



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR

ChemBOS *SOFTWARE*: IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS E APLICAÇÃO NO
ESTUDO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM METAIS HEXACARBONIL
ISOELETRÔNICOS

AREIA, PB

2019

CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR

ChemBOS *SOFTWARE*: IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS E APLICAÇÃO NO
ESTUDO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM SISTEMAS ORGANOMETÁLICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial à obtenção do título bacharel em Química.

Orientador: Prof. Renaldo Tenório de Moura Jr.

AREIA, PB

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S237c Santos Júnior, Carlos Vital dos.

ChemBOS SOFTWARE: IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS E
APLICAÇÕES NO ESTUDO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM METAIS
HEXACARBONIL ISOELETRÔNICOS / Carlos Vital dos Santos
Júnior. - Areia, 2019.

61 f. : il.

Orientação: Renaldo Tenório de Moura Júnior.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCA.

1. ChemBOS. 2. computação paralela. 3. integração
numérica. 4. organometálicos. 5. retrodoação pi. I.
Moura Júnior, Renaldo Tenório de. II. Título.

UFPB/CCA-AREIA

CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR

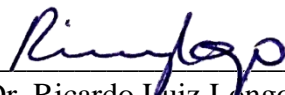
ChemBOS *SOFTWARE*: IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS E APLICAÇÃO NO
ESTUDO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM SISTEMAS ORGANOMETÁLICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial à obtenção do título bacharel em Química.

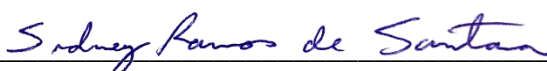
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior (Orientador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB – Campus II)



Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE – Campus I)



Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana (Examinador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB – Campus II)

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, **Carlos Vital dos Santos**
e **Maria Aparecida dos Santos Vital**, por tornarem possível
esta grande conquista em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Senhor *Jesus* o Cristo, por tudo que Ele fez em minha vida me concedendo inteligência, disciplina, amor e sabedoria para conseguir trilhar minha carreira acadêmica, a Ele seja toda glória desta conquista. *Ao Senhor digo obrigado.*

Agradeço aos meus pais *Carlos Vital* e *Maria Aparecida* por me darem todo amor, sustento e conselhos necessários para conseguir caminhar e chegar até aqui. Por serem os pilares humanos que me sustentaram e me confortaram com frases que me motivaram a perseverar quando minhas esperanças estavam escassas. *A vocês digo obrigado.*

A minha noiva *Ana Karoline* por todo seu apoio, sábios conselhos, carinhos e frases motivadoras. Agradeço pelo auxílio no meu trabalho, por me ajudar com as correções, e na minha graduação, por me ensinar muito sobre tabela periódica, bioquímica, orgânica e por me dar dicas para me auxiliar na didática. *A você digo obrigado.*

Agradeço ao meu orientador *Renaldo Moura* pelos primeiros três anos de orientação acadêmica, pela oportunidade concedida e pelo privilégio de atuar no desenvolvimento de suas conquistas acadêmicas. Por toda sua humildade em me ensinar os mínimos detalhes e por ter me proporcionado suporte juntamente com meus pais para me sustentar nesta caminhada, sem os quais nunca conseguiria obter êxito. *A você digo obrigado.*

Agradeço a minha irmã *Camilly* pelas discussões científicas e questionamentos que me faz auxiliando na minha formação pessoal e acadêmica. Pelos momentos de lazer juntos e por todas nossas brincadeiras e grandes risadas desde crianças até hoje. Assim como ao meu irmão *Antônio Neto* pelos momentos que, quando muito cansado, chego em casa e me sinto com o alívio de uma criança brincando com ele e por me acordar quando estive muito cansado. *A vocês digo obrigado.*

Agradeço aos meus colegas de curso que me auxiliaram em toda minha graduação: *Wallison, Geandson, Ewerton, Leandro, Vinícius, Felipe, Gutemberg e Janiel*, e também a todos os professores que compõem o Departamento de Química e Física que tive o prazer de conhecer e o privilégio de ser instruído, todos têm parte em minha formação. *A vocês digo obrigado.*

Soli Deo Gloria!

RESUMO

As ligações químicas, definidas como interações entre dois átomos, são fenômenos não facilmente acessíveis experimentalmente. Portanto, métodos de química computacional vêm sendo desenvolvidos e aplicados para a análise dessas interações nos mais variados sistemas. O *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) é um programa que utiliza orbitais moleculares localizados para fazer análise da ligação química calculando propriedades de recobrimento e gerando mapas de densidade eletrônica para diversos sistemas químicos. Como boa parte dos programas da área, o ChemBOS apresenta alta demanda computacional. A estratégia comumente utilizada para diminuir o tempo dos processos computacionais é a utilização de técnicas de paralelismo bem balanceadas. Mostrar a aplicabilidade de uma metodologia é uma importante etapa no seu desenvolvimento, e aplicar o método para séries de sistemas com variações sistemáticas de propriedades conhecidas é uma forma de testar a eficiência do método. O sistema de escolha nesse trabalho é o composto pelos complexos metálicos hexacarboxil $[M(CO)_6]^n$, onde o efeito de retrodoação π pode ser identificado em diferentes dados experimentais. O objetivo deste trabalho é comparar diferentes estratégias de paralelismo na integração numérica do ChemBOS, acompanhando a exatidão, precisão e desempenho de execução em paralelo. Também é objetivo desse trabalho apresentar a aplicação do modelo de recobrimento no estudo das ligações químicas em moléculas da série de complexos metálicos hexacarboxil, comparando com resultados experimentais e teóricos. Para implementação, foram aplicadas diversas estratégias de integração numérica no ChemBOS e diversos testes de desempenho baseados no aumento do *speedup* em função do número de processadores. No estudo das ligações em sistemas organometálicos, foram utilizados cálculos de frequência, propriedades de recobrimento, sendo a análise topológica QTAIM utilizada para fins comparativos. A estratégia aqui chamada de Subespaços Moldáveis obteve melhor desempenho no que diz respeito ao paralelismo, mantendo uma precisão numérica em uma faixa próxima a do método Monte Carlo Adaptativo. Os resultados obtidos pelo ChemBOS na avaliação das ligações químicas em sistemas organometálicos revelaram alta sensibilidade ao efeito de retrodoação, acompanhando o fortalecimento da ligação CO em função do aumento do número atômico do metal na série isoeletrônica de moléculas estudadas. Esses resultados são coerentes com a tendência dos valores de frequência de estiramento CO. Indica-se que o modelo de recobrimento fornece resultados confiáveis e coerentes com dados experimentais e outros métodos de análise de ligações químicas.

Palavras-Chave: ChemBOS, computação paralela, integração numérica, organometálicos e retrodoação π .

ABSTRACT

The chemical bonds, defined as interactions between two atoms, are phenomena not easily accessible experimentally. Therefore, computational chemistry methods have been developed and applied for the analysis of these interactions in different kind of systems. The Chemical Bond Overlap Software (ChemBOS) is a computer program that uses localized molecular orbitals to do chemical bond analysis calculating overlap properties for general molecular systems. Like most of the programs in the area, ChemBOS presents high computational demand. The common strategy to decrease the processes computational time is to use parallel computation with good load balance. Besides that, to show the applicability of an methodology is an important step in its development, and to apply the methodology for a series of systems with a systematic variation of known properties is an way to test the efficiency of the model. The chosen system in this work is the hexacarbonyl series of type $[M(CO)_6]^n$, for which the retrodonation effect can be identified in experimental data. The aim of this work is to compare different parallel strategies in the numerical integration at ChemBOS, comparing the accuracy, precision and execution performance in parallel. Also, this work aims to apply the overlap model to study hexacarbonyl organometallic systems, in comparison with experimental data and QTAIM model. To do the implementation, it was applied different strategies of numerical integration at ChemBOS and performance tests based on speedups were done in function of threads numbers. At the organometallic chemical bonds study, frequency calculations, overlap properties and QTAIM analysis were done. The strategy introduced by this work, here called "malleable subspace" showed better performance regarding the parallel computation, keeping a numerical precision in a range near the Adaptive Monte Carlo. The obtained results using the overlap model to the organometallic systems reveal a high sensibility to the retrodonation effect, being sensitive to the increase of CO stability in function of the increase of the nuclear charge of the metal in a isoelectronic series. These results corroborate the trend observed for the CO stretching frequencies. Therefore, it should be noted that the overlap model provides confident results, that are coherent with the experimental data and with other theoretical tools.

Keywords: ChemBOS, parallel computation, numerical integration, organometallic and π retroaction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração do primeiro teorema HK	19
Figura 2. Ilustração resumida de um cálculo DFT, contendo os parâmetros fundamentais para efetua-lo e o resultado final, Energia do Estado Fundamental.....	20
Figura 3. Mapas de densidade eletrônica de recobrimento em sistemas organometálicos, gerados no ChemBOS.....	23
Figura 4. Tipos de paralelismo para o processo de integração numérica	26
Figura 5. Dados referentes ao teste das diretivas OpenMP.....	32
Figura 6. Esquema de integração numérica utilizando a estratégia de subespaços ajustáveis.....	33
Figura 7. Fluxograma dos passos computacionais da integração numérica feita pelo ChemBOS.....	34
Figura 8. Fluxograma do procedimento computacional.....	36
Figura 9. Série de sistemas estudados, formula genérica: $[M(CO)_6]^n$ (M= Ti, V, Cr, ..., Cu e n = -2, -, +, ..., +5).....	36
Figura 10. Gráficos dos <i>speedups</i> em função do número de núcleos para o cálculo de propriedades de recobrimento da ligação química do Br ₂	38
Figura 11. Gráficos dos <i>speedups</i> em função do número de núcleos para o cálculo de propriedades de recobrimento da ligação química do H ₂ O ₂	39
Figura 12. Gráfico de desempenho das 12 versões com diferentes configurações de diretivas OpenMP para cálculos de teste feitos com a molécula de Br ₂ e H ₂ O ₂ , para o cálculo dos mapas de densidades eletrônicas e suas integrais. Testes comparativos entre a execução com 1 núcleo (single) e 64 núcleos.....	40
Figura 13. Desempenho metodologias Monte Carlo Adaptativo e a metodologia de Subespaços Moldáveis.....	42
Figura 14. Esquema de adaptação de subespaços adotado no método SM.....	43
Figura 15. Desempenho metodologias Monte Carlo Adaptativo (MCA), Subespaços Moldáveis com: Integração de Monte Carlo (SM-IMC), Integração Simples (SM-IS) e Integração em Distribuição Gaussiana (SM-IDG)	44
Figura 16. Gráfico de desempenho dos métodos Monte Carlo Adaptativo, Subespaços Moldáveis com: Integração de Monte Carlo (SM-IMC), Integração Simples (SM-IS) e Integração em Distribuição Gaussiana (SM-IDG), todos variando de 1 à 64 núcleos	46
Figura 17. Distâncias de ligação para série isoeletrônica de sistemas organometálicos $[MCO_6]^n$ (M = Ti, V, Cr, ..., Cu e n = 2-, -, +, ..., 5+)	48
Figura 18. Comparativo entre os valores de frequência de estiramento das ligações CO em sistemas metal hexacarboxil variando o metal	48
Figura 19. Resultado do cálculo de polarizabilidade de recobrimento para a série isoeletrônica de sistemas organometálicos $[MCO_6]^n$ (M = Ti, V, Cr, ..., Cu e n = 2-, -, +, ..., 5+). Valores calculados com o ChemBOS.....	49

Figura 20. Resultados para o cálculo de repulsão de recobrimento das ligações químicas nos sistemas organometálicos $[\text{MCO}_6]^n$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \dots, \text{Cu}$ e $n = 2-, -, +, \dots, 5+$). Valores calculados com o ChemBOS.	50
Figura 21. Gráficos de densidade eletrônica de recobrimento das ligações químicas nos sistemas organometálicos $[\text{MCO}_6]^n$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \dots, \text{Cu}$ e $n = 2-, -, +, \dots, 5+$). Valores calculados com o ChemBOS.....	51
Figura 22. Valores de densidade eletrônica nos pontos críticos associados as ligações dos sistemas estudados onde foi aplicado a análise topológica QTAIM, utilizando o programa Multiwfn.....	52
Figura 23. Autovalores λ_1, λ_2 e λ_3 , associados a ligação.....	53
Figura 24. Valores de densidade eletrônica, laplaciano da densidade, energia potência e energia cinética associados a cada ponto crítico da ligação.....	53
Figura 25. Mapas de densidade eletrônica de recobrimento calculados no ChemBOS e imagens geradas no VESTA. Todas as imagens permitem uma visualização da densidade eletrônica de recobrimento associada aos orbitais σ Metal-Ligante e π C-O para os complexos.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo da configuração de cada um dos testes de desempenho feitos	35
Tabela 2. Comparação de desempenho numérico dos métodos Monte Carlo Adaptativo e Subespaços Moldáveis.....	45
Tabela 3. Resultados gerais obtidos através das análises feitas nos complexos organometálicos estudados. Distância d (Å), frequência ν (cm^{-1}), densidade de recobrimento ρ_{op} (e/a_0^3), repulsão de recobrimento J_{intra} (eV), polarizabilidade de recobrimento α (Å ³), densidade no ponto crítico ρ_{BPC} (e/a_0^3), laplaciano da densidade $\nabla^2\rho_{\text{BPC}}$ (e/a_0^3), energia cinética no ponto crítico K_{BPC} (E_h), energia potencial no ponto crítico U_{BPC} (E_h) e autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ChemBOS - Chemical Bond Overlap Software

CMO – Canonical Molecular Orbital

CP – Critical Point

DFT – Density Functional Theory

EDA – Energy Decomposition Analysis

ELF – Electronic Localized Function

GAMESS - General Atomic and Molecular Electronic Structure System

GVB –Generalized Valence Bond

HF – Hartree-Fock

IDG – Integração em Distribuição Gaussiana

IMC – Integração de Monte Carlos

IS – Integração Simples

LMO – Localized Molecular Orbital

MCA – Monte Carlo Adaptativo

MO – Molecular Orbital

OP - Overlap Properties

QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules

SCF – Self-Consistent Field

SM – Subespaços Moldáveis

VESTA - Visualization System for Electronic and Structural Analysis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Implementação computacional no ChemBOS	14
1.2 Aplicação do ChemBOS na análise de ligações químicas em sistemas organometálicos.....	16
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral:.....	17
2.2 Objetivos Específicos:.....	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Fundamentos da modelagem molecular	18
3.2 Teoria do Funcional da Densidade.....	18
3.3 Orbitais Moleculares Localizados.....	21
3.4 <i>Chemical Bond Overlap Software</i>	22
3.5 Densidade eletrônica de recobrimento	23
3.6 Repulsão de Coulomb inter-, intra- e extra-recobrimento.....	24
3.7 Polarizabilidade de recobrimento.....	24
3.8 Técnicas de integração numérica e computação paralela.....	25
3.9 Interação Metal–Ligante em Sistemas Organometálicos	27
3.10 Método QTAIM de análise de ligação química	28
4 METODOLOGIA	30
4.1 Implementação computacional no ChemBOS	30
4.1.1 Análise prévia de desempenho do paralelismo	31
4.1.2 Análise das diretivas de agendamento OpenMP	31
4.1.3 Implementação do método de integração de Subespaços Moldáveis.....	32
4.1.4 Resumo da configuração das baterias de testes.....	35
4.2 Aplicação do ChemBOS na análise de ligações químicas em sistemas organometálicos.....	35
4.2.1 Otimização das estruturas.....	37
4.2.2 Localização de Orbitais Moleculares	37
4.2.3 Cálculo das propriedades de recobrimento utilizando o <i>ChemBOS</i>	37
4.2.4 Análise de Topologia QTAIM	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Desempenho do paralelismo em diferentes funções de bases	38
5.2 Diretivas de agendamento OpenMP.....	40
5.3 Comparações entre os métodos de integração numérica.....	41
5.4 Aplicação do ChemBOS na análise de ligações químicas em sistemas organometálicos.....	46
6 CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Atualmente não existe uma definição para ligação química, dada a complexidade da diversas formas de interação entre átomos fazendo com que todos os modelos desenvolvidos tenham sempre exceções. O conhecimento aprofundado dos mecanismos que geram esta interação proporciona um entendimento da arquitetura molecular e, como consequência, diversas propriedades físico-químicas destes sistemas podem ser explicadas. O aumento da robustez dos modelos que descrevem estes efeitos se deve ao desenvolvimento e aplicação da mecânica quântica, que fundamenta o modelo atômico.

Vários pacotes computacionais têm sido desenvolvidos e aplicados para a determinação de propriedades físicas e químicas em diversos sistemas químicos (ATKINS e PAULA, 2012). Segundo Pete Gannett (2017), estudar química computacional é importante por dois motivos. Primeiro, possibilita a compreensão de processos químicos utilizando apenas métodos computacionais pelo fato deles fornecerem valores coerentes com os resultados empíricos. Segundo, a utilização desses modelos, na maioria dos casos, tem um baixo custo financeiro quando comparado ao custo de um procedimento experimental. Pode-se afirmar que desenvolver novas teorias e demonstrar sua aplicabilidade é uma forma de contribuir com esse importante ramo da ciência.

Os métodos computacionais de análise de ligação química podem ser utilizados no estudo das mais diversas interações em vários tipos de sistemas moleculares. Através dessas análises é possível associar propriedades moleculares com efeitos eletrônicos que, em vários casos, não são acessíveis por técnicas experimentais. É possível estudar ligações químicas através de análises de densidades eletrônicas e calcular diversas propriedades associadas, que podem ou não ser analisadas de forma empírica.

Há modelos de análise de ligações químicas entre os quais os mais utilizados e identificados na literatura são: análise da topologia da densidade eletrônica baseada na teoria de átomos em moléculas (QTAIM) (BADER, 1991), análise de densidades geradas a partir de funções de localização eletrônica (ELF) (BECKE e EDGECOMBE, 1990), representação por funções de onda das estruturas de Lewis e suas quantificações pela teoria da ligação de valência (GVB) (GALLUP, 2002) e análises de decomposição de energia (EDA) (MOROKUMA, 1971). Comumente se utilizam diferentes tipos de análises de ligações químicas, com o objetivo de se comparar os resultados obtidos, pois, em alguns casos, observa-se que os resultados de diferentes metodologias suportam diferentes interpretações.

O método utilizado neste trabalho foi desenvolvido recentemente (MOURA JR, 2013) e baseia-se nos conceitos de Polarizabilidade de Recobrimento (OP) (MALTA, BATISTA e CARLOS, 2002) e Valência Iônica Específica (ISV) (MALTA, CARLOS e ALBUQUERQUE, 2005) que permitiram formular equações analíticas capazes de quantificar a polarizabilidade e densidade de recobrimento. Já existem estudos que aplicam este modelo para modelar lantanídeos (CARNEIRO NETO et al, 2018; MOURA JR et al, 2016) e estruturas de estado sólido (MOURA JR et al, 2015).

Desde a década de 60, para que se tenha uma utilização prática dos modelos desenvolvidos pelos químicos teóricos, pesquisadores como Allinger, Dewar, Kohn, Pople, Stewart e Zerner tem desenvolvido programas de computador com a finalidade de tornar possível uma análise completa e quantitativa dos sistemas moleculares estudados (SANTOS, 2001). Para a realização desse projeto foi utilizado o *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) (MOURA JR, 2013), programa escrito em linguagem C que conta com mais de 31.000 linhas de código. Este programa utiliza orbitais moleculares localizados (obtidos a partir dos orbitais moleculares canônicos) para fornecer diversas propriedades de recobrimento, entre elas a polarizabilidade, densidade e a repulsão intra-, extra- e inter- recobrimento (MOURA JR, 2013).

Esta pesquisa tem duas linhas de ação que envolvem o mesmo tema. A primeira é a comparação de desempenho de diferentes metodologias de integração numérica com programação paralela no ChemBOS. A segunda é a aplicação do modelo de recobrimento para um estudo comparativo das ligações químicas em uma série de compostos organometálicos.

1.1 Implementação computacional no ChemBOS

Os programas utilizados para calcular propriedades provenientes da modelagem química têm uma alta demanda computacional, necessitando de computadores de alta performance. Dessa forma, o tempo para efetuar os cálculos utilizando tal metodologia é longo e, às vezes, inviabiliza a aplicação dos modelos teóricos a sistemas reais. Uma solução para diminuir o tempo gasto no processamento de dados é a computação paralela, que consiste na utilização de vários núcleos de processamento para executar uma tarefa computacional que comumente seria processada por um único núcleo (KIESSLING, 2009; SATO et al, 2010). Sendo assim, espera-se que o tempo de computação para um determinado processo seja reduzido em função do aumento no número de processadores (ou núcleos) da máquina que executa o programa. Também é possível utilizar sub-rotinas prontas feitas por grupos de pesquisa especializados na área, adaptando-as ao programa em desenvolvimento. No caso do

ChemBOS, foram utilizadas sub-rotinas OpenMP (OPENMP 1998), uma interface de programação multi-processo, de memória compartilhada e que é um método de paralelismo intuitivo e de fácil implementação (CENAPAD, 2014). No programa ChemBOS, existem dois processos que exigem alta demanda computacional, devido a um gasto de tempo elevado. Estes processos são a criação de mapas de densidade eletrônica de recobrimento e as integração numéricas nesses mapas de densidades.

Quando se trata de paralelizar processos computacionais, uma etapa fundamental para o bom desempenho paralelo é a alocação de forma balanceada dos diferentes processos nos núcleos de processamento, para que cada núcleo receba aproximadamente a mesma carga computacional e nenhum deles fique ocioso por muito tempo (CHAPMAN, JOST e PAS, 2008). Atualmente o ChemBOS utiliza o método de integração numérica de Monte Carlo Adaptativo (MCA) (LEPAGE, 1980). Porém, por se tratar de um processo iterativo, o MCA é difícil de ser paralelizado, sendo a divisão do integrando uma das estratégias de paralelismo recomendadas na literatura (LEPAGE 2014). Nessa estratégia de paralelismo, para cálculos de química quântica computacional, a quantidade de cálculos alocados em cada processador pode depender do número de contrações das funções de base. Estas funções são formadas por dois parâmetros: coeficientes de contração e expoentes, que são utilizados para simular cada orbital atômico (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007). As funções de base podem ser contraídas na tentativa de obter uma modelagem mais eficiente. Ou seja, ao invés de utilizar apenas um coeficiente e um expoente ele pode ser contraído em dois ou mais coeficientes de contração e dois ou mais expoentes. Por exemplo, uma base de Pople “6-31G” tem mais contrações para descrever um orbital p de um oxigênio do que uma base STO-3G. Isto implica diretamente em uma melhor descrição do orbital, porém a demanda computacional para efetuar um cálculo com a base de Pople é maior (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007). O problema é que a quantidade de contrações varia muito para diferentes conjuntos de funções de bases e como os processos são paralelizados com carga computacional dependente do número de contrações, isto pode ocasionar um desbalanceamento acentuado.

Para que os modelos computacionais sejam aplicáveis a sistemas de interesse, incluindo moléculas maiores, um paralelismo eficiente é de fundamental importância (JANSSEN e NIELSEN, 2008). O principal motivo para paralelizar o código de um programa é reduzir o tempo de computação empenhado em sua execução (KIESSLING, 2009). Portanto, a implementação de um paralelismo bem balanceado em um programa de química computacional

pode expandir a aplicabilidade do modelo a sistemas mais realísticos permitindo uma fonte de dados significativos e confiáveis.

1.2 Aplicação do ChemBOS na análise de ligações químicas em sistemas organometálicos

Compostos organometálicos são amplamente utilizados tanto em pesquisas e reações químicas industriais, como também no papel de catalisadores para aumentar as velocidades de diferentes tipos de reações (por exemplo, como em catálise homogênea), onde moléculas alvo incluem polímeros, produtos farmacêuticos e muitos outros tipos de produtos comerciais (ATKINS e JONES, 2012). O principal efeito eletrônico que acontece nesses compostos está diretamente ligado às interações existentes entre os ligantes e o íon central, geralmente metais do bloco d. No caso de um ligante CO interagindo com um íon central metálico ocorre o que se chama de *doação* σ e *retrodoação* π . Este último efeito consiste na população de elétrons em orbitais moleculares antiligantes do CO. A consequência da ocupação de orbitais antiligantes é o enfraquecimento das ligações CO no composto organometálico, que pode ser acompanhado, por exemplo, através de espectroscopia vibracional (SHRIVER e ATKINS, 2001). Exemplos de sistemas em que é possível observar a ocorrência desse fenômeno são os compostos de coordenação do tipo $[M(CO)_6]^n$ (em que $M = Sc^{3+} \dots Zn^{6+}$).

Atualmente, sabe-se que o índice de desenvolvimento científico e tecnológico de um país varia em função do número de patentes concedidas (MACEDO e BARBOZA, 2000). O número de patentes é um dos parâmetros utilizados para classificar os países em termos de desenvolvimento tecnológico, e da mesma forma apresenta uma influência considerável no setor econômico (SCUDELER e OLIVEIRA, 2013).

Avaliar a sensibilidade do modelo do ChemBOS ao efeito de retrodoação em sistemas organometálicos pode fornecer resultados inovadores e originais, além de comprovar a aplicabilidade do modelo de recobrimento desenvolvido no CCA-UFPA a estes sistemas. Possibilitando assim o desenvolvimento de novos compostos, especialmente catalisadores, que venham a ser patenteados.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Este trabalho tem como objetivo comparar diferentes metodologias de integração numérica, que fazem uso da programação paralela, implementadas no programa ChemBOS e aplicar o modelo de recobrimento no estudo das ligações químicas de sistemas organometálicos.

2.2 Objetivos Específicos:

- Incluir a programação das metodologias de integração numérica, que utilizam computação paralela, no código do ChemBOS: Subespaços Moldáveis com Integração de Monte Carlo (SM-IMC), Subespaços Moldáveis com Integração Simples (SM-IS) e Subespaços Moldáveis com Integração em Distribuição Gaussiana (SM-IDG);
- Comparar o desempenho dos métodos de integração SM-IMC, SM-IS e SM-IDG com o método Monte Carlo Adaptativo com paralelismo do integrando, no que se refere ao tempo de execução, exatidão e precisão dos resultados numéricos;
- Aplicar o ChemBOS para analisar compostos organometálicos com fórmula $[MCO_6]^n$ (M = Ti, V, Cr, ..., Cu), em que 'n' varia de forma a manter todos os compostos isoeletrônicos;
- Comparar resultados obtidos pelo programa ChemBOS aos resultados de cálculos de frequência e análise topológica QTAIM;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fundamentos da modelagem molecular

Os métodos de modelagem molecular se baseiam nas teorias formuladas ao longo dos anos pela Química Quântica especialmente os métodos de estrutura eletrônica. Estes métodos podem ser classificados naqueles baseados na teoria de função de onda (WFT) e na teoria do funcional de densidade (DFT). Com o passar dos anos aproximações e teorias como a Teoria da Perturbação e Teoria Variacional foram desenvolvidas, e, atualmente, constituem a base para que os modelos quânticos sejam de fato aplicados (JENSEN, 2007). O método Hartree-Fock (HF) é um exemplo de cálculo *ab initio* baseado na WFT que foi muito utilizado para o caso de sistemas multieletrônicos. A simplificação proposta neste método é representar uma função de onda dependente das coordenadas de N-elétrons por um único determinante de Slater (SLATER, 1929) com N funções de onda de um elétron. Este modelo também proporciona um ponto de partida para o desenvolvimento de outros métodos. Cálculos HF tem sua utilização limitada devido à alta demanda computacional exigida pelos ciclos de SCF (do inglês - *Self Consistent Field*), um mecanismo que permite o cálculo da energia total de sistema molecular através de processos iterativos que buscam otimizar os coeficientes que descrevem os orbitais moleculares ciclo e encontrar o estado de mínimo de energia do sistema (MORGON e COUTINHO, 2007). Além disso, o método HF não considera os efeitos de correlação eletrônica.

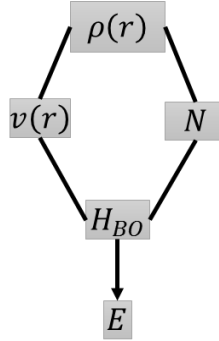
Nos métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), a energia total da molécula pode ser expressa como funcional da densidade eletrônica (LEVINE, 2013). Com isto os cálculos podem incluir (parcialmente) os efeitos de correlação eletrônica fornecendo resultados mais consistentes com os experimentais do que os outros dois métodos. Este foi o método escolhido para ser aplicado nos sistemas de interesse estudados neste trabalho e será discutido com mais detalhes no próximo tópico.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é baseada em dois teoremas fundamentais definidos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG E KOHN, 1964). O primeiro nos diz que *o potencial externo consiste num funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$, a menos de uma constante*. Ou seja, a densidade eletrônica define o potencial externo $v(r)$ e o número de elétrons N , que resultará em informações para a construção de um Hamiltoniano adequado \hat{H}_{BO} e a obtenção da energia a partir deste operador (MORGON e COUTINHO, 2007). Logo, o Teorema demonstra que a

energia E_v é um funcional único da densidade eletrônica ($E_v = [\rho]$). A Figura 1 é uma breve ilustração deste teorema.

Figura 1. Ilustração do primeiro teorema HK.



O segundo teorema estabelece que a energia total de um sistema ($E_v[\tilde{\rho}]$), calculada utilizando uma densidade eletrônica aproximada, será sempre maior ou igual à energia exata do estado fundamental deste sistema, desde que a densidade eletrônica aproximada $\tilde{\rho}(r)$ seja maior ou igual a zero e o resultado de sua integral no espaço seja igual ao número total de elétrons (MORGON e COUTINHO, 2007). Isto permitiu a aplicação do teorema variacional para determinar a energia do estado fundamental de um sistema pela relação

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (1)$$

em que E_0 é a energia exata do estado fundamental, o ρ é a densidade exata do sistema, $\tilde{\rho}$ é a densidade aproximada, $v(r)$ é um potencial externo e $F[\rho]$ é um funcional unidimensional da densidade (Funcional é função de uma função, neste caso é uma função da densidade eletrônica).

Na prática, a aplicação do método DFT é proporcionada pelas equações de Kohn-Sham (KS) (KOHN e SHAM, 1965), em que sistemas de equações monoelétrônicas, semelhantes as equações do método HF, podem ser resolvidas para um sistema com N elétrons através de métodos iterativos (ALCÁCER, 2012). Na forma genérica destas equações,

$$\hat{H}_{KS}\phi = E\phi \quad (2)$$

a energia total do sistema está representada nas equações de KS por E, o ϕ representa o determinante obtido com os orbitais KS. O operador \hat{H}_{KS} é chamado de operador de Kohn-Sham, que pode ser escrito como

$$\hat{H}_{KS} = T + V_{KS}(r) \quad (3)$$

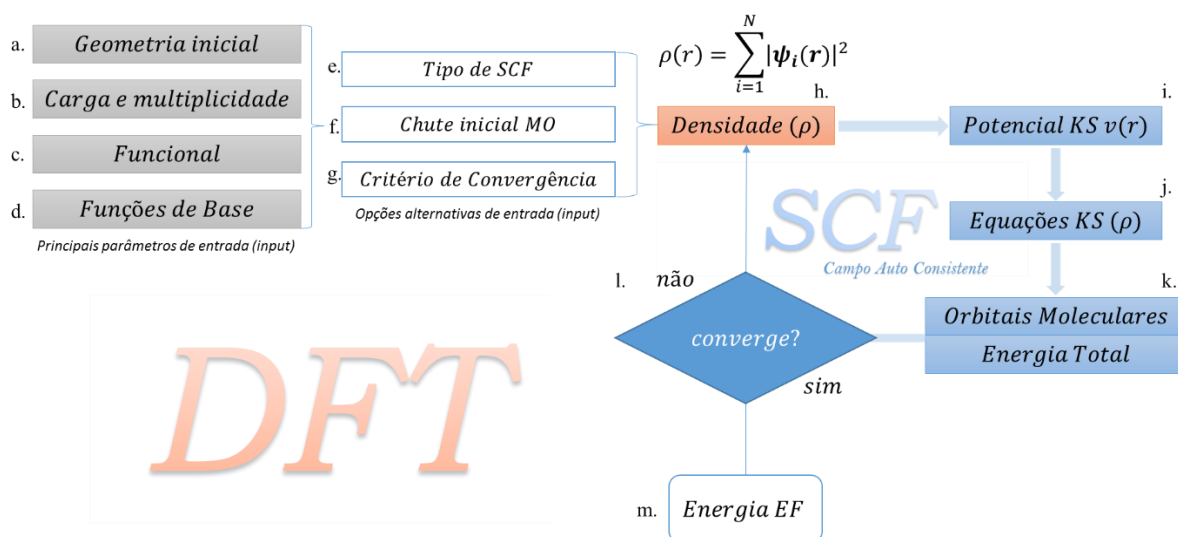
onde T representa a energia cinética e $V_{KS(r)}$ o potencial efetivo (potencial de Kohn-Sham), que é um funcional da densidade eletrônica e pode ser descrito como a soma de três operadores de potencial como pode ser visto a seguir

$$V_{KS}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{Hartree}[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (4)$$

em que $V_{ext}(r)$ é o potencial externo (potencial atrativo entre os elétrons e os núcleos, $V_{Hartree}[\rho(r)]$ é o campo médio de interação entre os elétrons e $V_{XC}[\rho(r)]$ é o potencial de troca-correlação que mede as contribuições de troca e correção da energia cinética para elétrons interagentes (não-independentes). Este último é o termo mais problemático do método DFT, sendo relatados na literatura mais de 200 funcionais aproximados diferentes para os mais diversos sistemas moleculares (ALCÁCER, 2012).

Os procedimentos computacionais utilizados para a aplicação do método DFT consistem em propor uma densidade eletrônica inicial e utiliza-la para calcular o potencial KS. Este potencial é inserido nas equações de Kohn-Sham a fim de obter orbitais e as suas energias. Em seguida esses orbitais são utilizados para calcular uma nova densidade e iniciar um ciclo autoconsistente até que critérios de convergência sejam atingidos, alcançando-se o mínimo de energia (LEVINE, 2013). A Figura 2 ilustra de forma simplificada um cálculo de energia utilizando a DFT.

Figura 2. Ilustração resumida de um cálculo DFT, contendo os parâmetros iniciais, ciclos de cálculos e resultado.



Este esquema apresenta de forma genérica um cálculo de energia total utilizando as equações de KS. Os quatro parâmetros fundamentais que precisam ser definidos pelo usuário estão ilustrados na Figura 2a-d, sendo eles a geometria inicial (a), carga e multiplicidade (b),

funcional (c) e funções de base (d). Definidos estes parâmetros, a densidade inicial (Figura 2h) pode ser calculada baseada nos orbitais iniciais que será utilizada para calcular o potencial KS e a construção da matriz KS que, diagonalizada, fornece os orbitais KS (autovetores) e suas energias (autovalores) (Figura 2i-k). Por fim, um teste de convergência (Figura 2l) é feito e, se a diferença entre a energia anterior e a energia calculada no passo atual for menor do que o critério de convergência, o cálculo termina e a energia do estado fundamental é calculada. Testes de convergências para a densidade também são geralmente realizados.

O método DFT vem sendo amplamente utilizado para estudos nas áreas de química, física, ciência dos materiais, bioquímica e catálise homogênea. Diversos funcionais de troca e correlação tem sido desenvolvido, testados e aplicados com sucesso, indicando que este método é promissor e fornece resultados coerentes (MORGON e COUTINHO, 2007).

3.3 Orbitais Moleculares Localizados

Através da execução de um cálculo *ab initio* ou DFT são obtidos orbitais moleculares canônicos (CMO) do sistema de interesse, que são autofunções do operador de Fock ou operador KS. Por definição, esses CMO são combinações de orbitais atômicos de todos os átomos que compõem a molécula, sendo deslocalizados e não estando diretamente associado a nenhuma ligação ou grupo químico específico. É possível efetuar uma combinação linear dos CMO's a fim de gerar orbitais que possam estar diretamente associados aos orbitais de ligação entre os átomos, pares isolados do sistema ou orbitais de caroço mantendo a energia total do sistema invariável assim como a ortonormalidade entre eles, estes são chamados de Orbitais Moleculares Localizados (LMO), do inglês *Localized Molecular Orbitals* (LEVINE, 2014).

Os cálculos de localização de orbitais podem ser executados seguindo diversas metodologias que, devido sua formulação, podem gerar orbitais com simetrias diferentes mesclando os orbitais π e σ em um orbital tipo “banana” ou podem gerar orbitais com simetria pura. As metodologias de Boys (BOYS, 1960) e Edmiston-Ruedenberg (EDMISTON e RUEDENBERG, 1963) são duas das formas de localização mais conhecidas e são exemplos dos tipos de localização que formam os orbitais com simetrias combinadas. O método de localização de Pipek-Mezey (PIPEK e MEZEY, 1989), aplicado nos sistemas de interesse deste trabalho, é um exemplo de um método de localização que não mistura a simetria dos LMO, sendo possível obter orbitais π e σ separados (LEVINE, 2014). Salienta-se que também é possível obter orbitais com simetrias não misturadas a partir das metodologias de Boys e Ruedenberg.

3.4 Chemical Bond Overlap Software

O programa ChemBOS utiliza orbitais moleculares localizados para efetuar as análises de recobrimento das ligações químicas, possibilitando o estudo de ligações químicas em sistemas moleculares. Supondo a situação em que dois átomos A e B estejam envolvidos em uma ligação química, é possível decompor as propriedades moleculares nas contribuições de cada átomo (A e B) e nas contribuições de recobrimento AB e BA, que estão diretamente associadas à ligação química (MOURA JR, 2013). Atualmente o programa conta com as seguintes funcionalidades: cálculo de densidade eletrônica de recobrimento (mapa de densidade), polarizabilidade de recobrimento, carga de recobrimento, e repulsão inter-, intra- e extra-recobrimento.

3.5 Densidade eletrônica de recobrimento

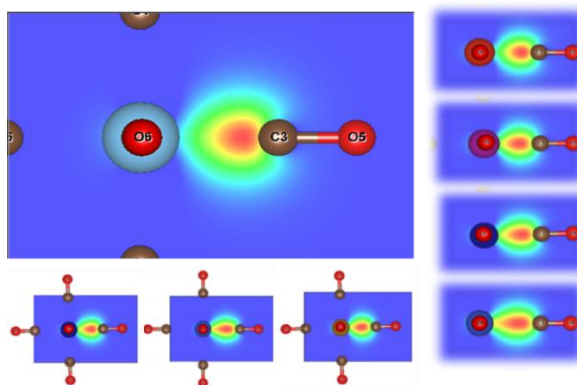
Uma das propriedades de interesse calculadas pelo programa é a densidade eletrônica. Esta propriedade é obtida através de uma partição da densidade eletrônica de um LMO associado a uma ligação química usando a expansão linear de orbitais atômicos (MOURA JR, 2013). A Equação 5 é utilizada pelo programa para calcular a densidade eletrônica de recobrimento de ligações químicas,

$$\rho_{OP}(r) = 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i c_j \varphi_i \varphi_j \quad (5)$$

em que $\rho_{OP}(r)$ é a densidade de recobrimento, c_i e c_j são os coeficientes dos orbitais moleculares localizados LMO's, e φ_i e φ_j são as funções de base (gaussianas contraídas ou não) para cada átomo envolvido na ligação. Os valores m e n são números totais de funções de base referente aos dois átomos envolvidos na ligação.

Esta equação é utilizada em diferentes funcionalidades do programa. O ChemBOS gera uma grade de pontos igualmente espaçados ao redor da ligação química e em cada um desses pontos é calculado o valor de densidade. Dessa forma, é possível gerar mapas de densidade eletrônica de recobrimento associados à ligação química estudada (MOURA JR, 2013). Os mapas permitem a obtenção direta de propriedades relacionadas ao recobrimento, tais como carga de recobrimento, propriedades de operadores de um e de dois elétrons, etc., além de permitirem uma análise qualitativa da densidade de recobrimento no sistema químico estudado (MOURA JR, 2013). A Figura 3 ilustra a utilização dos mapas para o acompanhamento da densidade de recobrimento em ligações químicas em diferentes ambientes químicos.

Figura 3. Mapas de densidade eletrônica de recobrimento em sistemas organometálicos, gerados com o programa Vesta com dados vindos do ChemBOS.



3.6 Repulsão de Coulomb inter-, intra- e extra-recobrimento

Outra funcionalidade do *ChemBOS* é o cálculo da repulsão entre densidades de recobrimento das ligações químicas do sistema molecular estudado. Aplicando a Lei de Coulomb, uma lei fundamental de Eletrodinâmica (HALLIDAY e RESNICK, 2009), é possível calcular a repulsão de Coulomb entre as densidades de recobrimento (MOURA JR, 2013) usando a seguinte forma:

$$J_{\text{OP}}^{\text{intra}} = \sum_{x_i} \sum_{y_i} \sum_{z_i}^{M1} \sum_{x_j} \sum_{y_j} \sum_{z_j}^{M2} \rho_{\text{OP}}(x_i, y_i, z_i) \frac{1}{r_{12}} \rho_{\text{OP}}(x_j, y_j, z_j) \Delta v_1 \Delta v_2 \quad (6)$$

em que $\rho_{\text{OP}}(x_j, y_j, z_j)$ é a densidade eletrônica de recobrimento no ponto (x_i, y_i, z_i) e Δv são os elementos de volume. Os LMOs podem ser associados as ligações químicas (dois ou mais átomos), caroços e elétrons desemparelhados (um átomo). Atualmente o *ChemBOS* calcula três tipos de repulsão, referente ao tipo de assinalamento que o LMO recebe. A repulsão intra-recobrimento mede o grau de compactação do recobrimento de uma ligação química, calculando a repulsão de uma densidade de recobrimento com ela mesma. Já a repulsão inter-recobrimento utiliza duas densidades de recobrimento de ligações distintas, permitindo uma análise da interação de duas ligações químicas. A repulsão extra-recobrimento pode ser calculada entre a densidade de recobrimento de uma ligação e um par isolado ou caroço de um átomo envolvido na ligação (MOURA JR, 2013).

3.7 Polarizabilidade de recobrimento

A polarizabilidade é definida como a sensibilidade que uma densidade eletrônica tem de se deformar em resposta a ação de um campo elétrico que é aplicado sobre ela (BALL, 2015). Em um sistema molecular (ex. AB_3), analisando o LMO de uma das ligações A–B, a somatória descrita na Equação 7 pode ser separada em cinco contribuições: i e j pertencentes a A; i e j pertencentes a B; i e j pertencentes aos outros átomos; i pertencente a A e j pertencente a B ou i pertencente a B e j pertencente a A. As duas últimas destas são as contribuições de recobrimento da ligação química. Portanto, se essa decomposição for feita para o dipolo induzido, na aproximação de campos finitos, torna-se possível calcular a polarizabilidade de recobrimento. Para efetuar este cálculo, o *ChemBOS* utiliza a Equação 8 que envolve os coeficientes de expansão para os LMO não perturbados e perturbados, isto é, na ausência do campo elétrico externo e na presença do campo (MOURA JR, 2013). Esses coeficientes podem

ser obtidos de um procedimento autoconsistente seguido de uma transformação unitária de localização (GORDON, 2001).

$$\langle \chi | \hat{r} | \chi \rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \quad (7)$$

$$\alpha_{OP} = -\frac{2}{F_{x'}} \left(\sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c'_i c'_j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i^0 c_j^0 \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \right) \quad (8)$$

em que c'_i e c'_j são os coeficientes dos orbitais perturbados pelo campo elétrico externo, e c_i^0 e c_j^0 são os coeficientes dos orbitais não-perturbados (obtidos na ausência do campo). Os termos $\langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle$ são os elementos de matriz de dipolo, que são calculados analiticamente no ChemBOS. A polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}) pode ser utilizada como parâmetro para medir o grau de covalência de uma ligação química (MOURA JR, 2013). Valores elevados indicam que a densidade eletrônica é mais macia (se deforma mais facilmente quando um campo elétrico é aplicado sobre ela), isto indica um caráter mais covalente. Valores baixos de polarizabilidade indicam densidades mais duras (deforma menos na presença de um campo elétrico) e indicam caráter menos covalente.

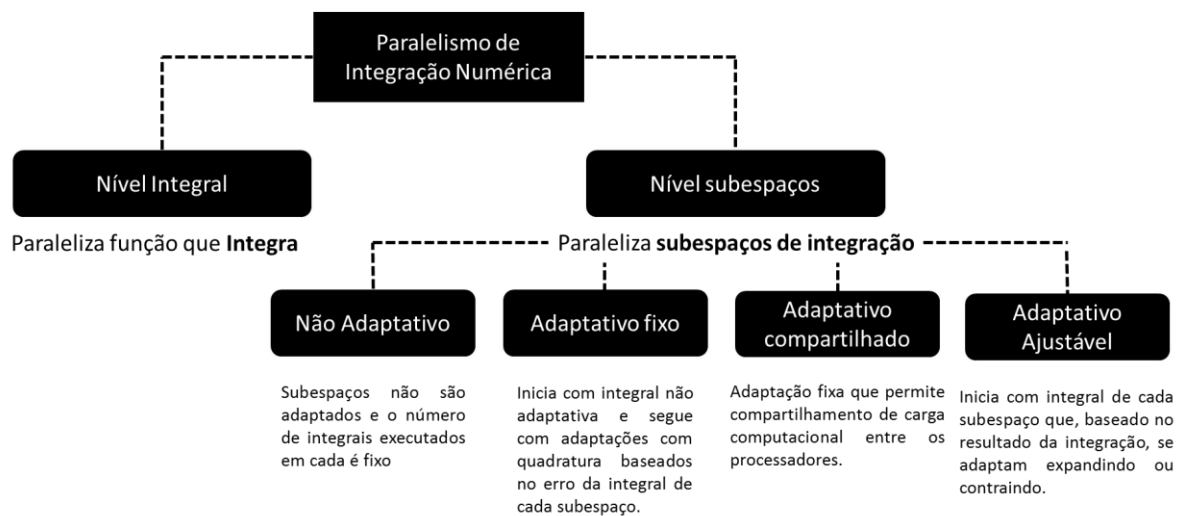
3.8 Técnicas de integração numérica e computação paralela

Existem cálculos de integração que são feitos de forma numérica em um processo iterativo. A integração numérica é indicada para casos em que não existem resultados analíticos, geralmente em cálculos que envolvem mecânica quântica (SCHERER, 2005). Os métodos de integração numérica são aplicados através de programas de computador devido a sua capacidade de efetuar grandes quantidades de cálculos em segundos, o que não seria possível de executar por um humano (SHERBINY 2002). Esta metodologia é utilizada pela maioria dos programas de química teórica, DFT por exemplo, pois o número de cálculos de integrais necessário para aplicar estes modelos é alto. Métodos numéricos também são utilizados no ChemBOS para calcular os mapas de densidades, valores da carga e repulsão de recobrimento já abordados anteriormente.

Devido ao alto custo computacional embutidos nos processos de integração numérica, a computação paralela começou a ser utilizada para reduzir o tempo de execução dos programas que utilizam desta metodologia. Em seus estudos, Doncker (1998) apresentou e analisou os métodos de integração numérica, classificando-os com base nas metodologias genéricas que

existem em paralelismo a nível de integral e paralelismo a nível de subespaços. O primeiro consiste em dividir os cálculos de integração em processadores distintos, este método tem maior propensão a apresentar problemas de balanceamento. O segundo, consiste na divisão do espaço de integração em subespaços e todos os cálculos associados a cada subespaço é feito em um processador distinto (DONCKER 1998). A Figura 4 esquematiza a classificação dos métodos de paralelismo para integração numérica incluindo o método utilizado neste trabalho.

Figura 4. Tipos de paralelismo para o processo de integração numérica.



Os métodos a nível de subespaços são classificados em quatro: não adaptativo, adaptativo fixo, adaptativo compartilhado e adaptativo ajustável. O não adaptativo é caracterizado como sendo os métodos que o número de subespaços não varia, só é feita uma única divisão e em cada um é calculado um número fixo de integrais (DONCKER 1998).

O método adaptativo fixo inicia com uma integral não adaptativa. Em sequência, cada subespaço é analisado e, se o erro for alto, será feita uma nova divisão de forma recursiva analisando cada um deles até que um valor mínimo de erro seja atingido. Algoritmos tem sido desenvolvidos com o intuito de otimizar as subdivisões, efetuando-as em formas geométricas que possam descrever o espaço de integração de forma refinada dando maior importância as regiões de maior densidade e permitindo uma modelagem mais precisa com estimativas de erros cada vez menores (MITCHELL 2007; BALEY 2008). Outro exemplo que vale a pena ser comentado é o trabalho publicado por Arumugan (2013), em que foram desenvolvidos algoritmos que aplicam o método adaptativo fixo paralelizando os subespaços em processadores das placas de vídeo “Graphics Processing Units” (GPU).

Outro método genérico apresentado no estudo de Doncker foi o adaptativo compartilhado, em que, para contornar problemas de desbalanços de carga, um algoritmo mais

sofisticado de manipulação pode ser utilizado fazendo com que a carga excessiva seja realocada nos processadores ociosos. No estudo de Bull (1995), exemplos deste método mais robusto de computação é apresentado como método Multi list (ML).

Na literatura há relatos de métodos que utilizam outras formas mais específicas de paralelismos, que não utilizam necessariamente as estratégias abordadas aqui. Alguns destes atribuem domínios aos processadores e alocam processos de acordo com o domínio de cada processador para cálculos DFT (SHIMOJO 2005). Outros métodos que utilizam estratégias específicas estão disponíveis na literatura, estes métodos não serão abordados aqui (CLEMENTI 1985; WHITESIDE 1987; NAKATAA 2001).

O algoritmo atual adotado para a integração numérica feita no ChemBOS é o método de Monte Carlos Adaptativo que utiliza o algoritmo VEGAS (LEPAGE, 1980; PRESS, 1992). Este método pode ser classificado como adaptativo ajustável, em que o espaço de integração é dividido e, de forma iterativa, cada subespaço é adaptado por importância baseado no valor da integral, estratificando o espaço de integração (KRECKEL 1997). Inicialmente o algoritmo VEGAS foi desenvolvido utilizando o mesmo número de pontos amostrais em cada subespaço, porém com o passar dos anos o algoritmo foi sendo aprimorado e atualmente utiliza o desvio padrão do valor das integrais de cada subespaço como parâmetro de proporção para recalculer a quantidade de pontos amostrais e redistribuí-los. (LEPAGE 2014; GRASSEAU 2014).

Os resultados obtidos com a utilização do método MCA apresentam alto grau de exatidão e precisão, porém, por se tratar de um processo iterativo, paralelizar a chamada da função VEGAS é inviável, pois cada passo depende do passo anterior. Uma estratégia de programação recomendada pelos desenvolvedores deste algoritmo é dividir a chamada da função que faz o cálculo em cada ponto (LEPAGE 2014), ou seja, dividir o cálculo do integrando.

3.9 Interação Metal–Ligante em Sistemas Organometálicos

Em sistemas organometálicos, dois dos principais efeitos eletrônicos são a doação σ e retrodoação π . Tais efeitos são conhecidos na Teoria do Campo Ligante, que foi utilizada para explicar porque o CO, mesmo sendo neutro, é um ligante de campo forte (BALL, 2015). Este efeito ocorre porque os orbitais d, na presença de campo octaédrico, têm simetria semelhante à adotada pelos orbitais π antiligantes do CO. Sendo assim, pela Teoria do Campo Ligante, esses orbitais com simetrias semelhantes interagem fazendo com que os elétrons do metal possam ser

retrodoados para os ligantes. Eles irão ocupar orbitais antiligantes da ligação CO, que será enfraquecida (SHRIVER e ATKINS, 2001).

Uma das formas mais comuns para verificar este fenômeno experimentalmente é utilizando a espectroscopia vibracional. Os resultados de frequência de estiramento das ligações CO podem revelar tendências associadas à força e caráter covalente da ligação química (ATKINS e JONES, 2012). Observa-se que para compostos organometálicos do tipo $[M(CO)_6]^n$ (em que $M = Sc \dots Zn$) o efeito de retrodoação π é sistemático. Para as moléculas que seguem a fórmula tipo $[M(CO)_6]^n$ (com $M = Ti \dots Mn$), observa-se um aumento na frequência de estiramento do ligante CO à medida que a carga nuclear aumenta ao longo da série: $\nu_{CO}(Ti) = 1748 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CO}(V) = 1859 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CO}(Cr) = 2000 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CO}(Mn) = 2100 \text{ cm}^{-1}$ (SHRIVER e ATKINS, 2001). O aumento da frequência pode estar ligado ao fortalecimento da interação entre o CO, revelando uma redução no efeito de retrodoação a medida em que a carga nuclear do íon central aumenta.

Este efeito é bastante conhecido e comprovado, em que diversos trabalhos foram publicados fazendo comparações entre cálculos teóricos, baseados nas teorias da mecânica quântica, e os dados obtidos empiricamente, mostrando grande correlação entre os valores obtidos. (DIEFENBACH et al 2000; LUPINETTI et al 1999; JONASA e THIELB 1995; EHLERS e FRENKING, G 1994). Trata-se, portanto, de um efeito comprovado e muito bem aceito na literatura.

3.10 Método QTAIM de análise de ligação química

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, desenvolvida por Richard F. W. Bader, utiliza análises da topologia da densidade eletrônica para obter informações, descrever e caracterizar ligações químicas em sistemas moleculares de interesse (BADER, 1991). Com uma análise de topologia molecular feita através deste método é possível localizar pontos do espaço onde a primeira derivada da densidade eletrônica é nula, chamados de pontos críticos (CP – do inglês *Critical Points*). Efetuando a segunda derivada nestes mesmos pontos, pode-se caracterizar esse ponto crítico como sendo de máximo, mínimo ou ponto de sela. Nesses pontos, calcula-se, isto é, na ausência do campo elétrico externo e na presença do campo, o laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) (OLIVEIRA e ARAÚJO 2010). A caracterização dos pontos é feita analisando os valores resultantes das segundas derivadas, em que seus sinais indicam pontos de máximo e de mínimo por eixo. Os pontos de sela são identificados quando se tem um mínimo para uma dimensão mas um máximo para as outras duas. Neste caso, trata-se de um ponto crítico de ligação, mas não necessariamente comprova a existência de uma ligação química (SILVA FILHO 2011).

O cálculo de densidade eletrônica e da localização dos CPs permite a obtenção de outros parâmetros que podem ser avaliados através de uma análise refinada do grau de interação entre moléculas ou ligação entre átomos. Os valores λ_1 , λ_2 e λ_3 , são autovalores da matriz Hessiana gerada a partir do cálculo de segunda derivada da densidade nos eixos x, y e z. Para os CPs associados as ligações químicas, os dois primeiros (λ_1 , λ_2) são negativos (pontos de máximo) e o último (λ_3) é positivo (ponto de mínimo). Valores de λ muito altos indicam alto grau de concavidade das curvas de variação da densidade eletrônica no espaço, sendo considerado um dos parâmetros mais importantes da análise de Bader. Baseado nestes valores também é possível calcular a elipsidade pela relação $\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$, em que os valores tendem a zero se $\lambda_1 = \lambda_2$ e serão positivos se $\lambda_1 \gg \lambda_2$. Valores de ε próximos a 0 indicam que a ligação terá caráter covalente (OLIVEIRA e ARAÚJO 2010).

Outro parâmetro calculado numa análise QTAIM que pode fornecer informações importantes sobre as ligações químicas é o valor do laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho$). Seu sinal pode descrever a concentração da densidade eletrônica em uma zona da ligação, se $\nabla^2\rho > 0$ as concentrações de densidade são mais localizadas próximo aos núcleos atômicos e se $\nabla^2\rho < 0$ as concentrações de densidade são maiores nas regiões próximas aos pontos críticos. Esta interpretação pode ser justificada pelo teorema virial da densidade eletrônica total, dado pela relação $\nabla^2\rho = 2K + U$, em que K é a energia cinética e U a energia potencial (OLIVEIRA e ARAÚJO 2010). Desta forma, valores mais negativos do laplaciano podem indicar interações mais polarizáveis, e valores menos negativo interações menos polarizáveis. Este método foi aplicado aos sistemas estudados neste trabalho com fins comparativos.

4 METODOLOGIA

4.1 Implementação computacional no ChemBOS

Os dois processos de alta demanda computacional no código do ChemBOS são a criação de mapas de densidade eletrônica e as integrações numéricas. Os mapas permitem a obtenção direta de propriedades relacionadas ao recobrimento, além de proporcionar uma observação direta da densidade de recobrimento no sistema estudado (MOURA JR, 2013). No código do ChemBOS, esses mapas são gerados pelas funções que são executadas em paralelo. Existem formas diferentes de incluir o paralelismo em *loops* e alguns aspectos principais definem o desempenho da execução em paralelo, como por exemplo, a forma de agendamento, balanço de variáveis compartilhadas, e o balanceamento dos tamanhos de cada *loop* dividido entre os núcleos de processamento (SATO et al, 2010).

Gerar uma densidade em uma malha de pontos no espaço é um problema de fácil paralelização, pois a densidade em cada ponto no espaço pode ser calculada de forma independente. Porém, o método de integração numérica de Monte Carlo Adaptativo (MCA) (LEPAGE, 1980), em que a estratificação do espaço é feita de forma adaptativa em um processo iterativo, a programação paralela é de difícil implementação. Uma alternativa geralmente adotada é não paralelizar o algoritmo MCA em si, mas paralelizar a sub-rotina que obtém o integrando em cada ponto de integração. Nesse caso, o paralelismo é feito separando o *loop* que corre sobre as funções de base (orbitais atômicos) de cada átomo. Isso introduz um problema no paralelismo devido ao fato de que cada orbital atômico pode apresentar um número de contração distinto, causando um desbalanceamento na quantidade de cálculos que cada núcleo receberá na sua agenda.

Para verificar o desempenho do paralelismo do MCA implementado no foram feitos diversos testes, acompanhando-se o *speedup*. O valor do *speedup* (Eq. 8) é igual à razão do tempo gasto para executar um processo em um único núcleo e o tempo real obtido executando o processo em n núcleos (JANSSEN, 2008).

$$Speedup = \frac{t_1 \text{ núcleo}}{t_n \text{ núcleos}} \quad (9)$$

Por exemplo: numa situação em que o tempo real para executar um processo em um único núcleo foi 48 minutos e o tempo gasto para a execução em paralelo em 8 núcleos foi 8 min, *speedup*=6,0. O valor ideal de *speedup*, nesse caso seria 8,0, em que o resultado 6,0 indica que o paralelismo pode ser melhorado. A otimização do paralelismo pode ser feita de formas

diferentes. Porém, de maneira geral, inicia-se mapeando os ganhos de tempo (*speedups*) em diferentes situações. Foram escolhidos dois sistemas teste com uma quantidade pequena de átomos, o H₂O₂ e o Br₂. As geometrias destes sistemas foram otimizadas utilizando o método DFT, usando o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base aug-cc-pVQZ. Os cálculos para gerar os orbitais moleculares localizados foram feitos com o método *Pipek-Menzey* (POP) (PIPEK e MEZEY, 1989). Ambos foram executados no programa GAMESS. Em seguida serão relatadas as modificações feitas no código do programa e os testes efetuados para verificar o seu desempenho.

4.1.1 Análise prévia de desempenho do paralelismo

Nesta primeira bateria de testes, foi avaliado o desempenho do paralelismo do método Monte Carlo Adaptativo utilizando da estratégia de executar em paralelo a chamada da função. Os testes foram feitos para diferentes funções de base, implicando diretamente numa variação do número de contrações. Para cada um dos sistemas teste, já mencionados anteriormente, foram feitos uma bateria de cálculos variando o número de núcleos de 1 à 8 e utilizando em cada teste os 15 conjuntos de funções de bases: 3-21G, 6-21G, 6-31G, 6-311G, 6-311G (d,p), 6-311+G(d), 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, DVZ-2(d,p) e STO-3G, totalizando 240 cálculos.

4.1.2 Análise das diretivas de agendamento OpenMP

Para esta etapa foram criadas 12 versões diferentes alterando o tipo de agendamento OpenMP responsável por controlar o fluxo de processos que são enviados a cada núcleo de processamento, estes são: *dynamic*, *static* e *guided* (CENAPAD, 2014). A diretiva *dynamic* envia para cada núcleo uma determinada quantidade de processos de forma dinâmica. Por exemplo, se o número total de processos for 100, e o número de índices for 1, para um computador com 4 núcleos, inicialmente 4 processos serão enviados para cada núcleo (1 de cada vez). Assim que um dos núcleos finalizar o processo, será alocado mais 1 processo e assim por diante, de forma dinâmica. A diretiva *static* divide e aloca os processos de forma estática. Ou seja, a quantidade total será dividida pelo número de núcleos e alocados de uma única vez. Por sua vez, a diretiva *guided* é similar à diretiva *dynamic*, mas aloca a cada núcleo uma quantidade grande de processos que vai diminuindo em atribuições subsequentes, na tentativa de contornar o desbalanço de carga. Uma outra diretiva que auxilia no paralelismo é a chamada

collapse, que agrega *loops* aninhados. Conforme o valor do *collapse* é aumentado, a quantidade total de processos cresce e o tempo para execução de cada um desses processos é reduzido (CHAPMAN et al, 2008).

As 12 versões foram testadas utilizando combinações das diretivas descritas acima. Além das mudanças feitas no programa em termos da configuração OpenMP, 5 conjuntos de funções de base (6-31G, 6-311++G(d,p), aug-cc-pVQZ, DVZ-2(d,p) e STO-3G) foram escolhidos para ser testados, e o número de núcleos variou de 1 à 64. A quantidade de cálculos para cada versão foi 40, totalizando 480 cálculos. A Figura 5 ilustra como foi feito os testes de paralelismo para os diferentes tipos de agendamentos OpenMP.

Figura 5. Dados referentes ao teste das diretivas OpenMP (a) Configuração de agendamento das 12 versões geradas (b) pseudocódigo do *loop* paralelo que foi avaliado.

	N_{index}	Collapse			
		(1)	(2)	(3)	
dynamic	1	D(1)	D(2)	D(3)	<pre> #pragma omp for schedule(static, NINDEX) collapse(2) for ($x_i=0$; $x_i < GRID_xyz[1]$; x_i++) { for ($y_i=0$; $y_i < GRID_xyz[2]$; y_i++) { for ($z_i=0$; $z_i < GRID_xyz[3]$; z_i++) { . // $\rho_{OP}(x_i, y_i, z_i)$ calculation in each point . } } }</pre>
static	1	S(1)	S(2)	S(3)	
guided	1	G(1)	G(2)	G(3)	
static	--	S-(1)	S-(2)	S-(3)	

4.1.3 Implementação do método de integração de Subespaços Moldáveis

Um método muito comum, atualmente utilizado no ChemBOS, para fazer integração numérica é o método de Monte Carlo Adaptativo (PRESS et al, 1992). Também se sabe que este é uma técnica difícil de paralelizar. Portanto para melhorar o desempenho do paralelismo no processo de integração numérica foi elaborado uma maneira diferente de manipular este processo.

A proposta foi dividir o espaço de integração em subespaços ajustáveis, semelhante ao algoritmo VEGAS, porém buscando manter a carga de processos associadas a cada um deles constante. Optou-se por implementar três métodos de integração local (em cada subespaço) distinta, estas foram: Integração de Monte Carlo (IMC), integração simples com *grid* uniforme (IS) e integração em distribuição gaussiana (IDG). As duas primeiras (IMC e IS) são amplamente conhecidas e utilizadas, mas a terceira (DGI) faz uma estratificação interna atribuindo pontos por importância nas regiões mais populosas seguindo uma distribuição gaussiana. Os resultados obtidos pela integração de cada subespaço são somados, resultando na

integral do espaço inteiro. Para manter a estratégia de estratificação do espaço, o tamanho de cada subespaço de integração é moldado de acordo com o valor resultante da integração em cada um. Isto é feito de forma iterativa, em que, a cada passo, os subespaços que tiverem maior valor de densidade são reduzidos e os que tiverem menor valor são expandidos.

Os métodos MCA e SM tem muito em comum pois ambos partem da mesma estratégia dos subespaços ajustáveis. Porém, no método SM o valor de pontos amostrais não varia por subespaço e no MCA este valor é ajustado a fim de obter melhor estratificação do espaço de integração. Isto facilita o paralelismo, uma vez que todos os processos referentes a cada subespaço são alocados em núcleos distintos e com a mesma quantidade de processos. Outra diferença são os sofisticados procedimentos estatísticos feitos pelo MCA para melhorar a precisão e exatidão numérica dos resultados, uma vez que se trata de um método aplicável a diversos casos com grande eficiência. A Figura 6 esquematiza o funcionamento do método de subespaços ajustáveis, enquanto o fluxograma ilustrado na Figura 7 resume o funcionamento dos métodos.

Figura 6. Esquema de integração numérica utilizando a estratégia de subespaços ajustáveis.

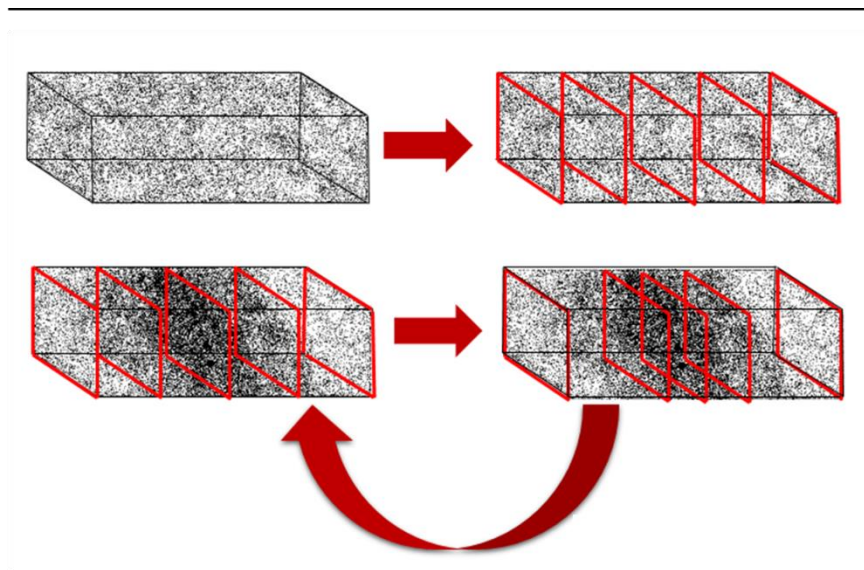
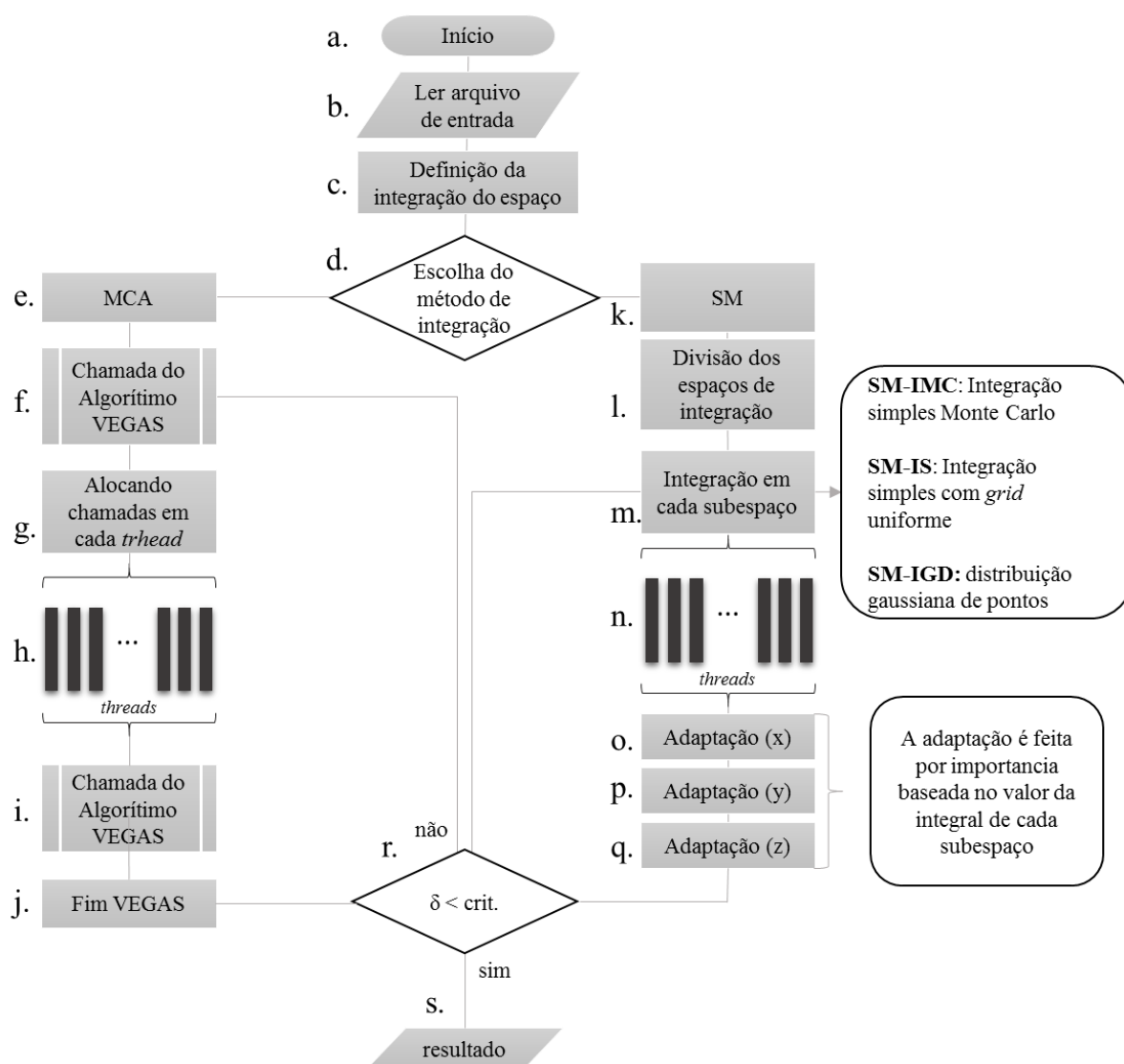


Figura 7. Fluxograma dos passos computacionais da integração numérica feita pelo ChemBOS. MCA – Monte Carlo com Subespaços Adaptativos, SM – Subespaços Moldáveis, VEGAS - algoritmo de execução do método MCA (PRESS 1992).



O programa permite a escolha (Figura 7d) entre duas alternativas de integração numérica, a Monte Carlo Adaptativo (Figura 7e) e a Subespaços Moldáveis (Figura 7k). Seguindo a opção MCA a função VEGAS será executada (f) e as chamadas da função que faz a integração em cada ponto são feitas em paralelo (Figura 7g e h). A opção SM inicia pela divisão do espaço de integração (Figura 7l), posteriormente é possível optar pelo tipo de integração feita dentro de cada subespaço (Figura 7m) que podem ser Integração de Monte Carlo (IMC), Integração Simples (IS), Integração em Distribuição Gaussiana (IDG). As integrais associadas a cada subespaço são executadas em paralelo (Figura 7n). Após essa etapa, inicia-se a adaptação por importância em cada eixo, em que os resultados da primeira integração são utilizados para fazer a adaptação no eixo x (Figura 7o). Os resultados da integral feita após

a adaptação em x são utilizados para adaptação em y (Figura 7p) e seus resultados utilizados para adaptação no eixo z (Figura 7q). Por fim, os métodos se encontram no ponto de decisão (Figura 7r), que é baseado em um erro critério. Se o erro for menor que o critério, o processo é encerrado e o resultado é computado, se não o processo iterativo continua. Para verificar a eficiência do método foram feitos testes comparativo entre as duas formas de integração, variando o número de processadores de 1 a 8, com 5 funções de base distintas (6-31G, 6-311++G (d,p), aug-cc-pVQZ, DVZ-2(d,p) e STO-3G) para os mesmos sistemas teste Br_2 e H_2O_2 .

Um segundo teste foi feito variando o método de integração no interior de cada subespaço. No total quatro versões foram feitas: MCA, SM-MCI, SM-SI e SM-GDI. Para estes testes, o número de processadores foi de 1 a 64.

4.1.4 Resumo da configuração das baterias de testes

Neste tópico, foi elaborado um resumo da configuração dos testes comparativos de desempenho. O Tabela 1 lista as configurações de cada bateria de teste feita.

Tabela 1. Resumo da configuração de cada um dos testes de desempenho feitos. Os diferentes testes estão representados em cada coluna.

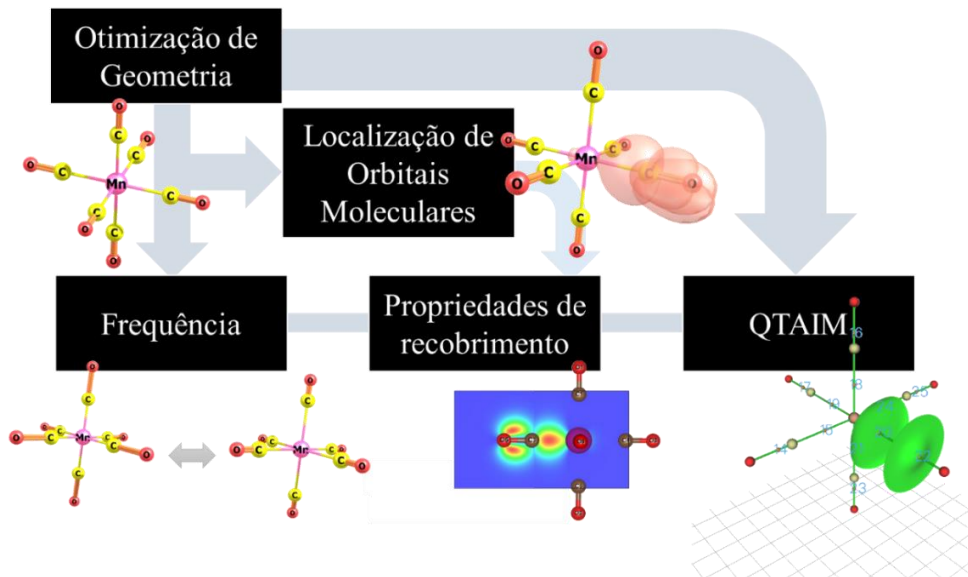
	Desbalanceamento	Diretivas de agendamento	Desbalanceamento MCA e SM	Desempenho MCA e SM
Sistemas	<i>Br₂ e H₂O₂</i>			
Otimização	<i>DFT/B3LYP</i>			
Localização	<i>Pipek-Mezey</i>			
Nº versões	<i>1</i>	<i>12</i>	<i>2</i>	<i>4</i>
Nº núcleos	<i>1 a 8</i>	<i>1 a 64</i>	<i>1 a 8</i>	<i>1 a 64</i>
Funções de Base	<i>14(Br₂) e 15(H₂O₂)</i>	<i>5(Br₂) e 5(H₂O₂)</i>	<i>5(Br₂) e 5(H₂O₂)</i>	<i>5(Br₂) e 5(H₂O₂)</i>
Nº Total de Cálculos	<i>464</i>	<i>15.360</i>	<i>320</i>	<i>5.120</i>

4.2 Aplicação do ChemBOS na análise de ligações químicas em sistemas organometálicos

O modelo de recobrimento necessita de orbitais moleculares localizados (que podem ser calculados no programa GAMESS) para efetuar sua análise. Portanto, foi necessário efetuar cálculo de otimização de geometria e frequência. Em seguida foram feitos os cálculos de localização e a aplicação do ChemBOS para calcular as propriedades de recobrimento nas ligações de interesse. Para fins comparativos, foram feitos cálculos QTAIM no programa

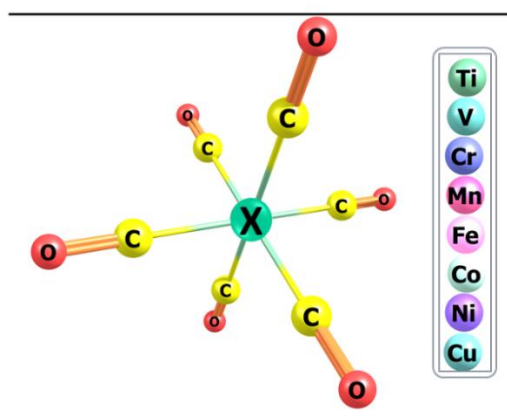
Multiwfn. A Figura 8 é um fluxograma com cada uma das etapas aqui citadas que serão descritas com mais detalhes posteriormente.

Figura 8. Fluxograma do procedimento computacional



O fluxograma na Figura 8 esquematiza o caminho metodológico utilizado para chegar até cada um dos resultados da análise: valores de frequência, pontos críticos e propriedades de recobrimento ambos associados as ligações de interesse. Os sistemas estudados foram a série de oito compostos isoeletrônicos cuja a formula estrutural é $[M(CO)_6]^n$, onde M são metais de transição variando de Ti à Cu e n, a carga da molécula variando de -2 a +5. A Figura 9 é um esquema que representa as moléculas estudadas.

Figura 9. Sistemas estudados $[M(CO)_6]^n$ (M= Ti, V, Cr, ..., Cu e n = -2, -, +, ..., +5).



4.2.1 Otimização das estruturas

A otimização foi feita utilizando o método DFT com funcionais B3LYP e ω -B97X-D. As bases testadas foram: aug-cc-pVTZ, cc-p-VTZ e SPK-TZP. O cálculo de frequência foi feito utilizando o método DFT/ ω -B97X-D e o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ, cc-pVTZ e SPK-TZP. Todos estes cálculos foram executados no programa GAMESS.

4.2.2 Localização de Orbitais Moleculares

O método de localização utilizado foi o Pipek-Mezey (PIPEK e MEZEY, 1989). Todos foram feitos no programa GAMESS (GORDON et al 1993) utilizando o método DFT com os funcionais B3LYP e ω -B97X-D. As bases usadas foram: aug-cc-pVTZ, cc-p-VTZ e SPK-TZP. O estado de multiplicidade foi o singlete.

4.2.3 Cálculo das propriedades de recobrimento utilizando o *ChemBOS*

Para efetuar os cálculos do ChemBOS, utilizou-se as informações provindas da localização feita no passo anterior. Foram calculados densidade de recobrimento (ρ_{op}), polarizabilidade de recobrimento (α_{op}) e repulsão intra-recobrimento (J_{intra}) para quatro orbitais específicos do complexo: LMO de ligação σ Metal-CO, dois LMO de ligação π CO e um LMO de ligação σ CO. Para cada um dos complexos e cada um dos orbitais foram gerados mapas de densidade eletrônica de recobrimento.

4.2.4 Análise de Topologia QTAIM

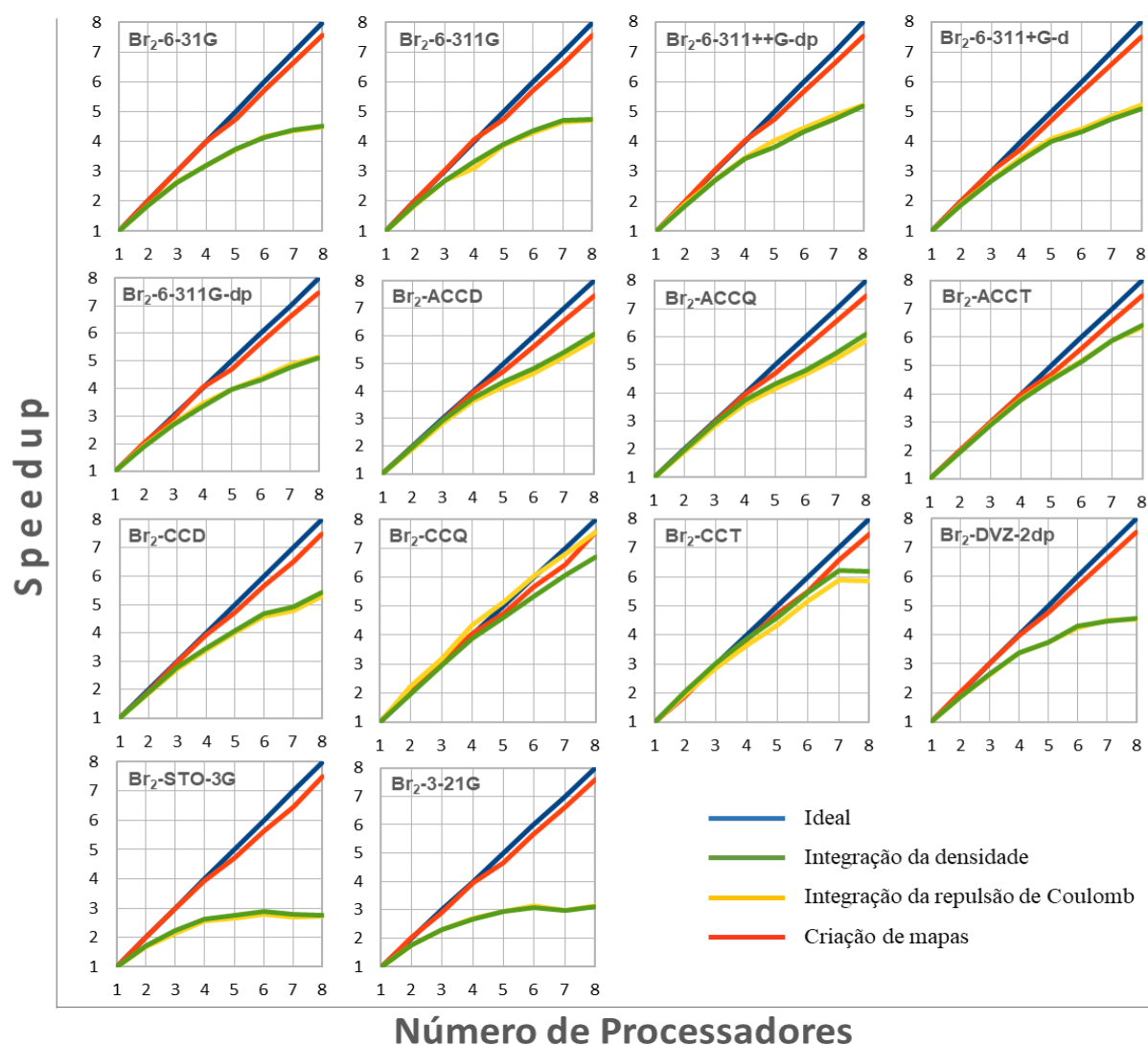
Os cálculos foram feitos utilizando o programa Multiwfn (LU e CHEN, 2012). Foram avaliados a densidade nos pontos críticos das ligações M-CO e C-O do ligante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desempenho do paralelismo para diferentes funções de bases

Os valores de *speedup* foram obtidos para os dois processos de maior demanda computacional do ChemBOS, que são a geração dos mapas de densidade de recobrimento e integração numérica, utilizando o método MCA. Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 10 e 11, que mostram o *speedup* obtido para números diferentes de núcleos no H_2O_2 e Br_2 .

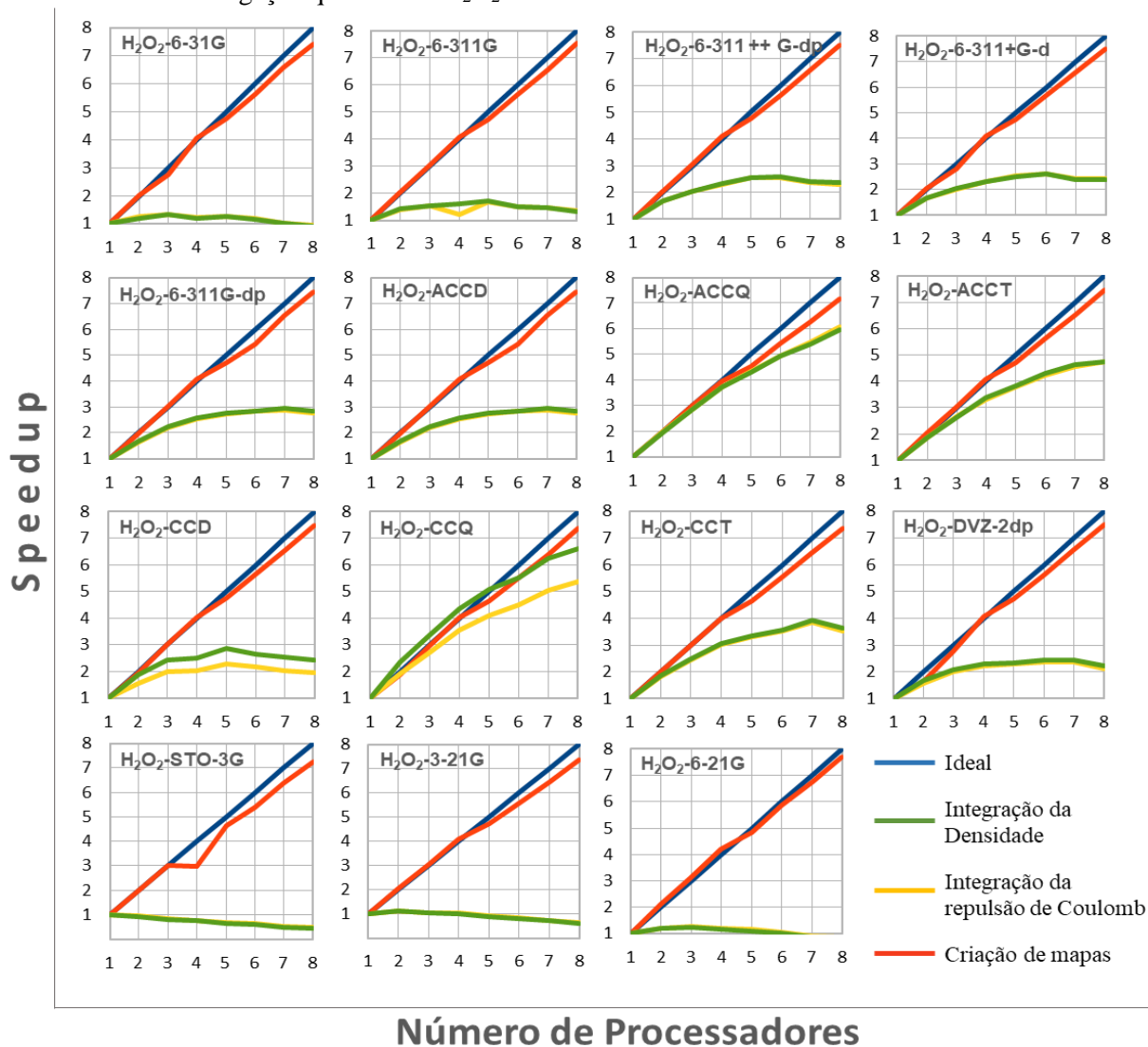
Figura 10. Gráficos dos *speedups* em função do número de núcleos para o cálculo de propriedades de recobrimento da ligação química do Br_2 .



A Figura 10 evidencia a variação no desempenho do paralelismo em função da mudança das funções de base para os processos de integração numérica (cores verde e amarelo). Por outro lado, o desempenho do paralelismo para a função que gera os mapas de densidade

eletrônica (linhas vermelhas) apresenta pouca variação com a mudança das funções de base. Isto revela que o método utilizado para fazer a integração numérica é dependente do número de contrações das bases utilizadas, porém para a criação dos mapas de densidade eletrônica isto não acontece. Também é possível observar que o desempenho do paralelismo para H_2O_2 (Figura 11), quando comparados aos do Br_2 , é mais afetado pela mudança das bases.

Figura 11. Gráficos dos *speedups* em função do número de núcleos para o cálculo de propriedades de recobrimento da ligação química do H_2O_2 .



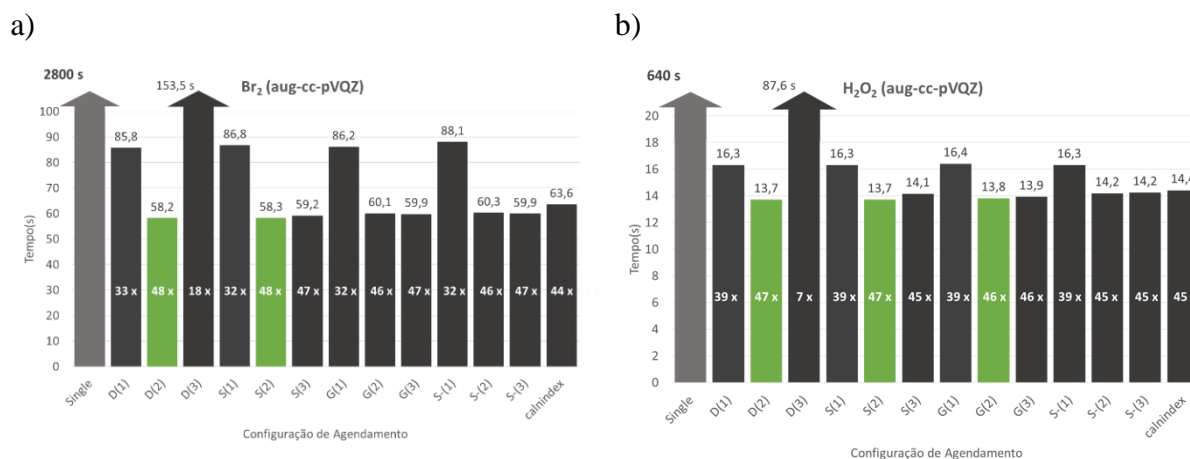
Os resultados indicam maior desbalanceamento para o caso das propriedades de recobrimento das ligações no H_2O_2 . Esse resultado pode estar relacionado à quantidade de funções contraídas do átomo oxigênio. Uma ligação entre dois átomos Br envolve maior quantidade de bases do que uma ligação entre os átomos de oxigênio do peróxido. Um átomo descrito por mais funções de base implica em um conjunto de funções de base maior e mais balanceado. Por isso, pode-se presumir que isto seja a causa do peróxido ter apresentado alto

grau de desbalanceamento. Os melhores resultados para o processo de integração foram obtidos quando se utiliza a base aug-cc-pVQZ, que é maior e menos contraídas do que as demais, desta forma o desempenho do paralelismo para bases como 6-31G e STO-3G no caso da integração foi baixo.

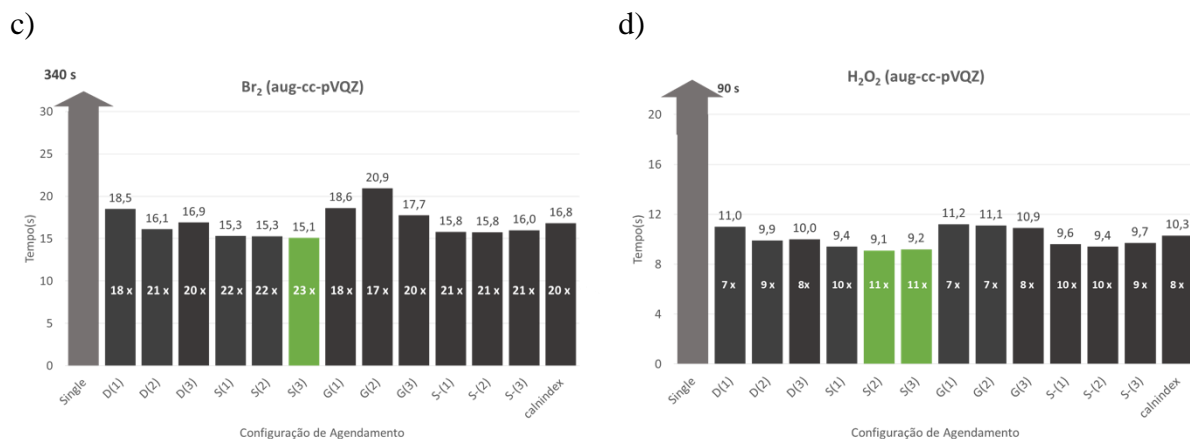
5.2 Diretivas de agendamento OpenMP

As 12 versões (Figura 4) dos diferentes executáveis do ChemBOS, com configuração de agendamento OpenMP distintas, foram testadas. O desempenho, baseado em cálculo de *speedup*, foi obtido com o objetivo de avaliar qual configuração é favorável para implementação no ChemBOS. A Figura 12 contém os gráficos gerados com os resultados dos *speedups* para as diferentes versões geradas.

Figura 12. Gráfico de desempenho das 12 versões com diferentes configurações de diretivas OpenMP para cálculos de teste feitos com as moléculas Br_2 e H_2O_2 , para o cálculo dos mapas de densidades eletrônicas e suas integrais. Testes comparativos entre a execução com 1 núcleo (single) e 64 núcleos. Mapas de densidades eletrônicas (1.000.000 de chamadas)



Integração da densidade eletrônica (120.000 chamadas)



Destaca-se que o *speedup* ideal é 64x (dado que são 64 núcleos de processamento). Dessa forma, melhores resultados são obtidos para valores do *speedup* mais próximos de 64. Assim, a Figura 12 revela que a diretiva *dynamic*, com o valor de *collapse(2)* e número de índices 1 (D(2) na Figura 12a) fornece o melhor desempenho em relação as outras versões, para a geração dos mapas de densidade. A versão D(3) (Figura 12a) com configuração *dynamic*, *collapse(3)* e número de índices igual a 1 fornece o pior desempenho. As demais configurações apresentaram resultados intermediários. Os valores de desempenho referentes ao processo de integração numérica nas 12 versões testadas foram insatisfatórios.

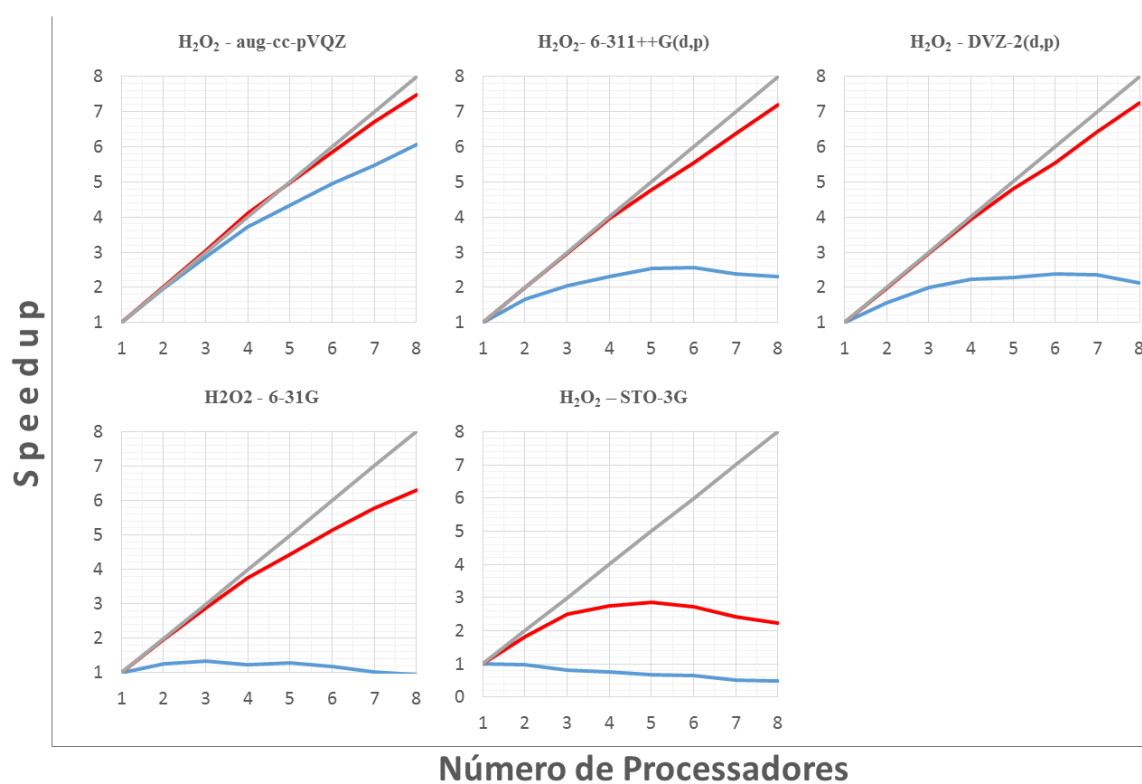
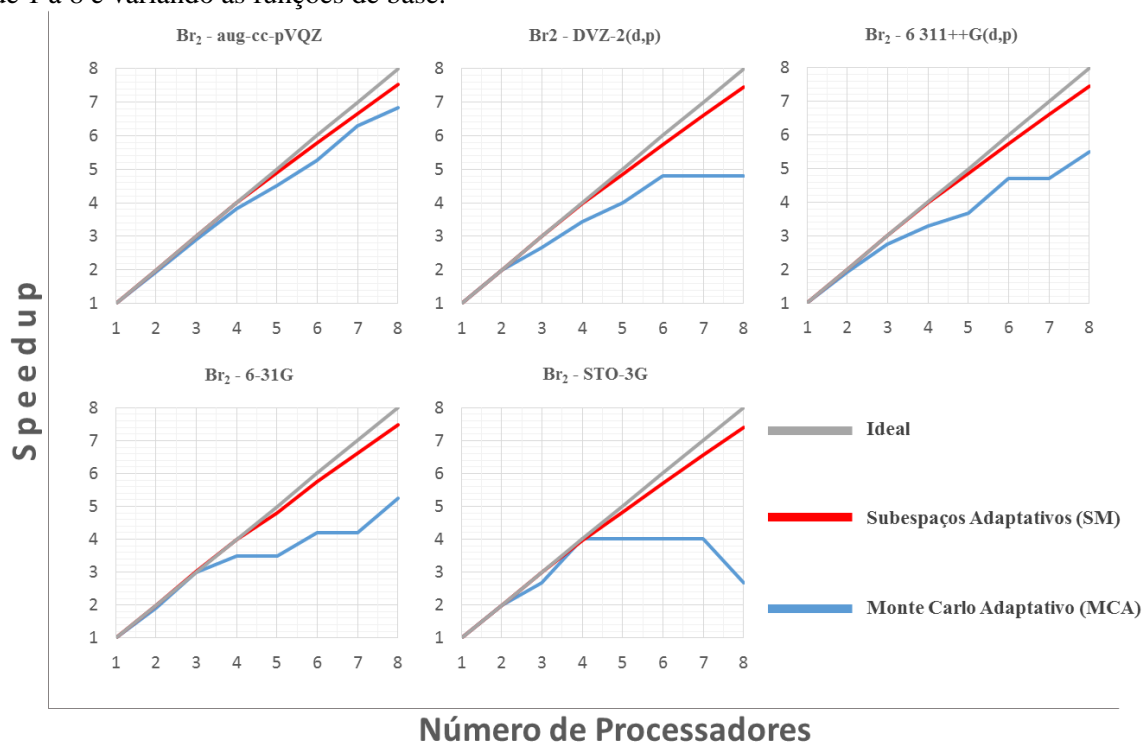
Os melhores resultados para o cálculo de mapas de densidades foram obtidos com as configurações: *dynamic* e *collapse(2)*, *static* e *collapse(2)*, e *static* e *collapse(3)*. Destaca-se que algumas baterias de testes com a base STO-3G apresentam redução de desempenho à medida que o número de núcleos aumenta. Um fato interessante foi que, para a criação dos mapas, o pior resultado obtido também foi *dynamic*, porém com *collapse(3)* e número de índices 1. Esse resultado é interessante, pois se observa que a mudança do valor do *collapse* aliado à diretiva *dynamic* gerou a diferença entre as versões de maior e menor desempenho. Isso se deve ao que acontece quando o valor do *collapse* muda de 2 para 3. Em um dos casos, observou-se que o número total de processos para o uma situação de *collapse(2)* é de 9.632 processos. Quando a diretiva é alterada para *collapse(3)*, o número total de processos se torna 828.352. A diretiva *dynamic* efetua um agendamento dinâmico dos processos de forma que, para cada troca de informação antes de iniciar o próximo passo, uma pequena quantidade de tempo é empenhada (SATO et al, 2010). Como o valor total de processos cresceu drasticamente entre as duas variações, observou-se uma redução de desempenho do agendamento dinâmico. Portanto, indica-se o agendamento dinâmico como eficiente, dependendo do número de vezes que será necessário efetuar troca de informações com a memória e com diferentes núcleos.

A bateria de testes das diretivas OpenMP revelou que a criação de mapas de densidades eletrônicas pôde ser otimizada, como era esperado. Além disso, indica-se que as integrações numéricas apresentam fortes desbalanços da computação paralela, se feitos a partir da divisão do integrando.

5.3 Comparações entre os métodos de integração numérica

Inicialmente foi feito uma avaliação do desempenho dos métodos MCA e SM para analisar o desbalanceamento em função das bases, estando os resultados ilustrados na Figura 13 para os dois sistemas.

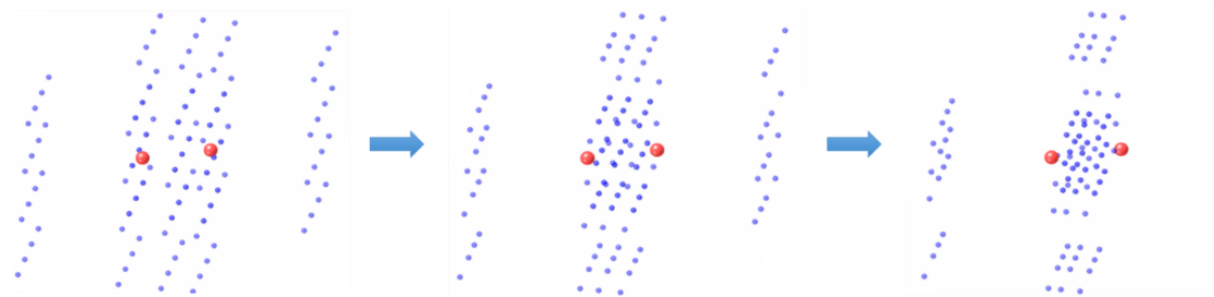
Figura 13. Desempenho metodologias Monte Carlo Adaptativo e a metodologia de Subespaços Moldáveis. *Speedups* das integrações numéricas para Br_2 e H_2O_2 variando o número de processadores de 1 à 8 e variando as funções de base.



A Figura 14 ilustra o funcionamento do método SM, que as coordenadas dos pontos que definem o espaço e os subespaços de integração. Neste esquema é possível observar de

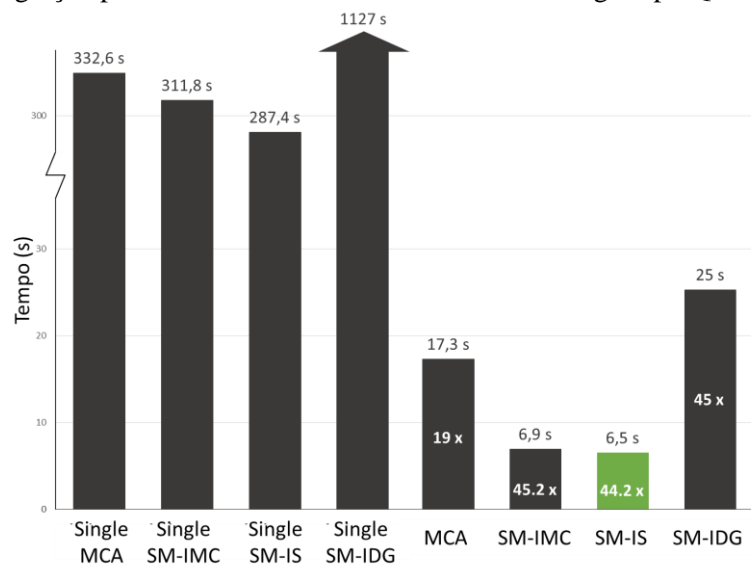
vermelho os átomos de oxigênio da molécula de peróxido formando a ligação de interesse e os pontos azuis definem os limites dos subespaços. Observando da esquerda para a direita, pode-se notar que os subespaços vão se moldando à medida que o processo vai ocorrendo. Ao final da integração, existe uma quantidade maior de pontos concentrados próximo à região do espaço em que a densidade de recobrimento é maior, sendo que o número de pontos amostrais em cada subespaço não varia. Assim, à medida que os sub-espacos que se localizam perto da região de maior densidade, sofrem uma redução de volume e ocorre uma estratificação do espaço. O método SM estratifica de forma menos sofisticada que o MCA, que atribui valores de importância a cada ponto, mas com a vantagem de carregar intrinsecamente o balanceamento para a computação paralela da integral.

Figura 14. Esquema de adaptação de subespaços adotado no método SM.

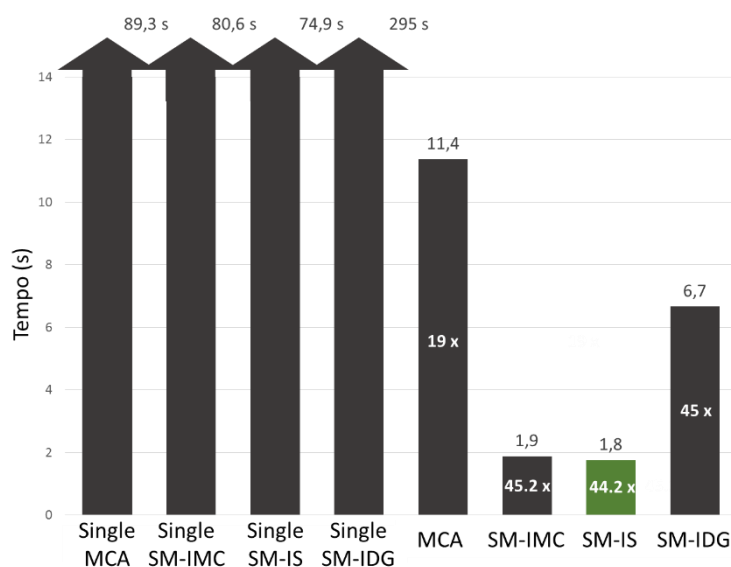


O último teste foi feito em busca de avaliar o desempenho dos métodos quando a integral dentro de cada subespaço é feita de diferentes formas como está ilustrado no fluxograma da Figura 7 no tópico Metodologia. No total foram gerados quatro executáveis distintos, cada um com uma forma de integração distinta. O primeiro foi o MCA e os três últimos foram SM, variando a forma de integrar dentro de cada subespaço (MCI, SI e GDI). A Figura 15 esquematiza os resultados do desempenho de cada método.

Figura 15. Desempenho metodologias Monte Carlo Adaptativo (MCA), Subespaços Moldáveis com: Integração de Monte Carlo (SM-IMC), Integração Simples (SM-IS) e Integração em Distribuição Gaussiana (SM-IDG). Do lado esquerdo do gráfico observa-se o tempo de execução em um único processador (single) e do lado direito os valores de tempo de execução paralelizado em 64 núcleos.
a) Gráfico da integração para o sistema Br₂, calculado com base aug-cc-pVQZ.



b) Gráfico da integração para o sistema H₂O₂, calculado com base aug-cc-pVQZ.



Os resultados apresentados mostram a diferença entre a eficiência do paralelismo do método SM em reduzir o tempo dos processos em até 45x, como por exemplo para o método SM-GDI que, em 64 núcleos, reduziu o tempo de um processo que em série é 1127s para 25s. Entre os métodos SM, o melhor desempenho foi obtido pelo SM-SI (utilizando uma integração simples dentro de cada subespaço). Acredita-se que isto acontece devido a velocidade da

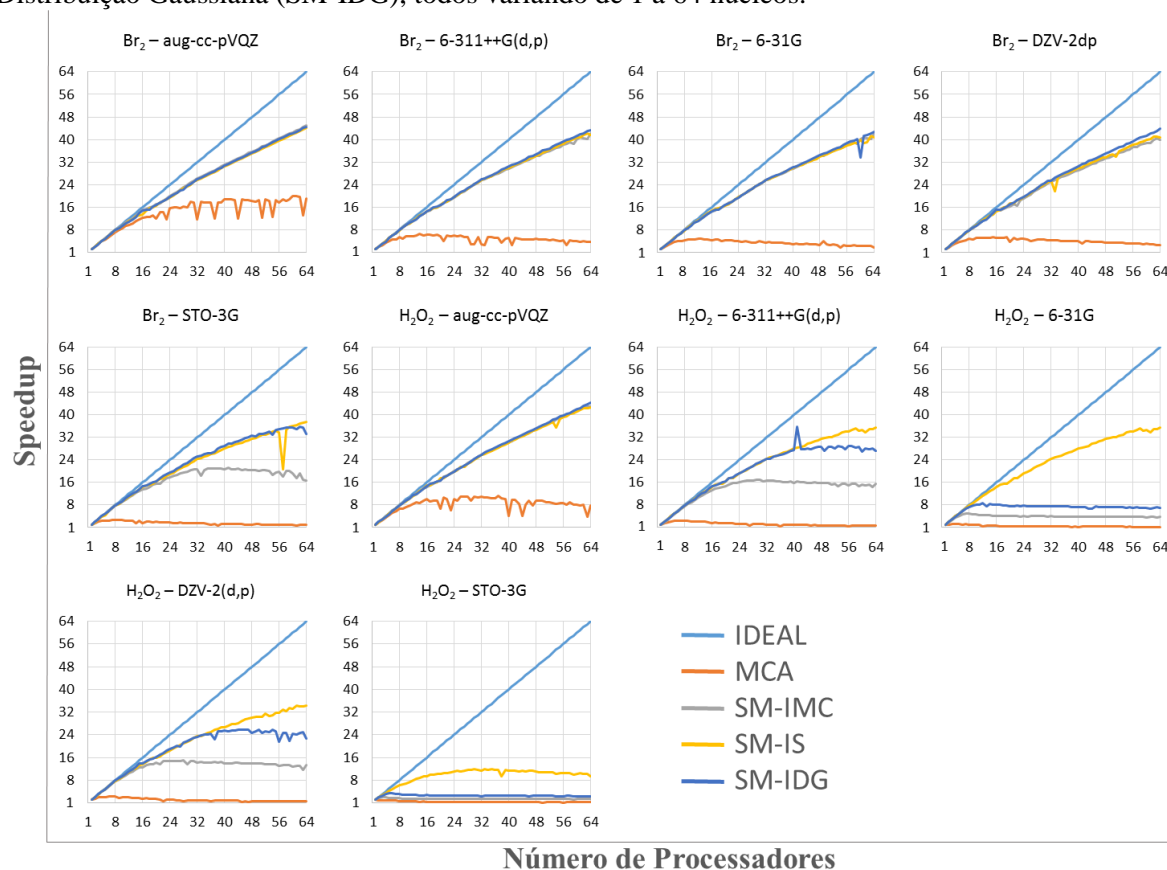
execução em série já ser a menor entre os três métodos SM. Para ambos os sistemas os resultados foram semelhantes. Os resultados numéricos estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de cinco integrações numéricas consecutivas $(\rho_{OP})^{1^{\circ}}$, sua média $\bar{\rho}_{OP}$ (em e), desvio padrão SD, erro absoluto E_{abs} e número de chamadas N_{int} do integrando para as diferentes metodologias testadas. O valor analítico da integral é 0,50636287 e .

	MCA	SM-IMC	SM-IS	SM-IDG
$(\rho_{OP})^{1^{\circ}}$	0,5064	0,5039	0,5099	0,5056
$(\rho_{OP})^{2^{\circ}}$	0,5068	0,5055	--	0,5092
$(\rho_{OP})^{3^{\circ}}$	0,5053	0,5047	--	0,5071
$(\rho_{OP})^{4^{\circ}}$	0,5075	0,5038	--	0,5074
$(\rho_{OP})^{5^{\circ}}$	0,5065	0,5057	--	0,5058
$\bar{\rho}_{OP}$	0,5065	0,5047	0,5099	0,5070
SD	0,001	0,001	--	0,001
E_{abs}	0,0001	0,001	0,001	0,001
N_{int}	120000	98496	112320	142800

A Tabela 2 apresenta os valores de densidade calculados pelos diferentes métodos. Estes resultados foram obtidos aumentando o número de chamadas das funções de cada um até que a faixa de incerteza variasse no mínimo na terceira casa decimal (0,001). Desta forma se torna possível analisar quantas chamadas das funções são necessárias para que seja alcançado um valor confiável. O método de MCA necessitou de 120000 chamadas para obter valores de integração com um erro de exatidão variando na quarta casa decimal (0,0001), os métodos SM-IMC e SM-IS apresentaram resultados que variaram na terceira casa decimal (0,001) utilizando menor quantidade de chamadas. Ao comparar o MCA com os SM-IMC e SM-IS, observa-se que os resultados numéricos do primeiro são superiores, apresentando uma incerteza na quarta casa decimal. Porém, os resultados para os métodos de subespaços moldáveis fornecem uma exatidão aceitável. O SM-IDG necessitou de mais chamadas para obter um resultado na mínima faixa de erro estabelecida, porém como foi visto na Figura 16 o desempenho de paralelismo para o método SM-IS é muito maior e não depende da função de base utilizada.

Figura 16. Gráfico de desempenho dos métodos Monte Carlo Adaptativo, Subespaços Moldáveis com: Integração de Monte Carlo (SM-IMC), Integração Simples (SM-IS) e Integração em Distribuição Gaussiana (SM-IDG), todos variando de 1 a 64 núcleos.



Os resultados de desempenho apresentados na Figura 16 mostram que, para o Br_2 os métodos SM não dependem das funções de base utilizadas. No caso do sistema H_2O_2 ocorre uma queda de desempenho em todos os métodos nas bases: 6-311++G(d,p), 6-311G, DZV-2(d,p) e STO-3G. A informação pode ser transcrita como uma queda no desempenho do paralelismo em função da redução do tempo de execução do processo em série. Isto pode estar relacionado ao tempo de cálculo para estas bases ser pequeno e o tempo de troca de informação do *hardware* comece limitar o desempenho do paralelismo.

5.4 Aplicação do ChemBOS na análise de ligações químicas em sistemas organometálicos

A DFT foi utilizada para efetuar os cálculos de otimização de geometria, cálculo de frequência, localização de orbitais moleculares, análise das propriedades de recobrimento e análise topológica dos oito sistemas estudados neste trabalho. Todos os resultados obtidos estão condensados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos através das análises feitas nos complexos organometálicos estudados. Distância d (Å), frequência ν (cm^{-1}), densidade de recobrimento ρ_{op} (e), repulsão de recobrimento J_{intra} (eV), polarizabilidade de recobrimento α (Å³), densidade no ponto crítico ρ_{BPC} (e), laplaciano da densidade $\nabla^2\rho_{\text{BPC}}$ (e), energia cinética no ponto crítico K_{BPC} (E_{h}), energia potencial no ponto crítico U_{BPC} (E_{h}) e autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 . O funcional utilizado foi o ω -B97XD e a base foi cc-pVTZ.

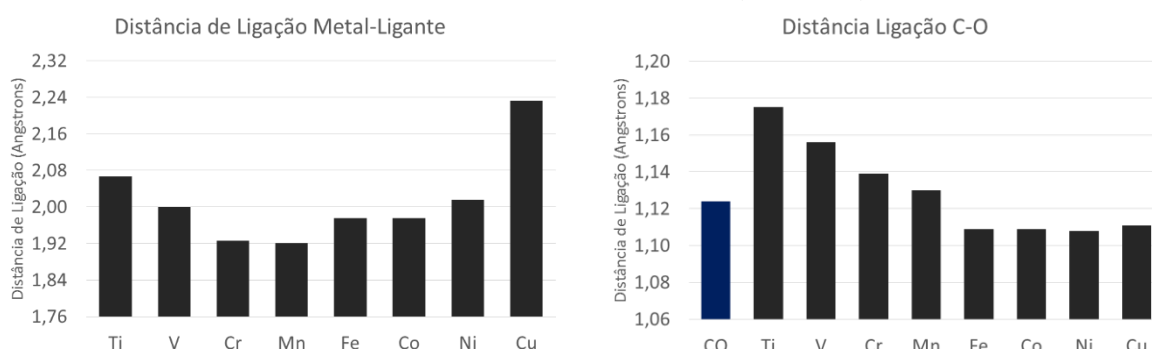
	Metais	d	ν	ρ_{op}	J_{intra}	α_{op}	ρ_{BPC}	$\nabla^2\rho_{\text{BPC}}$	K_{BPC}	U_{BPC}	λ_1	λ_2	λ_3
[Ti(CO) ₆] ²⁻	Ti-CO	2,07	--	0,26	1,133	0,12	0,082	0,380	0,012	-0,127	-0,080	-0,080	0,540
	σ -CO			0,65	12,969	-0,20							
	π_1 -CO	1,175	2012	0,38	2,216	-0,94	0,451	0,136	0,830	-1,660	-0,138	-1,377	2,892
	π_2 -CO			0,38	2,207	-0,94							
[V(CO) ₆] ⁻	V-CO	2,00	--	0,30	1,485	0,09	0,100	0,469	0,023	-0,163	-0,094	-0,094	0,657
	σ -CO			0,66	13,214	-0,10							
	π_1 -CO	1,156	2120	0,41	2,606	-0,62	0,472	0,261	0,930	-1,795	-0,146	-0,146	3,187
	π_2 -CO			0,41	2,616	-0,62							
[Cr(CO) ₆]	Cr-CO	1,93	--	0,38	2,475	-0,26	0,109	0,518	0,029	-0,188	-0,094	-0,094	0,705
	σ -CO			0,69	14,629	0,061							
	π_1 -CO	1,139	2221	0,45	3,165	-0,38	0,492	0,428	0,914	-1,934	-1,538	-1,538	3,503
	π_2 -CO			0,45	3,171	-0,38							
[Mn(CO) ₆] ⁺	Mn-CO	1,92	--	0,38	2,503	-0,27	0,109	0,515	0,032	-0,192	-0,082	-0,082	0,680
	σ -CO			0,69	14,901	0,131							
	π_1 -CO	1,130	2302	0,47	3,561	-0,19	0,509	0,624	0,955	-2,066	-1,594	-1,594	3,813
	π_2 -CO			0,47	3,558	-0,19							
[Fe(CO) ₆] ²⁺	Fe-CO	1,98	--	0,40	2,710	-0,29	0,103	0,438	0,032	-0,173	-0,076	-0,076	0,590
	σ -CO			0,71	15,529	0,211							
	π_1 -CO	1,130	2366	0,48	3,777	-0,13	0,521	0,832	0,984	-2,176	-1,617	-1,617	4,066
	π_2 -CO			0,48	3,788	-0,13							
[Co(CO) ₆] ³⁺	Co-CO	1,98	--	0,51	4,426	-0,13	0,106	0,305	0,040	-0,156	-0,104	-0,104	0,513
	σ -CO			0,74	16,733	0,35							
	π_1 -CO	1,109	2409	0,48	3,748	-0,11	0,525	1,045	0,993	-2,225	-1,575	-1,575	4,195
	π_2 -CO			0,48	3,747	-0,11							
[Ni(CO) ₆] ⁴⁺	Ni-CO	2,02	--	0,54	5,114	0,03	0,105	0,164	0,043	-0,128	-0,132	-0,132	0,428
	σ -CO			0,75	16,812	0,53							
	π_1 -CO	1,108	2413	0,48	3,869	-0,11	0,522	1,284	0,980	-0,228	-1,471	-1,471	4,227
	π_2 -CO			0,48	3,850	-0,11							
[Cu(CO) ₆] ⁵⁺	Cu-CO	2,23	--	0,43	3,038	0,51	0,081	0,082	0,026	-0,074	-0,103	-0,103	0,295
	σ -CO			0,73	15,779	0,986							
	π_1 -CO	1,111	2365	0,48	3,813	-0,13	0,508	1,559	0,935	-2,259	-1,315	-1,315	4,189
	π_2 -CO			0,48	3,801	-0,13							
CO	σ -CO			0,71	15,67	0,086							
	π_1 -CO	1,124	2241	0,45	3,27	-0,066	0,505	0,581	0,95	-2,02	-1,706	-1,71	3,99
	π_2 -CO			0,45	3,26	-0,066							

Os valores de distância para as ligações químicas entre Metal-CO e C-O foram esquematizados na forma de gráficos na Figura 17.

Figura 17. Distâncias de ligação para série isoeletrônica de sistemas organometálicos $[MCO_6]^n$ (M = Ti, V, Cr, ..., Cu e n = 2-, -, +, ..., 5+).

a) Ligações entre o metal e os ligantes.

b) Ligações entre o C-O, incluindo a distância do CO isolado (barra azul)

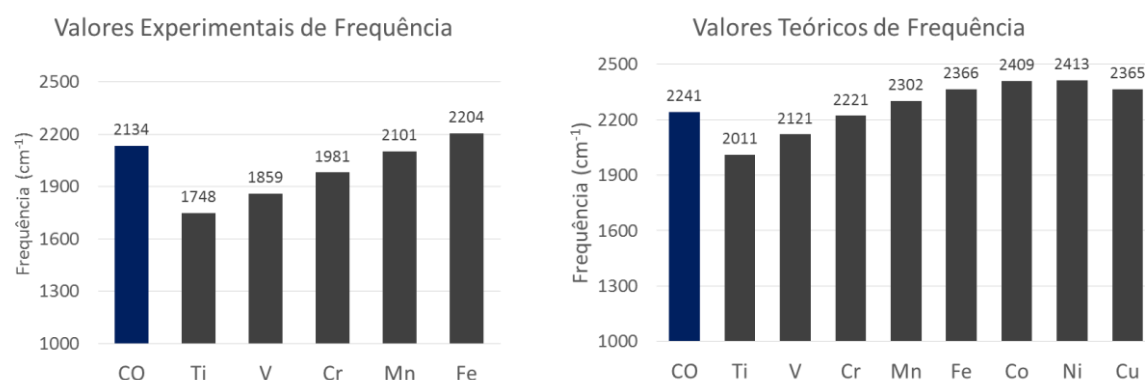


Esta série é conhecida na literatura como metais hexacarboxil e tem alta instabilidade termodinâmica. Dados experimentais sobre esta série existem mas não para as três últimas moléculas ($[Co(CO_6)]^{3+}$, $[Ni(CO_6)]^{4+}$ e $[Cu(CO_6)]^{5+}$) e a intenção deste trabalho é estudar o efeito eletrônico que acontece quando o ambiente químico das ligações é variado, testando a sensibilidade do modelo de recobrimento. Os valores experimentais existentes na literatura são provenientes de análises baseadas em espectroscopia de infravermelho e raio-X (HOUSECROFT e SHARPE 2013; NAKAMOTO 2006). Cálculos de frequência da série estudada foram executados (como descrito na Metodologia) e os resultados estão disponíveis na Figura 18, em comparação com os dados experimentais.

Figura 18. Comparativo entre os valores de frequência de estiramento das ligações CO em sistemas metal hexacarboxil variando o metal

a) frequências (ν) de estiramento experimentais*

b) frequências (ν) de estiramento teóricas



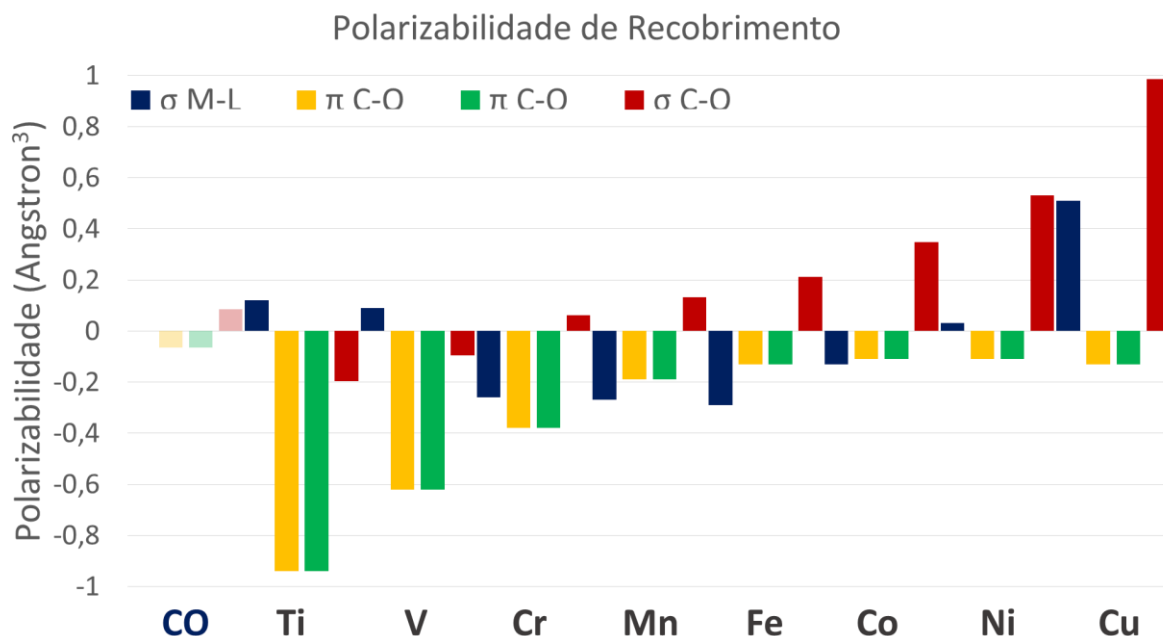
***Fonte:** HOUSECROFT e SHARPE 2013; NAKAMOTO 2006.

Ao analisar os dois gráficos, observa-se similaridade nas tendências experimentais e teóricas, evidenciando os efeitos de retrodoação π que enfraquecem a ligação C-O. A tendência obtida é que o aumento do número atômico do metal causa um maior valor da frequência de estiramento das ligações CO, indicando um aumento na ordem de ligação do ligante

(HOUSECROFT e SHARPE 2013). Os dois gráficos seguem a mesma tendência, com diferenças médias de 10% entre os valores experimentais e teóricos. Essa diferença pode ser uma consequência do fato de os cálculos terem sido feitos com sistemas isolados e não considerando efeitos de contra-íon ou de ambiente químico ou cristalino. Salienta-se ainda que as estruturas otimizadas do $[\text{Ti}(\text{CO}_6)]^{2-}$ até o $[\text{Ni}(\text{CO}_6)]^{4+}$ não apresentam frequências imaginárias. A estrutura otimizada do $[\text{Cu}(\text{CO}_6)]^{5+}$ apresenta uma frequência imaginária, sendo consequência do fato de o sistema ser altamente instável, com distâncias de ligação M-CO grande, indicando um sistema pouco ligado.

Após serem feitos os testes iniciais com as geometrias otimizadas de cada composto, foi possível utilizar esta geometria para efetuar os cálculos de localização de orbitais, das propriedades de recobrimento e análise topológica QTAIM. Utilizando o ChemBOS, foram estudadas diversas propriedades de recobrimento associadas as ligações químicas de interesse. Os resultados obtidos serão expostos nos gráficos a seguir. A Figura 19 contém os gráficos referente a polarizabilidade de recobrimento associada as ligações: σ Metal-Ligante, σ C-O, π_1 C-O e π_2 C-O.

Figura 19. Resultado do cálculo de polarizabilidade de recobrimento para a série isoeletrônica de sistemas organometálicos $[\text{M}(\text{CO})_6]^n$ (M = Ti, V, Cr, ..., Cu e n = 2-, -, +, ..., 5+).

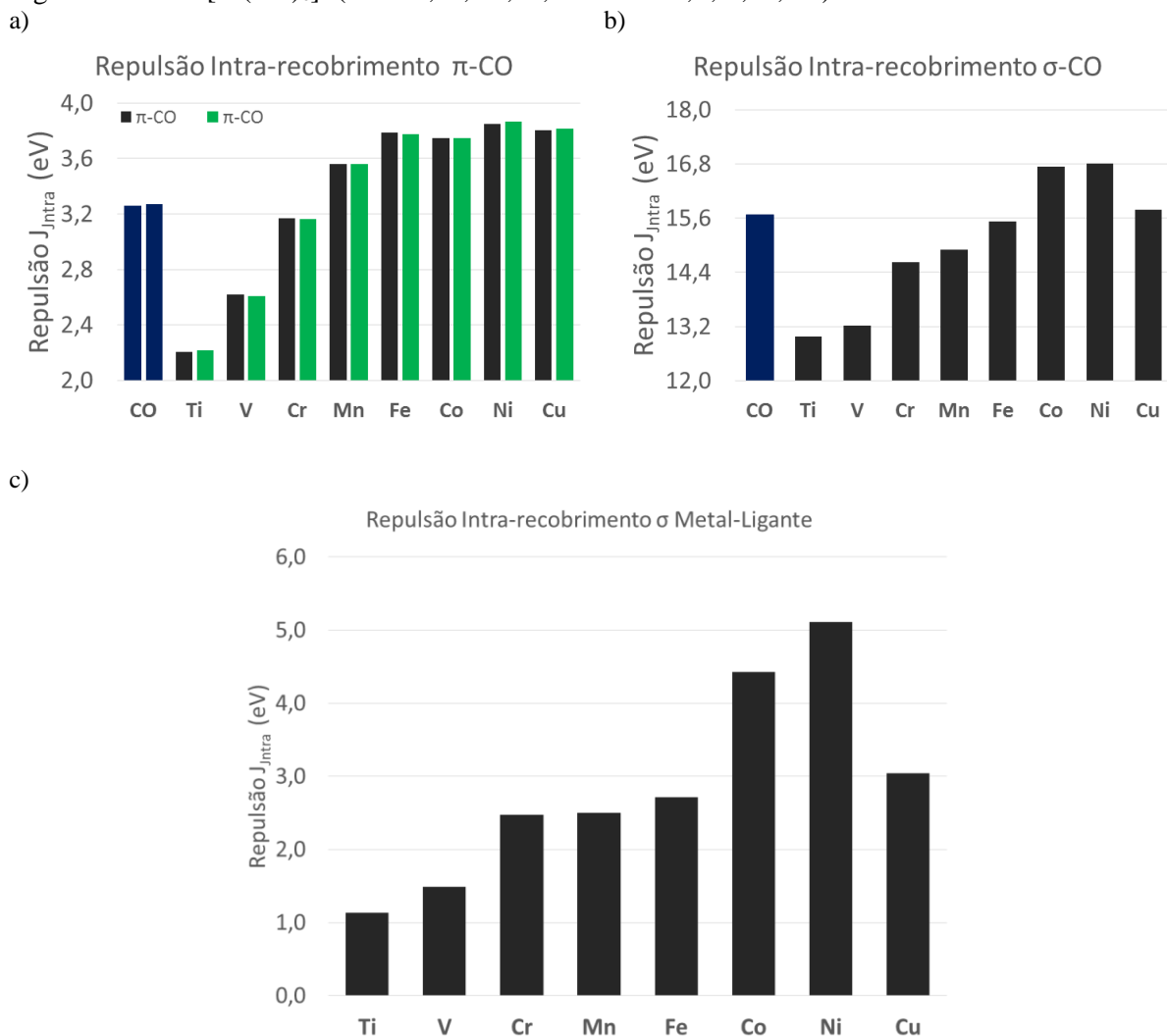


O primeiro sistema da série apresentada no gráfico, com tons mais claros do que as demais, é a polarizabilidade de recobrimento calculada para a molécula de CO isolada, sem a ação do íon metálico. Observa-se que, ao longo da série, os valores de polarizabilidade de recobrimento das ligações π -CO e σ -CO aumentam seguindo a tendência das distâncias de

ligação (Figura 17b). Valores maiores de polarizabilidade de recobrimento indicam maior caráter covalente da ligação, indicando que os resultados obtidos tem consistência com a tendência prevista pelos resultados experimentais e teóricos de frequência apresentados na Figura 18.

O programa ChemBOS também permite o cálculo de repulsão intra-, inter- e extra-recobrimento onde é possível calcular como as densidades interagem uma com as outras em diversos ambientes químicos além de medir o grau de compactação de uma densidade, que é também um indicativo de caráter covalente. Nesta pesquisa foram feitos apenas cálculos de repulsão intra-recobrimento a fim de medir o grau de compactação das densidades calculadas. A Figura 20 contém gráficos que esquematizam os resultados obtidos.

Figura 20. Resultados para o cálculo de repulsão de recobrimento das ligações químicas nos sistemas organometálicos $[M(CO)_6]^n$ ($M = Ti, V, Cr, \dots, Cu$ e $n = 2-, -, +, \dots, 5+$).

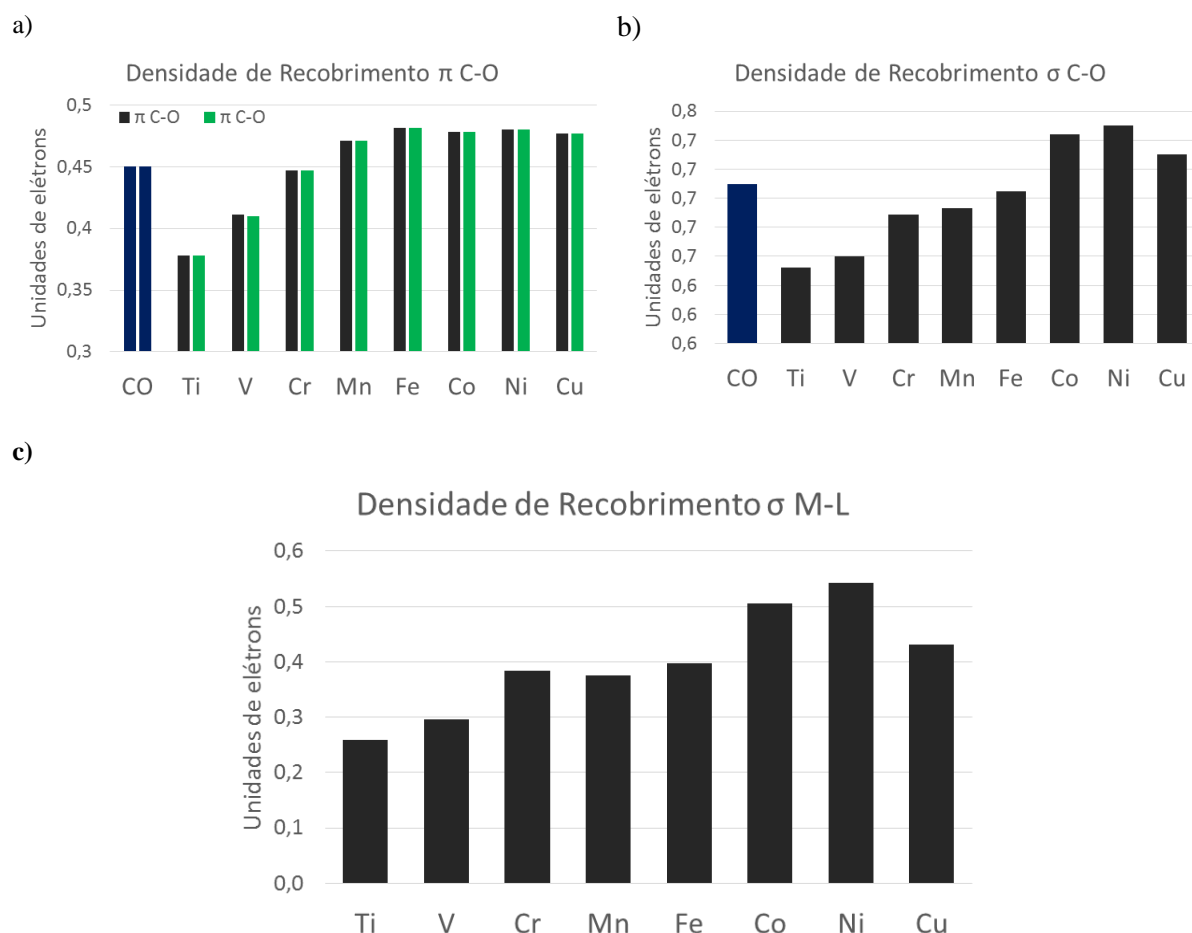


O gráfico da Figura 20a indica um aumento na repulsão intra-recobrimento dos orbitais π a medida que a série varia, indicando o fortalecimento da ligação CO. No gráfico da Figura

20b, observa-se tendência similar, com exceção do $[\text{Cu}(\text{CO})_6]^{5+}$. Este resultado pode estar associado ao fato de a molécula $[\text{Cu}(\text{CO})_6]^{5+}$ ser altamente instável, com uma superfície de energia potencial bastante rasa para a ligação M-CO, sendo que o CO nessas condições se assemelha ao CO isolado. Para os resultados da repulsão intra-recobrimento associados as ligações σ -Metal-Ligante, os valores seguem a tendência dos demais, aumentando a medida em que a série varia. A mesma tendência observada para as ligações σ CO na molécula $[\text{Cu}(\text{CO})_6]^{5+}$ é observada para as ligações σ M-CO. Salienta-se que o aumento do valor da repulsão intra-recobrimento está relacionado com o aumento da densidade compartilhada entre os átomos, indicando também um aumento do caráter covalente dessas ligações, como é esperado.

Os valores de densidade eletrônica de recobrimento foram calculados, bem como os mapas de densidade eletrônica para as ligações CO e Metal-Ligante. A Figura 21 esquematiza os resultados obtidos para o cálculo de densidade.

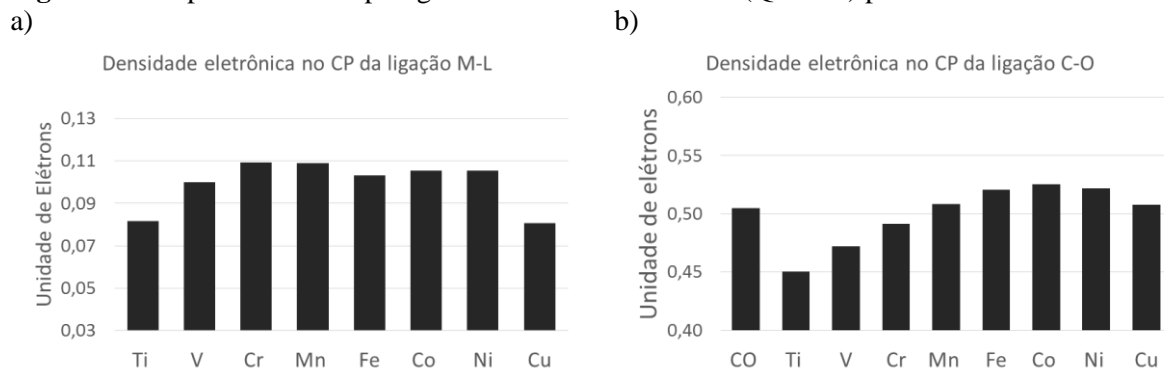
Figura 21. Gráficos de densidade eletrônica de recobrimento das ligações químicas nos sistemas organometálicos $[\text{M}(\text{CO})_6]^n$ (M = Ti, V, Cr, ..., Cu e n = 2-, -, +, ..., 5+).



Os valores de densidade eletrônica seguem o padrão dos valores de repulsão e aumentam a medida em que o número atômico do metal aumenta. Esta tendência pode ser vista nos três gráficos das Figuras 21a (Ligação π -CO), 21b (Ligação σ -CO) e 21c (Ligação σ -M-L). Apenas o sistema $[\text{Cu}(\text{CO})_6]^{5+}$ não segue a mesma tendência, possivelmente pelo já discutido anteriormente, o que é corroborado pelo valor das distâncias M-CO que é o maior valor da série estudada.

Para comparar os resultados do modelo de recobrimento com o método QTAIM desenvolvido por Bader, utilizando o programa Multiwfn, foi feita uma análise topológica em todos os sistemas estudados, em que os resultados estão condensados na Figura 22.

Figura 22. Propriedades da topologia da densidade eletrônica (QTAIM) para os sistemas estudados.

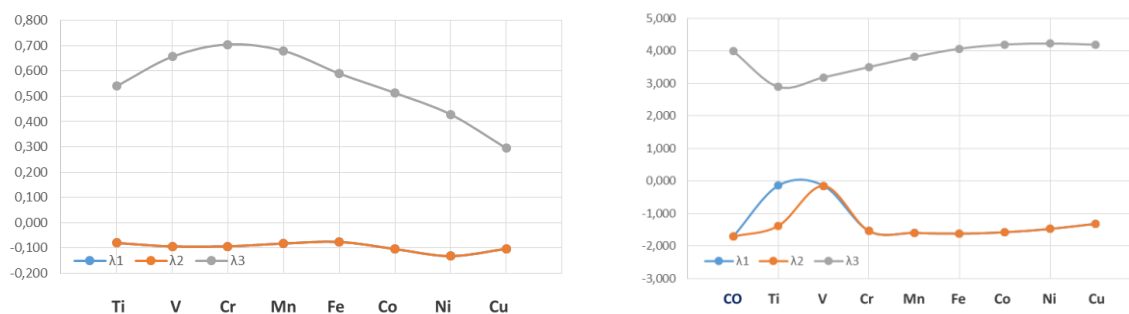


Ao analisar as Figuras 21 e 22, observam-se similaridades em ambos os modelos. Para a ligação Metal-Ligante, os valores de densidade dos pontos críticos aumentam do Ti ao Mn e quase constante no restante da série.

Os autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 obtidos na análise QTAIM estão expostos na Figura 23. Na Figura 23a, pode-se observar que os valores de λ_3 aumentam do Ti ao Cr, do Mn ao Cu. Isto indica que esta tendência segue a variação da distância de ligação Metal-Ligante, assim como a variação da polarizabilidade de recobrimento. Os valores λ_1 e λ_2 variam pouco, apresentando apenas alguns valores mais negativos no fim da série. A Figura 23b ilustra os resultados para a ligação C-O, sendo possível notar um aumento do valor do λ_3 indo do Ti ao Cu, que indica uma concavidade mais acentuada na direção de mínimo no ponto crítico da densidade eletrônica. Concavidade mais acentuada pode ser um indicativo de menos densidade eletrônica compartilhada, sendo contrária a tendência observada, do ponto de vista de que na série há aumento da frequência de estiramento C-O, esperando-se o acúmulo da densidade na região interatômica. Na realidade, a tendência do λ_3 deve estar relacionada com o fato de a carga nuclear do metal estar aumentando, enquanto o número de elétrons é constante. Assim, um

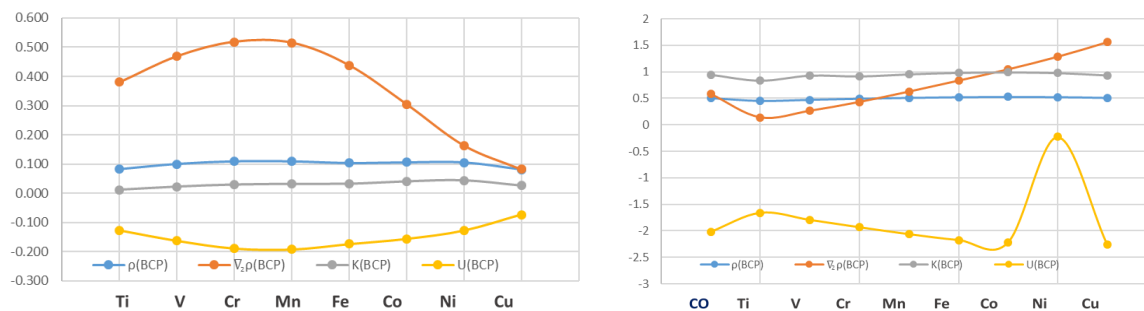
núcleo mais positivo, no metal, faz com que a densidade eletrônica se concentre no átomo de carbono, induzindo uma separação de densidade na ligação CO e fazendo com que a concavidade no BCP aumente. Os valores de λ_1 e λ_2 iniciam a série com valores mais altos para o Ti, reduzindo até o Cr. A Partir daí os valores começam a aumentar.

Figura 23. Autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 , associados a ligação.
a) Metal-Ligante b) C-O



A análise QTAIM também fornece outras propriedades, como energia potencial e energia cinética associada aos CPs. A Figura 24 ilustra os resultados obtidos no cálculo destas propriedades para os sistemas estudados.

Figura 24. Valores de densidade eletrônica (ρ), laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho$), energia potencial (U) e energia cinética (K) associados a cada ponto crítico de ligação:
a)Metal-Ligante b) C-O



Na Figura 24a, observa-se a variação dos valores de $\nabla^2\rho(\text{M-CO})$, que aumentam do Ti ao Mn e diminuem do Fe ao Cu. Os valores de $K(\text{M-CO})$ e $\rho(\text{M-CO})$ apresentaram um leve aumento ao longo da série, sendo que $K(\text{M-CO})$ varia de forma contrária em comparação com $\nabla^2\rho(\text{M-CO})$. No gráfico da Figura 24b pode-se observar que os valores de $\nabla^2\rho(\text{CO})$ aumentam gradualmente indo do Ti ao Cu, sendo uma consequência equivalente ao já discutido sobre a variação do λ_3 . O modelo de recobrimento fornece tendências diferentes, quando comparado com o QTAIM. Enquanto que o modelo de recobrimento permite uma avaliação direta da densidade compartilhada, o QTAIM fornece resultados indiretos e passíveis de interpretação.

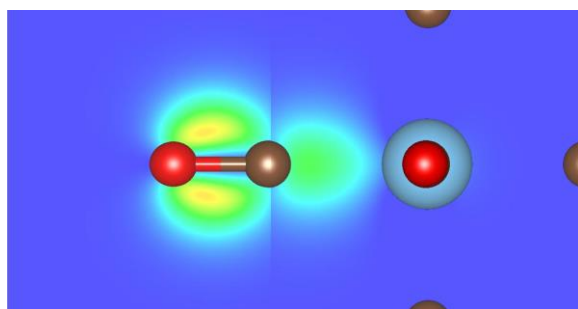
Dessa forma, aponta-se que os modelos não são divergentes, mas fornecem pontos de vista diferentes sobre efeitos similares.

Resumindo todos os resultados apresentados aqui, observa-se que as propriedades de recobrimento calculadas são sensíveis ao efeito da variação do ambiente químico em sistemas organometálicos, prevendo o aumento da densidade eletrônica compartilhada na ligação CO e seu consequente aumento de covalência. Essa variação pode ser interpretada como um indicativo de sensibilidade do modelo de recobrimento ao efeito de retrodoação π . Em contrapartida, o modelo QTAIM mostrou baixa sensibilidade de algumas propriedades em função da modificação do íon metálico no sistema estudado.

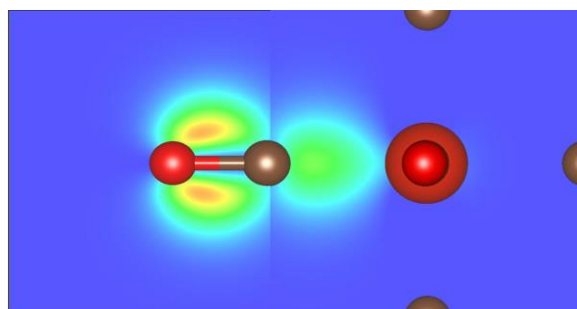
Os mapas de densidades de recobrimento gerados para as ligações estudadas (Metal-Ligante e C-O) estão esquematizados na Figura 25. Tais mapas permitem a análise qualitativa das variações da densidade compartilhada entre os átomos nas ligações estudadas.

Figura 25. Mapas de densidade eletrônica de recobrimento dos sistemas estudados. Imagens geradas no VESTA (MOMMA 2011)

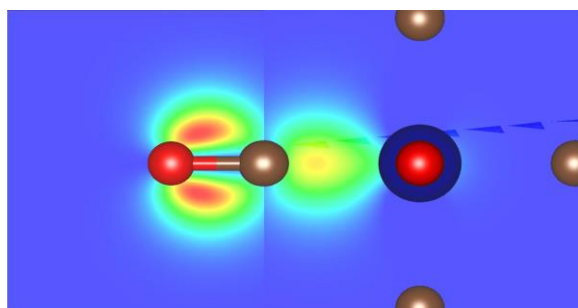
a) TiCO_6^{2-}



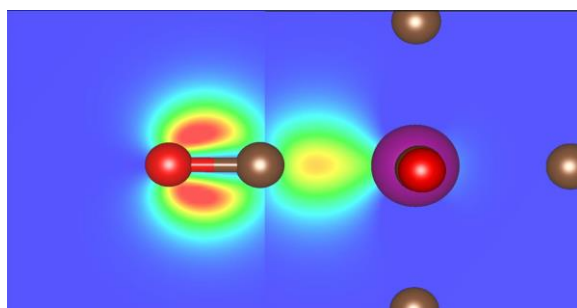
b) VCO_6^-



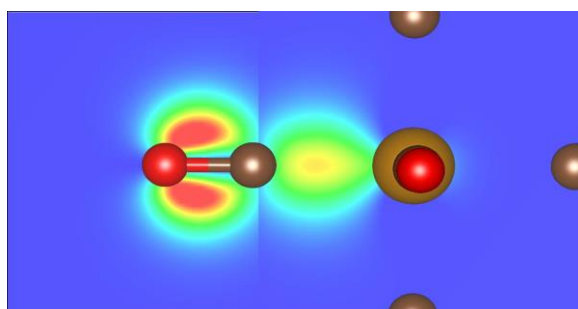
c) CrCO_6



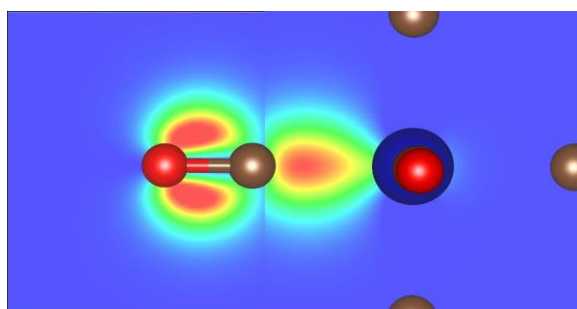
d) MnCO_6^+



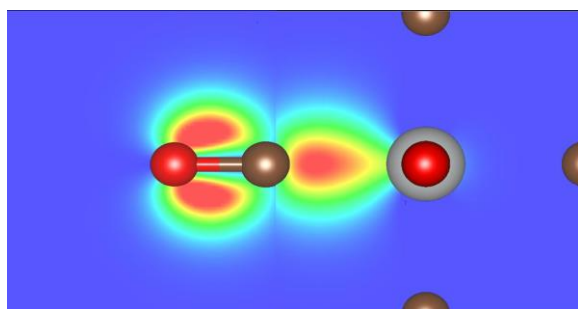
e) FeCO_6^{2+}



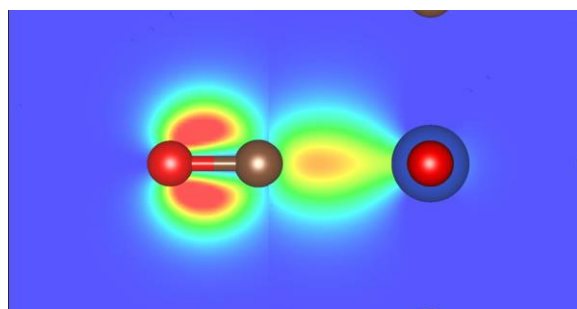
f) CoCO_6^{3+}



g) NiCO_6^{4+}



h) CuCO_6^{5+}



0,0 e/a_0^3



0,39 e/a_0^3

6 CONCLUSÕES

O modelo de recobrimento tem grande potencial para extrair importantes informações dos mais variados sistemas químicos de forma distinta dos métodos já conhecidos na literatura. Um alto desempenho no paralelismo dos programas de química computacional é uma das formas de melhorar a capacidade dos modelos descreverem a molécula estudada.

Neste trabalho, diversas avaliações foram feitas, assim como aplicações de diretivas de agendamento OpenMP e criação de funções que auxiliaram a computação paralela no ChemBOS. É fundamental mencionar o sucesso obtido no paralelismo de funções que foram estruturadas utilizando *loops* aninhados.

Indica-se as combinações de diretivas: *dynamic* e *collapse(2)*, *static* e *collapse(2)*, e *static* e *collapse(3)*, nessa ordem, como sendo as mais adequadas para a computação paralela de mapas de densidades uniformes, em que as densidades eletrônicas são geradas a partir da combinação linear de orbitais atômicos.

Conclui-se que a estratégia de paralelismo de integrais numéricas baseadas na divisão da computação do integrando, quando este é gerado a partir de conjuntos de contrações de funções de bases gaussianas, causa desbalanços severos.

Indica-se a estratégia de divisão do espaço de integração em sub-espacos que se adaptem de forma iterativa como uma metodologia viável do ponto de vista de computação paralela. Neste procedimento, cada subespaço é processado em um núcleo distinto e isto pode ser feito utilizando as diretivas de agendamento OpenMP, tornando o problema da integração numérica similar ao do mapeamento em grade uniforme.

O modelo de recobrimento mostrou-se sensível às variações dos efeitos de retroação em complexos de metais hexacarboxil. As variações da densidade eletrônica, polarizabilidade e repulsão de recobrimento nas ligações C-O são coerentes com os dados apresentados na literatura, sendo fortes indicativos do fortalecimento das ligações químicas.

REFERÊNCIAS

ALCÁCER, L. *Introdução à Mecânica Quântica: com aplicações à química computacional moderna* São Paulo: Livraria da Física, 2012.

ARUMUGAM, K. et al. An efficient deterministic parallel algorithm for adaptive multidimensional numerical integration on GPUs. In: *International Conference on Parallel Processing – IEEE*, 42. Lyon, p. 486-491, 2013.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente* 5ª ed. São Paulo: Bookman, 2012.

ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química*, vol 1. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BADER, R. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, v. 91, p. 893–928, 1991.

BAILEY, D. H.; BORWEIN, J. M. *Highly parallel, high-precision numerical integration*. 2008.

BALL, D. W. *Physical Chemistry*. 2ª ed. Stamford: CENGAGE Learning, 2015.

BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, p. 5397- 5403, 1990.

BOYS, S. F. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another *Reviews of Modern Physics*, v. 32, 1960.

BULL, J. M.; FREEMAN, T. L. A Comparison of Parallel Algorithms for Multi Dimensional Integration. In: *PPSC*. 1997.

CENAPAD, Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho. *Apostila de Treinamento: Introdução ao OpenMP*. Universidade Estadual de Campinas: São Paulo, 2014.

CHAPMAN, B.; JOST, G.; PAS, R. V. D. *Using OpenMp: portable shared memory parallel programming*. Massachusetts: The MIT Press Cambridge, 2008.

CLEMENTI, E. et al. Parallelism in computational chemistry: Applications in quantum and statistical mechanics. *Physica B+ C*, v. 131, n. 1-3, p. 74-102, 1985.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chinchester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

DAGUM, L.; MENON, R. OpenMP: An Industry-Standard API for Shared-Memory Programming. *Computing in Science & Engineering*, v. 1, p. 46-55, 1998.

DIEFENBACH, A; MATTHIAS BICKELHAUPT, F.; FRENKING, G. The Nature of the Transition Metal-Carbonyl Bond and the Question about the Valence Orbitals of Transition

- Metals. A Bond-Energy Decomposition Analysis of $\text{TM}(\text{CO})_6$ q (TMq) Hf²⁻, Ta-, W, Re⁺, Os²⁺, Ir³⁺) *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, pg. 6449-6458, 2000.
- DONCKER, E.; GUPTA, A.; ZANNY, R. R. Large-scale parallel numerical integration. *Journal of computation and applied mathematics*, v. 112, p. 29-44, 1999.
- EDMISTON, C.; RUEDEBERG, K. Localized Atomic and Molecular Orbital. *Reviews of Modern Physics*, v. 35, 1963.
- EHLERS, A. W.; FRENKING, G. Structures and Bond Energies of the Transition Metal Hexacarbonyls $\text{M}(\text{CO})_6$ (M = Cr, Mo, W). A Theoretical Study *Journal of the American Chemical Society*, v.116, p. 1514-1520, 1994.
- EL-SHERBINY, A. *Numerical integration of the electron density*. 91f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Memorial University of Newfoundland, Newfoundland, 2002.
- GALLUP, G. A. *Valence Bond Methods: Theory and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- GANNETT, P, *Why has computational chemistry become so important? What makes it special among all chemistry branches? Why has computational chemistry become so important? What makes it special among all chemistry branches?* Acesso em: 27 out. 2018. Disponível em: <https://www.quora.com/Why-has-computational-chemistry-become-so-important-What-makes-it-special-among-all-chemistry-branches>.
- GORDON, M. S. et. al. The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry. *American Chemical Society*, v. 105, n. 02, p. 293-307, 2001.
- GRASSEAU, G.; CHAMONT, D.; LISNIAK, S. *Hybrid implementation of the VEGAS Monte-Carlo algorithm*. p. 103-108, 2015.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de Física*, vol 3. 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas *Physical Review* v. 136, n 3B, p. B864, 1964.
- HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Química Inorgânica*. 4^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- JANSSEN, C. L.; NIELSEN, I. M. B. *Parallel Computing in Quantum Chemistry*. 1^a ed. New York: CRC Press, ed. 1, 2008.
- JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2^a ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

- JONASA, V.; THIELB, W. Theoretical study of the vibrational spectra of the transition metal carbonyls $M(CO)_6$ [M5Cr, Mo, W], $M(CO)_5$ [M5Fe, Ru, Os], and $M(CO)_4$ [M5Ni, Pd, Pt] *The Journal of Chemical Physics*. v. 21, p. 8474- 8484, 1995.
- KIESSLING, A. *An Introduction to Parallel Programming with OpenMP*. The University of Edinburgh, A Pedagogical Seminar, 2009.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* Chinchester: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- KOHN, W; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Physical Review*, v. 140, n. A1133, 1965.
- KRECKEL, R. Parallelization of Adaptive MC integrators. *Computer Physics Communications*, v. 106, p. 258-266, 1997.
- LEPAGE, G. P. *VEGAS: An adaptive multi-dimensional integration routine*. Technical Report CLNS-80/447, 1980.
- LAPAGE, G. P. *VEGAS Documentation – Release 2.1.4*. 2014. Disponível em: <https://www.acsu.buffalo.edu/~phygons/cp2/topic6/vegas.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2019.
- LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry* 7^a ed. Boston: Person Education, 2014.
- LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, pg. 580-592, 2012.
- LUPINETTI, A. J.; JONAS, V.; THIEL, W; STRAUSS, S. H.; FRENKING, G. Trends in Molecular Geometries and Bond Strengths of the Homoleptic d10 Metal Carbonyl Cations $[M(CO)_n]_x$. (Mx..Cu., Ag., Au., Zn2., Cd2., Hg2.; n.1 ± 6): A Theoretical Study *Chemistry: A European Journal*. vol. 5, p. 2573-2583, 1999.
- MALTA, O.L.; CARLOS, L. D.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *The Journal of Chemical Physics*, v. 415, p. 238-242, 2005.
- MALTA, O.L.; BATISTA, H.J.; CARLOS, L.D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *The Journal of Chemical Physics*, v. 282, p. 21-30, 2002.
- MITCHELL, W. F. A refinement-tree based partitioning method for dynamic load balancing with adaptively refined grids. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, v. 67, n. 4, p. 417-429, 2007.
- MIZRAHI, V. V. *Treinamento em Linguagem C*. 2^a ed. Rio de Janeiro: Pearson, 2008.
- MOMMA, K. IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, p. 1272–1276, 2011.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

MOROKUMA, K. J. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O...H-O Hydrogen Bond in H₂CO...H₂O and H₂CO...2H₂O. *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, p. 1236-1244, 1971.

MOURA JR., R. T. et al. Features of chemical bonds based on the overlap polarizabilities: diatomic and solid-state systems with the frozen-density embedding approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 17, p. 7731-7742, 2015.

MOURA JR, R. T. et al On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 420-430, 2016.

MOURA JR, R. T. *Propriedades da Região de Recobrimento da Ligação Química – Aplicação em Moléculas e Métodos de Embedding do Estado Sólido*. 173 f. 2013. (Tese de Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Recife, Recife.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2006.

NAKATA, K. et al. A parallel algorithm for generating molecular integrals over MO basis sets. *Journal of computational and applied mathematics*, v. 149, n. 1, p. 351-357, 2002.

NETO, A. N. C. et al. Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligand. *Journal of Luminescence* v. 210, p 451-460, 2018.

OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; RAMOS, M. N. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. *Química Nova*, v. 33, n. 05, p. 1155-1162, 2010.

PIPEK, J., MEZEY, P. G. J. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semi-empirical linear combination of atomic orbital wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 4916-4926, 1989.

PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*. 2^a ed Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

SANTOS, H. F. O conceito da Modelagem Molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 04, p. 4-5, 2001.

SATO, M. et al. *Beyond Loop Level Parallelism in OpenMP: Accelerators, Tasking and More* Springer. In: International Workshop on OpenMP, 6. 2010. Tsukuba, 2010.

SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física*. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

SCHMIDT, M.W. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Journal of Computational Chemistry*, v. 14, p. 1347-1363, 1993.

SHIMOJO, F. et al. Embedded divide-and-conquer algorithm on hierarchical real-space grids: parallel molecular dynamics simulation based on linear-scaling density functional theory. *Computer Physics Communications*, v. 167, p. 151-164, 2005.

SHRIVER, D. W.; ATKINS, P. W. *Inorganic Chemistry*, 3^a ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.

SILVA FILHO, A. F. *Aplicação do modelo QTAIM/CCPDF para o estudo de estruturas eletrônicas do cloro-fluorometanos*. 95f. 2011. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Físico-química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra *Physical Review* v. 34, 1929.

WHITESIDE, R. A. et al. Parallel algorithms for quantum chemistry. I. Integral transformations on a hypercube multiprocessor. *The Journal of chemical physics*, v. 86, n. 4, p. 2185-2193, 1987.