda, que dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas e será diferente para cada geometria nuclear, tendo

uma dependência paramétrica das coordenadas dos núcleos. A partir dessas energias eletrônicas calculadas para cada geometria nuclear, originar-se-á a SEP adiabática:

$$\left(\hat{H}_{\text{el}} + V_{\text{NN}}\right) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = (E_{\text{el}} + V_{\text{NN}}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (4)$$

Em que V_{NN} é a energia potencial eletrostática entre os núcleos para determinada configuração nuclear, definida pelas coordenadas espaciais do núcleo $\mathbf{R}$, ou seja, um valor constante para essa geometria.

O grande desafio para a utilização desse Hamiltoniano é a repulsão inter-eletrônica, que correlaciona o movimento eletrônico, ou seja, o movimento de um elétron dependendo da posição dos outros, não podendo realizar uma separação de variáveis. Então, para resolver o problema multi-eletrônico, são necessárias outras aproximações, como a Hartree–Fock, que será discutida na próxima seção.

2.2 Hartree–Fock

Hartree–Fock(HF) é um método de estrutura eletrônica que serve como uma primeira aproximação para a solução da equação de Schrödinger eletrônica molecular.

Para compreender o método, partiremos do caso não-físico [46], em que os elétrons são considerados como não-interagentes, pois o grande problema para a solução da equação de Schrödinger, após a inclusão da aproximação BO, é o potencial de repulsão entre os elétrons, o qual torna impossível resolver analiticamente essa equação. Então, o Hamiltoniano desse sistema de elétrons não interagentes, representado na equação 5, seria o somatório de todos os N Hamiltonianos individuais de um elétron, que são compostos pelas energias cinética do elétron i , somados a energia potencial eletrostática entre o elétron e os M núcleos conforme a equação 6.

$$\hat{h}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) \quad (5)$$

$$\hat{h}_1(\mathbf{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (6)$$

Nas equações 5 e 6, foi feita a inclusão da variável $\mathbf{x}_i$, pois, para descrever completamente o

elétron, é necessário, além das três coordenadas espaciais, considerar uma variável de spin, que está incluso nessa notação, como será explicado adiante.

O spin é o momento angular intrínseco de uma partícula. Na mecânica quântica não-relativística surge como um postulado, justificado a partir de dados empíricos, como os do experimento de Stern–Gerlach, em que, só é possível explicar, considerando um momento angular intrínseco dos elétrons, que levaria às propriedades magnéticas verificadas no experimento.

A inclusão da função de spin ao orbital espacial origina o spin-orbital, que é definido da seguinte forma:

$$\chi_i(\mathbf{x}_1) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega) \quad \text{ou} \quad \chi_i(\mathbf{x}_1) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\beta(\omega) \quad (7)$$

Em que ψ_i é um orbital espacial. A introdução do spin para o elétron é feito pela inclusão de uma variável de spin ω e duas funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$. São funções com projeção do momento angular no eixo z iguais à $+1/2$ e $-1/2$ respectivamente.

A consequência do Hamiltoniano ser de partículas que não dependem uma da outra (os elétrons não-interagentes), ou seja, o Hamiltoniano total é a soma dos Hamiltonianos de um elétron, é que a função de onda, Ψ , a qual representa o sistema todo, é o produto dos spin-orbitais, χ_i , para cada elétron, i , da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N) \quad (8)$$

Com essa separação, a energia para cada spin-orbital ϵ_i é a solução de uma equação de autovalores para este spin-orbital:

$$\hat{h}_1(\mathbf{x}_i)\chi_i(\mathbf{x}_i) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_i) \quad (9)$$

Isso, porque, o operador de um corpo só vai agir no orbital desse elétron, sendo a energia para esse dependente somente dele. A energia total é igual à:

$$E = \sum_{i=1}^k \epsilon_i \quad (10)$$

Essa função de onda é nomeada produto de Hartree. Ela é caracterizada por não ter nenhuma energia de correlação eletrônica, levando à probabilidade de encontrar os elétrons em alguma região, independentemente um do outro. Com isso, os elétrons poderiam estar

ocupando a mesma região e sem qualquer repulsão entre eles, diferentemente do que é observado em experimentos com partículas idênticas carregadas.

Para incluir o princípio de antissimetria dos elétrons, ou seja, troca do sinal da função com permutação de elétrons, utiliza-se a representação por determinante de Slater. Dessa forma, a indistinguibilidade dos elétrons também é considerada, e por causa da propriedade dos determinantes, que tem valor zero se duas colunas ou duas linhas são iguais, dois elétrons no mesmo spin-orbital, levariam a função a ter valor zero, conforme o princípio de exclusão de Pauli. O determinante de Slater tem em cada coluna um spin-orbital e, em cada linha, um elétron:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (11)$$

Apesar de esse determinante ter a correlação pressuposta pelo princípio de exclusão de Pauli, ou seja, essa correlação entre elétrons com spin idêntico, ele é dito como não correlacionado, porque partículas com spin diferentes não têm qualquer correlação.

Para adicionar a energia de interação eletrônica, é preciso um Hamiltoniano diferente da equação 5, isto é, adiciona-se aos operadores de um corpo, da equação 6, os operadores de dois corpos:

$$\hat{h}_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

Ficando o Hamiltoniano eletrônico da seguinte forma:

$$\hat{h}_{el} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \quad (13)$$

Com a aplicação desse Hamiltoniano na equação de Schrödinger eletrônica, e seguindo as regras da álgebra, para aplicação de operadores de um e de dois corpos, na função de onda de Slater, temos:

$$E = \langle \Psi | \hat{h}_{el} | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle] \quad (14)$$

sendo $\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle$ e $\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle$ as integrais de Coulomb e de troca:

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (15)$$

Ou, na notação de integral:

$$\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (16)$$

e

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (17)$$

na notação de integral:

$$\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) \quad (18)$$

O objetivo do método HF é obter a melhor função de onda utilizando um único determinante de Slater, isto é feito minimizando-se a energia, utilizando-se os multiplicadores de Lagrange, sendo o vínculo, necessário para a técnica, a ortonormalidade dos spin-orbitais χ . Com isso, a equação, que era de N elétrons, se transforma em N equações de um elétron, dando origem às equações de Hartree–Fock:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_i) \chi_a(\mathbf{x}_i) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_i) \quad (19)$$

No qual ϵ_a é a energia do orbital, e $\hat{f}$ é o operador de Fock de um elétron:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_i) = \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) + \sum_j^N (\hat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_i)) \quad (20)$$

$\hat{J}_j$ e $\hat{K}_j$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e Troca:

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_i) | \chi_a(\mathbf{x}_i) \rangle = \left\langle \chi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_b(\mathbf{x}_j) \right\rangle | \chi_a(\mathbf{x}_i) \rangle \quad (21)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_i)|\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = \left\langle \chi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_a(\mathbf{x}_j) \right\rangle |\chi_b(\mathbf{x}_i)\rangle \quad (22)$$

Ou, nas formas de integrais

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_i)|\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = |\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle \int \chi_b^*(\mathbf{x}_j)\chi_b(\mathbf{x}_j)\frac{1}{r_{ij}}d\mathbf{x}_j \quad (23)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_i)|\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = |\chi_b(\mathbf{x}_i)\rangle \int \chi_b^*(\mathbf{x}_j)\chi_a(\mathbf{x}_j)\frac{1}{r_{ij}}d\mathbf{x}_j \quad (24)$$

Essas equações serão resolvidas iterativamente, pois esse é um sistema de pseudoautovalor, uma vez que o spin-orbital, sobre o qual o operador de Fock está agindo, depende da solução de todos os outros orbitais para ser definido. Os passos são: a partir de um conjunto de orbitais tentativa inicial, calculam-se os operadores, para, então, se calcular um novo conjunto de orbitais. Se estes diferirem dos anteriores mais que os limites de convergência permitem, o passo é repetido. Esses resultados finais, energia e orbitais, não são exatos, pois a interação intereletrônica instantânea no Hamiltoniano é substituída por um potencial médio gerado por todos os elétrons.

A solução exata para essas equações é a energia exata para o método HF, E_{HF} , que difere da energia exata para o Hamiltoniano não-relativístico com a aproximação BO, pela energia de correlação, como é mostrado na equação 25, que é recuperada pelos métodos pós-HF.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exato}} - E_{\text{HF}} \quad (25)$$

Esses métodos tratam a interação intereletrônica mais precisamente que o método HF, ao adicionar a energia de correlação de diferentes formas.

2.3 Bases atômicas

Uma solução eficiente para as equações do método HF é possível empregando uma aproximação em que a parte espacial é expandida em uma combinação linear de funções, cuja expansão sobre um conjunto completo levaria ao valor exato. Porém, são feitas truncagens nessas expansões, de diversas formas e tamanhos, para tentar descrever os sistemas de forma precisa e para ter um custo de cálculo aceitável, já que o custo para o método HF, por exemplo,

é equivalente ao número de funções de base elevado à quarta potência, em que fica evidente o crescimento rápido.

Os orbitais hidrogenoides são guias para ditar as formas funcionais que irão ser utilizadas na expansão. Em cálculos de estrutura eletrônica, as funções utilizadas mais parecidas com as dos hidrogenoides são as funções chamadas de orbitais de Slater (*Slater Type Orbitals* - STO):

$$\psi_{nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (26)$$

Em que, n , l e m são, respectivamente, o número quântico principal com valores de 1 a ∞ , o momento angular orbital com valores de 0 a $n - 1$ e o número quântico magnético com valores de $-l$ a $+l$. N é a constante de normalização, Y_{lm} são os esféricos harmônicos reais. Essa função, equação 26, tem duas partes: a parte angular, dependente do esférico harmônico, e a parte radial, que traz decaimento em relação à distância de forma exponencial. A semelhança com os orbitais hidrogenoides é um grande atrativo para sua utilização, porém, as STOs levam a integrais muito complicadas para serem calculadas, o que faz sua utilização muito custosa. Quando a exponencial em r é substituída por uma função gaussiana, $e^{-\alpha r^2}$, as integrais se tornam bem mais simples de se resolver, em razão da propriedade das gaussianas, em que o produto de qualquer quantidade de gaussianas tem como resultado uma função gaussiana. Os orbitais do tipo gaussiano (*Gaussian Type Orbitals* - GTO) podem ser escritos em coordenadas esféricas e cartesianas, respectivamente:

$$\psi_{nlm}^{\text{GTO}}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-l-2}e^{-\zeta r^2} \quad (27)$$

e

$$\psi_{ijk}^{\text{GTO}}(x, y, z) = Nx^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (28)$$

Em coordenadas cartesianas, a simetria angular é determinada pela soma dos coeficientes i , j e k , em que $i + j + k = l$. Os GTOs têm diferenças relevantes em relação aos STOs, como a derivada para orbitais do tipo s que é nula em $r = 0$. As GTOs, como decaem com o quadrado da exponencial da distância, tendem a zero bem mais rapidamente do que os orbitais de Slater. Para contornar esse problema, ao representar uma STO, são utilizadas mais GTOs, que, mesmo com o maior número de função, permitem cálculos mais rápidos.

Um tipo de representação importante é a base mínima, que seria o mínimo necessário de funções para representar o sistema. Escolhendo como o mínimo necessário um STO para cada elétron, as STO- k G seriam um tipo de base mínima. São orbitais que representam um orbital de Slater, utilizando uma combinação linear de k orbitais gaussianos para representar a parte radial. Quando os coeficientes dessa combinação linear são fixos e os expoentes também, tem-se a chamada contração, onde as funções gaussianas que as compõem são denominadas primitivas. Comumente, são utilizados STO-3G ou STO-6G, que têm o máximo de flexibilidade possível como base mínima sem aumentar muito o custo computacional. Porém, como os expoentes normalmente não são variados durante os cálculos, as bases mínimas têm pouca utilidade, pela baixa precisão que representam alguns sistemas.

O próximo passo seria adicionar mais de uma função para representar cada orbital atômico, o que daria origem as bases dupla-zeta (DZ), tripla-zeta (TZ), quádrupla-zeta (QZ) e assim por diante. Isso quer dizer que, para representar um átomo do primeiro período (Li-Ne), usando a base DZ, por exemplo, têm quatro funções s (duas funções $1s$ e duas funções $2s$) e seis funções p (duas funções $2p$ para cada coordenada cartesiana).

Como, usualmente, as características mais importantes de um sistema químico se darão em seus orbitais de valência, a adição de mais funções é mais importante para descrever esses orbitais atômicos, dando origem às bases de valência desdobrada (*split-valence*). As bases de Pople [47–51] se utilizam disso, como a 3-21G, em que três funções gaussianas representam cada orbital do caroço e os orbitais de valência são feitos por duas funções, uma composta de duas gaussianas e outra não-contraída. Elas são denominadas dupla-zeta de valência (*Valence Double Zeta* - VDZ). Nessa notação das bases de Pople, o primeiro número é o de funções para representar os orbitais do caroço, e os números após o traço representam o de orbitais combinados para representar os orbitais de valência.

Há ainda dois outros conceitos importantes, presentes em algumas bases de Pople, que precisam ser descritos e que são sinalizados pelos símbolos “+” e “*”, como na base 6-31+G*. O primeiro se refere à adição de funções de difusas, que são caracterizadas por terem um expoente muito pequeno, fazendo o decaimento da parte radial ser mais devagar, ajudando na descrição de densidades mais afastadas dos núcleos. O segundo se refere à adição de funções de polarização, que são funções de momento angular mais alto, o que ajuda na descrição dos

orbitais que participam de ligações. Há ainda a opção “**”, que seria para adicionar orbitais de polarização, também, aos átomos de hidrogênio, o que não acontece na opção anterior.

Usando uma outra notação para os elementos do primeiro período, em que fica explícito o número de funções de base, a base STO-3G ficaria (6s3p)/[2s1p]. Entre parênteses está o número de funções primitivas e, entre colchetes, o número de funções contraídas. Para os mesmos elementos, para a base 3-21G, temos (6s3p)/[3s2p], com a mesma quantidade de funções primitivas. A diferença é que, para os orbitais de valência, a STO-3G contrai as três funções gaussianas juntas, enquanto que, para a 3-21G, são duas funções gaussianas contraídas e uma não-contraída, o que traz uma maior flexibilidade à base. Para a 6-31G, seria (10s4p)/[3s2p] para os mesmos elementos.

Outro conjunto de bases importante é o de Dunning e colaboradores, a família de bases consistentes na correlação (*Correlation Consistent* - cc) [52–63]. Esse conjunto, ao aumentar o número de funções de base, converge ao limite de base completo (*Complete Basis Set* - CBS). A relevância disso está em que, utilizando essas funções e aumentando o número de funções de base, é possível estimar qual seria a energia que o método de estrutura eletrônica calcularia com uma base completa ou infinita. Essas bases são indicadas como cc-pVnZ, *correlation consistent polarized valence n-tuple zeta* e, portanto, são bases da família cc, com n funções para cada um dos orbitais de valência, sendo de valência desdobrada, e têm funções responsáveis pela polarização. Na Tabela 1, estão contidas as funções primitivas, as contraídas, as polarizadas e o número total de funções, para a série cc-pVnZ, com $n = D, T, Q, 5, 6$, referente a todos os átomos dos três primeiros períodos da tabela periódica e para o hidrogênio. A elas ainda podem ser adicionadas, como no caso das de Pople, funções difusas para cada momento angular presente, em que é adicionado na notação o prefixo “aug”, o que significa "aumentado" (*augmented*). Ainda, há como considerar a correlação caroço-valência por meio das bases cc-pCVnZ (*correlation consistent core-valence polarized valence n-tuple zeta*). Para o caso de átomos mais pesados, podem ser utilizadas bases do tipo cc-pVnZ-PP, nas quais os elétrons associados aos orbitais de caroço são descritos por um pseudopotencial.

Outro tipo de base que utiliza a metodologia de valência desdobrada é a de Ahlrichs e colaboradores, presente em duas versões, a antiga e não mais usual com o prefixo def- [64,65], e a nova com prefixo def2- [66,67]. Essas bases foram construídas para todos os elementos entre

Tabela 1: Funções primitivas, contrações, funções de polarização e tamanho (número total de funções) para as bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$).

Base	Hidrogênio				1º Período			
	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.
cc-pVDZ	(4s)	[2s]	(1p)	5	(9s4p)	[3s2p]	(1d)	14
cc-pVTZ	(5s)	[3s]	(2p1d)	14	(10s5p)	[4s3p]	(2d1f)	30
cc-pVQZ	(6s)	[4s]	(3p2d1f)	30	(12s6p)	[5s4p]	(3d2f1g)	55
cc-pV5Z	(8s)	[5s]	(4p3d2f1g)	55	(14s8p)	[6s5p]	(4d3f2g1h)	91
cc-pV6Z	(10s)	[6s]	(5p4d3f2g1h)	91	(16s10p)	[7s6p]	(5d4f3g2h1i)	140
	2º Período				3º Período			
	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.
cc-pVDZ	(12s8p)	[4s3p]	(1d)	18	(14s11p5d)	[5s4p1d]	(1d)	27
cc-pVTZ	(15s9p)	[5s4p]	(2d1f)	34	(20s13p7d)	[6s5p1d]	(2d1f)	43
cc-pVQZ	(16s11p)	[6s5p]	(3d2f1g)	59	(21s16p9d)	[7s6p1d]	(3d2f1g)	68
cc-pV5Z	(20s12p)	[7s6p]	(4d3f2g1h)	95	(26s17p9d)	[8s7p1d]	(4d3f2g1h)	104
cc-pV6Z	(21s14p)	[8s7p]	(5d4f3g2h1i)	144	–	–	–	–

H-Rn. As duas versões incluem a descrição de alguns orbitais do caroço por um pseudopotencial (PP) para os elementos entre Rb-Rn.

A nova versão é focada na construção dessas bases com o PP aplicado a poucos orbitais. É escolhido assim, porque, dessa forma, é possível adicionar efeitos relativísticos à base, enquanto se mantém um número correto de elétrons tratados explicitamente. Outra diferença é o número de moléculas usadas para comparar os resultados da base, para otimizar seus parâmetros, sendo utilizadas, como grupo de teste, mais de 300 moléculas, que representam os estados de oxidação mais comuns para quase todos os elementos, excluindo-se os lantanídeos. Elas vêm em variados tamanhos, sendo a menor def2-SV(P), que é de qualidade DZ, com função de polarização f para os elementos do bloco p e uma função p difusa para os elementos do bloco d , porém sem polarização para o hidrogênio e sem função de polarização f para os elementos do bloco d . O próximo conjunto de funções, em tamanho, seria a def2-SVP, que inclui polarização para os hidrogênios e para os metais de transição. O seguinte é a tripla-zeta, def2-TZVP, com um grupo de função de polarização, e a def2-TZVPP com dois grupos. As maiores conjuntos desta família são de qualidade quadrupla-zeta nas suas formas def2-QZVP e def2-QZVPP. As bases com dois grupos de polarização são utilizadas para cálculos pós-HF, com alto grau de correlação. As base com um grupo são suficientes para alcançar o limite da base para métodos de menor nível, como os da teoria do funcional de densidade (DFT do inglês *Density Functional Theory*). Outras formas, com mais funções difusas, foram desenvolvidas posteriormente [68]. Porém, elas não influenciaram no desenvolvimento dessas bases que usaram a de maior qualidade como um

padrão interno.

2.4 Teoria do funcional de densidade

Uma alternativa para o problema de encontrar a função de onda que descreva o sistema, que terá $3N$ variáveis espaciais, onde N é o número de elétrons, é utilizar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, quantidade tridimensional real, com interpretação mais simples, reduzindo a dimensionalidade do problema. Essa metodologia se faz necessária por causa do crescimento exponencial da complexidade que há com o número de elétrons no sistema [69, 70]. Nesse formalismo, todas as observáveis do sistema serão obtidas através de funcionais da densidade eletrônica.

A primeira utilização da densidade eletrônica para determinar as características do sistema foi feita na teoria de Thomas [71] e de Fermi [72], que, apesar de não conseguir descrever nenhuma ligação química [73], já introduzia a ideia de elétrons interagentes se movendo em um potencial externo $v(\mathbf{r})$, com uma relação direta entre esse potencial com a densidade eletrônica [69]. No método Thomas–Fermi (TF), a densidade de energia cinética é aproximada como sendo igual àquela gerada por uma nuvem de elétrons uniforme não interagentes, enquanto a repulsão inter-eletrônica é aproximada pela energia clássica eletrostática, ficando da seguinte forma a energia eletrônica do sistema:

$$E_{\text{ele}}^{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2 \quad (29)$$

O primeiro termo representa a energia cinética; o segundo, a energia da interação do elétron com o núcleo e; o terceiro, a repulsão eletrônica. $v(\mathbf{r})$ é:

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (30)$$

As integrais são por todo o espaço. Essa energia é, então, minimizada com as seguintes condições:

$$n(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N \quad (31)$$

As falhas desse método são variadas: não tem a energia de troca, que, posteriormente, foi

adicionada por Dirac, dando origem ao método Thomas–Fermi–Dirac (TFD) [74]; não leva em conta a correlação eletrônica; a obtenção da energia cinética por meio de uma nuvem eletrônica homogênea.

O uso da densidade eletrônica para calcular as características do sistema foi utilizado no método TFD sem uma comprovação de ser válido. A prova de que a densidade eletrônica era capaz de fornecer as observáveis do sistema foi dada pelos teoremas de Hohenberg–Kohn [75]. São eles que dão a justificativa para o formalismo de Kohn–Shan [76], que é o método utilizado pelas implementações modernas, o que tornou DFT aplicável para estudos de química computacional.

O primeiro teorema é aquele que relaciona o potencial externo a densidade eletrônica, de forma unívoca. Essa prova se dá por redução ao absurdo, da seguinte forma: para um sistema de N elétrons em um estado não degenerado sujeito a um potencial $v_1(\mathbf{r})$, caracterizado pela função de onda Ψ_1 , a energia é:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \langle \Psi_1 | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi_1 \rangle \quad (32)$$

$\hat{H}_1$ é o Hamiltoniano total correspondente a $v_1(\mathbf{r})$; $\hat{U}$ e $\hat{T}$ são os operadores da energia de interação elétron-elétron e energia cinética eletrônica, respectivamente.

Assumindo que existe um segundo potencial $v_2(\mathbf{r})$, que é diferente do primeiro, além de uma constante somada, e, que tem um estado fundamental diferente, Ψ_2 , que difere de Ψ_1 por mais de uma fase, porém, com a mesma densidade eletrônica, sua energia será:

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = \int v_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi_2 \rangle \quad (33)$$

Utilizando-se do princípio variacional, chegamos à:

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (34)$$

Da mesma forma, para E_2 , considerando que não foi assumido o estado como não degenerado, pode-se, então, ser menor ou igual, ficando:

$$E_2 \leq \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \int v_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \langle \Psi_1 | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (35)$$

Somados os dois lados da inequação, as integrais se anulam, levando a:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (36)$$

Esta, no entanto, é uma afirmação falsa, provando que outro potencial externo, que não difira apenas na soma de uma constante, não pode levar à mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Como a densidade é definida unicamente pelo potencial externo e este determina o Hamiltoniano que terá como autofunção a função de onda Ψ do estado fundamental, então, a função de onda deve ser definida unicamente pela função de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Ou seja, a função de onda é um funcional da função de densidade eletrônica, $\Psi[\rho(\mathbf{r})]$. Consequentemente, a energia total também é um funcional da densidade $E[\rho(\mathbf{r})]$. Como a energia total depende dos operadores de energia cinética e de interação eletrônica, esses também são funcionais da densidade eletrônica, $F[\rho(\mathbf{r})]$. A energia de interação entre os elétrons e os núcleos é dada como indicado anteriormente, na equação 29:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (37)$$

Então, a energia final fica escrita, como um funcional, da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (38)$$

O segundo teorema é o princípio variacional para a densidade eletrônica, em que a densidade eletrônica correta para o estado fundamental é aquela que minimiza a energia [77]. Seja Ψ_0 a função de onda do estado fundamental, com densidade ρ_0 e energia E_0 . Seja Ψ_1 uma função de onda, diferente do estado fundamental, com densidade ρ_1 e energia E_1 . Então:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (39)$$

$$E_1[\rho_1(\mathbf{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \quad (40)$$

Como E_0 é o estado de menor energia:

$$E_1[\rho_1(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (41)$$

Portanto, qualquer estado com uma função de onda que defina uma densidade eletrônica diferente do estado fundamental, terá uma energia maior que a deste.

Para escrever a energia cinética do problema, conhecendo-se a densidade eletrônica, se for feito como no método TF, teríamos uma aproximação grosseira, mesmo para o caso dos elétrons não interagentes. Por sua vez, utilizando-se o método semelhante ao de Hartree para fazer o cálculo, a energia, para o caso das partículas que não interagem, seria exata.

A densidade eletrônica para um sistema com N elétrons, integrável ao número de elétrons no sistema, é definida pelos orbitais de um elétron, $\psi_j(\mathbf{r})$, da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (42)$$

Dessa forma, o funcional agora pode ser dado dependendo da densidade e dos orbitais de uma partícula:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (43)$$

T é o funcional de energia cinética para partículas não interagentes, dado da seguinte forma:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (44)$$

O funcional $V[\rho(\mathbf{r})]$ é o de interação núcleo-elétron:

$$V[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (45)$$

E o funcional $J[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de repulsão coulômbica clássica dos elétrons:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \int \int \rho'(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (46)$$

E_{xc} é o funcional de troca e correlação adicionado para corrigir a energia cinética para o caso de partículas interagentes e adicionar a troca e a correlação, porém ele não tem sua forma conhecida. Esse é o fato que limita a teoria do funcional de densidade de ser exata.

Para poder aplicar o método variacional, como no caso do HF, tem-se um último passo, que é criar uma aproximação para o E_{xc} . Então, primeiramente, define-se variação do funcional

E_{xc} em relação à variação na densidade:

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \quad (47)$$

Que é o funcional derivativo E_{xc} em relação a $\rho(\mathbf{r})$. Por esse potencial incluir o potencial de troca, ele deve ser não-local.

Todos esses potenciais podem ser aplicados em uma equação de autovalor para os orbitais de um elétron:

$$\hat{h}_j^{\text{KS}} \psi_j = \epsilon_j \psi_j \quad (48)$$

O operador de Kohn–sham é definido como:

$$\hat{h}_j^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \rho(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}} \quad (49)$$

A determinação v_{xc} é feita de forma a ajustar parâmetros que faça com que o funcional reproduza valores experimentais.

A aproximação mais simples para o funcional $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ é a LDA (*Local Density Approximation*) ou seu formalismo spin-polarizado LSDA (*Local Spin Density Approximation*):

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int e_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (50)$$

No qual e_{xc} é a energia de troca e correlação para cada elétron em um sistema de uma nuvem de elétrons uniforme. A parte de troca e_{x} é exatamente definida para a nuvem uniforme. Já a parte de correlação e_{c} foi primeiramente estimada por E. P. Wigner [78]. Podendo-se defini-los de forma separada:

$$E_{\text{xc}} = E_{\text{x}} + E_{\text{c}} \quad (51)$$

Com:

$$E_{\text{x}} = \int e_{\text{x}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (52)$$

$$E_{\text{c}} = \int e_{\text{c}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (53)$$

Sendo esse um método *a priori* correto apenas para o caso de uma nuvem de elétrons uniforme, era esperado só prever bem para o caso de sistemas que o gradiente de variação

fosse pequeno. Apesar disso, o método apresentou bons resultados para variados sistemas [69]. Para superar essas falhas já esperadas, adicionar uma dependência do seu gradiente leva à aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*). De uma maneira geral, eles são gerados da seguinte forma:

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta E_x \left[\frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right] \quad (54)$$

Um dos primeiros funcionais de troca GGA foi proposto por Becke [79] (B ou B88), que corrigia a energia de troca do LDA, com ΔE_x igual a:

$$\Delta E_x^{\text{B88}} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + \beta x \sinh x^{-1}} \quad (55)$$

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (56)$$

β é ajustado a partir de dados conhecidos.

Vários outros funcionais GGA foram propostos. Um deles é o de Lee, Yang e Parr (LYP) [80, 81]. Os parâmetros nesse método são calculados a partir de um conjunto de dados conhecidos para o átomo hélio. Esse funcional, combinado ao B88, forma o BLYP.

Uma extensão ao método GGA é o meta-GGA, em que, além da primeira derivada, o gradiente, utiliza-se também a segunda derivada da densidade eletrônica. Alguns exemplos desses funcionais são os B95 [82] e B98 [83].

Existem também, os funcionais híbridos que incluem o termo de troca exato utilizando o método HF, e incluí-o ao GGA. O mais popular dos funcionais híbridos é o método B3LYP [84], com a equação geral:

$$E_{\text{xc}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{B88}} + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} + cE_c^{\text{LYP}} \quad (57)$$

Com os parâmetros a , b e c com valores iguais à 0,20, 0,72 e 0,81.

2.5 Redes neurais

Os métodos de aprendizado de máquina são variados e amplamente aplicados à análise de dados [85, 86]. Utilizando características, como cargas, coordenadas, tamanhos, imagens, que

são tratadas de forma sistemática para prever propriedades ou classificar. Quando, além dos dados, é fornecido também o resultado, o método é chamado de "aprendizado supervisionado" [86]. Com isso, ao se definir uma função pelo ajuste de seus parâmetros, é possível prever os resultados para regiões entre pontos.

As redes neurais, enquanto método de aprendizado de máquina, foram desenvolvidas com base no comportamento do cérebro de um indivíduo durante o processo de aprendizagem, sendo compostas por unidades que são ativadas de acordo com os dados de entrada, simulando o funcionamento de um neurônio ativado por impulso nervoso ao receber estímulos [87].

O esquema que define a rede neural pode ser visto como camadas compostas por unidades, chamadas de neurônio. A primeira camada, chamada de camada de entrada, tem como valor, para cada neurônio, um dos parâmetros fornecidos. A próxima camada inicia as camadas escondidas, que vão ter seus valores dependentes de cada unidade da camada anterior. Essas camadas podem ter um número arbitrário de neurônios.

Então, são enviados à camada de saída, que é composta por apenas um neurônio. Um esquema que ilustra as conexões entre os neurônios é mostrado na Figura 1.

O valor do neurônio é o valor da função de ativação, cujo argumento é a soma de todos os valores dos neurônios da camada anterior, multiplicado por um parâmetro denominado peso, somados também a um termo denominado viés ou tendência (do inglês *bias*). Se a função de ativação escolhida for a função identidade, o resultado obtido seria equivalente a uma regressão linear. Para regressões não lineares, existem algumas opções, sendo uma delas, a tangente hiperbólica, que permite, mais facilmente, uma curva suave, ao se escolher parâmetros corretos [88]. O neurônio k da camada α é matematicamente representado na equação 58.

$$y_k^\alpha = f_i \left(b_k^\alpha + \sum_{j=1}^{N_{\alpha-1}} w_{jk}^\alpha y_j^{\alpha-1} \right), \quad (58)$$

em que $N_{\alpha-1}$ é o número de neurônios na camada $\alpha - 1$ e j é um neurônio da camada $\alpha - 1$. O parâmetro w_{jk}^α é o peso da conexão do neurônio k da camada α com o neurônio j da camada $\alpha - 1$ e b_k^α é o viés do neurônio k da camada α , sendo ambos determinados durante o processo de treinamento da rede neural por uma regressão não linear. A função de ativação f_i é a função hiperbólica tangencial [89]. Vale notar que para a camada de saída é utilizado a função identidade, para fornecer um valor escalar que não esteja entre -1 e 1 .

Figura 1: Diagrama de uma rede neural do tipo *feed-foward* com duas camadas escondidas

Existem vários parâmetros a serem definidos em uma rede neural, que podem levar a resultados melhores ou piores, mas apenas alguns serão destacados. Um deles é o tamanho da rede neural. Uma técnica para determinar a quantidade de camadas e o número de neurônios nas camadas é começar com uma camada escondida do tamanho da camada de entrada, e, a partir disso, construir redes neurais maiores, considerando que, ao aumentar, o custo computacional também cresce, assim como a possibilidade de *overfitting*, que acontece se o modelo previsto se ajusta aos dados fornecidos, porém ao fazer previsões para pontos, fora do conjunto de treinamento, tem erros grandes [88].

O fator de regularização é outro parâmetro relevante, que utiliza o método de penalização L2, equação 59, permitindo, quanto maior for, uma regularização maior ao direcionar os pesos mais perto possível de zero.

$$L2 = \frac{\lambda}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} w_i^2 \quad (59)$$

Para ser feita a regularização, o termo L2 é incluído na função a ser minimizada, equação 60, podendo-se controlar a influência da regularização na determinação dos parâmetros e no desempenho do modelo, pelo valor do λ . Na prática, esse parâmetro pode reduzir a importância de cada valor individual dos dados de entrada, privilegiando a suavidade do modelo final, podendo levar a *underfitting*, se muito grande, e *overfitting*, se muito pequeno.

$$\text{Perda}(\hat{\mathbf{E}}, \mathbf{E}, \mathbf{w}) = \frac{1}{N_a} \sum_{a=1}^{N_a} |\hat{E}_a - E_a|^2 + L2. \quad (60)$$

O termo $\hat{E}_a$ é a energia calculada pelo método de estrutura eletrônica e o E_a é a calculada pela rede neural. N_a é o número de pontos usado para o treino da rede. O termo N_i é o número total de neurônios na rede neural.

Outro fator de destaque é o estado randômico, o qual é utilizado para escolher um valor aleatório inicial dos pesos e vieses que serão depois otimizados por gradiente. Uma vez que a otimização pode resultar em mínimos locais, selecionar propriamente um estado inicial pode levar a valores mais próximos do mínimo global. Desta forma, é necessário construir várias redes neurais e selecionar a que apresentar menor erro.

Como um exemplo, o valor final do neurônio da camada de saída, y_1^3 , calculado para a figura 1, com três neurônios em cada das duas camadas escondidas, e três neurônios de entrada, é dado pela equação 61

$$V(\mathbf{R}_{NN}) = y_1^3 = b_1^3 + \sum_{i=1}^3 w_{i1}^3 \left(\tanh \left(b_i^2 + \sum_{j=1}^3 w_{ji}^2 \left(\tanh \left(b_j^1 + \sum_{k=1}^3 w_{kj}^1 y_k^0 \right) \right) \right) \right) \quad (61)$$

A expansão dos termos para no y_k^0 , pois esse é o valor da camada de entrada.

2.6 Correção por dispersão

Métodos padrão DFT ao calcular a energia eletrônica de moléculas, que estão ligadas apenas por interações de dispersão das forças de London, obtém estruturas não ligadas, ou mais fracamente ligado que o correto, por não considerar esse efeito de correlação [90]. Existem algumas formas para adicionar essa correção. A mais utilizada é a DFT-D que tem a formula geral [91]:

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp}}(R_{AB}), \quad (62)$$

onde AB são pares de átomos do sistema, C_n^{AB} são os coeficientes de dispersão para cada par de átomos, R_{AB} é a distância dos átomos A e B, e s_n é um parâmetro para o valor se adequar ao funcional escolhido. $f_{\text{damp}}(R_{AB})$ é a função de *damping*. Ela determina o comportamento a curtas distâncias da dispersão, evitando singularidades com R_{AB} próximo de zero. A equação

63 à representa, onde R_0^{AB} é o raio de corte para a diatômica, $s_{r,n}$ é uma função dependente do raio [92], e γ da a velocidade que essa função muda o valor.

$$f_{\text{damp}}(R_{\text{AB}}) = 1 + 6(R_{\text{AB}}/(s_{r,n}R_0^{\text{AB}}))^{-\gamma} \quad (63)$$

Essa é uma correção semiclássica pela adição desse termo, para cada par de átomos no sistema, ao valor final do cálculo de estrutura eletrônica. Esse método de adição tem como vantagem a não alteração da função de onda, sendo não necessária a revisão dos métodos já existentes para conseguir utilizar a correção. É simples numericamente, não aumentando o custo computacional [93].

Um problema com o método é que a função de *damping* faz com que à curtas distâncias essa energia vá a zero, porém, não há motivos para que essas forças fracas deixem de existir quando os átomos estão próximos. Então Becke e Johnson propuseram uma correção (DFT-D3(BJ)) [94–97], a equação 64, que elimina a função de *damping*, e, para que não tenha divisão por zero, soma-se uma constante no denominador

$$E_{\text{disp}}^{\text{D3(BJ)}} = - \sum_{\text{AB}} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n + [f(R_{\text{AB}}^0)]^n} \quad (64)$$

sendo

$$f(R_{\text{AB}}^0) = a_1 R_{\text{AB}}^0 + a_2 \quad (65)$$

a_1 e a_2 são parâmetros introduzidos para realizar o ajuste. R_{AB}^0 é definido pela seguinte relação [97]:

$$R_{\text{AB}}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{\text{AB}}}{C_6^{\text{AB}}}} \quad (66)$$

2.7 Superfície de energia potencial

A SEP tem sua origem a partir da aproximação BO, em que os elétrons se ajustam instantaneamente a configuração de energia mínima para o estado eletrônico, durante o movimento nuclear, por terem velocidade muito maior que a dos núcleos, por causa da massa menor [98]. Essa descrição dá origem à SEP adiabática, ou seja, sem mudança no estado eletrônico da molécula. Então, pode-se definir uma função que a descreva, sendo dependente de $3N - 6$

variáveis, que são as coordenadas internas para os graus de liberdade nucleares, com N sendo o número de átomos no sistema. No caso das moléculas diatômicas, é dependente apenas de uma variável. Uma vez determinada, ela pode ser utilizada nos estudos de dinâmica, tanto clássica quanto quântica.

A dificuldade na definição dessa função se dá pela falta de uma forma funcional que consiga representar todos os casos possíveis, com seus mínimos, vales, pontos de selas e outras complicações que podem existir. Apesar disso, há determinações de funções empíricas em que a função é definida e, na prática, só é necessário ajustar alguns poucos parâmetros da função. Alguns exemplos são o Oscilador de Morse Expandido (do inglês *Expanded Morse Oscillator*), a Função Energia Potencial Generalizada (do inglês *Generalized Potential Energy Function*), entre outras [28].

Algumas características são importantes na função da SEP. Ela precisa ser contínua, e sua derivada também. Isso acarreta a necessidade de uma curva que se conecte suavemente, da parte atrativa para a dissociação e em distâncias curtas, quando há repulsão. Idealmente, a função deve ter algumas simetrias, como invariância da energia eletrônica com relação a translações, rotações e permutação de átomos iguais. Além de, obviamente, a previsão próxima aos pontos obtidos por cálculos de estrutura eletrônica ou os obtidos experimentalmente.

Utilizando a SEP pode-se fazer estudos de dinâmica, determinando seção de choque, constante de velocidade e outras grandezas. Seria possível realizar dinâmica utilizando o método *on-the-fly*, porém, esse método pode se tornar muito proibitivo para realizar as simulações, já que terá de se resolver para cada ponto a equação de Schrödinger eletrônica, enquanto a SEP gera uma generalização para todos eles por uma função, a partir de alguns pontos gerados por métodos de estrutura eletrônica.

2.8 Otimização de geometria

Estudar a geometria de moléculas é um dos focos da química. Essa geometria medida seria um mínimo na SEP dessa molécula. Também é possível determinar geometrias de outras partes importantes envolvidas em reações, que talvez não sejam possíveis de isolar e observar experimentalmente, como estados de transição e alguns intermediários.

Procurar esses pontos estacionários na SEP é desafiador por ser dependente de $3N - 6$

variáveis para $N > 2$, em que N é o número de átomos na molécula.

A ideia geral para a minimização é: sendo a energia E correspondente a coordenada $\mathbf{R}_1^\dagger = (R_1, R_2, \dots, R_{3N})$, se desejamos calcular a energia de outro ponto $\mathbf{R}_2$, podemos, a partir de um deslocamento dessa coordenada, em que $\mathbf{q} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$, obtê-la utilizando uma expansão em série de Taylor:

$$E(\mathbf{R}_2) = E(\mathbf{R}_1) + \mathbf{f}(\mathbf{R}_1)\mathbf{q} + \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger\mathbf{H}(\mathbf{R}_1)\mathbf{q} + \dots \quad (67)$$

Os elementos do vetor gradiente são:

$$f_i = \frac{\partial E(\mathbf{R}_1)}{\partial R_i} \quad (68)$$

Já os elementos do Hessiano são:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R}_1)}{\partial R_i \partial R_j} \quad (69)$$

Da mesma forma que podemos resolver por uma expansão em série de Taylor para a energia, podemos fazer o mesmo para o gradiente, que, se truncado no primeiro termo, fica da seguinte forma:

$$\mathbf{f}(\mathbf{R}_2) = \mathbf{f}(\mathbf{R}_1) + \mathbf{H}(\mathbf{R}_1)\mathbf{q} \quad (70)$$

No ponto em que $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_e$:

$$\mathbf{f}(\mathbf{R}_1) = -\mathbf{H}(\mathbf{R}_1)\mathbf{q} \quad (71)$$

Porque $\mathbf{f}(\mathbf{R}_e) = 0$.

A solução para essa equação se dá fazendo um produto pela esquerda, nos dois lados da equação, por $-\mathbf{H}^{-1}$. Então:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R}_1)\mathbf{f}(\mathbf{R}_1) \quad (72)$$

Estando $\mathbf{R}_1$ próximo o suficiente de $\mathbf{R}_e$, essa equação traz a solução para o problema.

A energia de $E(\mathbf{R}_e)$, por ser um ponto estacionário, tem a primeira derivada igual à zero:

$$E(\mathbf{R}_e) = E(\mathbf{R}_1) + \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger\mathbf{H}(\mathbf{R}_1)\mathbf{q} \quad (73)$$

A partir dessa perspectiva geral, tem-se uma forma de calcular o passo a ser dado para a minimização de uma função. Para tanto, consideram-se conhecidos o gradiente e o hessiano. Porém, os algoritmos de otimização podem ser divididos em quatro grandes grupos: 1) métodos sem os gradientes; 2) métodos com gradiente e segunda derivada numéricos; 3) métodos com gradiente analítico e segunda derivada numérica e; 4) métodos com gradiente e segunda derivada analíticos.

O mais desejável seria ter o gradiente e a segunda derivada analíticos, pois utilizaria o máximo de informação para esses cálculos. Porém, só é considerável utilizar essa metodologia se a primeira e a segunda derivadas pudessem ser obtidas ao mesmo tempo e com a mesma facilidade que a energia, o que, geralmente, não é o caso. Normalmente, a primeira derivada e a energia podem ser obtidas com a mesma facilidade, enquanto a segunda derivada, não. Sendo assim, o caso mais utilizado é o com a primeira derivada analítica e a segunda derivada numérica. Também, há vezes que nem a primeira derivada analítica estará disponível e terão de ser usadas ela e a segunda numéricas.

O que ajuda a acelerar a procura por pontos estacionários na SEP é que a segunda derivada é utilizada apenas para indicar o tamanho do passo que será dado, já que a direção é obtida pelo gradiente. Então, como forma de diminuir o custo computacional, o hessiano, normalmente, é solucionado apenas de forma aproximada [45].

2.9 Coordenada de reação intrínseca

Coordenada de reação intrínseca (IRC do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*) é definido como o caminho de energia mínima que passa por um estado de transição, com deslocamento infinitamente lento [99, 100]. A direção do deslocamento inicial é dado pela coordenada normal que tem frequência imaginária.

O método IRC funciona da seguinte forma: a partir do estado de transição, calcula-se as frequências para todos os modos normais e é dado um passo na direção do modo normal com valor negativo. Estando agora em um ponto $\mathbf{R}_0$, em que o gradiente não é zero, calcula-se o tamanho e direção do passo pelo gradiente multiplicado por uma constante a , que é um parâmetro ajustável, ficando:

$$\Delta \mathbf{R}_0 = -a \nabla E_0 \quad (74)$$

Em que E_0 é a energia potencial no ponto $\mathbf{R}_0$

Então, as coordenadas do novo ponto é:

$$\mathbf{R}_1 = \Delta\mathbf{R}_0 + \mathbf{R}_0 \quad (75)$$

Esse passo, normalmente, não vai cair na curva da coordenada de reação. Então, para encontrar esse caminho mínimo de energia é feito uma busca linear sobre uma direção D , definida como:

$$D = -\frac{\nabla E_0}{|\nabla E_0|} + \frac{\nabla E_1}{|\nabla E_1|} \quad (76)$$

Essa reta que passa por D , vai dar origem ao ponto $\mathbf{R}_d$, que se feito um vetor, do ponto $\mathbf{R}_1$ até ele, dará origem a uma bissetriz do ângulo formado pelos vetores $\Delta\mathbf{R}_0$ e ∇E_1 .

É seguido na direção D , dando um passo que terá seu tamanho controlado por alguma constante. Se, após esse passo, a energia calculada é maior que E_1 o passo é dividido ao meio, se menor, é dobrado. Então, é definido o novo ponto $\mathbf{R}_2$, na curva de energia potencial da coordenada intrínseca de reação, a partir de um ajuste quadrático utilizando esses três pontos. Com $\mathbf{R}_2$ sendo o novo ponto de partida, repete-se o processo até atingir um dos mínimos. Esses passos podem ser vistos esquematicamente na Figura 2.

Esse processo precisa de duas determinações de energia e gradiente para cada ponto de transição do $\mathbf{R}_0$ ao $\mathbf{R}_2$ e duas avaliações de energia, para o ajuste quadrático, para encontrar o novo ponto, $\mathbf{R}_2$.

2.10 Elástico deslocado

Encontrar um estado de transição partindo de um mínimo, passando pelo caminho de menor energia que os conecta, é um problema que já teve diversos métodos propostos como solução. Têm os que começam a partir de um mínimo e, então, sobe-se sequencialmente pelo caminho que a energia aumenta mais devagar [101–104]. Porém, nem sempre esse caminho leva a um ponto de sela, não encontrando o caminho de energia mínima (MEP, do ingles *minimum energy path*). Um método bastante efetivo, porém muito caro, é feito calculando-se os modos normais a partir de uma aproximação harmônica, então, caminha-se por esses modos normais até encontrar um ponto de sela [105, 106]. Entretanto, cada passo nessa otimização precisa

Figura 2: Esquema ilustrando uma iteração do método IRC. O processo é repetido até encontrar o ponto estacionário na SEP. Os pontos $\mathbf{R}_0$, $\mathbf{R}_1$ e $\mathbf{R}_2$ são as coordenadas envolvidas na otimização. A curva indica a coordenada de reação.

avaliar e diagonalizar o hessiano, sendo limitados à sistemas pequenos.

Outro tipo de método parte de estabelecer duas condições limite, que seriam os dois mínimos a serem conectados e, então, segue-se a coordenada de progressão, que normalmente é determinada como uma regressão linear entre os dois mínimos, calculando os pontos sequencialmente que, então, são minimizados em relação a energia, em todas as outras $3N - 1$ coordenadas, em que N é o número de átomos no sistema. Esse caminho acaba sendo dependente dos pontos iniciais, podendo errar o MEP [107, 108].

Para solucionar esses problemas, os métodos *chain-of-states* geram várias imagens, chamadas de estados, entre os dois pontos de mínimo na SEP, e são minimizados simultaneamente. Esse método, além de melhorar a precisão, permite aumentar muito a velocidade com que é feita a busca pelo MEP, em relação aos métodos sequenciais, pois, como a minimização é concertada, é possível a paralelização dos cálculos [104].

Um problema a ser resolvido, nos métodos *chain-of-states*, é controlar para que, durante a minimização, os pontos não se sobreponham. O tipo de método que resolve isso é baseado em molas que ligam esses pontos adjacentes, o mais simples deles é o *plain elastic band* (PEB), que pode ser interpretado como que contendo molas ligando os estados com comprimento natural

zero, definindo uma função para o objeto como:

$$S^{\text{PEB}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^P V(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{Pk}{2} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2 \quad (77)$$

Onde $\mathbf{R}_0$ e $\mathbf{R}_P$ são os pontos inicial e final, que devem se manter fixos durante a minimização, para encontrar o MEP. O comprimento natural pode ser visto no segundo somatório, onde a subtração da posição de equilíbrio é feito nas coordenadas do ponto anterior, indicando que há força após qualquer deslocamento.

A força, agindo na imagem i , no PEB é:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V(\mathbf{R}_i) + \mathbf{F}_i^s \quad (78)$$

Em que:

$$\mathbf{F}_i^s \equiv k_{i+1}(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) - k_i(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}) \quad (79)$$

Essas equações são interpretadas como sendo a força agindo pelo gradiente de energia, somada a força resultante dois dois elásticos, que liga o ponto ao próximo e ao ponto anterior.

O problema com esse método é que se escolher um k muito grande, como $k = 1$, o elástico fica muito duro e acaba passando longe do ponto de sela, porque a força agindo na perpendicular, ou seja, na direção da ligação linear entre os dois mínimos, é muito grande. E se, a constante é menor, o gradiente da energia acaba tendo uma maior importância, então os pontos acabam deslocando do topo de energia, pois o gradiente acaba tendo maior peso do que a força da mola que conecta os pontos, tendo menos pontos nessa parte de maior importância, diminuindo a resolução do ajuste nessa região, assim falhando em prever o estado de transição e, por consequência, o MEP.

Se levarmos o número de imagens P ao infinito, a equação 77 fica:

$$S^{\text{PEB}} = P \int d\lambda \left(V(\mathbf{R}(\lambda)) + \frac{k(P)}{2P} \left| \frac{d\mathbf{R}}{d\lambda} \right|^2 \right) \quad (80)$$

$k(P)$ é uma constante da mola dependente do número de imagens, como uma resultante de todas as molas. Se $k(P)/2P$ vai para um número não zero, a dureza da mola aumenta, e então, acontecerá o caso já descrito, mais próximo da perpendicular do MEP. Mesmo quando $k(P)/2P$

vai a zero, conforme P vai ao infinito, essa função pode não passar pelo ponto de sela. Isso pode ser visto se imaginarmos uma partícula clássica se movendo numa SEP com um poço. Então, minimizar S^{PEB} corresponde a dinâmica $d^2\mathbf{R}/dt^2 = \nabla V$, onde $t = \lambda\sqrt{P/k(P)}$. Então, se tiver uma curvatura na região do ponto de sela, a imagem terá uma força agindo perpendicularmente ao caminho, não passando pelo MEP.

Para consertar isso, durante a minimização, no método NEB (do inglês *nudged elastic band*), a componente perpendicular da força da mola e a componente paralela da força verdadeira, aquela originada do potencial, são truncadas. A força na imagem i então fica:

$$\mathbf{F}_i^0 = -\nabla V(R_i)|_{\perp} + \mathbf{F}_i^s|_{\parallel} \quad (81)$$

A projeção perpendicular ao gradiente do potencial na imagem i :

$$\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla V(\mathbf{R}_i) - \nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\parallel} \quad (82)$$

E a força originária da mola, na imagem i :

$$\mathbf{F}_i^s|_{\parallel} = \mathbf{F}_i^s - \mathbf{F}_i^s|_{\perp} \quad (83)$$

A combinação dessa parte paralela ao elástico e a parte perpendicular do potencial é o que da origem ao deslocamento do elástico deslocado. Assim, a força do elástico não interfere na parte perpendicular da minimização, ou seja, nas coordenadas perpendiculares da qual conecta os dois mínimos. Assim, o elástico só vai influenciar na distribuição de imagens pelo caminho, e não nele próprio. E, ao considerar apenas o gradiente de forma paralela, faz com que não aconteça dos pontos deslocarem do topo da energia potencial, corrigindo assim os dois problemas que tinha no PEB [104, 109].

3 Procedimentos

A seção dos procedimentos se divide em duas grandes partes. A primeira consiste nos cálculos de estrutura eletrônica, que vão gerar os pontos a serem ajustados pela função calculada pela rede neural, bem como no cálculo das constantes espectroscópicas que servirão como

comparação dos pontos estacionários da SEP da reação $\text{Fe} + \text{CO}_2$. A segunda consiste no procedimento para ajuste das funções calculadas pelas redes neurais, que têm alguns parâmetros e procedimentos a serem definidos.

3.1 Cálculos de estrutura eletrônica

As energias eletrônicas foram calculadas por meio de DFT, utilizando-se o funcional B3LYP [79–81, 84], e a base aplicada foi a base def2-TZVP [64–67]. Segundo os criadores da base, para atingir cálculos próximos ao limite dos métodos DFT, a base def2-TZVP é suficiente, tanto para a energia quanto para a estrutura, motivo pelo qual ela foi escolhida para o trabalho.

Todos os cálculos foram calculados para os níveis eletrônicos fundamentais.

O nível teórico utilizado, B3LYP/def2-TZVP, apresentou bom desempenho quando comparado a valores de referência de alto nível, calculados pelo nível teórico CCSD(T) com extrapolação para conjunto de base completa, incluindo efeitos de correlação caroço valência, correções relativísticas e correções multi-referenciais. Para 60 moléculas diatômicas (contendo 4 moléculas formadas por ferro e um elemento metálico), o funcional de densidade B3LYP obteve desvio absoluto médio de 4,7 kcal/mol para as energias de dissociação, desvio absoluto médio de 0,014 Å para as distâncias internucleares de equilíbrio e desvio absoluto médio de 30 cm^{-1} para as frequências vibracionais harmônicas [110].

Para a maioria das opções, foram utilizados os valores padrões do programa Orca [111], escolhido para fazer todos os cálculos de estrutura eletrônica. Porém, são duas as exceções. Primeiramente, o *grid* de integração, no qual foi utilizada a opção **Grid7** sem uma variação para o *grid* final, por meio do comando **NoFinalGrid**. Isso foi feito pois a energia para calcular o átomo de ferro variou com a mudança no *grid*. Em segundo lugar, a não utilização da resolução de identidade, ao adicionar o comando **NORI**.

No presente trabalho, os pontos estacionários do estudo realizado por Pantazis e colaboradores [43] foram utilizados como guias para determinação desses pontos, que foram confirmados por NEB e IRC. A execução desse métodos se deu por meio do programa Orca.

3.2 Funções de energia potencial

Para a descrição da SEP do sistema, foi utilizado uma expansão de muitos corpos. Ficando:

$$V = \sum_{i=1}^2 V_{O^i} + V_{Fe} + V_C + \sum_{i=1}^2 V_{FeO^i} + \sum_{i=1}^2 V_{CO^i} + V_{O_2} + V_{FeC} + V_{CO_2} + V_{FeO_2} + \sum_{i=1}^2 V_{FeCO^i} + V_{FeCO_2} \quad (84)$$

Em que, V_O , V_C , V_{Fe} , são as energias eletrônica calculadas para os átomos de oxigênio, carbono e ferro, respectivamente. V_{FeC} , V_{CO} , V_{O_2} , V_{FeO} são as energias eletrônica calculadas para os potenciais de dois corpos formadas por combinações desses átomos, considerando que há dois oxigênios no sistema. Os potenciais de três e quatro corpos seguem o mesmo padrão.

Tendo em vista a descrição adotada, uma providência importante é a análise de cada parte do potencial, o que possibilita a comparação de observáveis experimentais àquelas derivadas da função de energia potencial.

Para a análise da precisão das funções encontradas, escolhemos as seguintes características:

- Erro quadrático médio
- Geometria otimizada
- Energia de dissociação
- Frequência vibracional harmônica

Com essas comparações, é possível verificar quanto os valores previstos pela função têm de erro em relação aos calculados pelo método de estrutura eletrônica, bem como observar a região do mínimo, pois a frequência vibracional depende dela, fornecendo informação quanto à suavidade da curva. Além disso, comparações com valores experimentais, quando disponíveis, foram feitas para analisar se o nível teórico escolhido produz resultados adequados.

Como a rede neural produz resultados melhores quando os valores fornecidos estão em uma distribuição normal [88], os valores foram escalados para média zero e variância um. Para todas as redes neurais, foi utilizado o algoritmo L-BFGS e, como função de ativação, a tangente hiperbólica. Para uma representação precisa da SEP, foram utilizados os polinômios permutacionalmente invariantes (PIP) [112, 113].

Redes neurais conseguem interpolar dados, porém, não são capazes de realizar extrapolação. Então, para regiões sem pontos, mais precisamente na região de dissociação, é necessária

uma função auxiliar. Para isso, foi adicionado a DFT-D3(BJ), em que os valores utilizados para a_1 , a_2 , s_6 , s_8 , C_6 , e C_8 foram obtidos no trabalho do Grimme [93, 114].

3.2.1 Potencial de dois corpos

Os átomos foram agrupados de dois a dois, para gerar todas as combinações possíveis durante a reação, quais sejam, O_2 , CO , FeC e FeO . Suas energias eletrônicas foram calculadas utilizando o nível de teoria B3LYP/def2-TZVP e, então, ajustadas por uma rede neural, separadamente.

Foram definidas para todas essas redes neurais algumas diretrizes gerais.

Foram construídas várias redes neurais com pesos e vieses iniciais determinados aleatoriamente. Então, foi escolhida a que tinha o menor erro em relação aos pontos fornecidos.

Optou-se por utilizar uma camada escondida, com a quantidade de neurônios varia entre $N_p + 1$ e $2N_p + 2$, em que N_p é o número de parâmetros na camada de entrada, sendo escolhida a rede que produziu o menor erro quadrático médio. A camada de entrada tem quatro neurônios (parâmetros), em que seus valores são:

$$y_1^0 = e^{-\gamma R} \quad (85)$$

$$y_2^0 = e^{-2\gamma R} \quad (86)$$

$$y_3^0 = e^{-3\gamma R} \quad (87)$$

$$y_4^0 = 1/(\gamma R). \quad (88)$$

Em que R é a distância internuclear em unidades atômicas e $\gamma = 1/a_0$.

Para conectar a função gerada pela rede neural com a descrição de longo alcance, descrevendo, assim, esse potencial, que será chamado de médio alcance, foi necessária uma função *switch*. Ela fez com que a rede neural tivesse seu valor levado a zero suavemente, a partir de algum ponto. A função utilizada foi a equação 89, sendo m um parâmetro que controla a inclinação e R_{cut} o ponto de inclinação máxima da função. Com isso, o valor final da energia fica representado segundo a equação 90.

$$f_s = \frac{1 - \tanh(R - R_{\text{cut}})m}{2} \quad (89)$$

$$V(R) = V_{\text{NN}}f_s + E_{\text{disp}}^{\text{D3(BJ)}} \quad (90)$$

Para cada diatômica, foi escolhido um valor de m e R_{cut} , de forma a conectar suavemente as duas partes do potencial.

3.2.2 Potencial de três corpos

Os átomos agrupados de três em três geram os potenciais de três corpos e, são eles, o CO_2 , o FeO_2 e o FeCO . Para os dois primeiros, os PIP são necessários, por causa dos dois oxigênios, então, há diferenças entre as camadas de entrada, já que há a simetrização para estes, e, para o FeCO , não. Porém, o tamanho dela é igual para todos, doze neurônios.

Para o FeCO os valores dos neurônios da camada de entrada são os seguintes,

$$y_1^0 = e^{-\gamma R_{12}} \quad (91)$$

$$y_2^0 = e^{-\gamma R_{13}} \quad (92)$$

$$y_3^0 = e^{-\gamma R_{23}} \quad (93)$$

$$y_4^0 = e^{-2\gamma R_{12}} \quad (94)$$

$$y_5^0 = e^{-2\gamma R_{13}} \quad (95)$$

$$y_6^0 = e^{-2\gamma R_{23}} \quad (96)$$

$$y_7^0 = e^{-\gamma R_{12}} e^{-\gamma R_{13}} \quad (97)$$

$$y_8^0 = e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{23}} \quad (98)$$

$$y_9^0 = e^{-\gamma R_{12}} e^{-\gamma R_{23}} \quad (99)$$

$$y_{10}^0 = 1/(\gamma R_{12}) \quad (100)$$

$$y_{11}^0 = 1/(\gamma R_{13}) \quad (101)$$

$$y_{12}^0 = 1/(\gamma R_{23}) \quad (102)$$

Sendo R_{AB} a distância, em unidades atômicas, entre os átomos A e B e $\gamma = 1/a_0$.

Para os outros dois potênciais, FeO_2 e CO_2 , é feita a simetrização. Considerando os átomos 2 e 3 idênticos, os valores passados aos neurônios de entrada são os seguintes,

$$y_1^0 = e^{-\gamma R_{12}} \quad (103)$$

$$y_2^0 = e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{23}} \quad (104)$$

$$y_3^0 = e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{23}} \quad (105)$$

$$y_4^0 = e^{-2\gamma R_{12}} \quad (106)$$

$$y_5^0 = (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{23}})^2 \quad (107)$$

$$y_6^0 = e^{-2\gamma R_{13}} e^{-2\gamma R_{23}} \quad (108)$$

$$y_7^0 = e^{-\gamma R_{12}} (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{23}}) \quad (109)$$

$$y_8^0 = (e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{23}}) (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{23}}) \quad (110)$$

$$y_9^0 = e^{-\gamma R_{12}} e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{23}} \quad (111)$$

$$y_{10}^0 = 1/\gamma R_{12} \quad (112)$$

$$y_{11}^0 = 1/\gamma R_{13} + 1/\gamma R_{23} \quad (113)$$

$$y_{12}^0 = 1/(\gamma^2 R_{13} R_{23}) \quad (114)$$

Para a parte sem pontos da SEP, a região de dissociação, foi utilizado uma função de *switch*, levando a contribuição da parte de três corpos a zero de forma suave, a partir de uma distância de corte. A equação usada é muito parecida com a equação 89, na qual a única diferença reside em a variável R_{AB} ser substituída por outra, dependente das três distâncias, construída da seguinte forma:

$$R_m^{ABC} = \frac{R_{AB}}{R_{AB}^e} + \frac{R_{AC}}{R_{AC}^e} + \frac{R_{BC}}{R_{BC}^e} \quad (115)$$

Em que R_{AB}^e é a distância de equilíbrio da diatômica dos átomos A e B. A distância de corte e a inclinação, necessários para equação 89 foram determinados por tentativa e erro, de forma a realizar o corte em um ponto da curva antes que a energia de três corpos adotasse um comportamento não-físico na região de dissociação sem pontos. Ficando a função de *switch*

para os potenciais de três corpos:

$$f_s = \frac{1 - \tanh(R_m^{\text{ABC}} - R_{\text{cut}}^{\text{ABC}})m}{2} \quad (116)$$

3.2.3 Quatro corpos

Para completar a expansão de quatro corpos, para o sistema estudado, que tem quatro átomos, esse é o ultimo potencial necessário para a descrição exata. Como tem átomos iguais, será necessário usar os PIP.

Considerando o ferro como o átomo 1; carbono como o átomo 2; oxigênio como os átomos 3 e 4. Os valores para os neurônios da camada de entrada são os seguintes:

$$y_1^0 = e^{-\gamma R_{12}} \quad (117)$$

$$y_2^0 = e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{14}} \quad (118)$$

$$y_3^0 = e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{14}} \quad (119)$$

$$y_4^0 = e^{-\gamma R_{23}} + e^{-\gamma R_{24}} \quad (120)$$

$$y_5^0 = e^{-\gamma R_{23}} e^{-\gamma R_{24}} \quad (121)$$

$$y_6^0 = e^{-\gamma R_{34}} \quad (122)$$

$$y_7^0 = e^{-2\gamma R_{12}} \quad (123)$$

$$y_8^0 = (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{14}})^2 \quad (124)$$

$$y_9^0 = e^{-2\gamma R_{13}} e^{-2\gamma R_{14}} \quad (125)$$

$$y_{10}^0 = (e^{-\gamma R_{23}} + e^{-\gamma R_{24}})^2 \quad (126)$$

$$y_{11}^0 = e^{-2\gamma R_{23}} e^{-2\gamma R_{24}} \quad (127)$$

$$y_{12}^0 = e^{-2\gamma R_{34}} \quad (128)$$

$$y_{13}^0 = e^{-\gamma R_{12}} (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{14}}) \quad (129)$$

$$y_{14}^0 = e^{-\gamma R_{12}} e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{14}} \quad (130)$$

$$y_{15}^0 = e^{-\gamma R_{12}} (e^{-\gamma R_{23}} + e^{-\gamma R_{24}}) \quad (131)$$

$$y_{16}^0 = e^{-\gamma R_{12}} e^{-\gamma R_{23}} e^{-\gamma R_{24}} \quad (132)$$

$$y_{17}^0 = e^{-\gamma R_{12}} e^{-\gamma R_{34}} \quad (133)$$

$$y_{18}^0 = (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{14}}) e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{14}} \quad (134)$$

$$y_{19}^0 = (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{14}}) (e^{-\gamma R_{23}} + e^{-\gamma R_{24}}) \quad (135)$$

$$y_{20}^0 = (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{14}}) e^{-\gamma R_{23}} e^{-\gamma R_{24}} \quad (136)$$

$$y_{21}^0 = (e^{-\gamma R_{13}} + e^{-\gamma R_{14}}) e^{-\gamma R_{34}} \quad (137)$$

$$y_{22}^0 = e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{14}} (e^{-\gamma R_{23}} + e^{-\gamma R_{24}}) \quad (138)$$

$$y_{23}^0 = e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{14}} e^{-\gamma R_{23}} e^{-\gamma R_{24}} \quad (139)$$

$$y_{24}^0 = e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{14}} e^{-\gamma R_{34}} \quad (140)$$

$$y_{25}^0 = (e^{-\gamma R_{23}} + e^{-\gamma R_{24}}) e^{-\gamma R_{23}} e^{-\gamma R_{24}} \quad (141)$$

$$y_{26}^0 = (e^{-\gamma R_{23}} + e^{-\gamma R_{24}}) e^{-\gamma R_{34}} \quad (142)$$

$$y_{27}^0 = e^{-\gamma R_{13}} e^{-\gamma R_{14}} e^{-\gamma R_{34}} \quad (143)$$

$$y_{28}^0 = 1/\gamma R_{12} \quad (144)$$

$$y_{29}^0 = 1/\gamma R_{13} + 1/\gamma R_{14} \quad (145)$$

$$y_{30}^0 = 1/(\gamma^2 R_{13} R_{14}) \quad (146)$$

$$y_{31}^0 = 1/\gamma R_{23} + 1/\gamma R_{24} \quad (147)$$

$$y_{32}^0 = 1/(\gamma^2 R_{23} R_{24}) \quad (148)$$

$$y_{33}^0 = 1/\gamma R_{34} \quad (149)$$

Sendo R_{AB} a distância em unidades atômicas, entre os átomos A e B, e $\gamma = 1/a_0$.

A função de *switch* utilizada é muito parecida com as já descritas. Há a utilização da variável R_m , semelhantemente a de três corpos, com a diferença que agora são as seis distâncias, ficando:

$$R_m^{\text{ABCD}} = \frac{R_{AB}}{R_{AB}^e} + \frac{R_{AC}}{R_{AC}^e} + \frac{R_{AD}}{R_{AD}^e} + \frac{R_{BC}}{R_{BC}^e} + \frac{R_{BD}}{R_{BD}^e} + \frac{R_{CD}}{R_{CD}^e} \quad (150)$$

A equação completa de *switch*, para o potencial de quatro corpos é:

$$f_s = \frac{1 - \tanh(R_m^{\text{ABCD}} - R_{\text{cut}}^{\text{ABCD}})m}{2} \quad (151)$$

4 Resultados

Os resultados estão separados em seções para cada parte do potencial, segundo a expansão de muitos corpos, e em uma seção para os pontos estacionários da reação.

4.1 Pontos estacionários para a reação entre CO_2 e Fe

Os pontos estacionários da SEP da reação estão representados na Figura 3, em relação à entalpia, a 0 K, do átomo de ferro e CO_2 separados e os valores estão na Tabela 2. Os pontos de mínimo e os pontos de sela foram confirmados pelas frequências vibracionais, com nenhum e com um autovalor negativo respectivamente, após a minimização do gradiente e o valor de suas frequências podem ser vistos na Tabela 3. As conexões entre os mínimos e os estados de transição foram confirmados utilizando IRC ou NEB. Para todos esses cálculos foi utilizado o nível eletrônico B3LYP/def2-TZVP.

Figura 3: Entalpia, a 0 K, relativa aos reagentes, para os estados estacionários, na SEP da reação $\text{CO}_2 + \text{Fe}$, no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Valores calculados para o estado eletrônico quinteto de mais baixa energia.

Estão presentes dois caminhos de reação mais prováveis, que conectam os reagentes, $\text{Fe}(^5\text{D})$ e $\text{CO}_2(^1\Sigma^+)$, aos produtos, $\text{FeO}(^5\Delta)$ e $\text{CO}(^1\Sigma^+)$. No caminho de reação de menor energia, a aproximação do CO_2 e Fe tem como primeiro ponto de sela o TS22, que tem como modo de coordenação $\eta^2\text{-C,O}$. O TS22 está 5,1 kcal/mol acima dos reagentes. Ao formar o TS22,

Tabela 2: Entalpia, a 0 K, relativa aos reagentes, em kcal/mol, para os pontos estacionários da SEP da reação $\text{Fe} + \text{CO}_2$ no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Valores calculados para o estado eletrônico quinteto de mais baixa energia.

Pontos estacionários	I1	I2	I3	I4	I5	TS11	TS13	TS22	TS24	TS45	TS53
$\Delta H^\circ(0\text{K})$ (kcal/mol)	19,9	3,6	25,9	8,3	27,7	20,8	41,0	5,1	26,2	27,6	29,7

Tabela 3: Frequências vibracionais harmônicas, em cm^{-1} , para os pontos estacionários da SEP da reação $\text{Fe} + \text{CO}_2$ no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Valores calculados para o estado eletrônico quinteto de mais baixa energia.

Pontos estacionários	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
I1	235	299	395	673	1232	1581
I2	209	286	499	621	1151	1995
I3	67	159	168	176	935	2114
I4	82	321	327	376	933	2140
I5	74	123	150	269	919	1936
TS11	-362	123	405	454	1196	1866
TS13	-347	180	204	502	788	1771
TS22	-208	146	441	537	1239	2238
TS24	-379	290	308	455	821	2039
TS45	-120	82	128	256	917	1965
TS53	-130	86	89	172	932	2080

acontece uma distorção no ângulo de equilíbrio do CO_2 , mudando da configuração linear para uma com o ângulo interno de 164° . O átomo de oxigênio, que está mais próximo do ferro, aumenta a distância de ligação com o carbono para 1,20 Å, enquanto o outro se mantém com uma ligação de 1,16 Å. Esse máximo de energia, entre os dois mínimos, na coordenada de reação, é atingido com o ferro a 2,20 Å do oxigênio e a 2,45 Å do carbono.

O TS22 conecta os reagentes ao primeiro mínimo exclusivo desse caminho de reação, o I2. O ângulo entre os oxigênios ligados ao carbono diminui para 148° e o oxigênio mais afastado do ferro distorce pouco a ligação, calculada em 1,18 Å. Já o mais próximo ao ferro aumenta ainda mais a distância que o TS22, sendo calculada em 1,24 Å. O ferro se aproxima mais, gerando as sobreposições de orbitais que estabilizam a molécula, com a distância do ferro ao

oxigênio diminuída de 2,20 Å para 2,03 Å e do ferro ao carbono reduzida para 2,08 Å. Essas diferenças geométricas abaixam a energia do I2 em relação ao TS22 em 1,5 kcal/mol. O TS22 foi confirmado por IRC. Os pontos gerados para chegar dele ao I2 e ao CO₂ e ferro separados, podem ser vistos na Figura 4.

Figura 4: Caminho de energia mínima que conecta os reagentes ao primeiro intermediário, I2, passando pelo estado de transição, TS22, obtido pelo método IRC.

O próximo mínimo no caminho de reação de menor energia é o I4. O ferro se intercalou na ligação, ficando entre o carbono e o oxigênio, quebrando a ligação CO, mas formando a FeC e a FeO. Esse é um mínimo local com energia maior que a coordenação inicial feita pelo I2, mostrando a menor força de ligação entre o ferro e oxigênio do que o carbono e oxigênio. Essa geometria tem como energia relativa aos reagentes 8,3 kcal/mol.

O I2 e o I4 estão conectados pelo TS24, confirmado por IRC, como pode ser visto na Figura 5, que é a maior barreira de ativação nesse caminho de reação, estando 22,6 kcal/mol acima do I2. É no TS24 que a ligação entre o carbono e o oxigênio começa a ser desfeita, aumentando o comprimento da ligação para 1,83 Å, enquanto a ligação entre o ferro e oxigênio é fortalecida, diminuindo a distância de ligação para 1,73 Å. Entre o ferro e carbono também há uma diminuição na distância de ligação, indo para 1,94 Å, a mesma presente no I4.

O próximo mínimo, o I5, está 19,4 kcal/mol acima do I4, em que o ferro e o oxigênio mantêm a ligação com o mesmo comprimento de ligação. Porém, o ferro e o carbono têm a distância aumentada de 1,94 para 2,14 Å, mostrando que a ligação está enfraquecendo, indo na direção dos produtos da reação. Esses mínimos estão conectados pelo estado de transição TS45, que tem a energia próxima a do I5 e a geometria também está próxima, seguindo o postulado de Hammond. Essa é uma parte muito complicada da superfície, para confirmar o estado de transição, porque é muito plana. Apesar disso, esse estado tem sua presença confirmado por

Figura 5: Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I2 e I4, passando pelo estado de transição, TS24, obtido pelo método IRC.

NEB, como mostrado na Figura 6.

Figura 6: Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I4 e I5, passando pelo estado de transição, TS45, obtido pelo método NEB.

O próximo mínimo, I3, é presente nos dois caminhos de reação estudados. Sua geometria é quase planar, com o ângulo diedro entre o C-O-Fe-O de 5° . É próximo em energia do I5 e do FeO dissociado do CO, tendo como energia relativa aos reagentes 25,9 kcal/mol. A distância de ligação entre o ferro e o oxigênio, que está ligado ao carbono, é de 2,15 Å. A distância do oxigênio mais próximo do ferro é igual a distância de equilíbrio do FeO, enquanto a distância do carbono e do oxigênio é a de equilíbrio do monóxido de carbono. O estado de transição, TS53, foi confirmado por NEB, como indicado na Figura 7. Esse estado está quase dissociado, estando a energia muito próxima a dos produtos, 1,5 kcal/mol abaixo.

O outro caminho de reação tem a aproximação dos reagentes pelo TS11, que foi confirmado por IRC, como pode ser visto na Figura 8, levando ao primeiro mínimo, I1, com geometria de coordenação η^2 -O₂. Esse caminho tem uma barreira energética maior, na qual o estado de transição mais energético, o TS13, está 40,9 kcal/mol acima dos reagentes. O TS11 conecta os

Figura 7: Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I3 e I5, passando pelo estado de transição, TS53, obtido pelo método NEB.

reagentes ao primeiro mínimo, I1, que tem geometria muito próxima a desse estado de transição, tendo, portanto, a energia bastante próxima também, com energia relativa de 19,9 kcal/mol. O TS11 tem as distâncias ferro-oxigênio iguais, sendo 2,29 Å e as distancias carbono-oxigênio de 1,21 Å. O I1 tem as distâncias Fe-O diferentes, com uma de 2,04 e outra de 2,19 Å. As distâncias entre os oxigênios e o carbono diferem, estando o oxigênio mais próximo do ferro a 1,26 Å do carbono, e o outro a 1,23 Å. Essa aproximação causa, como no caso do I2, uma distorção no ângulo de equilíbrio do CO₂. No entanto, para um ângulo mais fechado e em direção ao ferro, ângulo esse de 126°.

Figura 8: Caminho de energia mínima que conecta os reagentes ao primeiro intermediário, I1, passando pelo estado de transição, TS11, obtido pelo método IRC.

O próximo mínimo é o I3, que também está presente no outro caminho de reação. O TS13, que conecta o I1 ao I3, foi confirmado por NEB, como mostrado na Figura 9. O TS13 é o ponto estacionário de maior energia nos dois caminhos de reação, com 40,9 kcal/mol de energia relativa. Na transição do I1 para TS13 há um aumento na distância entre o ferro e o oxigênio e na distância entre o carbono e o oxigênio, indo para uma configuração que está próxima dos

produto. Porém, pela proximidade, há ainda uma repulsão entre as diatômicas que estão se formando.

Figura 9: Caminho de energia mínima que conecta os intermediários I1 e I3, passando pelo estado de transição, TS13, obtido pelo método NEB.

Todas as conexões entre os pontos estacionários podem ser vistas na Figura 10, em que algumas informações sobre as geometrias são destacados.

A entalpia de reação, a 0 K, calcula por esse estudo, no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP, para $\text{Fe} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{FeO} + \text{CO}$ é de 31,2 kcal/mol.

Para obter a entalpia de reação de forma experimental é necessário utilizar a lei de Hess e obter de forma indireta. As duas equações que se somadas chegam na reação estudada, $\text{Fe} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{FeO} + \text{CO}$, são:

A primeira é a energia de dissociação de uma ligação do CO_2 e a segunda é o negativo da energia de dissociação do FeO , que é a energia de dissociação presente na Tabela 4 somada a energia do ponto zero para essa molécula, que é 1,26 kcal/mol [115], ficando $-95,13$ kcal/mol. A obtenção da entalpia de dissociação a 0 K do CO_2 precisa de mais passos. As reações utilizadas foram:

A entalpia de formação para a primeira reação é 439,77 kcal/mol [116] e para a segunda é

Figura 10: Representação dos pontos estacionários da reação $\text{Fe} + \text{CO}_2$, com distâncias de ligação em angström. Da esquerda para a direita e de cima pra baixo estão representados: TS22, reagentes, TS11, I2, TS53, I1, TS24, I5, TS13, I4, TS45, I3, produtos.

−314,04 kcal/mol [117, 118]. Ficando, para a reação $\text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{O}$, $\Delta_r H^\circ(0\text{K}) = 125,73$ kcal/mol. Somando, então, os dois valores, −95,13 kcal/mol e 125,73 kcal/mol, obtêm-se a entalpia experimental da reação a 0 K, igual a $30,59 \pm 0,03$ kcal/mol. Portanto, o desvio entre o valor teórico desse estudo para o experimental é de 0,61 kcal/mol, o que está dentro da precisão química.

4.2 Curvas de energia potencial de dois corpos

As curvas de energia potencial de dois corpos, para as moléculas CO, O₂, FeO e FeC, nos seus estados fundamentais, ajustados pelas redes neurais, estão representados na Figura 11, na qual o comportamento esperado é visível. Isso porque a parte repulsiva sobe de forma exponencial, enquanto a parte dissociativa apresenta um comportamento assintótico, indo para o que seria a energia dos átomos separados, nos seus estados fundamentais, que, por definição da expansão de muitos corpos, é o zero do potencial de dois corpos. É evidente como a região ajustada pela rede neural e a região do potencial de longa distância se conectam suavemente, sendo esse o comportamento correto. Dessa forma, percebe-se que parâmetros adequados para a função de *switch*, equação 89, foram escolhidos. O valor de R_{cut} corresponde

a maior distância internuclear em que foi realizado o cálculo de estrutura eletrônica. Este valor foi de 1,6 Å, 1,63 Å, 2,24 Å e 2,22 Å, para as moléculas CO, O₂, FeO e FeC, respectivamente. Enquanto para o parâmetro de inclinação, m , de cada diatômica, foram escolhidos os seguintes: para o FeC $m = 0,5$; para o CO $m = 1,0$; para o FeO $m = 0,7$; e para o O₂ $m = 1,65$.

Figura 11: Curvas de energia potencial para as diatômicas (A)CO, (B)O₂, (C)FeO e (D)FeC. A curva sólida é referente a energia prevista pelo ajuste da rede neural, enquanto os pontos são aqueles calculados pelo método de estrutura eletrônica, no nível teórico B3LYP/def2-TZVP.

Para o ajuste da função da diatômica FeC utilizando redes neurais, foram empregados sete neurônios na camada escondida. Para a FeO, cinco neurônios. Para a CO, seis neurônios. E para a O₂, oito neurônios. O parâmetro de regularização, λ , foi fixado em 10^{-4} , que, pela quantidade de pontos, foi suficiente para produzir resultados adequados.

As curvas tiveram erros quadráticos médio que variam entre 0,01 e 0,03 kcal/mol, que são considerados erros baixos, parecidos com os melhores resultados de outros métodos de ajuste [28]. Assim, a partir dessas funções, calculamos as observáveis já descritas e indicadas na Tabela 4, que podem ser comparadas com os dados experimentais e com os valores calculados pelo método de estrutura eletrônica.

As distâncias de equilíbrio calculadas para as quatro diatômicas, CO, O₂, FeO e FeC, pelo método de estrutura eletrônica, no nível teórico B3LYP/def2-TZVP, e por meio dos ajustes das redes neurais, foram iguais, levando em conta até o milésimo, pois esta era a precisão das medidas experimentais [119–122]. A exatidão do nível teórico em relação as medidas experimentais diminuem quando o átomo de ferro está presente na molécula. A diferença para o CO é de 0,003 Å, para o O₂ é 0,004 Å. Já para a FeC e FeO são 0,010 e 0,009 Å, respectivamente.

Tabela 4: Distância de equilíbrio da ligação, r_e (Å), energia de dissociação, D_e (kcal/mol), frequência vibracional harmônica, ω_e (cm⁻¹), para as diatômicas CO, O₂, FeO e FeC, nos seus estados fundamentais. São fornecidos os valores obtidos a partir do ajuste da rede neural aos pontos, do método de estrutura eletrônica e por experimento.

	CO ($X^1\Sigma^+$)	O ₂ ($X^3\Sigma_g^+$)	FeO ($X^5\Delta$)	FeC ($X^3\Delta$)
r_e (Å)				
Ajuste	1,125	1,204	1,608	1,606
B3LYP	1,125	1,204	1,608	1,606
Exp.	1,128 ¹	1,208 ²	1,619 ³	1,596 ⁴
D_e (kcal/mol)				
Ajuste	255,2	123,8	98,4	81,5
B3LYP	255,2	123,7	98,4	81,5
Exp.	256,2 ⁵	118,0 ⁶	96,4 ⁷	81,7 ⁸
ω_e (cm ⁻¹)				
Ajuste	2215	1641	910	604
B3LYP	2214	1637	910	603
Exp.	2170 ¹	1580 ²	882 ⁹	804 ¹⁰

¹Referência 119, ²Referência 120, ³Referência 121, ⁴Referência 122,

⁵Referência 123, ⁶Referência 124, ⁷Referência 115, ⁸Referência 125,

⁹Referência 126, ¹⁰Referência 127.

Esses valores fortalecem a hipótese que o nível teórico seria adequado para o tratamento dessa moléculas.

Os valores das energias de dissociação, para as diatômicas CO, FeC e FeO são iguais se obtidas pelo método de estrutura eletrônica e pelos ajustes das redes neurais, com a precisão na casa dos decimais, pois essa é a do experimental. Para o O₂ há uma diferença de 0,1 kcal/mol entre a obtida pelo nível teórico já descrito e pelo ajuste.

A diferença de entre a energia de dissociação prevista pelo método de estrutura eletrônica e a experimental [123] para o CO é de 1,0 kcal/mol. Essa diferença para a molécula FeC é de apenas 0,2 kcal/mol [125], corroborando para a hipótese de esse nível teórico ser adequado. Para o FeO a diferença é maior, de 2,0 kcal/mol [115], mostrando que utilizar um cálculo monodeterminantal para moléculas com estados eletrônicos excitados próximos de baixa energia, diminuí a confiabilidade dos resultados. Esse problema é ainda maior para o caso do O₂, onde a diferença entre o valor experimental [124] e a calculada pelo método de estrutura eletrônica é de 5,7 kcal/mol. Apesar disso, ainda não é possível afirmar que o nível teórico seria totalmente inadequado para o estudo, apenas mostra uma limitação na precisão maior do que a ideal,

porém, para ser praticável, é preciso abrir mão de qualidade por velocidade nos cálculos.

A análise das frequências vibracionais permite verificar a suavidade da função da energia potencial próximo a região de equilíbrio e, para todas as diatômicas, os resultados obtidos por meio dos ajustes mostram adequação. A diferença da frequência vibracional obtida pelo ajuste e pelo método de estrutura eletrônica para o CO é de 1 cm^{-1} . Para o O₂ a frequência obtida pelo ajuste foi de 1641 cm^{-1} , enquanto utilizando os cálculos no nível B3LYP/def2-TZVP foi de 1637 cm^{-1} . Para o FeO os valores calculados foram idênticos. E, Para o FeC, há uma discrepância de apenas 1 cm^{-1} . Todos esses valores corroboram para que as escolhas dos parâmetros de regularização e de estrutura das redes neurais tenham sido adequadas.

A diferença para a frequência vibracional harmônica calculada para o CO pelo método de estrutura eletrônica e a obtida por experimento [119] foi de 44 cm^{-1} . Essa diferença para a molécula de O₂ foi de 57 cm^{-1} [120]. Para a molécula de FeO é de apenas 28 cm^{-1} [126]. Esses valores são significativos, mas também não são um sinal para que o nível teórico deva ser evitado para o estudo.

Para a frequência de vibração harmônica do FeC há um erro maior do que 200 cm^{-1} . Mavridis e colaboradores [128] estudaram essa molécula com uma grande variedade de métodos de estrutura eletrônica e obtiveram, utilizando CASSCF, uma frequência de vibração harmônica de 622 cm^{-1} , mostrando que não há apenas característica multi-referencial do sistema, mas também forte correlação dinâmica. Esse erro só foi corrigido com métodos mais sofisticados, como o *Multireference configuration interaction* ou *Coupled Cluster*.

Apesar do erro para esses métodos menos correlacionados, para esse estudo que visa a construção da SEP global, o método monorreferencial teve de ser adotado, como já citado, por causa da quantidade de pontos necessários para o ajuste da função e pela quantidade de elétrons presentes na molécula.

4.3 Potenciais de três corpos

Para o CO₂, a rede neural foi ajustada a partir de 8691 pontos de estrutura eletrônica, tendo como limite máximo de energia dos pontos utilizados $-188,0$ hartree, no nível teórico B3LYP/def2-TZVP. Como geometria da rede neural utilizou-se duas camadas escondidas, tendo na primeira 25 unidades e na segunda 13 e, como parâmetro de regularização L2, o λ da equação

59, 10^{-4} . O erro quadrático médio desse ajuste foi de 0,57 kcal/mol. A diferença entre os valores para frequências vibracionais calculadas pela rede neural e pelo método de estrutura eletrônica foram de no máximo 9 cm^{-1} , o que é bastante preciso, evidenciando a suavidade do ajuste na região de equilíbrio. Quanto a geometria, o ajuste não adicionou nenhum desvio para o valor obtido pelo método de estrutura eletrônica, comparando na precisão dos valores experimentais disponíveis.

O cálculo de estrutura eletrônica para o dióxido de carbono tem uma diferença no comprimento de ligação de equilíbrio de apenas $0,002\text{ Å}$, se comparado a medidas experimentais. As duas distâncias de equilíbrio para o carbono e oxigênio são simétricas. As frequências de vibração harmônica diferem em 61, 10 e 39 cm^{-1} , para os modos de estiramento assimétrico, torção angular e estiramento simétrico, respectivamente.

Para o FeCO a rede neural foi ajustada utilizando 19818 pontos, tendo como limite máximo de energia dos pontos utilizados $-1376,0$ hartree. Como geometria da rede neural utilizou-se duas camadas escondidas, tendo na primeira 25 unidades e na segunda 13 e, como parâmetro de regularização L2, o λ da equação 59, 10^{-4} . O erro quadrático médio desse ajuste foi de 1,86 kcal/mol. A diferença entre os valores para frequências vibracionais calculadas pela rede neural e pelo método de estrutura eletrônica foram os maiores das triatômicas. As diferenças foram de 57, 7 e 93 cm^{-1} , para os modos de estiramento assimétrico, torção angular e estiramento simétrico, respectivamente. A diferença de 93 cm^{-1} se torna mais relevante quando se analisa o valor em comparação ao total, que tem um desvio do calculado pelo nível teórico B3LYP/def2-TZVP de 16,5%. Na geometria também há desvios, sendo para a distância de ligação de equilíbrio do ferro com o carbono de $0,029\text{ Å}$ e para a distância de ligação de equilíbrio do carbono e oxigênio de $0,015\text{ Å}$. O ângulo da molécula foi calculado de 180° nos dois casos. Essas diferenças são compostas por erros acumulativos dos ajustes de dois corpos, que são utilizados nos ajustes de três corpos, principalmente da FeC que é especialmente problemática, somados ao erro do ajuste dessa função multivariada e também a problemas relacionados ao cálculo monorreferencial.

Os desvios dos valores obtidos pelo método de estrutura eletrônica para os valores experimentais das frequências de vibração harmônica são de no máximo 25 cm^{-1} , sendo bastante preciso. As diferenças geométricas são de $0,002\text{ Å}$ para a distância de ligação de equilíbrio entre

o ferro e o carbono e de 0,004 Å para o carbono e oxigênio. Esses valores, devido a qualidade dos cálculos que foram possíveis, são adequados.

Para a triatômica FeO₂, a rede neural foi ajustada utilizando 12818 pontos, tendo como limite máximo de energia dos pontos utilizados -1413,0 hartree. Como geometria da rede neural utilizou-se duas camadas escondidas, tendo na primeira 25 unidades e na segunda 13 e como parâmetro de regularização L2, o λ da equação 59, 10^{-4} . O erro quadrático médio desse ajuste foi de 1,75 kcal/mol. As diferenças entre os valores de frequência vibracional harmônica, calculadas pela rede neural e pelo método de estrutura eletrônica, foram de 35, 2 e 43 cm⁻¹, para os estiramento assimétrico, torção angular e estiramento simétrico, respectivamente. Quanto a geometria, o ajuste adiciona um desvio de 0,002 Å ao calculo no nível de teoria utilizado. No ângulo, há uma diferença de 1,6°. Esses desvios são pequenos, considerado a natureza acumulativa dos erros nos ajustes das partes com três corpos.

Os desvios dos valores experimentais, pelo método de estrutura eletrônica foram, para as frequências vibracionais harmônicas, de 12, 1 e 8 cm⁻¹. Para a geometria, os desvios foram de 0,007 Å para a distância de equilíbrio da ligação entre o ferro e oxigênio e 0,6° para o ângulo entre as duas ligações ferro e oxigênio.

Esses valores estão resumidos na Tabela 5.

A SEP, Figura 12, é referente a um corte da SEP do CO₂ no ângulo de equilíbrio 180°, em que, R_{CO¹} e R_{CO²} são as distâncias entre o carbono e cada oxigênio. Ela é simétrica, como o esperado. O mínimo de energia foi utilizado com sendo o zero. Por causa do uso da função de *switch*, equação 116, a energia tende suavemente a um valor constante no limite assintótico de dissociação, como esperado. Sendo o valor constante a energia do CO mais a energia atômica do oxigênio, quando a dissociação é de apenas uma ligação, e para a soma das energias dos três átomos, dois oxigênios e um carbono, quando a dissociação é das duas ligações. Os valores de raio de corte e inclinação, da equação 89, foram, respectivamente, 4,12 e 0,7.

A SEP, Figura 13, é referente a um corte da SEP do FeO₂ no ângulo de equilíbrio 117.5°, na qual, R_{FeO¹} e R_{FeO²} são as distâncias entre o ferro e cada oxigênio. Ela é simétrica, por causa dos átomos iguais. O mínimo de energia foi utilizado como sendo o zero. Nela a função de *switch* também faz com que a energia suavemente vá a um valor constante no limite assintótico de dissociação. As dissociações de uma e duas ligações também levam a valores

Tabela 5: Frequências, em cm^{-1} , para vibrações harmônicas e os comprimentos de ligação e ângulos de equilíbrio, que foram calculados para as triatômicas do estudo, CO_2 , FeCO e FeO_2 . As três estão no estado eletrônico fundamental.

$\text{CO}_2 (\tilde{X}^1\Sigma^+)$						
	ω_1	ω_2	ω_3	$r_e(\text{C-O})/\text{\AA}$	$r_e(\text{C-O})/\text{\AA}$	$\theta_e (\text{OCO})/^\circ$
Ajuste	2419	684	1375	1,160	1,160	180
B3LYP	2410	677	1372	1,160	1,160	180
Exp.	2349 ¹	667 ²	1333 ¹	1,162 ³	1,162 ³	180 ³
$\text{FeCO} (\tilde{X}^3\Sigma^-)$						
	ω_1	ω_2	ω_3	$r_e(\text{Fe-C})/\text{\AA}$	$r_e(\text{C-O})/\text{\AA}$	$\theta_e (\text{FeCO})/^\circ$
Ajuste	2039	320	470	1,756	1,148	180
B3LYP	1982	327	563	1,727	1,163	180
Exp. ⁴	1969	352	565	1,725	1,159	180
$\text{FeO}_2 (^5B_2)$						
	ω_1	ω_2	ω_3	$r_e(\text{Fe-O})/\text{\AA}$	$r_e(\text{Fe-O})/\text{\AA}$	$\theta_e (\text{OFeO})/^\circ$
Ajuste	931	288	881	1,605	1,605	119,9
B3LYP	966	290	924	1,603	1,603	118,3
Exp. ⁵	954	289	916	1,610	1,610	117,5

¹Referência 129, ²Referência 130, ³Referência 131, ⁴Referência 132,

⁵Referência 133.

constantes diferentes, como acontece na CO_2 . Os valores para o raio de corte e inclinação foram, respectivamente, 5,08 e 0,8.

A SEP do FeCO , Figura 14, em que é feito um corte no ângulo de equilíbrio da molécula, 180° , e as coordenadas mostram a variação nas ligações do ferro com carbono e do carbono com oxigênio, no eixo x e eixo y , respectivamente. É visível a diferença na força de ligação do Fe-C e C-O, em que a energia para a dissociação da primeira é de 37 kcal/mol, enquanto para a outra é maior do que 150 kcal/mol. A função de *switch* utilizada é a da equação 116, e os limites de dissociação assintóticos vão aos valores constantes, sendo que quando há a dissociação do ferro e do carbono vai à energia do átomo de ferro somado a da molécula de CO, na distância de ligação correspondente. Quando ocorre a quebra da ligação carbono oxigênio a energia vai a do átomo de oxigênio somada a da molécula de FeC. E, por fim, a dissociação das duas ligações leva a energia a soma dos três átomos. Os valores para o raio de corte e inclinação foram, respectivamente, 7,68 e 0,8, para a função de *switch*.

Figura 12: SEP para o CO_2 linear, em que nos eixos x e y estão as duas distâncias interatômicas, entre o carbono e cada um dos oxigênios, em angstrom. As curvas isopotenciais são de 50 kcal/mol e o zero está na geometria de equilíbrio da molécula.

4.4 Potencial de quatro corpos

Por conter um metal de transição e três átomos "pesados" (não hidrogênio), há uma grande dificuldade na realização dos cálculos de estrutura eletrônica para a SEP para a reação $\text{Fe} (^5\text{D}) + \text{CO}_2 (\tilde{X}^1\Sigma^+) \longrightarrow \text{FeO} (X^5\Delta) + \text{CO} (X^1\Sigma^+)$. Idealmente, métodos multiconfiguracionais poderiam ser usados, mas estes têm custo computacional proibitivos, especialmente quando consideramos o grande número de configurações nucleares que devem ser explorados (da ordem de 10^4 e que para obter uma SEP global é necessário considerar as possibilidades de quebra e formação de diversas ligações químicas. Por exemplo, a função de onda CASSCF com espaço ativo de valência para o FeCO_2 tem $1,3 \cdot 10^8$ determinantes de Slater. Desta forma, empregamos o funcional de densidade B3LYP para realizar os cálculos de estrutura eletrônica, mesmo cientes de suas potenciais deficiências. Primeiramente, notamos que, para uma determinada geometria molecular, a função de onda pode não ser bem descrita por apenas um determinante de Slater, condição chamada de caráter multiconfiguracional. Outro ponto é que mesmo que uma região da SEP seja bem descrita por uma única configuração eletrônica, caso outra região da SEP seja

Figura 13: SEP para o FeO_2 , com o ângulo fixo de $117,5^\circ$ entre as duas distâncias do ferro aos oxigênio. nos eixos x e y estão as duas distâncias interatômicas entre o carbono e cada um dos oxigênios, em angstrom. As curvas isopotenciais são de 50 kcal/mol e o zero está na geometria de equilíbrio da molécula.

descrita por outra configuração eletrônica, um método com função de onda monodeterminantal não será capaz de conectar suavemente estas duas regiões, gerando descontinuidade da SEP. Este tipo de situação impossibilita o ajuste de funções suaves para a descrição do potencial. Por causa disso, os cálculos para o potencial total foram feitos utilizando a energia truncada até o potencial de três corpos. Se a parte de quatro corpos tiver uma contribuição pequena, é possível produzir resultados próximos aos que seriam calculados pelo método de estrutura eletrônica. Como o método B3LYP produz resultados para o estado correto nos mínimos, as comparações serão feitas utilizando as energias deles.

Tais comparações produzem, para cada estado, as seguintes diferenças: para o I1, a energia calculada pela rede neural é 104,5 kcal/mol maior que a calculada pelo método de estrutura eletrônica. Para o I2, essa diferença é de 63,4 kcal/mol. Para o I3, 119,7 kcal/mol. Para o I4,

Figura 14: SEP para o FeCO linear, em que, nos eixos x e y estão as duas distâncias interatômicas, em angstrom, entre o carbono e o ferro e o carbono e o oxigênio, respectivamente. As curvas isopotenciais são de 50 kcal/mol e o zero está na geometria de equilíbrio da molécula.

30,3 kcal/mol. E para o I5, 32,8 kcal/mol. Esses resultados demonstram que a parte de quatro corpos tem uma contribuição energética bem grande, que precisa ser levada em conta para que se obtenha resultados úteis. Essas informações estão resumidamente apresentadas na Tabela 6

Tabela 6: Diferença energética entre os cálculos utilizando B3LYP e a SEP, sem a parte de quatro corpos, para os mínimos da reação entre Fe + CO₂.

Mínimo local	$E(\text{kcal/mol})$
I1	104,5
I2	63,4
I3	119,7
I4	30,3
I5	32,8

Utilizando 82.500 pontos, calculados por toda a SEP, o erro para os pontos de mínimos ficam menores, como mostrado na Tabela 7, produzindo resultados mais significativos, como

erro para I1 de $-7,2$ kcal/mol ou para o I5 de $1,45$ kcal/mol. Porém, o ajuste é falho, tendo muitos buracos, gerando instabilidades. Por exemplo, partindo-se das geometrias esperadas e minimizando a energia pelo gradiente da SEP, a geometria calculada como um mínimo é não física, o que caracteriza um buraco. Evidenciando, assim, outro problema do ajuste, além dos pontos descontínuos já citados, não foi possível ajustar uma função que conseguisse representar essa complexidade, com tantos mínimos, de forma correta.

Tabela 7: Diferença energética entre os cálculos utilizando B3LYP e a SEP, com a parte de quatro corpos, para os mínimos da reação entre $\text{Fe} + \text{CO}_2$.

Mínimo local	$E(\text{kcal/mol})$
I1	$-7,20$
I2	$-4,30$
I3	$4,80$
I4	$2,75$
I5	$1,45$

Se o espaço amostral for restringido a 1490 pontos, de forma a ficar próximo dos pontos estacionários, onde o método tem maior estabilidade, não sendo presentes as discontinuidades energéticas de outras geometrias, é possível ajustar superfícies com menores erros. Porém, elas são locais, não podendo ser utilizadas para estudos de dinâmica. As diferenças entre a energia estimada pela rede e a calculada pelo método de estrutura eletrônica ficam menores que 1 kcal/mol, como mostrado na tabela 8.

Tabela 8: Diferença energética entre os cálculos utilizando B3LYP e a SEP, com a parte de quatro corpos, para os mínimos da reação entre $\text{Fe} + \text{CO}_2$, utilizando pontos apenas próximos aos pontos estacionários.

Mínimo local	$E(\text{kcal/mol})$
I1	$0,01$
I2	$0,19$
I3	$0,11$
I4	$0,10$
I5	$0,74$

E, como raio de corte foi utilizado $25,73$ e como inclinação foi $1,0$, para a função de *switch*, a equação 151, para os três potenciais de quatro corpos analisados.

5 Conclusão

A reação $\text{Fe} (^5\text{D}) + \text{CO}_2 (\tilde{X}^1\Sigma^+) \longrightarrow \text{CO} (X^1\Sigma^+) + \text{FeO} (X^5\Delta)$ foi estudada. Primeiramente, foram feitos cálculos de estrutura eletrônica, para poder ajustar uma SEP adiabática para a essa reação. O nível eletrônico utilizado para os cálculos foi o quinteto de menor energia, calculado por cálculo DFT não restrito. o nível de teoria utilizado foi o B3LYP/def2-TZVP para os cálculos de estrutura eletrônica.

Com os pontos, o ajuste da SEP é feito utilizando redes neurais. Para representar a função total foi utilizado uma expansão de muitos corpos. Os ajustes de dois corpos, para as diatômicas $\text{CO} (X^1\Sigma^+)$, $\text{O}_2 (X^3\Sigma_g^+)$, $\text{FeO} (X^5\Delta)$ e $\text{FeC} (X^3\Delta)$, foram feitos com alta precisão. Para as triatômicas, $\text{CO}_2 (\tilde{X}^1\Sigma^+)$, $\text{FeCO} (\tilde{X}^3\Sigma^-)$ e $\text{FeO}_2 (^5B_2)$, os ajustes foram feitos utilizando os PIP, quando havia átomos repetidos. Somente na triatômica CO_2 foi obtido um erro quadrático médio menor de 1 kcal/mol, mais precisamente 0,57 kcal/mol. Os erros maiores para o FeCO e FeO_2 de 1,86 e 1,75 kcal/mol, têm origem além dos por causa do ajuste, tendo problemas de caráter multiconfiguracional. Apesar disso, os ajustes foram feitos.

A última parte da expansão de muitos corpos, para essa reação, o potencial de quatro corpos, não foi possível ajustar. Pelo grande caráter multiconfiguracional e o método utilizado ter sido monodeterminantal há descontinuidades nos pontos calculados por estrutura eletrônica a serem ajustados, isso impossibilitou o ajuste. Métodos multiconfiguracionais, que seriam o ideal para esse sistema, não puderam ser utilizados pois o sistema tem um metal de transição e outros três átomos não hidrogênio, o que torna o custo computacional proibitivo.

A aplicação em dinâmica, que finalizaria o projeto, foi impossibilitado por o potencial total não ter sido ajustado.

A reação foi analisada termodinamicamente, e os pontos estacionários da superfície foram descritos quanto suas frequências vibracionais e geometrias de equilíbrio. A reação é calculada com uma entalpia a 0 K de 31,2 kcal/mol. Esses pontos estacionários são encontrados em dois caminhos de reação diferentes, com o de menor energia tendo o estado de transição mais energético 29,7 kcal/mol acima dos reagentes. O segundo caminho, tem como estado de transição de mais alta energia uma geometria com energia relativa de 41,0 kcal/mol.

6 Referências

- [1] D. Archer, *Clim. Change* **138**, 1 (2016).
- [2] M. Mikkelsen, M. Jørgensen e F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **3**, 43 (2010).
- [3] C. L. Quéré, R. Moriarty, R. M. Andrew, J. G. Canadell, S. Sitch, J. I. Korsbakken, P. Friedlingstein, G. P. Peters, R. J. Andres, T. A. Boden, R. A. Houghton, J. I. House, R. F. Keeling, P. Tans, A. Arneth, D. C. E. Bakker, L. Barbero, L. Bopp, J. Chang, F. Chevallier, L. P. Chini, P. Ciais, M. Fader, R. A. Feely, T. Gkritzalis, I. Harris, J. Hauck, T. Ilyina, A. K. Jain, E. Kato, V. Kitidis, K. Klein Goldewijk, C. Koven, P. Landschützer, S. K. Lauvset, N. Lefèvre, A. Lenton, I. D. Lima, N. Metzl, F. Millero, D. R. Munro, A. Murata, J. E. M. S. Nabel, S. Nakaoka, Y. Nojiri, K. O'Brien, A. Olsen, T. Ono, F. F. Pérez, B. Pfeil, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, C. Rödenbeck, S. Saito, U. Schuster, J. Schwinger, R. Séférian, T. Steinhoff, B. D. Stocker, A. J. Sutton, T. Takahashi, B. Tilbrook, I. T. Van Der Laan-Luijkx, G. R. Van Der Werf, S. Van Heuven, D. Vandemark, N. Viovy, A. Wiltshire, S. Zaehle e N. Zeng, *Earth Syst. Sci. Data* **7**, 349 (2015).
- [4] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. Dubois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults e W. Tumas, *Chem. Rev.* **101**, 953 (2001).
- [5] G. R. J. Hansen, D. Johnson, A. Lacis, S. Lebedeff, P. Lee, D. Rind, *Science* **213**, 957 (1981).
- [6] J. J. Couture, T. D. Meehan, K. F. Rubert-Nason e R. L. Lindroth, *J. Chem. Ecol.* **43**, 26 (2016).
- [7] T. Sakakura, J.-c. Choi e H. Yasuda, *Chem. Rev.* **107**, 2365 (2007).
- [8] X. Zhang, G. Liu, K.-H. Meiwes-Broer, G. Ganteför e K. Bowen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **55**, 9644 (2016).

- [9] P. F. Souter, L. Andrews, V. Charlottes e R. V. April, *J. Am. Chem. Soc.* **7863**, 7350 (1997).
- [10] X. F. Wang, M. H. Chen, L. N. Zhang e Q. Z. Qin, *J. Phys. Chem. A* **104**, 758 (2000).
- [11] M. Chen, X. Wang, L. Zhang e Q. Qin, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7010 (2000).
- [12] M. Zhou, B. Liang e L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2013 (1999).
- [13] G. V. Chertihin e L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 1595 (1995).
- [14] I. Papai, J. Mascetti e R. Fournier, *J. Phys. Chem. A* **101**, 4465 (1997).
- [15] M. Sodupe, V. Branchadell e A. Oliva, *J. Phys. Chem.* **99**, 8567 (1995).
- [16] M. Sodupe, V. Branchadell e A. Oliva, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **371**, 79 (1996).
- [17] W. Wang, S. Wang, X. Ma e J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3703 (2011).
- [18] L.-X. Jiang, C. Zhao, X.-N. Li, H. Chen e S.-G. He, *Angew. Chem.* **129**, 4251 (2017).
- [19] W. Li, J. Yuan, M. Yuan, Y. Zhang, M. Yao e Z. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1039 (2018).
- [20] D. G. Fleming, D. J. Arseneau, O. Sukhorukov, J. H. Brewer, S. L. Mielke, G. C. Schatz, B. C. Garrett, K. A. Peterson e D. G. Truhlar, *Science* **331**, 448 (2011).
- [21] A. G. de Oliveira-Filho, F. R. Ornellas e J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **118**, 12080 (2014).
- [22] A. G. de Oliveira-Filho, F. R. Ornellas e J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 706 (2014).
- [23] K. M. Ervin e P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **83**, 166 (1985).
- [24] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov e D. K. Böhme, *Int. J. Mass. Spectrom.* **161**, 175 (1997).
- [25] H. Schwarz, *Catal. Sci. Technol.* **7**, 4302 (2017).
- [26] J. Sauer e H.-J. Freund, *Cat. Lett.* **145**, 109 (2015).

- [27] J. Murrel, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley e J. C. Varadas, *Molecular potential energy functions*, Chichester: John Wiley & Sons, 1984.
- [28] R. J. Le Roy e A. Pashov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **186**, 210 (2017).
- [29] J. Chen, X. Xu, S. Liu e D. H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 9090 (2018).
- [30] E. Pradhan e A. Brown, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 22272 (2017).
- [31] J. Zuo, B. Zhao, H. Guo e D. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 9770 (2017).
- [32] M. Yuan, W. Li, J. Yuan e M. Chen, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, 1 (2018).
- [33] W. S. McCulloch e W. Pitts, *Bull. Math. Biophys.* **5**, 115 (1943).
- [34] B. Rouet-Leduc, C. Hulbert, N. Lubbers, K. Barros, C. J. Humphreys e P. A. Johnson, *Geophys. Res. Lett.* **44**, 9276 (2017).
- [35] B. Rouet-Leduc, C. Hulbert, D. C. Bolton, C. X. Ren, J. Riviere, C. Marone, R. A. Guyer e P. A. Johnson, *Geophys. Res. Lett.* **45**, 1321 (2018).
- [36] A. Krizhevsky, I. Sutskever e G. E. Hinton, Imagenet classification with deep convolutional neural networks, in *Advances in neural information processing systems*, pp. 1097–1105, 2012.
- [37] D. Silver, A. Huang, C. J. Maddison, A. Guez, L. Sifre, G. Van Den Driessche, J. Schrittwieser, I. Antonoglou, V. Panneershelvam, M. Lanctot et al., *Nature* **529**, 484 (2016).
- [38] K. T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev e A. Walsh, *Nature* **559**, 547 (2018).
- [39] M. Rupp, *Int. J. Quantum. Chem.* **115**, 1058 (2015).
- [40] S. De, A. P. Bartók, G. Csányi e M. Ceriotti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13754 (2016).
- [41] A. Mardt, L. Pasquali, H. Wu e F. Noé, *Nat. Commun.* **9**, 5 (2018).
- [42] M. H. S. Segler e M. P. Waller, *Chem.: Eur. J.* **23**, 5966.
- [43] D. A. Pantazis, A. C. Tsipis e C. A. Tsipis, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **69**, 13 (2004).

- [44] M. Born e R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Berl.)* **389**, 457 (1927).
- [45] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, 1989.
- [46] A. Antunes, A. Santos, M. Silva, R. Ragi e V. Bagnato, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **21**, 221 (1999).
- [47] W. J. Hehre, R. F. Stewart e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [48] R. Ditchfield, W. J. Hehre e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [49] W. Hehre, R. Ditchfield, R. Stewart e J. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970).
- [50] R. Ditchfield, W. Hehre e J. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 5001 (1970).
- [51] J. Pople e R. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [52] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [53] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [54] D. E. Woon e T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [55] K. A. Peterson, D. E. Woon e T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- [56] K. A. Peterson e T. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [57] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 7667 (1999).
- [58] W. A. de Jong, R. J. Harrison e D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **114**, 48 (2001).
- [59] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).
- [60] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll e M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [61] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen e H. Stoll, *J. Phys. Chem.A* **110**, 13877 (2006).
- [62] K. A. Peterson e K. E. Yousaf, *J. Chem. Phys.* **133**, 174116 (2010).
- [63] D. E. Woon e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).

- [64] A. Schäfer, H. Horn e R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [65] A. Schäfer, C. Huber e R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- [66] F. Weigend e R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [67] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).
- [68] D. Rappoport e F. Furche, *J. Chem. Phys.* **133**, 134105 (2010).
- [69] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [70] K. Burke e L. O. Wagner, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 96 (2013).
- [71] L. H. Thomas, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc* **23**, 542 (1927).
- [72] E. Fermi, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **48**, 73 (1928).
- [73] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
- [74] P. A. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [75] P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [76] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [77] D. B. Cook, *Handbook of computational quantum chemistry*, Oxford University Press, 1998.
- [78] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [79] A. D. Becke, *Phys. rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [80] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll e H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [81] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [82] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [83] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **109**, 2092 (1998).
- [84] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

- [85] J. Behler e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146401 (2007).
- [86] S. B. Kotsiantis, I. D. Zaharakis e P. E. Pintelas, *Artif. Intell. Rev.* **26**, 159 (2006).
- [87] G. G. Yen e H. Lu, Hierarchical genetic algorithm based neural network design, in *2000 IEEE Symposium on Combinations of Evolutionary Computation and Neural Networks. Proceedings of the First IEEE Symposium on Combinations of Evolutionary Computation and Neural Networks*, pp. 168–175, IEEE, 2000.
- [88] M. C. Andreas e S. Guido, *Introduction to Machine Learning with Python*, Beijing: O'Reilly, 2016.
- [89] J. Li, B. Jiang e H. Guo, *J. Chem. Phys.* **139**, 204103 (2013).
- [90] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg e C. Bannwarth, *Chem. Rev.* (2016).
- [91] F. Gianturco, F. Paesani, M. Laranjeira, V. Vassilenko e M. Cunha, *J. Chem. Phys.* **110**, 7832 (1999).
- [92] P. Jurečka, J. Černý, P. Hobza e D. R. Salahub, *J. Comput. Chem.* **28**, 555 (2007).
- [93] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **1**, 211 (2011).
- [94] A. D. Becke e E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101 (2005).
- [95] A. D. Becke e E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101 (2005).
- [96] E. R. Johnson e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **123**, 024101 (2005).
- [97] E. R. Johnson e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **124**, 174104 (2006).
- [98] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, Mill Valley: University Science Books, 2008.
- [99] K. Fukui, S. Kato e H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1 (1975).
- [100] K. M. Ishida, Kazuhiro e A. Komornicki., *J. Chem. Phys.* **66**, 2153 (1977).
- [101] W. Quapp, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 286 (1996).
- [102] C. J. Cerjan e W. H. Miller, *J. Phys. Chem.* **75**, 2800 (1981).

- [103] D. T. Nguyen e D. A. Case, *J. Phys. Chem.* **89**, 4020 (1985).
- [104] C. G. Berne, B. e D. F. Coker, *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*, World Scientific, 1998.
- [105] H. Taylor e J. Simons, *J. Phys. Chem.* **89**, 684 (1985).
- [106] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **7**, 385 (1986).
- [107] M. J. Rothman e L. L. J. Lohr, *Chem. Phys. Lett.* **70**, 405 (1980).
- [108] T. A. Halgren e W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 225 (1977).
- [109] G. Henkelman, B. P. Uberuaga e H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [110] Y. A. Aoto, A. P. de Lima Batista, A. Kohn e A. G. de Oliveira-Filho, *J. Chem. Theory. Comput.* **13**, 5291 (2017).
- [111] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [112] Z. Xie e J. M. Bowman, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 26 (2009).
- [113] B. J. Braams e J. M. Bowman, *Int. Rev. Phys. Chem.* **28**, 577 (2009).
- [114] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich e H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010).
- [115] G. Drechsler, U. Boesl, C. Bäßmann e E. Schlag, *J. Chem. Phys.* **107**, 2284 (1997).
- [116] J. Liu, W. Chen, M. Hochlaf, X. Qian, C. Chang e C. Ng, *J. Chem. Phys.* **118**, 149 (2003).
- [117] C. E. Moore, Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra, Technical report, NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SYSTEM, 1970.
- [118] K. Eriksson e H. Isberg, *ARKIV FOR FYSIK* **37**, 221 (1968).
- [119] K. Narahari Rao, *Astrophys. J.* **110**, 304 (1949).
- [120] H. D. Babcock e L. Herzberg, *Astrophys. J.* **108**, 167 (1948).

- [121] M. Allen, L. M. Ziurys e J. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 130 (1996).
- [122] W. J. Balfour, J. Cao, C. Prasad e C. X. Qian, *J. Chem. Phys.* **103**, 4046 (1995).
- [123] B. Ruscic, *J. Phys. Chem. A* **119**, 7810 (2015).
- [124] S. J. Klippenstein, L. B. Harding e B. Ruscic, *J. Phys. Chem. A* **121**, 6580 (2017).
- [125] R. Hettich, T. Jackson, E. Stanko e B. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5086 (1986).
- [126] D. A. Chestakov, D. H. Parker e A. V. Baklanov, *J. Chem. Phys.* **122**, 084302 (2005).
- [127] K. Aiuchi, K. Tsuji e K. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 229 (1999).
- [128] D. Tzeli e A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **116**, 4901 (2002).
- [129] T. Shimanouchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 993 (1977).
- [130] W. B. Person e G. Zerbi, *Vibrational intensities in infrared and Raman spectroscopy*, volume 20, Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1982.
- [131] G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure*, New York: Van Nostrand, 1966.
- [132] T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima e P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **137**, 244303 (2012).
- [133] T. Nakazawa e Y. Kaji, *Comput. Mater. Sci.* **117**, 455 (2016).

Anexo A - Matriz-z dos pontos estacionários da reação Fe + CO₂

I1

O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000
C	1	0	0	1.235802712177	0.00000000	0.00000000
O	2	1	0	1.260428857098	125.73098605	0.00000000
Fe	3	2	1	2.046280856494	88.00521756	359.80316483

I2

O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000
C	1	0	0	1.244491098150	0.00000000	0.00000000
O	2	1	0	1.177828999694	147.71254715	0.00000000
Fe	1	2	3	2.027284526306	74.69985593	180.02258597

I3

O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000
C	1	0	0	4.898016251293	0.00000000	0.00000000
O	2	1	0	1.133642670083	0.34530599	0.00000000
Fe	1	2	3	1.612429754138	0.16012913	1.63218878

I4

O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000
C	1	0	0	3.402465283358	0.00000000	0.00000000
O	2	1	0	1.132535932316	154.03475207	0.00000000
Fe	1	2	3	1.619021834105	19.03730230	180.16742871

I5							
O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000	
C	1	0	0	3.488124250859	0.00000000	0.00000000	
O	2	1	0	1.155447145303	95.63643830	0.00000000	
Fe	1	2	3	1.616454738098	25.25030645	30.30116270	

TS11							
O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000	
C	1	0	0	1.211013717778	0.00000000	0.00000000	
O	2	1	0	1.211502499982	138.35042563	0.00000000	
Fe	3	2	1	2.293177247762	81.40579222	359.93254638	

TS13							
O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000	
C	1	0	0	1.180377565577	0.00000000	0.00000000	
O	2	1	0	1.890047345031	105.43801861	0.00000000	
Fe	3	2	1	1.705207003230	88.44327032	359.90357901	

TS22							
O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000	
C	1	0	0	1.195630628936	0.00000000	0.00000000	
O	2	1	0	1.160699332291	163.92179323	0.00000000	
Fe	1	2	3	2.196387315959	87.33310508	180.00004031	

TS24							
O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000	
C	1	0	0	1.833157355448	0.00000000	0.00000000	
O	2	1	0	1.148261096749	119.93676037	0.00000000	
Fe	1	2	3	1.733615906222	65.79326304	179.90801634	

TS45

O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000
C	1	0	0	3.477102753263	0.00000000	0.00000000
O	2	1	0	1.151158748605	102.72097459	0.00000000
Fe	1	2	3	1.615020889051	24.77896263	26.17965880

TS53

O	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000
C	1	0	0	4.260768404344	0.00000000	0.00000000
O	2	1	0	1.137865376171	63.17278296	0.00000000
Fe	1	2	3	1.612775513904	13.79237340	343.65890382