

# Representação de curvas de energia potencial molecular usando redes neurais: O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> como casos de estudo

Marcos D. Alves<sup>1\*</sup>, Ramon S. da Silva<sup>1</sup>, Lucas W. Crispim<sup>2</sup>, Maikel Y. Ballester<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil  
marcosalves@ice.ufjf.br

## Resumo

*O estudo de moléculas diatômicas é de grande interesse na Físico-Química pois desempenha papel importante em fenômenos como combustão, química ambiental e astrofísica. Neste contexto, se faz necessário conhecer características espectroscópicas destas espécies obtidas através do potencial de interação. Portanto, o objetivo do presente trabalho é propor o ajuste de curvas de energia potencial (CEP's) para os sistemas diatômicos homonucleares O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) e N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) via redes neurais utilizando para tal o software livre FANN (do inglês, Fast Artificial Neural Network). Pontos ab initio foram gerados por meio do pacote de programas MOLPRO valendo-se dos níveis de cálculo CASPT2 e MRCI com correção de Davidson nas bases de Dunning AVXZ (X = 2,3,4,5,6). Com o intuito de determinar a qualidade das representações para as CEP's obtidas, dois testes foram realizados: o erro médio quadrático e o cálculo das constantes espectroscópicas. Como resultado, a base AVQZ mostrou-se ser a mais adequada tendo constantes compatíveis com aqueles valores disponíveis na literatura, mostrando desta maneira bom acordo.*

## 1 Introdução

No estudo de processos envolvendo átomos e moléculas é possível separar a equação de Schrodinger através da aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) em duas partes: uma nuclear e outra eletrônica [1]. Desta forma a equação de Schrodinger para os núcleos passa a ser resolvida considerando a in-

fluência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares obtido através de métodos *ab initio* [2]. Neste contexto, uma curva de energia potencial descreve as interações nucleares em um sistema diatômico. Uma vez que a CEP é conhecida, pode-se então determinar informações a respeito das propriedades espectroscópicas destas espécies [3].

Por outro lado, quando o sistema de interesse envolve um grande número de átomos a dimensionalidade do problema e, por consequência, o seu custo computacional é aumentado [4]. Por essa razão, há a necessidade de propor métodos alternativos na representação de potenciais interatômicos capazes de reproduzir resultados *ab initio* de qualidade com baixo custo [5]. Neste sentido surge a aplicabilidade das redes neurais artificiais (RNA's) na construção de superfícies de energia potencial (SEP's) [6, 7]. Assim, as RNA's podem ser usadas para ajustar formas funcionais que descrevam interações atômicas. Em vista disso, Behler lista alguns requisitos para a obtenção de potenciais acurados, dentre os quais destacamos que as derivadas analíticas da SEP devem ser facilmente encontradas já que estas são essenciais para o cálculo de forças necessárias para simulações de dinâmica molecular produzindo trajetórias que obedecem critérios de conservação de energia [7].

Neste sentido, nosso principal objetivo é descrever um procedimento utilizando RNA's para ajustar uma curva de energia potencial a partir de pontos *ab initio* usando o pacote de programas FANN [8]. Como aplicação os diátomos  $O_2$  e  $N_2$ , ambos em seus respectivos estados eletrônicos fundamentais, foram selecionados visto que o ar atmosférico é composto, principalmente, por estas espécies.

## 2 Metodologia

Em resumo, uma rede neural artificial é um dispositivo computacional altamente não-linear baseado na estrutura organizacional do cérebro em seu processo de aprendizagem [7]. Consiste em unidades de processamento interconectadas chamadas "neurônios", normalmente organizadas em camadas. Um único

neurônio (perceptron) é uma unidade com várias entradas  $x_i$  e uma saída  $y$ . O sinal de saída do neurônio é obtido usando a chamada função de ativação calculada para uma soma ponderada de sinais de entradas,  $x_i$ , expressa por

$$y_j = F \left( \sum_{i=1}^N x_i w_{ij} - \theta_j \right) \quad (1)$$

onde,  $y_j$  é a saída do  $j$ -ésimo neurônio,  $w_{ij}$  são os pesos associados e  $\theta_j$  representa o limiar de ativação [9]. Para nosso propósito,  $x_i$  é o conjunto de distâncias interatômicas ( $R$ ) e  $y_j$  uma das entradas do neurônio da camada oculta. Salienciamos que dependendo da topologia e arquitetura da RNA,  $y_j$ , retornará valores de energia potencial ( $V(R)$ ) ou ainda outro valor que servirá de entrada para um próximo neurônio. Os perceptrons de múltiplas camadas foram treinados de forma supervisionada através do algoritmo *backpropagation*. Segundo Santos [10], a aplicação deste "requer a escolha de um conjunto de parâmetros (número de iterações do algoritmo, critério de parada, pesos iniciais, taxa de aprendizado), cuja influência pode ser decisiva para a capacidade de generalização da rede."

Sendo assim, conjuntos de 400 pontos *ab initio* foram gerados usando o pacote MOLPRO [11] para cada sistema diatômico com distâncias variando no intervalo  $1 \leq R/a_0 \leq 10$  em passos de  $0.025 a_0$ . Em todos os cálculos realizados funções de onda do tipo CASSCF (*complete active space self-consistent-field*) foram adotadas como referência. Cabe ressaltar que o MOLPRO usa apenas simetrias do grupo pontual Abeliiano [11]. Portanto, para as espécies  $N_2$  e  $O_2$ , a simetria  $C_{2v}$ , subgrupo de  $C_{\infty v}$ , foi usada com representações irreduzíveis dadas por  $A_1$  e  $A_2$ , respectivamente. Os métodos para cálculos de es-

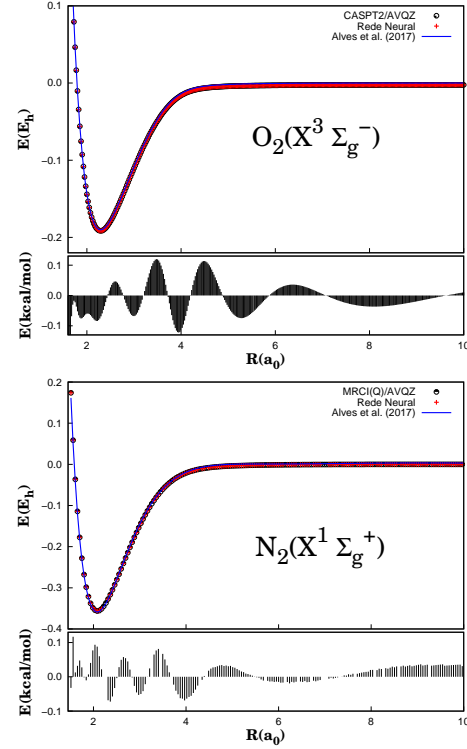
estrutura eletrônica CASPT2 e MRCI(Q) ditos de alto nível e implementados no Molpro foram utilizados com diferentes funções de base gaussianas de Dunning AVXZ ( $X = 2,3,4,5,6$ ) [12]. Segundo Kendall, esses conjuntos de bases são projetados para convergir as energias envolvidas suavemente e, quando se trata de diátomos, essas funções são sempre desejáveis, principalmente em cálculos de estrutura eletrônica [12]. Neste trabalho, o resultado de cada uma delas é comparado na tentativa de descobrir qual reproduz melhor os limites assintóticos da CEP (ou seja, para  $R \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow \infty$  e  $R \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow 0$ ), bem como a profundidade do poço e distância de ligação. Em geral, as funções de ativação usadas no ajuste dos diferentes conjuntos de bases foram: (i) Gaussianas ( $O_2$ ), (ii) sigmóides e tangente hiperbólicas ( $N_2$ ). A qualidade do potencial ajustado ( $V_{fit}$ ) foi primeiramente avaliado ao calcular erro quadrático médio ( $\Delta E_{RMSD}$ ), ver Eq. (2). Isto posto, a etapa seguinte consistiu-se em calcular as constantes espectroscópicas e compará-las com a literatura.

$$\Delta E_{RMSD} = \frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^N (V_{ab initio} - V_{fit})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

### 3 Resultados

A topologia das redes neurais pode ser estruturada dentro de uma vasta gama possibilidades [9]. Por exemplo, em todos os cálculos realizados para a diatômica  $O_2$  foram utilizadas 3 camadas escondidas, uma para a entrada dos dados ( $x_i$ ) e uma para saída ( $y_i$ ) totalizando 5 camadas. Em cada camada escondida utilizou-se de 4 a 10 neurônios, dependendo apenas da base de Dunning a ser ajustada. Por outro lado, a camada de entrada e saída receberam um único neurônio. Nossas análises

mostram que uma topologia adquirida em uma certa base não ajusta bem uma outra diferente. Portanto, faz-se necessário suaves mudanças, em particular no número de neurônios.



**Figura 1:** Curva de energia potencial com erro associado. Painel superior:  $O_2(X^3 \Sigma_g^-)$ . Painel inferior:  $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ .

Para o  $N_2$ , seguiu-se o mesmo procedimento que o apresentado anteriormente exceto que, agora, o número de camadas escondidas foi fixado em apenas duas e os neurônios dentro destas foram variados de 4 a 7. Construídas as redes, o próximo passo foi comparar valores de  $\Delta E_{RMSD}$  para os conjuntos de base escolhidos. Desta forma a sensibilidade dos resultados computacionais perante as diferentes bases de Dunning é explorada na tentativa de descobrir qual seria a melhor para este trabalho, ver Tabela 1. Destaca-se que, em ambos os casos estudados, a base AVQZ mostrou-se ser a mais adequada para nos-

**Tabela 1:** Comparação dos valores obtidos através do teste RMSD (em kcal/mol) para os sistemas diatômicos.

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
AVDZ	$6,68 \times 10^{-2}$	$8,47 \times 10^{-3}$
AVTZ	$9,86 \times 10^{-4}$	$5,02 \times 10^{-3}$
AVQZ	$5,59 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$
AV5Z	$1,34 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{-2}$
AV6Z	$1,43 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-2}$

esses valores apresentando os menores erros médios quadráticos de  $5,59 \times 10^{-4}$  e  $1,05 \times 10^{-3}$  kcal/mol respectivamente para os diátomos O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Nos painéis superior e inferior da Fig. 1 são mostrados CEP's para as espécies aqui estudadas. Lá, uma comparação com nossos resultados obtidos previamente, referenciado por Alves *et al.* (2017), também se faz presente e é descrito em detalhes na Ref. [3]. Do mesmo modo, gráficos referentes ao erro associado da diferença entre os pontos ajustados e os *ab initio* são visualizados. Nossa análise mostra bom acordo entre uma representação para curvas de energia potencial adquirida tanto via função analítica quanto rede neural artificial como pode ser visto. Assim, nossas análises iniciais sinalizam que a proposta de representar CEP's empregando RNA's é apropriada.

A Tabela 2 mostra o resultado das constantes espectroscópicas coletadas e aqueles disponíveis na literatura tais como: o comprimento de ligação na posição de equilíbrio ( $R_e$ ), constantes vibracionais harmônicas e anarmônicas ( $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ ), constante rotacional ( $B_e$ ) e a distorção centrífuga ( $\alpha_e$ ). As energias de dissociação ( $D_e$ ) são obtidas comparando as energias moleculares na distância internuclear de equilíbrio e em uma grande separação, por exemplo quando  $R$  for igual a  $10 a_0$ . Analisando criteriosamente

esses valores diferenças da ordem de 10% são encontrados. Do ponto de vista estatístico, pode-se atribuir um certo grau de compatibilidade entre os valores comparados, por exemplo, para  $R_e$  são computadas discrepâncias de 0.011 e 0.014  $a_0$  para o O<sub>2</sub>, por outro lado para o N<sub>2</sub> temos 0.008 e -0.007  $a_0$ . No entanto, a frequência de vibração apresenta, em  $\text{cm}^{-1}$ , diferenças de -10, -44 e -25 para o oxigênio e nitrogênio molecular, respectivamente. A acurácia desses valores acrescentado da energia de dissociação são fundamentais em estudos teóricos e experimentais sobre transferência de energia, transições ro-vibracionais dentre outros (ver referências da Tabela 2).

## 4 Conclusão

Representações via redes neurais para a interação dos sistemas diatômicos de interesse foram obtidas nos níveis CASPT2 e MRCI(Q). Analisando os valores da Tabela 1, a base de Dunning AVQZ mostrou-se ser a mais acurada. Desta forma, constantes espectroscópicas foram calculadas com discrepâncias menores que 10% quando comparadas aqueles valores disponíveis na literatura, mostrando desta maneira bom acordo. Nossas análises apontam que esta metodologia pode ser generalizada para moléculas maiores sendo, portanto, mais uma ferramenta a ser utilizada em cálculos de

**Tabela 2:** Constantes espectroscópicas teóricas e experimentais para as diatômicas O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Todos os valores estão em cm<sup>-1</sup>, exceto R<sub>e</sub> (a<sub>0</sub>) e D<sub>e</sub>(E<sub>h</sub>).

	R <sub>e</sub>	ω <sub>e</sub>	B <sub>e</sub>	ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub>	α <sub>e</sub>	D <sub>e</sub>
O <sub>2</sub> (X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> )	2,291	1570	1,433	14,92	0,0174	0.188
Experimental <sup>a</sup>	2,280	1580	1,446	12,07	0,0158	0.191
Full CI <sup>b</sup>	2,305	1614	1,417	15,80	0,0169	0.173
N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	2,081	2333	1,984	17,41	0,0198	0.356
Experimental <sup>a</sup>	2,073	2358	1,998	14,32	0,0172	0.364
MRCI+Q <sup>c</sup>	2,074	2358	1,996	14,20	0,0173	0.361

<sup>a</sup> HERZBERG, G. Spectra of diatomic molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950; <sup>b</sup> SCHAEFER III, H. F. J. Chem. Phys. **54**, 2207 (1971); <sup>c</sup> WERNER, H.; KNOWLES, P. J. J. Chem. Phys. **94**, 1264 (1991).

dinâmica molecular.

## 5 Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPESP e BIC/UFJF pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys. 389, p. 457-484, 1927.
- [2] DOLTSINIS, N. L.; MARX, D. J. Theor. Comput. Chem. 1, p. 319-349, 2002.; ABEDI, A.; MAITRA, N. T.; GROSS, E. K. Phys. Rev. Lett. 105, p. 123002, 2010.
- [3] ALVES, M. D. S.; SILVA, R. S.; BALLESTER, M. Y. "Construção de curvas de energia potencial para sistemas diatômicos", p. 205-207. São Paulo: Blucher, 2017; VILA, H. V. R. *et al.* Int. J. Quantum Chem. 112, p. 829-833, 2012.
- [4] MORGON, N. H. Quim. Nova 24, p. 676-682, 2001
- [5] BEHLER, J.; PARRINELLO, M. Phys. Rev. Lett. 98, p. 146401, 2007.
- [6] RAFF, L. M. *et al.* J. Chem. Phys. 122, p. 084104, 2005.
- [7] BEHLER, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 13, p. 17930-17955, 2011.
- [8] NISSEN, S. Implementation of a fast artificial neural network library (fann). Report, Department of Computer Science University of Copenhagen (DIKU), 2003.
- [9] HAYKIN, S. Redes neurais: princípios e prática. Bookman Editora, 2007.
- [10] SANTOS, A. M. *et al.* Rev. Bras. Epidemiol. 8, p. 117-126, 2005.
- [11] WERNER, H. *et al.* MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, 2010. Disponível em <http://www.molpro.net>
- [12] KENDALL, R. A. *et al.* J. Chem. Phys. 96, p. 6796-6806, 1992.