UFABC

Universidade Federal do ABC

Relatório Iniciação Científica

Otimização de Geometria Molecular

Felipe Fernandes Gomes da Silva Costa

Santo André, SP

19 de março de 2024

Felipe Fernandes Gomes da Silva Costa

Otimização de Geometria Molecular

Relatório de Iniciação Científica.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Orientador:
Prof. Dr. Yuri Alexandre Aoto

Santo André, SP
19 de março de 2024

Sumário

1 Resumo

A química computacional é uma área que estuda reações químicas por meio de métodos computacionais. Problemas de otimização de estruturas moleculares são uma de suas subáreas de estudo e nela é possível, por exemplo, identificar as conformações estáveis que uma molécula por obter em um determinado cenário. É de interesse científico o entendimento dessas configurações moleculares, pois a mesma molécula com configurações distintas pode interagir de maneiras diferentes. Esse conhecimento é muitas vezes aplicado no contexto farmacêutico, que permite criar diferentes medicamentos tendo o conhecimento das possíveis conformações que os componentes podem possuir. Uma maneira de se obter essas conformações é utilizando métodos que otimizem funções de Superfície de Energia Potencial, que são funções que descrevem qual a energia de uma molécula para as diferentes configurações. Existem diversos métodos que são utilizados para a otimização de funções, sendo que cada um possui características positivas e negativas. O Método de Newton, por exemplo, possui uma fácil implementação e possui uma boa taxa de convergência (localização de pontos estacionários na função), contudo possui etapas com alto custo computacional no que envolve o cálculo do Hessiana da função. Outro método é o da Secante, que permite identificar raízes de uma função sem o uso da sua derivada (o que garante um baixo custo computacional), contudo esse é utilizado apenas para funções unidimensionais. O objetivo do projeto é o desenvolvimento de um algoritmo de otimização de geometria molecular, que se baseia nos Métodos de Newton e Secante, de maneira que possua uma taxa de convergência similar ao Método de Newton, porém com um menor custo computacional. O desempenho do algoritmo será avaliado fazendo uma comparação com os resultados utilizando o método de Newton na reação em fase gasosa entre flúor e água ($F + H_2O \longrightarrow FH + HO$).

2 Introdução

A otimização geométrica de estruturas moleculares é um ramo de pesquisa da química computacional que busca por meio de algoritmos identificar conformações moleculares que são estáveis, ou que sejam uma configuração de uma etapa de uma reação química. Tais conformações são relevantes de serem conhecidas não somente para ter conhecimento sobre como funcionam as reações, mas também podem ser aplicadas em um novo contexto, como por exemplo, a criação de novos fármacos.

Toda molécula possui uma Superfície de Energia Potencial (PES, do inglês Potential Energy Surface), variando a configuração da molécula (mudando o tamanho das ligações ou os ângulos entre ligações) irá proporcionar variações na energia necessária para manter a molécula naquele estado. Dessa forma, a otimização geométrica busca identificar os pontos estacionários na PES, que representam as conformações estáveis da molécula ou estados de transição. [1]

Existem diversos métodos utilizados na química computacional para otimizar uma função, sendo um dos conceitualmente mais simples o Método de Newton que é um processo iterativo que converge para máximos locais, mínimos locais ou pontos de sela, que são quando o gradiente da função é zero, ou seja, quando todas as suas derivadas parciais são zero [4] . Outro método que vale destaque é o Método da Secante para localizar raízes de uma função unidimensional. Ele pode ser utilizado para evitar o uso da derivada da função no Método de Newton de identificação de raízes, o que é conveniente para evitar o custo computacional de se calcular a derivada de uma função, que costuma ser alto [5] .

Um algoritmo que identifica as raízes das derivadas parciais de uma função é um algoritmo de otimização, que pode ser utilizado para otimizar funções de PES e obter a conformação molecular nesses estados [1] . O objeto de estudo do projeto será a construção de um algoritmo de otimização de funções PES. A estratégia será utilizar o Método de Newton de localização de raízes de uma função unidimensional adaptando para funções multidimensionais, utilizando o Método da Secante para evitar o custo computacional do cálculo da derivada analítica utilizado em cada etapa do Método de Newton.

O algoritmo será utilizado para convergir para um ponto estacionário da função PES que descreve a reação entre flúor e água ($F + H_2O \longrightarrow FH + HO$) [2,3] e assim mediar a sua performance. Espera-se que capacidade de convergência, isto é, a velocidade, precisão e número de iterações necessárias para convergir uma função deva ser similar ao Método de Newton que utiliza-se dos gradiente e hessianas da função para realizar a otimização da função.

3 Definições

3.1 Otimização

O processo de otimização do contexto desse trabalho consiste em localizar o mínimo local da função que descreve a superfície de energia potencial que está sendo estudada. Nesse processo, fornecendo uma geometria inicial da molécula em estudo, ou seja, um valor inicial para os argumentos da função que descreve a SEP, será retornado a geometria em que a SEP tem valor mínimo local. O processo é feito por iterações até que o algoritmo de otimização consiga convergir (otimizar) ou chegue no limite de iterações definidas.

3.2 Iterações

Uma iteração, nesse contexto, consiste em cada etapa no processo de otimização. Inicialmente temos ponto do domínio da função, é realizado então a etapa de convergência, que é justamente o enfoque do projeto, que consiste em realizar um processo matemático para definir um próximo ponto do domínio que idealmente deve ser mais próximo do mínimo local da função. Caso o novo ponto definido esteja próximo o suficiente do mínimo local, é dito que o algoritmo convergiu e o processo de otimização é finalizado. A definição se o ponto está próximo o suficiente é feita com o uso de norma, no caso a norma euclidiana, nesse processo é calculado a norma do gradiente da função calculada no novo ponto e verificado se é igual ou menor ao valor de tolerância, caso seja é definido que o algoritmo convergiu. O valor de tolerância é um parâmetro que define o quão próximo o ponto deve estar do mínimo local para ser considerado que o ponto está no ponto mínimo. Quanto menos iterações forem feitas e quanto menor o custo computacional envolvido em cada iteração, é dito que o algoritmo é mais eficiente.

4 Fundamentação Teórica

O processo de otimização pode ser realizado com diferentes métodos, que nesse contexto possuem o mesmo objetivo, localizar as raízes de uma função, seja essa função fornecida analiticamente ou numericamente. Todo método existente possui seus pontos positivos e negativos dentre os demais, seja por sua eficiência, facilidade de implementação ou custo computacional relacionado a cada etapa da iteração. A pesquisa está se embasando principalmente sobre o Método de Newton, que satisfazendo seus critérios de convergência[4] é classificado como estável, ou seja, a cada iteração é obtido um novo ponto mais próximo da região de convergência que possui um erro relativo menor quando comparado com a etapa anterior.

4.1 Método de Newton

O Método de Newton, dado um ponto inicial, utilizando a derivada da função em estudo, se obtém um próximo ponto mais próximo da região de convergência. Nesse processo, iniciamos de um ponto inicial arbitrário da função e traçamos uma reta tangente da função no ponto, ou seja, verificamos o valor da derivada no ponto e utilizamos para definir uma função afim $g : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ com $g(x) = ax + b$, $a, b \in \mathbb{R}$. Com a função afim definida no ponto, identificamos a raiz da função, ou seja, definimos o ponto em que $g(x) = 0$.

Podemos calcular o ponto x_n em que $g(x) = 0$ da seguinte maneira:

$$x_n = x_{n-1} - \frac{f(x)}{f'(x)} \tag{1}$$

Realizamos novamente o processo anterior, agora para o ponto $f(x_n)$. Para cada novo ponto x_k obtido aproximamos cada vez mais do ponto em que $f(x_k)$ é igual a zero.

4.2 Método da Secante

O Método da Secante, utiliza dois pontos da função para calcular o próximo ponto da iteração com o objetivo que seja mais próximo da raíz da função. Cada iteração é calculada com base na reta formada pelos dois pontos anteriores, que será secante ao gráfico da função. Dessa forma, o ponto x_n é definido:

$$x_n = x_{n-1} - f(x_{n-1})\frac{x_{n-1} - x_{n-2}}{f(x_{n-1}) - f(x_{n-2})} \tag{2}$$

Trazendo enfoque na etapa de iteração, mais precisamente no termo relativo a reta secante

$$\frac{x_{n-1} - x_{n-2}}{f(x_{n-1}) - f(x_{n-2})}\ . \tag{3}$$

se definirmos $x_{n-1} = x_{n-2} + h$ com $h \in \mathbb{R}$ temos

$$\frac{x_{n-2} + h - x_{n-2}}{f(x_{n-2} + h) - f(x_{n-2})} = \frac{h}{f(x_{n-2} + h) - f(x_{n-2})} . \tag{4}$$

Podemos tomar o inverso dessa expressão, e, para casos em quem que a distância dentre os dois pontos seja suficientemente pequena, ou seja, caso o valor de h tenda a 0, o termo representado passa a ser o inverso de uma aproximação da derivada no ponto.

$$\left(\frac{f(x_{n-2} + h) - f(x_{n-2})}{h}\right)^{-1} \approx \left(\lim_{h \to 0} \frac{f(x_{n-2} + h) - f(x_{n-2})}{h}\right)^{-1} = \left(\frac{df}{dx}(x_{n-2})\right)^{-1} \tag{5}$$

Considerando que a função f é diferenciável, o Teorema do Valor Médio[3] afirma que existe uma reta tangente entre os dois pontos x_{n-1} e x_{n-2} que o seu valor é exatamente o valor da reta secante calculada.

4.3 Método de Newton Multidimensional

O Método de Newton Multidimensional consiste em uma generalização do Método de Newton porém para casos que possam envolver funções multidimensionais. Supondo uma função $F : \mathbb{R}^k \to \mathbb{R}^k$ com $k \in \mathbb{N}$ sendo $\mathbf{x}_n \in \mathbb{R}^k$ referente ao enésimo ponto do processo de otimização. Um novo ponto $\mathbf{x}_{n+1}$ é definido:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n - J_F(\mathbf{x}_n)^{-1} F(\mathbf{x}_n) , \tag{6}$$

sendo $J_F(\mathbf{x}_n)^{-1}$ a matriz inversa $k \times k$ do Jacobiano da função F.

É importante se atentar nesse método sobre quais condições a etapa de iteração pode performar. Nesse caso é sempre necessário verificar se a matriz $J_F(\mathbf{x}_n)$ é inversível, ou seja, $\det(J_F(\mathbf{x}_n)) \neq 0$, pois nesses casos não é possível dar sequência no processo de otimização.

4.4 Reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$

Nessa pesquisa será estudada a reação de $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$ que passa por 5 pontos estacionários. Cada ponto estacionário possui uma conformação específica que permitem que os reagentes interajam. No caso em estudo são:

- Reagentes
- R-vdW
- TS
- P-vdW
- Produtos

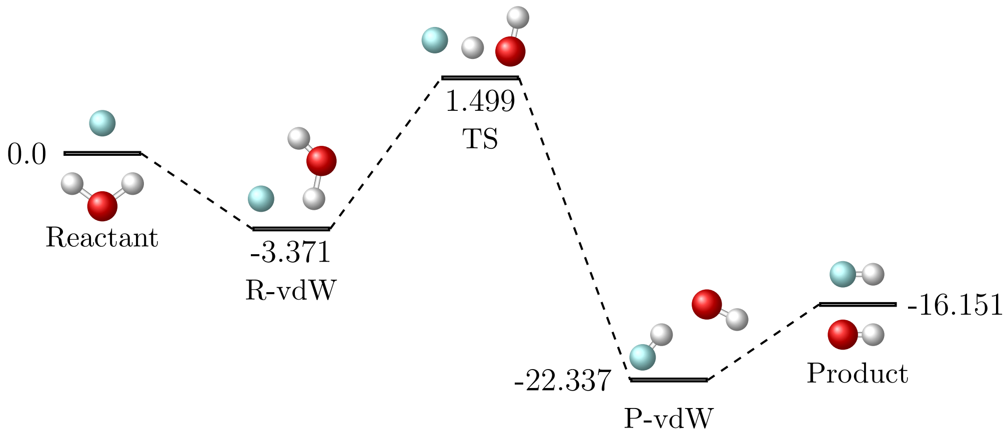


Figura 1 – Representação gráfica do perfil SEP da reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$.

Cada ponto estacionário é caracterizado por uma geometria específica que possui um valor de energia associado, que é uma consequência da conformação geométrica dos átomos e suas interações. Esses átomos ficam configurados de maneira que proporcionam a energia mínima para que cada ponto estacionário da reação ocorra. Possuindo a função que descreve a energia de cada conformação de uma dada reação, é possível determinar a configuração geométrica ótima para cada ponto estacionário localizando o mínimo local da função.

4.5 Módulo Fortran para Função PES

Nessa pesquisa, será utilizado um módulo implementado em Fortran[2], o qual possui uma interface em Python. Essa interface permite a inserção de configurações geométricas da reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$ como entrada e, como resultado, retorna o valor da energia associada a essa configuração. A função em Python recebe como parâmetro uma lista de tamanho 6, $\mathbf{x}_n \in \mathbb{R}^6$, que representam cada configuração da reação e recebe como retorno o valor de energia associado em kcal/mol.

Tabela 1 – Relação entre variáveis esperadas pela função SEP e quais configurações representam na reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$.

Variável	Configuração
x_1	Distância H-O
x_2	Distância O-H
x_3	Ângulo HOH
x_4	Distância H-O-F
x_5	Ângulo OHF
x_6	Ângulo Diedro HOHF

5 Metodologia

A metodologia adotada para desenvolver um algoritmo de otimização consiste em definir os parâmetros de referência que buscamos atingir, desenvolver o algoritmo de otimização e aplicá-lo em cada ponto estacionário da reação buscando obter os mesmos resultados de referência.

5.1 Parâmetros de Referência

O artigo [1] apresenta as conformações otimizadas para cada etapa da reação. Porém existe uma diferença do ponto mínimo apresentado no artigo com o obtido no módulo fortran[2] com interface em python, que retorna o valor de energia associado a uma determinada conformação geométrica. Dessa forma, é necessário reajustar as configurações de referência com base no módulo fortran.

O processo de ajuste dos parâmetros de referência foi feito com diferentes métodos de otimização e foi escolhido o que apresentou as melhores taxas de convergência. Os métodos usados foram:

- BFGS - Presente na biblioteca Scipy
- CG - Presente na biblioteca Scipy
- Newton CG - Presente na biblioteca Scipy
- Método de Newton

Dos métodos utilizados o que se apresentou mais eficaz foi o Método de Newton, que conseguiu convergir em mais casos mesmo com variações na conformação inicial.

5.1.1 Otimização com Método de Newton

Como apresentado na equação (6), cada etapa de iteração é feita calculando o inverso do Jacobiano da função $G : \mathbb{R}^k \to \mathbb{R}^k, k \in \mathbb{N}$. Porém no cenário de estudo dessa pesquisa temos uma função $F : \mathbb{R}^k \to \mathbb{R}, k \in \mathbb{N}$, e para buscar o seu mínimo local, devemos localizar o ponto do domínio em que a norma do gradiente da função (∇F) seja zero. Dessa maneira, a etapa de iteração é calculada

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n - H_F(\mathbf{x}_n)^{-1} \nabla F(\mathbf{x}_n)\,, \tag{7}$$

sendo $H_F(\mathbf{x}_n)^{-1}$ a matriz inversa $k \times k$ do Hessiano da função F e ∇F o vetor gradiente da função F. Note que F e $\mathbf{x}_n$ são, respectivamente, a função PES e as configurações da geometria da moléculas conforme descrito na seção 4.5.

O vetor gradiente e a matriz hessiana utilizam das primeiras e segundas derivadas parciais respectivamente para serem calculadas. Por estarmos tratando de funções numéricas, não é possível obter uma expressão analítica das derivadas parciais. Nesse caso, está sendo feito o cálculo da derivada parcial numericamente utilizando a expressão

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} \approx \frac{F(\mathbf{x}+h\mathbf{e}_i)-F(\mathbf{x}-h\mathbf{e}_i)}{2h}, \tag{8}$$

onde $\mathbf{e}_i$ o iésimo vetor da base canônica de $\mathbb{R}^k$ e o valor de $h = 10^{-6}$.

Dessa maneira é obtido uma média das derivadas parciais que tenderiam para direita e para a esquerda.

5.1.2 Evitando Casos de Matriz Singular

Esse método tem o processo de iteração interrompido caso a matriz hessiana possuir determinante igual a zero (matriz singular), que são os casos em que a matriz não possui inversa. Essa situação ocorre quando ao menos um valor do gradiente da função é zero, pois no momento de calcular a matriz hessiana haverá ao menos uma linha ou coluna com todos os valores zerados, consequentemente o determinante da matriz hessiana também será zero.

Os parâmetros dessa função descrevem a distância de ligação entre os átomos e os ângulos formados entre eles. Dependendo para qual ponto estacionário a geometria está sendo otimizada, alguns parâmetros não interferem no valor da função que retorna a energia associada a determinada configuração. Nesses casos, durante o processo de otimização é de interesse remover esses parâmetros na etapa de iteração, pois diminui a chance de se obter a matriz hessiana singular. Além disso, pelo fato de se estar calculando menos derivadas o processo de otimização fica mais rápido.

Usando como exemplo a etapa o primeiro ponto estácionário $F + H_2O$, apenas 3 variáveis são de interesse para se otimizar, como pode ser visualizado na tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis de interesse para otimização do ponto estacionário $F + H_2O$.

Ponto Estacionário		H – O (x_1)	O – H′ (x_2)	HOH′ (x_3)	H′–F (x_4)	OH′F (x_5)	HOH′F (x_6)
$F + H_2O$	Otimizar	✓	✓		✓		

Dessa forma, reduzimos a complexidade do cálculo da matriz hessiana e do vetor gradiente, que deixa de ser calculada como

$$H_F = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_3} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_4} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_5} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_6} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_3} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_4} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_5} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_6} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_3^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_4} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_5} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_6} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_4 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_4 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_4 \partial x_3} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_4^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_4 \partial x_5} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_4 \partial x_6} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_5 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_5 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_5 \partial x_3} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_5 \partial x_4} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_5^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_5 \partial x_6} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_6 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_6 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_6 \partial x_3} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_6 \partial x_4} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_6 \partial x_5} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_6^2} \end{bmatrix}, \nabla F = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f}{\partial x_6} \end{bmatrix}, \qquad (9)$$

passando a ser calculada

$$H_F = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_4} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_4} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_4 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_4 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_4^2} \end{bmatrix}, \nabla F = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f}{\partial x_4} \end{bmatrix}. \qquad (10)$$

Aplicando o Método de Newton com base nos valores de referência dos pontos estacionários do artigo [1], foi definido as conformações a serem utilizadas como parâmetro para o presente trabalho e podem ser verificadas na tabela 3.

Tabela 3 – Geometrias nos Pontos Estacionários. As variáveis relevantes referem-se as interações que mais influenciam no valor energético do ponto estacionário em estudo, essas variáveis são as que serão otimizadas. Os valores associados as demais variáveis são escolhidos de forma para não influenciar o processo de otimização.

Ponto Estacionário		H – O (x_1)	O – H′ (x_2)	HOH′ (x_3)	H′–F (x_4)	OH′F (x_5)	HOH′F (x_6)
F + H_2O	Vars. Relevantes	✓	✓		✓		
	Valor	0.9609 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
R – vdW (F···H_2O)	Vars. Relevantes	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Valor	0.9641 Å	0.9641 Å	2.2981 Å	104.3416°	67.1171°	−87.5402°
TS	Vars. Relevantes	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Valor	0.9693 Å	1.0250 Å	1.3536 Å	103.2989°	118.2898°	68.3691°
P – vdW (HO···HF)	Vars. Relevantes	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Valor	0.9728 Å	1.7700 Å	0.9354 Å	108.6504°	173.6165°	−0.0737°
HO + HF	Vars. Relevantes	✓		✓			
	Valor	0.9728 Å	20 Å	0.9223 Å	300°	300°	300°

5.2 Funcionamento CBPB

O método CBDP (Convergence Based in Partial Derivatives) de otimização, desenvolvido nessa pesquisa, se baseia em otimizar uma função localizando a raíz de cada uma das suas derivadas parciais individualmente. Dada uma função $F : \mathbb{R}^k \to \mathbb{R}, k \in \mathbb{N}$ o método busca identificar o ponto em que o módulo do valor máximo das deriviadas parciais seja menor que um valor de tolerância, sendo um valor próximo de zero

$$\max_{i \in \{1,...,k\}} \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| < \text{tolerance} \approx 0 \,. \tag{11}$$

Nesse método, cada etapa da iteração é calculada

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n - \text{diag}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial (x_n)^2} \right)^{-1} \nabla F(\mathbf{x}_n) \,, \tag{12}$$

sendo diag a matriz diagonal da matriz hessiana da função F. Cada coordenada $(x_{n+1})_i$ do vetor $\mathbf{x}_{n+1}$ pode ser calculada

$$(x_{n+1})_i = (x_n)_i - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial (x_n)_i^2} \right)^{-1} \frac{\partial F}{\partial (x_n)_i}, i \in \{1, ..., k\} \,, \tag{13}$$

em que utilizando da notação definida em (8) definimos

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial (x_n)_i} &\approx \frac{F(\mathbf{x}_n + h\mathbf{e}_i) - F(\mathbf{x}_n - h\mathbf{e}_i)}{2h} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial (x_n)_i^2} &\approx \frac{\frac{\partial F(\mathbf{x}_n + h\mathbf{e}_i)}{\partial (x_n)_i} - \frac{\partial F(\mathbf{x}_n - h\mathbf{e}_i)}{\partial (x_n)_i}}{2h} \,. \end{aligned} \tag{14}$$

5.2.1 Interpretação do Método

O método se baseia em olhar para o problema de otimização tratando cada variável da função a ser otimizada de maneira independente. Tomamos cada derivada parcial $\frac{\partial F}{\partial x_i}$ da função $F \in \mathbb{R}^k$ e aplicamos o Método de Newton (4.1) em cada uma dessas derivadas parcias, usando as aproximações para a primeira e segunda derivada parcial definidas em (14).

Tomamos como exemplo a função $F(x, y) = 1.5x^2 + 1.2y^2 - 0.25x^4 - 0.3y^4$ com o ponto inicial $\mathbf{P}_0 = (x_0, y_0) = (1, 0.8)$ que possui como derivadas parciais

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} &= 3x - x^3 \\ \frac{\partial F}{\partial y} &= 2.4y - 1.2y^3 \,. \end{aligned} \tag{15}$$

Uma etapa de iteração para calcular o ponto $\mathbf{P}_1 = (x_1, y_1)$ é feito calculando

$$\begin{aligned} x_1 &= x_0 - \frac{1}{3x_0 - x_0^3} F(x_0, y_0) = 0.05 \\ y_1 &= y_0 - \frac{1}{2.4y_0 - 1.2y_0^3} F(x_0, y_0) \approx -0.65 \,, \end{aligned} \tag{16}$$

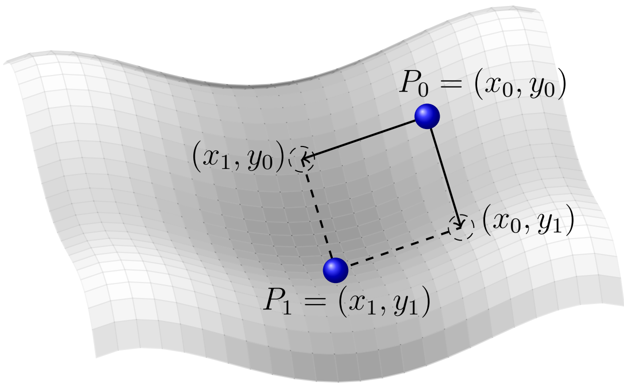


Figura 2 – Representação geométrica de uma etapa do método de convergência CBPD.

definindo $\mathbf{P}_1 = (x_1, y_1) = (0.05, -0.65)$. Geometricamente esse processo é interpretado como na figura 2.

O procedimento é repetido até atingir o critério de convergência (11) ou até atingir um valor máximo arbitrário de iterações.

5.3 Avaliando Eficiência do Algoritmo

5.3.1 Variando Uma Variável

A primeira estratégia que será utilizada é, para cada ponto estacionário, como que o algoritmo se comporta quando apenas uma variável se distância da conformação ideal. Nessa abordagem todas as variáveis ficam em seu valor ótimo com exceção da variável que está variando. Dessa maneira estaremos trabalhando com um problema em apenas uma dimensão.

Para cada ponto estacionário da reação será analisado uma variável relevante de cada vez, variando ela em *-25%, -20%, -15%, 10%, -5%, 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%* do seu valor otimizado.

Exemplificando para o caso F + H_2O haverão 11 cenários de tentativa de convergência para a primeira variável (Ligação H + O) como apresentados na tabela 4. O mesmo processo será feito para todas as demais variáveis relevantes.

5.3.2 Cenários Aleatórios de Convergência

A segunda métrica que será utilizada busca explorar a convergência quando múltiplas variáveis não estão em sua configuração ótima. Para isso, para cada etapa da reação química que possui a sua configuração otimizada, serão geradas 100 configurações distorciadas, nas quais a variação máxima para as ligações serão de ±0.3 Å e para ângulos

Tabela 4 – Cenários de convergência do método de variação de uma variável para a variável H−O do ponto estacionário $F + H_2O$

Caso	H – O (x_1)	O – H′ (x_2)	HOH′ (x_3)	H′–F (x_4)	OH′F (x_5)	HOH′F (x_6)
1	0.7207 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
2	0.7687 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
3	0.8168 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
4	0.8648 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
5	0.9128 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
6	0.9609 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
7	1.0089 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
8	1.0570 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
9	1.1050 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
10	1.1531 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°
11	1.2011 Å	0.9609 Å	20 Å	104.1477°	300°	300°

serão de ±10°. Os valores mínimos e máximos para cada estado estácionário podem ser verificados na tabela 5.

Tabela 5 – Valores mínimos e máximos que podem ser gerados nos cenários aleatórios de convergência para cada ponto estacionário da reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$

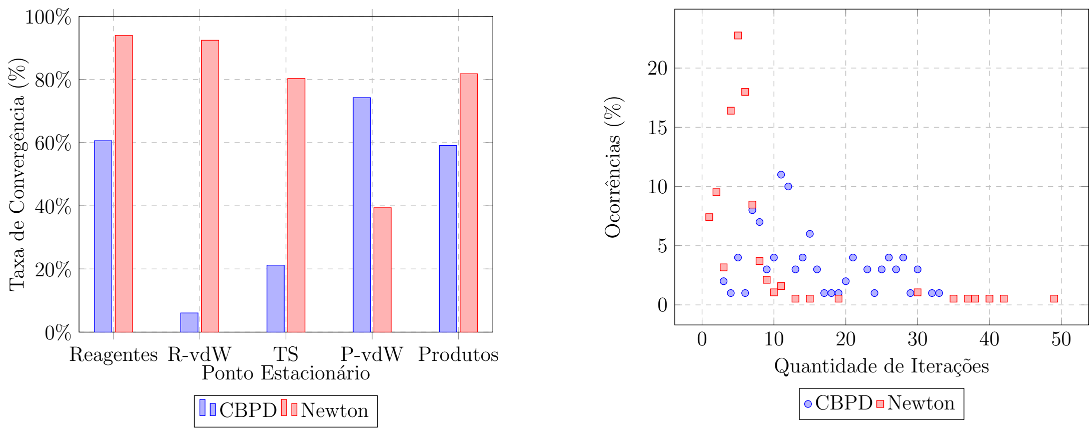
Ponto Estacionário		H – O (x_1)	O – H′ (x_2)	HOH′ (x_3)	H′–F (x_4)	OH′F (x_5)	HOH′F (x_6)
$F + H_2O$	Valor Mín.	0.6609 Å	0.6609 Å	19.7 Å	94.1477°	290°	290°
	Valor Máx.	1.2609 Å	1.2609 Å	20.3 Å	114.1477°	310°	310°
R – vdW (F···H_2O)	Valor Mín.	0.6641 Å	0.6641 Å	1.9981 Å	94.3416°	57.1171°	−97.5402°
	Valor Máx.	1.2641 Å	1.2641 Å	2.5981 Å	114.3416°	77.1171°	−77.5402°
TS	Valor Mín.	0.6693 Å	0.7270 Å	1.0536 Å	93.2989°	108.2898°	58.3691°
	Valor Máx.	1.2693 Å	1.3250 Å	1.6536 Å	113.2989°	128.2898°	78.3691°
P – vdW (HO···HF)	Valor Mín.	0.6728 Å	1.4700 Å	0.6354 Å	98.6504°	163.6165°	−10.0737°
	Valor Máx.	1.2728 Å	2.0700 Å	1.2354 Å	118.6504°	183.6165°	9.9263°
HO + HF	Valor Mín.	0.6728 Å	19.7 Å	0.6223 Å	290°	290°	290°
	Valor Máx.	1.2728 Å	20.3 Å	1.2223 Å	310°	310°	310°

6 Resultados

Os resultados obtidos levam em consideração a quantidade de casos que houveram convergência, e dentre desses casos, a quantidade de iterações necessárias. As informações são apresentadas de forma comparativa com o método Newton nos mesmos cenários de convergência. Todos os testes de convergência possuem um limite de 50 iterações, ao ultrapassá-lo é assumido que a função não convergiu.

6.1 Variando Uma Variável

Para os cenários onde uma variável de cada vez era afastado de seu estado otimizado, foi feita uma análise da taxa de sucesso de convergência por ponto estacionário como apresentado no gráfico 3a. Para os casos de sucesso de convergência, um gráfico de dispersão foi montado apresentando o percentual da quantidade de casos de convergência por número de iterações necessárias conforme apresentado no gráfico 3b.



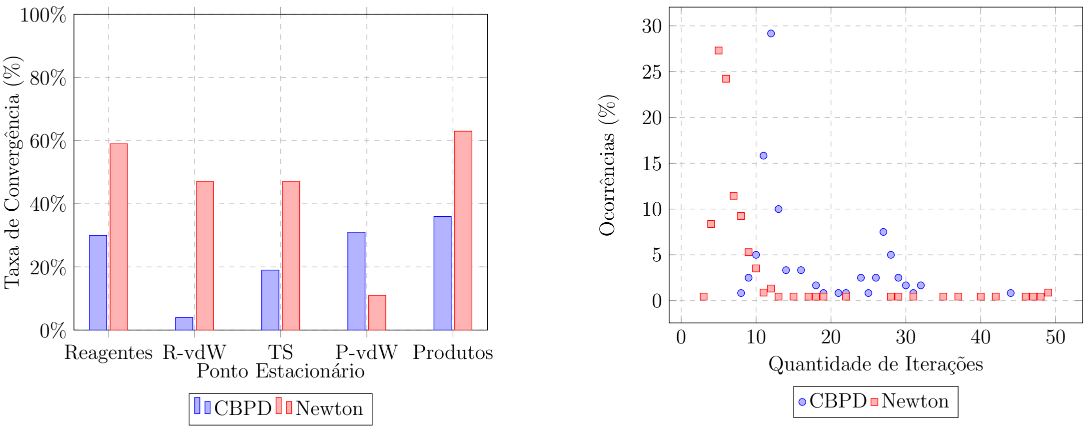
(a) Taxa de sucesso de convergência para os métodos iterativos CBPD e Newton para cada ponto estacionário da reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$ nos casos de variação de uma variável.

(b) Percentual da quantidade de iterações necessárias para convergir para os métodos iterativos CBPD e Newton para a reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$ nos casos de variação de uma variável.

Figura 3 – Resultados dos casos de variação de uma variável.

6.2 Cenários Aleatórios de Convergência

Para os cenários de convergência nos quais todas as variáveis são aleatorizadas, foi feita uma análise similar à descrita na seção 6.1. Uma análise da taxa de convergência por ponto estacionário é apresentada no gráfico 4a, enquanto para os casos de sucesso convergência, um gráfico de dispersão foi montado apresentando o percetual da quantidade de casos de convergência por número de interações conforme apresentado no gráfico 4b.



(a) Taxa de sucesso de convergência para os métodos iterativos CBPD e Newton para cada ponto estacionário da reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$ nos cenários aleatórios de convergência.

(b) Percentual da quantidade de iterações necessárias para convergir para os métodos iterativos CBPD e Newton para a reação $F + H_2O \longrightarrow FH + HO$ nos cenários aleatórios de convergência.

Figura 4 – Resultados dos cenários aleatórios de convergência.

Avaliando as taxas de convergências dos métodos CBPD e Newton é notório que o método de Newton apresenta melhores resultados de convergência na maioria dos pontos estacionários da reação com exceção do $P - vdW$. Em termos de quantidades de interações necessárias para convergência, o Método de Newton apresenta uma maior consistência, sendo necessário em torno de 5 a 7 etapas de iterações. Já no Método CBPD a quantidade de iterações necessárias possui um pico entre 11 e 12 iterações.

7 Conclusões

Apesar do Método CBPD possuir uma quantidade de iterações necessárias para convergir próximas do dobro de iterações quanto comparado com o Método de Newton, é válido levar em cosnideração o custo computacional envolvido no processamento de ambos os algoritmos. No método CBPD, para cada iteração possui uma complexidade $O(n)$ para ser calculada, considerando n a quantidade de parâmetros da função a ser otimizada. Já no Método de Newton, possui uma complexidade $O(n^3)$ decorrente da necessidade de inversão da matriz hessiana $n \times n$.

Referências

[1] Jun Li, Richard Dawes, and Hua Guo. An ab initio based full-dimensional global potential energy surface for FH2O(X2A') and dynamics for the F + H2O → HF + HO reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 137(9):094304, 09 2012.

[2] Jun Li, Bin Jiang, and Hua Guo. Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. ii. four-atom systems permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. ii. four-atom systems. *The Journal of Chemical Physics*, 13910:204103, 11 2013.

[3] J. Stewart. *CÁLCULO VOLUME 1 - TRADUÇÃO DA 6® EDIÇÃO NORTE-AMERICANA.* Cengage Learning Edições Ltda., 2010.

[4] J.V.C. Vargas and L.K. Araki. *Cálculo Numérico Aplicado.* MANOLE, 2016.