



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.13.20.17-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIE DE ENERGIA  
POTENCIAL PARA SISTEMAS H<sub>2</sub>...X<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>...HX, COM  
X = H, F, CL, BR**

Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Patricia Regina Pereira Barreto, e Antonio Fernando Beloto, aprovada em 22 de maio de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GAD77E>>

INPE  
São José dos Campos  
2014

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**Membros:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.13.20.17-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIE DE ENERGIA  
POTENCIAL PARA SISTEMAS H<sub>2</sub>...X<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>...HX, COM  
X = H, F, CL, BR**

Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Patricia Regina Pereira Barreto, e Antonio Fernando Beloto, aprovada em 22 de maio de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GAD77E>>

INPE  
São José dos Campos  
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Cruz, Ana Claudia Pinheiro da Silva.

C889d Desenvolvimento de superfície de energia potencial para sistemas H<sub>2</sub>...X<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>...HX, COM X = H, F, Cl, Br / Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz. – São José dos Campos : INPE, 2014.  
xxiii + 139 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.13.20.17-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

Orientadores : Drs. Patricia Regina Pereira Barreto, e Antonio Fernando Beloto.

1. Superfície de energia potencial. 2. H<sub>2</sub>...X<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>...HX. 3. Expansão harmônica. 4. Ligações de hidrogênio. 5. Halogênio. I.Título.

CDU 620.1

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](#).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](#).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Mestre** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto

  
\_\_\_\_\_  
**Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP**

Dr. Antonio Fernando Beloto

  
\_\_\_\_\_  
**Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP**

Dr. Joaquim José Barroso de Castro

  
\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP**

Dra. Alessandra Ferreira Albernaz

  
\_\_\_\_\_  
**Convidado(a) / UNB / Brasília - DF**

**Este trabalho foi aprovado por:**

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz**

**São José dos Campos, 22 de Maio de 2014**



*”Atentei para todas as obras que se fazem debaixo do sol, e eis que tudo era vaidade e aflição de espírito.”.*

ECLESIASTES 1:14





*A meus amores: meu esposo **Claudio** e minha preciosa filha **Luana**.*



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por esta preparação.

A meus pais, aos quais nunca será demais agradecer, por dividirem comigo parte de seus genes.

A meu esposo, Claudio Henrique, o homem que me acompanha há 20 anos e que demonstrou grande paciência neste momento tão importante da minha vida.

A minha filha, Luana, que alegria minha alma há quase 6 anos.

A minha orientadora, Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto, que desde o início teve a paciência e a dedicação para ensinar passa-a-passo todas etapas deste trabalho; pela competência, apoio, total orientação e amizade. Muito obrigada por ter acreditado em mim.

A todos os colegas do INPE que me proporcionaram avanço intelectual, especialmente, Lânia (pelas agradáveis conversas durante o dia) e Lilian (por compartilhar todo o seu conhecimento).

Aos demais colegas, que são muitos, pelas horas compartilhadas de estudos com trocas de exercícios, espírito de camaradagem e ensinamentos sempre presentes.

Aos professores e funcionários do INPE por contribuírem na minha formação, especialmente ao Prof. Dr. Jerônimo Travelho (Jeff) que me proporcionou uma nova visão por meio de sua sabedoria e fez acreditar em minha capacidade de vencer.

Ao INPE (LAS e LAP), pela oportunidade de desenvolvimento e utilização de suas instalações.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo tão necessário apoio financeiro.

Ao SSH Secure Shell, pelo aparato computacional disponibilizado.



## RESUMO

Neste trabalho, são desenvolvidos cálculos de estrutura eletrônica para a determinação das energias dos complexos  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , onde X representa os átomos H, F, Cl ou Br, a partir da Superfície de Energia Potencial (SEP) em função da distância radial entre os centros de massa dos complexos e sua orientação mútua, ângulos polares e de diedro. Para este tipo de desenvolvimento, foram escolhidas as configurações principais com considerações de ordem física e geométrica, onde as geometrias dos complexos são mantidas fixas na posição de equilíbrio. Os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando código de estrutura eletrônica que resolve a equação de Schrödinger eletrônica para posições predefinidas dos núcleos, usando a aproximação de Born-Oppenheimer. Para a construção da SEP, foi utilizado o programa Molpro10 e cálculos "single point" dentro da metodologia supramolecular. A princípio, o ajuste das energias eletrônicas obtidas para se obter uma SEP analítica se deu unicamente através da função de Rydberg generalizada de quinto grau. Posteriormente foram realizados novos ajustes utilizando outras funções para justificar a escolha. Os resultados obtidos também foram comparados com dados de referências e as diferenças encontradas ficaram dentro da precisão química aceitável, 1 kcal/mol.



**DEVELOPMENT OF POTENTIAL ENERGY SURFACE FOR  $H_2 \dots X_2$  E  $H_2 \dots HX$  SYSTEMS, WITH  $X = H, F, CL, BR$ .**

**ABSTRACT**

In this dissertation, electronic structure calculations are presented for the determination of the energies of the  $H_2 \dots X_2$  and  $H_2 \dots HX$  complexes, where X represent the H, F, Cl or Br atoms, from the Potential Energy Surface (PES), considered as a function of the radial distance between the mass centers of the complexes and their mutual orientation, polar angles and dihedral. For this type of development, the leading configurations were chosen where the geometries of the complexes are kept frozen in the equilibrium position. Ab Initio Calculations were performed using the electronic structure code that solves the electronic Schrödinger equation for preset positions of the nuclei, using the Born-Oppenheimer approximation. For the construction of the PES, the Molpro10 program and calculations "single point" within the supramolecular methodology was used. At first, fitting the electronic energies obtained to obtain an analytical PES occurred solely through function Rydberg generalized fifth degree. Subsequently new adjustments were made using other features to justify the choice. The results were also compared with reference data and the differences were within the acceptable chemical accuracy.





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>	
1.1	Definição das coordenadas ( $R, \theta_1, \theta_2$ e $\phi$ ) em um sistema de coordenadas Cartesianas ( $x, y, z$ ) especificando a posição do complexo $H_2 \dots X_2$ ou $H_2 \dots HX$ , onde X trata-se dos átomos H, F, Cl e Br. A coordenada radial, $R$ , é a distância entre os centros de massa $CM_1$ da molécula de $H_2$ e $CM_2$ da molécula de $X_2$ ou $HX$ . $\phi$ é o ângulo que descreve a rotação de $X_2$ ou $HX$ em volta do eixo $y$ (similarmente a rotação de $H_2$ ) e seu valor varia entre $0$ e $\pi$ . $\theta_1$ e $\theta_2$ são os ângulos polares com valores variando entre $0$ a $\pi$ , correspondendo a orientação dos eixos A e B (definidos, respectivamente, como o eixo paralelo à ligação H-H na molécula de $H_2$ e o eixo paralelo à ligação X-X ou H-X) em relação a direção $R$ . . . . .	2
1.2	Representação gráfica das forças de atração, repulsão e líquida em relação à separação interatômica entre dois átomos isolados. . . . .	3
1.3	Representação gráfica das energias potenciais em relação à separação interatômica entre dois átomos isolados. . . . .	4
1.4	Representação esquemática da ligação iônica no cloreto de sódio (NaCl). . . . .	6
1.5	Representação esquemática da ligação covalente em uma molécula de metano ( $CH_4$ ). . . . .	8
1.6	Representação esquemática da ligação metálica. . . . .	9
1.7	Representação esquemática (a)da ligação de van der Waals entre dois dipolos - (b)de um átomo simétrico eletronicamente - (c)de um dipolo induzido. . . . .	10
1.8	Representação esquemática (a)de uma molécula polar de Cloreto de Hidrogênio (HCl) - (b)da ponte de Hidrogênio no Fluoreto de Hidrogênio (HF). . . . .	11
1.9	Etapas envolvidas nos estudos teóricos de estrutura eletrônica. . . . .	15
2.1	Um sistema de coordenada molecular: $i, j = \text{elétrons}$ ; $A, B = \text{núcleos}$ . . . . .	17
2.2	Representação pictórica dos spins orbitais ocupados ( $\chi_1 \dots \chi_N$ ) e dos virtuais ( $\chi_{N+1} \dots \chi_{2\kappa}$ ). . . . .	27

3.1	Definição das coordenadas ( $R$ , $\theta_1$ , $\theta_2$ e $\phi$ ) em um sistema de coordenadas Cartesianas ( $x$ e $z$ ) especificando a posição do complexo $H_2 \dots X_2$ ou $H_2 \dots HX$ , onde $X$ trata-se dos átomos H, F, Cl e Br. A coordenada radial, $R$ , é a distância entre os centros de massa $CM_1$ da molécula de $H_2$ e $CM_2$ da molécula de $X_2$ ou $HX$ . $\phi$ é o ângulo que descreve a rotação de $X_2$ ou $HX$ em volta do eixo $y$ (similarmente a rotação de $H_2$ ) e seu valor varia entre $0$ e $\pi$ . $\theta_1$ e $\theta_2$ são os ângulos polares com valores variando entre $0$ a $\pi$ , correspondendo a orientação dos eixos A e B (definidos, respectivamente, como o eixo paralelo à ligação H-H na molécula de $H_2$ e o eixo paralelo à ligação X-X ou H-X) em relação a direção $R$ . . . . .	43
3.2	Ilustração das configurações utilizadas. Em parênteses, todos os três valores indicando os ângulos $\theta_1$ , $\theta_2$ e $\phi$ relatados. . . . .	46
4.1	da curva de Energia Potencial de um dado sistema unidimensional. . . . .	50
5.1	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots H_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	62
5.2	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots H_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	62
5.3	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots H_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	63
5.4	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots F_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	64
5.5	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots F_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	64
5.6	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots F_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	65
5.7	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots Cl_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	65
5.8	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots Cl_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	66
5.9	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots Br_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	66
5.10	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HF$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	67
5.11	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HF$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	67
5.12	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HCl$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	68

5.13	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HCl$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	68
5.14	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HBr$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	69
5.15	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HBr$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	70
5.16	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots Cl_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	70
5.17	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots Br_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	70
5.18	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots Br_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	71
5.19	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HF$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	71
5.20	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HCl$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	71
5.21	Corte radial unidimensional da SEP do sistema $H_2 \dots HBr$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial. . . . .	72
5.22	Parâmetros adimensionais, relacionados entre si, dos potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	78
5.23	Sistema $H_2 \dots X_2$ (X=H) . . . . .	82
5.24	Sistema $H_2 \dots X_2$ (X=F) . . . . .	83
5.25	Sistema $H_2 \dots X_2$ (X=Cl). . . . .	84
5.26	Sistema $H_2 \dots X_2$ (X=Br). . . . .	86
5.27	Sistema $H_2 \dots HX$ (X=F). . . . .	87
5.28	Sistema $H_2 \dots HX$ (X=Cl). . . . .	89
5.29	Sistema $H_2 \dots HX$ (X=Br). . . . .	90
5.30	Comparativo entre Termos Isotrópicos. Corte radial unidimensional da energia para várias distâncias de centro de massa através da superfície de energia potencial. . . . .	94
5.31	Evolução da Energia Potencial relacionado com a Distância de Equilíbrio para os sistemas $H_2 \dots X_2$ e $H_2 \dots HX$ , com X=H, F, Cl e Br. . . . .	95



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Energias de ligação para vários sistemas de acordo com o tipo de ligação.	7
5.1 Propriedades elétricas dos monômeros sendo $R_{eq}$ a distância de equilíbrio dada em Angstrom ( $\text{\AA}$ ), $\omega$ o modo vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ), $\mu$ momento de dipolo em Debye (D) e $\alpha$ a polarizabilidade ( $\text{\AA}^3$ ). . . . .	59
5.2 Propriedades elétricas dos monômeros sendo $R_{eq}$ a distância de equilíbrio dada em Angstrom ( $\text{\AA}$ ), $\omega$ o modo vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ), $\mu$ momento de dipolo em Debye (D) e $\alpha$ a polarizabilidade ( $\text{\AA}^3$ ). . . . .	60
5.3 $\text{H}_2 \dots \text{H}_2$ : Parâmetros ajustados, $R_{eq}$ (Distância de equilíbrio), $D_e$ (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	73
5.4 $\text{H}_2 \dots \text{F}_2$ : Parâmetros ajustados, $R_{eq}$ (Distância de equilíbrio), $D_e$ (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	73
5.5 $\text{H}_2 \dots \text{Cl}_2$ : Parâmetros ajustados, $R_{eq}$ (Distância de equilíbrio), $D_e$ (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	74
5.6 $\text{H}_2 \dots \text{Br}_2$ : Parâmetros ajustados, $R_{eq}$ (Distância de equilíbrio), $D_e$ (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	74
5.7 $\text{H}_2 \dots \text{HF}$ : Parâmetros ajustados, $R_{eq}$ (Distância de equilíbrio), $D_e$ (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	75
5.8 $\text{H}_2 \dots \text{HCl}$ : Parâmetros ajustados, $R_{eq}$ (Distância de equilíbrio), $D_e$ (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	75

5.9	H <sub>2</sub> ...HBr: Parâmetros ajustados, R <sub>eq</sub> (Distância de equilíbrio), D <sub>e</sub> (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	76
5.10	Parâmetros adimensionais, Δ, F, G e P, relacionados com as derivadas dos potenciais <i>Bond-Order</i> , <i>Lennard-Jonnes</i> , <i>Morse</i> , <i>Rydberg Generalizada</i> , <i>Tang and Toennies</i> , <i>Tietz</i> e <i>Varshni</i> . . . . .	77
5.11	Cálculos das energias de ligação (módulo), distâncias de equilíbrio (R <sub>eq</sub> ) e Erros (RMS) dos sistemas H <sub>2</sub> ... X <sub>2</sub> , com X=H, F, Cl e Br para as 6 configurações principais. As distâncias são calculadas em [Å] e as energias em centímetro recíproco [cm <sup>-1</sup> ] . . . . .	91
5.12	Cálculos das energias de ligação (módulo), distâncias de equilíbrio (R <sub>eq</sub> ) e Erros (RMS) dos sistemas H <sub>2</sub> ...HX, com X=H, F, Cl e Br para as 9 configurações principais. As distâncias são calculadas em [Å] e as energias em centímetro recíproco [cm <sup>-1</sup> ] . . . . .	92
5.13	Comparação dos resultados para os termos isotrópicos referente às energias de ligação e distância de equilíbrio dos sistemas H <sub>2</sub> ... X <sub>2</sub> , com X=H, F, Cl e Br. As distâncias (D) estão demonstradas em [Å] e as energias (E) estão em unidades de [cm <sup>-1</sup> ] . . . . .	95
B.1	Conversão de unidades atômicas para unidades no SI. . . . .	120
C.1	Exemplo de <i>input</i> - H <sub>2</sub> O. . . . .	122
C.2	Exemplo de <i>output</i> - H <sub>2</sub> O. . . . .	122
C.3	Define o diretório “scratch”, número de processadores que serão usados, memória máxima de número de palavras. . . . .	123
C.4	Tempo computacional para realizar leitura de entrada de dados. . . . .	123
C.5	Definição do conjunto de base . . . . .	124
C.6	Definição da geometria, orientação, grupo de simetria. . . . .	124
C.7	Definição da geometria (coordenadas cartesianas e coordenadas internas). . . . .	125
C.8	Define configuração eletrônica. . . . .	125
C.9	Tempo computacional e memória gasta para definir parâmetros moleculares. . . . .	126
C.10	Cálculo da energia HF e tempo computacional gasto. . . . .	127
C.11	Cálculo da energia CCSDT e tempo computacional gasto. . . . .	128
C.12	Cálculo da energia CASSCF e tempo computacional gasto. . . . .	130
C.13	Resultados para a energia MRCI e tempo computacional gasto. . . . .	131
C.14	Resumo dos cálculos. . . . .	134

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Ligação atômica: Forças e Energias de ligação . . . . .	3
1.2.1 Ligações interatômicas primárias . . . . .	5
1.2.1.1 Ligações iônicas . . . . .	5
1.2.1.2 Ligações covalentes . . . . .	7
1.2.1.3 Ligações metálicas . . . . .	8
1.2.2 Ligações interatômicas secundárias ou ligações de van der Waals . . . . .	9
1.2.2.1 Ligações de dipolo induzido flutuantes . . . . .	9
1.2.2.2 Ligações entre moléculas polares e dipolo induzido . . . . .	10
1.2.2.3 Ligações de dipolo permanentes . . . . .	11
1.3 Ligações de van der Waals . . . . .	12
1.4 Partição da energia . . . . .	13
1.4.1 SAPT . . . . .	14
1.5 O problema molecular . . . . .	14
<b>2 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA</b> . . . . .	<b>17</b>
2.1 Introdução . . . . .	17
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	18
2.3 Aproximação de Hartree e Fock . . . . .	20
2.4 Métodos perturbativos . . . . .	27
2.4.1 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger . . . . .	29
2.4.2 Teoria de perturbação de Møller-Plesset . . . . .	32
2.4.3 Método Coupled Cluster . . . . .	36
2.5 Métodos computacionais . . . . .	39
2.5.1 MOLPRO . . . . .	40
<b>3 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (SEP)</b> . . . . .	<b>41</b>
3.1 Introdução . . . . .	41
3.2 Metodologia e desenvolvimento . . . . .	42
<b>4 MÉTODO SETE CURVAS</b> . . . . .	<b>49</b>
4.1 Bond Order . . . . .	50

4.2	Lennard-Jonnes . . . . .	51
4.3	Morse . . . . .	52
4.4	Rydberg generalizada . . . . .	53
4.5	Tang and Toennies . . . . .	53
4.6	Tietz . . . . .	54
4.7	Varshni . . . . .	54
4.8	Correlação . . . . .	55
<b>5</b>	<b>ANÁLISE E RESULTADOS . . . . .</b>	<b>57</b>
5.1	Estudo de base . . . . .	57
5.2	Melhor função de ajuste radial . . . . .	61
5.2.1	7 curvas . . . . .	61
5.2.2	Parâmetros adimensionais . . . . .	77
5.3	Cálculos <i>Ab Initio</i> da Superfície de Energia Potencial . . . . .	80
5.3.1	H <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub> . . . . .	81
5.3.2	H <sub>2</sub> ...F <sub>2</sub> . . . . .	82
5.3.3	H <sub>2</sub> ...Cl <sub>2</sub> . . . . .	84
5.3.4	H <sub>2</sub> ...Br <sub>2</sub> . . . . .	85
5.3.5	H <sub>2</sub> ...HF . . . . .	86
5.3.6	H <sub>2</sub> ...HCl . . . . .	88
5.3.7	H <sub>2</sub> ...HBr . . . . .	88
5.4	Termos isotrópicos . . . . .	93
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS . . . . .</b>	<b>97</b>
6.1	Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	99
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>101</b>
	<b>APÊNDICE A - Breve análise da evolução das técnicas que permiti-</b> <b>ram a aplicação dos conceitos da mecânica quântica na investigação</b> <b>de sistemas químicos. . . . .</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE B - Unidades Atômicas . . . . .</b>	<b>119</b>
	<b>APÊNDICE C - MOLPRO . . . . .</b>	<b>121</b>
	<b>APÊNDICE D - Estudo de Base. . . . .</b>	<b>135</b>
D.1	Conjunto de Funções Base <i>Split Valence</i> . . . . .	135
D.2	Conjunto de Funções Base Polarizadas . . . . .	135
D.3	Conjunto de funções base difusas . . . . .	136



D.4	Conjunto de funções base com grande momento angular . . . . .	136
D.5	Adicionando funções ao conjunto de funções base por meio de palavras-chave . . . . .	137
D.6	Erro de superposição de conjunto de base (BSSE) . . . . .	137



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

O objetivo principal deste trabalho é entender ligações de hidrogênio e halogênio, a partir de complexos simples que servirão como protótipos para sistemas maiores ( $\text{H}_2\text{O}\dots\text{X}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HX}$ ), onde X são os átomos H, F, Cl e Br, importantes por exemplo, na destruição da camada de ozônio. Estudos das interações interatômicas e intermoleculares são cruciais para o entendimento das propriedades estruturais e dinâmicas da matéria. (LEHN, 1990; DESHMUKH et al., 2004; HOBZA; HAVLAS, 2000).

Sendo assim, a construção da superfície de energia potencial (SEP) dos complexos  $\text{H}_2\dots\text{X}_2$  e  $\text{H}_2\dots\text{HX}$  com X representando os átomos H, F, Cl e Br, torna-se de grande importância para processos ambientais, atmosféricos e astrofísicos, tais como a formação de hidrogênio molecular em grãos de poeira interestelar (VALIRON et al., 2008; ON, 2013). A completa caracterização de tais processos em última análise se baseia em comparações detalhadas entre experimento e teoria.

Neste trabalho são calculados superfícies de energia potencial como função da distância radial entre os centros de massa dos complexos  $\text{H}_2\dots\text{X}_2$  e  $\text{H}_2\dots\text{HX}$  e a sua orientação mútua, ângulos polares e de diedro. Para este tipo de desenvolvimento, são escolhidas, o que chamamos de configurações principais, em que, as geometrias dos complexos são mantidas fixas na posição de equilíbrio, reduzindo o número de graus de liberdade (de seis para quatro) de um sistema de quatro corpos, o que chamamos de modelo rotor-rígido.

Os cálculos são realizados em seis configurações principais para os complexos  $\text{H}_2\dots\text{X}_2$  e em nove configurações principais para os complexos  $\text{H}_2\dots\text{HX}$  de acordo com a orientação  $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$  das moléculas. Os ângulos polares,  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , possuem valores entre 0 e  $\pi$ , e o ângulo de diedro,  $\phi$ , descreve a rotação de  $\text{X}_2$  ou  $\text{HX}$  em relação à  $\text{H}_2$  também com valor entre 0 e  $\pi$ . É possível observar a definição das coordenadas na figura 3.1.

Nessa abordagem, o potencial de interação dependerá do sistema de coordenadas baseado na simetria do sistema. Assim, permite-se calcular um número reduzido de pontos (100 pontos para cada configuração principal) e obter uma superfície de energia potencial analítica, que poderá ser derivada para efetuar cálculos de dinâmica molecular, maximizada e/ou minimizada para obter estruturas de transição e mínimos locais e globais, que são pontos importantes para uma análise completa

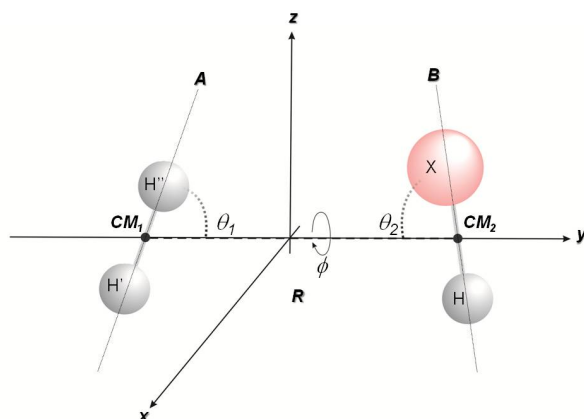


Figura 1.1 - Definição das coordenadas ( $R$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\phi$ ) em um sistema de coordenadas Cartesianas ( $x$  e  $z$ ) especificando a posição do complexo  $H_2 \dots X_2$  ou  $H_2 \dots HX$ , onde  $X$  trata-se dos átomos H, F, Cl e Br. A coordenada radial,  $R$ , é a distância entre os centros de massa  $CM_1$  da molécula de  $H_2$  e  $CM_2$  da molécula de  $X_2$  ou  $HX$ .  $\phi$  é o ângulo que descreve a rotação de  $X_2$  ou  $HX$  em volta do eixo  $y$  (similarmente a rotação de  $H_2$ ) e seu valor varia entre  $0$  e  $\pi$ .  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos polares com valores variando entre  $0$  a  $\pi$ , correspondendo a orientação dos eixos  $A$  e  $B$  (definidos, respectivamente, como o eixo paralelo à ligação H-H na molécula de  $H_2$  e o eixo paralelo à ligação X-X ou H-X) em relação a direção  $R$ .

da superfície.

Para a construção da SEP, as energias de interação serão obtidas utilizando o programa MOLPRO 10 (WERNER et al., version 2012.1) em CCSD(T)/aug-cc-pVQZ que, posteriormente, serão ajustadas utilizando uma função de Rydberg generalizada (MURREL et al., 1984; RYDBERG, 1931).

Esta dissertação é organizada de forma que: Uma descrição das teorias usadas para o cálculo da energia total de um sistema será apresentada no capítulo 2. No capítulo 3, estarão descritos os detalhes computacionais com metodologia e desenvolvimento. No capítulo 4 será demonstrado o método sete curvas (onde apresentamos um conjunto de sete curvas radiais que podem ser usadas para descrever a interação molecular). No capítulo 5 trata-se da análise e resultados obtidos para os sistemas  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ . E, por fim, conclusões finais e perspectivas foram relatadas no conteúdo do capítulo 6.

## 1.2 Ligação atômica: Forças e Energias de ligação

A compreensão de muitas das propriedades dos materiais está baseada no conhecimento das forças interatômicas que unem os átomos. Os princípios das ligações atômicas são melhor ilustrados considerando-se a interação entre dois átomos isolados à medida que eles são colocados em proximidade desde uma separação infinita. Para longas distâncias, as interações entre eles são desprezíveis; no entanto, à medida que os átomos se aproximam, cada um exerce forças sobre o outro. Essas forças são de dois tipos, atrativa e repulsiva, e a magnitude de cada uma delas é função da separação ou distância interatômica.

A força atrativa ( $F_A$ ) depende do tipo de ligação existente entre os dois átomos e sua magnitude varia com a distância. A força repulsiva ( $F_R$ ) entra em ação quando as camadas eletrônicas mais externas dos átomos começam a se sobrepor. Pode-se observar a representação esquemática na figura 1.2. A força líquida ( $F_L$ ) é a soma

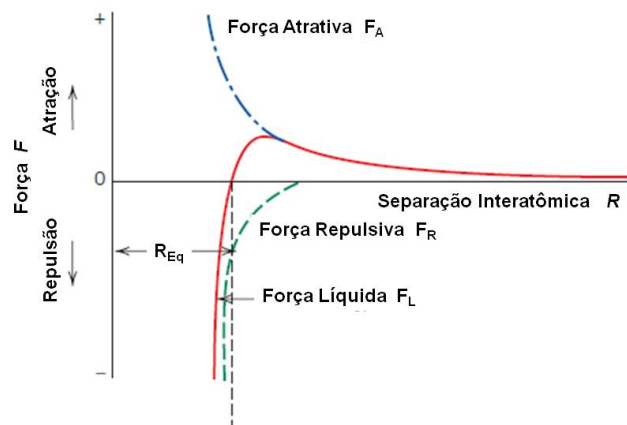


Figura 1.2 - Representação gráfica das forças de atração, repulsão e líquida em relação à separação interatômica entre dois átomos isolados.

das componentes de atração e repulsão, ou seja

$$F_L = F_A + F_R \quad (1.1)$$

que também é uma função da separação interatômica. Existe um estado de equilíbrio quando  $F_L$  é nula, ou seja, quando  $F_A = F_R$ . Neste caso, os dois átomos irão

permanecer separados pela distância de equilíbrio ( $R_{eq}$ ), que para muitos átomos é de aproximadamente 0,3 nm ( $3\text{\AA}$ ). Uma vez nesta posição, pela ação de uma força atrativa os dois átomos irão neutralizar qualquer tentativa de separá-los, e pela ação de uma força repulsiva também neutralizarão as tentativas de aproximar um contra o outro.

É mais comum trabalhar com energias potenciais de dois átomos do que com forças potenciais. Matematicamente, as energias se relacionam através da expressão:

$$E = \int F dr \quad (1.2)$$

Ou, para sistemas atômicos:

$$E_L = \int_{\infty}^R F_L dr \quad (1.3)$$

$$E_L = \int_{\infty}^R F_A dr + \int_{\infty}^R F_R dr \quad (1.4)$$

$$E_L = E_A + E_R \quad (1.5)$$

A representação gráfica pode ser visualizada na figura 1.3, onde é demonstrada a dependência das energias potenciais repulsiva, atrativa e líquida na separação interatômica para dois átomos isolados. A curva da energia líquida, soma das outras

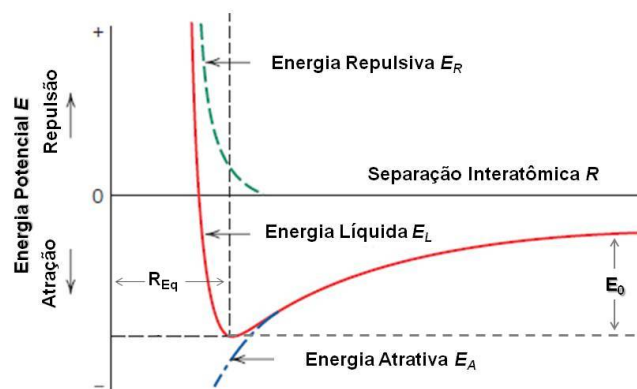


Figura 1.3 - Representação gráfica das energias potenciais em relação à separação interatômica entre dois átomos isolados.

duas energias, apresenta um vale de energia potencial ao redor do seu mínimo. A distância de equilíbrio  $R_{eq}$  corresponde à distância de separação no ponto de mínimo da curva. A energia de ligação  $E_0$  destes dois átomos corresponde à energia no ponto mínimo e representa a energia que seria necessária para separar os átomos até uma distância infinita.

Uma energia de ligação pode estar associada a cada átomo. A magnitude da  $E_0$  e a forma da curva variam de acordo com os átomos ligados e ambas dependem do tipo de ligação atômica. Muitas propriedades de materiais dependem de  $E_0$ , da forma da curva e do tipo de ligação.

Pode-se citar exemplos da importância da análise das curvas de energia potencial: os materiais que possuem grandes energias de ligação, em geral, também possuem temperaturas de fusão elevadas; à temperatura ambiente, as substâncias sólidas são formadas devido a elevadas energias de ligação, enquanto nos casos em que existem apenas pequenas energias de ligação o estado gasoso é favorecido; os líquidos prevalecem quando as energias são de magnitude intermediária. Além de que a rigidez mecânica (ou módulo de elasticidade) de um material depende da forma da sua curva da força em função da separação interatômica. A inclinação da curva na posição  $R = R_{eq}$  para um material relativamente rígido será bastante íngreme; as inclinações são menos íngremes para os materiais mais flexíveis. Além disso, o quanto um material se expande em função do aquecimento ou se contrai devido ao resfriamento está relacionado à forma da sua curva. Um vale profundo e estreito, que ocorre tipicamente para os materiais que possuem elevadas energias de ligação, está normalmente correlacionado com um baixo coeficiente de expansão térmica e alterações dimensionais relativamente pequenas em função de mudanças de temperatura.

## 1.2.1 Ligações interatômicas primárias

### 1.2.1.1 Ligações iônicas

É um tipo de ligação química devido à atração eletrostática entre dois íons de cargas opostas entre dois átomos.

Para descrever uma ligação iônica, o átomo de um elemento químico perde facilmente os seus elétrons de valência para o átomo de outro elemento químico. Neste processo, todos os átomos adquirem configurações estáveis ou de gás inerte e, adicionalmente, uma carga elétrica, ou seja, eles se tornam íons.

Um exemplo clássico é o do cloreto de sódio (NaCl). Um átomo de sódio pode

assumir a estrutura eletrônica do neônio (e uma carga líquida positiva unitária) pela transferência de seu único elétron de valência para um átomo de cloro. Após esta transferência, o íon cloro adquire uma carga líquida negativa e uma configuração eletrônica idêntica àquela do argônio. No cloreto de sódio, todo sódio e todo cloro existem como íons. Esse tipo de ligação está ilustrado esquematicamente na figura 1.4. As forças de ligação atrativas são de Coulomb (íons positivos e negativos, devido

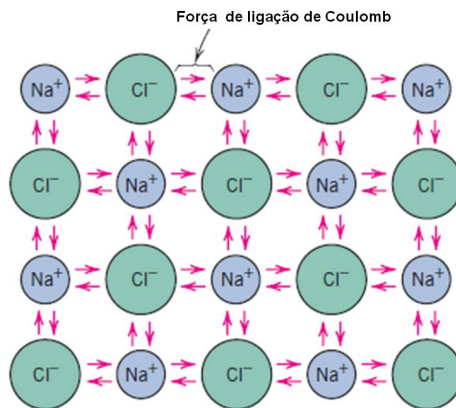


Figura 1.4 - Representação esquemática da ligação iônica no cloreto de sódio (NaCl).

às suas cargas elétricas líquidas, atraem uns aos outros). Para dois átomos isolados, a energia atrativa  $E_A$  é uma função da distância interatômica de acordo com a relação

$$E_A = -\frac{(Z_1e)(Z_2e)}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1.6)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ),  $Z_1$  e  $Z_2$  são as valências dos dois tipos de íons e  $e$  é a carga do elétron ( $1,602 \times 10^{-19} \text{C}$ ).

A ligação iônica é isotrópica (a magnitude da ligação é igual para todas as direções ao redor do íon) e ocorre somente se a variação da energia total da reação for favorável, ou seja, quando os átomos ligados têm energia mais baixa que os átomos livres. Quanto maior a variação da energia total, mais forte se tornará a ligação. As energias de ligação são altas e refletem na forma de temperaturas de fusão elevadas.

As energias de ligação, que geralmente variam na faixa entre 600 e 1500 kJ/mol (3 e 8 eV/átomo), são relativamente altas, o que é refletido na forma de temperaturas de fusão elevadas. A tabela 1.1 contém as energias de ligação e as temperaturas de fusão de alguns materiais iônicos que são, por característica, materiais duros e



Tabela 1.1 - Energias de ligação para vários sistemas de acordo com o tipo de ligação.

Ligação	Substância	Energia de Ligação	
		kJ/mol	eV/átomo
Iônica	NaCl	640,0°	3,30
	MgO	1000,0°	5,20
Covalente	Si	450,0°	4,70
	C	713,0°	7,40
	Hg	68,0°	0,70
Metálica	Al	324,0°	3,40
	Fe	406,0°	4,20
	W	849,0°	8,80
van der Waals	Ar	7,7°	0,08
	Cl <sub>2</sub>	31,0°	0,32
	NH <sub>3</sub>	35,0°	0,36
Hidrogênio	H <sub>2</sub> O - (H-O)	51,0°	0,52
	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> - (H...O)	20,4*	0,21
	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> - (H...O)	57,9*	0,60

° (CALLISTER, 2007) \* (VILELA et al., 2006)

quebradiços e, além disso, isolantes elétricos e térmicos.

### 1.2.1.2 Ligações covalentes

A ligação covalente é um tipo de ligação química caracterizada pelo compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles, que mantêm a molécula resultante unida. Dois átomos ligados de maneira covalente irão cada um contribuir com pelo menos um elétron para a ligação, e os elétrons compartilhados podem ser considerados como pertencentes a ambos os átomos.

A ligação covalente está ilustrada esquematicamente na figura 1.5 para uma molécula de metano (CH<sub>4</sub>). O átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, enquanto cada um dos quatro átomos de hidrogênio possui um único elétron de valência. Cada átomo de hidrogênio pode adquirir uma configuração eletrônica semelhante ao átomo de Hélio (dois elétrons de valência) quando o átomo de carbono compartilha um elétron com ele. O carbono agora possui quatro elétrons compartilhados adicionais, um de cada átomo de hidrogênio, completando um total de oito elétrons de valência, e a estrutura eletrônica semelhante ao do Neônio. A ligação covalente é altamente anisotrópicas, isto é, ela ocorre entre átomos específicos e pode existir somente na direção entre um átomo e o outro que participa no compartilhamento de elétrons.

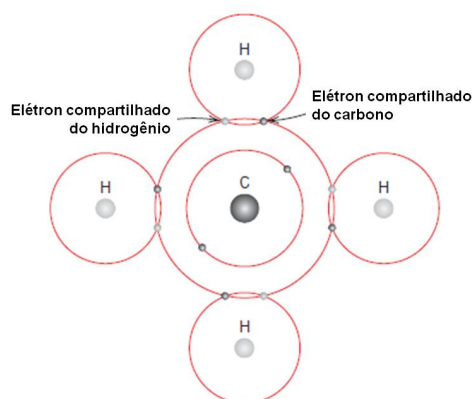


Figura 1.5 - Representação esquemática da ligação covalente em uma molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ).

Como resultado, moléculas covalentemente ligadas tendem a se formar em um número relativamente pequeno de formas características, exibindo ângulos de ligação específicos.

A força destas ligações é mais intensa que a das interações intermoleculares e comparável à força da ligação iônica.

Ligações covalentes normalmente ocorrem entre átomos com eletronegatividades altas e similares, dos quais a remoção completa de um elétron requer muita energia.

É possível a existência de ligações interatômicas que sejam parcialmente iônicas e parcialmente covalentes. Poucos compostos exibem ligações de caráter exclusivo.

### 1.2.1.3 Ligações metálicas

São ligações encontradas entre metais e suas ligas, onde os elétrons de valência não se encontram ligados a qualquer átomo particular no sólido e estão livres para se movimentar no interior do metal.

Estes elétrons livres formam uma “nuvem de elétrons” e os restantes, que não são os de valência, juntamente com os núcleos atômicos, formam os “núcleos iônicos” possuindo uma carga total positiva igual à carga total dos elétrons de valência. Como na ligação iônica, este tipo de ligação apresenta caráter isotrópico.

A figura 1.6 mostra a ilustração esquemática da ligação metálica. Os elétrons livres protegem os núcleos iônicos carregados positivamente das forças eletrostáticas

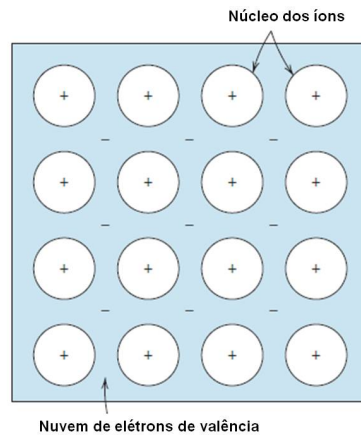


Figura 1.6 - Representação esquemática da ligação metálica.

mutuamente repulsivas que eles iriam, de outra forma, exercer uns sobre os outros; conseqüentemente, a ligação metálica apresenta caráter isotrópico. Adicionalmente, esses elétrons livres atuam como uma "cola" para manter juntos os núcleos iônicos. As energias de ligação para diversos metais estão listadas na tabela 1.1. A ligação pode ser fraca ou forte; as energias variam na faixa entre 68 kJ/mol (0,7 eV/átomo) para o Mercúrio e 850 kl/ mol (8,8 eV/átomo) para o Tungstênio.

### 1.2.2 Ligações interatômicas secundárias ou ligações de van der Waals

As ligações secundárias são ligações fracas se comparadas às ligações primárias, veja tabela 1.1. Elas existem virtualmente entre todos os átomos ou moléculas, mas podem ficar obscurecida na presença de qualquer uma das três ligações primárias.

As forças destas ligações secundárias surgem através de "dipolos" atômicos ou moleculares, pois um dipolo elétrico existirá sempre que houver alguma separação entre as frações positiva e negativa de um átomo ou molécula. Desta maneira, a ligação resultará da atração coulombiana entre a extremidade positiva de um dipolo e a região negativa de um dipolo adjacente, como indicado na figura 1.7(a). Logo, a *ponte de hidrogênio*, que é um tipo de ligação secundária, existirá entre algumas moléculas que possuïrem hidrogênio como um de seus constituintes.

#### 1.2.2.1 Ligações de dipolo induzido flutuantes

Um dipolo pode ser criado ou induzido em um átomo ou molécula que é normalmente simétrica (a distribuição espacial dos elétrons é simétrica em relação ao núcleo carregado positivamente), como mostra a figura 1.7(b). Todos os átomos estão em

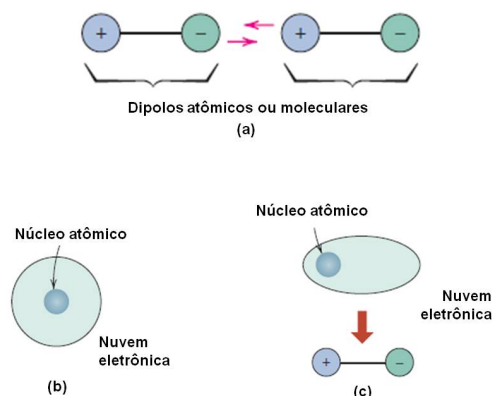


Figura 1.7 - Representação esquemática (a) da ligação de van der Waals entre dois dipolos - (b) de um átomo simétrico eletronicamente - (c) de um dipolo induzido.

constantemente movimentos vibracionais que podem causar distorções instantâneas e de curta duração em sua simetria, conseqüentemente criar pequenos dipolos elétricos, representado na figura 1.7(c).

Um destes dipolos pode produzir um deslocamento na distribuição eletrônica de um átomo (ou molécula) adjacente, induzindo neste átomo a formação de dipolo que será fracamente atraído ou ligado ao dipolo inicial (um tipo de *ligação de van der Waals*). As forças atrativas podem existir, mas são temporárias e flutuam ao longo do tempo.

A liquefação e, em alguns casos, a solidificação dos gases inertes e outras moléculas eletricamente neutras e simétricas, tais como  $H_2$  e  $Cl_2$  acontecem por causa da existência deste tipo de ligação. Fusão e temperaturas de ebulição são extremamente baixas em materiais para os quais a ligação dipolo induzido predomina; de todas as possíveis ligações intermoleculares, estas são as mais fracas. Energias de ligação do Argônio e do Cloro também são indicados na tabela 1.1.

### 1.2.2.2 Ligações entre moléculas polares e dipolo induzido

Moléculas polares são aquelas que possuem momentos de dipolo permanente em virtude de um arranjo assimétrico de regiões carregadas positivamente e negativamente.

A figura 1.8(a) apresenta uma representação esquemática de uma molécula de Cloro de Hidrogênio; um momento de dipolo permanente surge a partir das cargas

líquidas positiva e negativa que estão associadas, respectivamente, ao hidrogênio e cloro nas extremidades da molécula de HCl. As moléculas polares também podem induzir dipolos em moléculas apolares adjacentes, e uma ligação irá se formar como resultado das forças atrativas entre as duas moléculas. Além disso, a magnitude

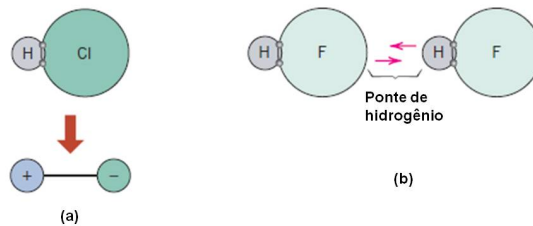


Figura 1.8 - Representação esquemática (a) de uma molécula polar de Cloreto de Hidrogênio (HCl) - (b) da ponte de Hidrogênio no Fluoreto de Hidrogênio (HF).

dessa ligação será maior do que aquela que existe para dipolos induzidos flutuantes.

### 1.2.2.3 Ligações de dipolo permanentes

As forças de van der Waals também irão existir entre moléculas polares adjacentes. As energias de ligação associadas são significativamente maiores do que aquelas para ligações envolvendo dipolos induzidos.

O tipo mais forte de ligação secundária é a **ligação de hidrogênio**, um caso especial de ligação entre moléculas polares. Ela ocorre entre moléculas nas quais o Hidrogênio está ligado covalentemente ao Flúor (como no HF), ao Oxigênio (como na  $H_2O$ ) e ao Nitrogênio (como no  $NH_3$ ). Para cada ligação H-F, H-O ou H-N, o único elétron do Hidrogênio é compartilhado com o outro átomo. Assim, a extremidade da ligação contendo o Hidrogênio consiste essencialmente em um próton isolado, carregado positivamente, e que não está neutralizado por qualquer elétron.

Essa extremidade carregada da molécula, altamente positiva, é capaz de exercer uma grande força de atração sobre a extremidade negativa de uma molécula adjacente, conforme está demonstrado na figura 1.8(b) para o HF. Essencialmente, este próton isolado forma uma ponte entre dois átomos carregados negativamente. A magnitude

da ligação de hidrogênio é geralmente maior do que aquela para outros tipos de ligações secundárias, e pode ser tão elevada quanto 51 kJ/mol (0,52 eV/molécula), como está mostrado na tabela 1.1. As temperaturas de fusão e ebulição para o Fluoreto de Hidrogênio e para a água são anormalmente elevadas para os seus baixos pesos moleculares, sendo isto uma consequência da *ligação de Hidrogênio*.

### 1.3 Ligações de van der Waals

Apesar do conhecimento das propriedades teóricas das ligações de hidrogênio (um tipo de ligação de van der Waals), outras importantes interações envolvendo o hidrogênio foram consideradas por Lipkowski *et al.* como parte integrante do conjunto de ligações intermoleculares, mais moderno até então registrado na literatura. (GRABOWSKI, 2011; LIPKOWSKI *et al.*, 2006)

Já as interações intituladas de van der Waals foram assim concebidas em reconhecimento ao físico holandês Johannes Diederik van der Waals pelos seus estudos com substâncias gasosas e líquidas, em uma proposta que objetivava a otimização dos modelos de Boyle e Charles (LEMES *et al.*, 2010) através da descrição do tamanho molecular e a força intermolecular atuante, a qual é composta pelas contribuições de Keesom (interação entre dipolo permanente-dipolo permanente) (HELDEN, 1999), Debye (interação entre dipolo permanente-dipolo induzido) (REIDING, 2010) e London (interação entre dipolo induzido-dipolo induzido) (LONDON, 1930).

As interações de van der Waals têm sido foco de muitas pesquisas, principalmente no aprimoramento de alguns métodos que falham na captura dos efeitos provenientes das forças de dispersão. (KAMIYA *et al.*, 2002)

Na química atômica-molecular, as interações consideradas fracas com características puramente eletrostáticas são as mais importantes, pois os sistemas são interpretados como sendo ligados e não covalentes, e nestas circunstâncias átomos formam as ligações químicas e moléculas atingem condições eletrônicas propícias para formarem estruturas intermoleculares estáveis. (OLIVEIRA; ARAUJO, 2012)

As ligações de van der Waals são, de fato, alicerces de suma importância para a Biologia, Medicina, Química, Engenharia, Física e áreas correlatas. (BEN-AVRAHAM, 2006; ROSE; WOLFENDEN, 1993; KUHN *et al.*, 2010; DESIRAJU, 2011)

## 1.4 Partição da energia

A energia potencial ( $V$ ) pode ser particionada e apresentada por diferentes pontos de vista que devem convergir para um tratamento apropriado da teoria de perturbação. Muitas vezes, contribuições de ordem superior fornecem efeitos opostos e tendem a se anular, de modo que consideramos apenas alguns componentes principais da interação, tomados como termos efetivos.

Com o objetivo de desenvolver representações funcionais apropriadas em termos de propriedades físicas básicas das partículas que interagem, e aderindo, em partes, às expressões habituais (por exemplo, (NOVICK et al., 1973; NOVICK et al., 1976; BALLE et al., 1979)), escolheu-se a seguinte partição de  $V$ :

$$V = V_{Rep} + V_{Dis} + V_{Ind} + V_{Ele} + V_{CT} + V_{SS} \quad (1.7)$$

Onde todos os termos dependem de  $R$ , a distância intermolecular, e da orientação relativa dos orbitais mais externos de qualquer uma das partes envolvidas na interação.  $V_{Rep}$ ,  $V_{CT}$  e  $V_{SS}$  dominam para curtas distâncias e somem rapidamente quando  $R$  aumenta. Enquanto que os outros termos começam a entrar em cena. Seu delicado equilíbrio produz o poço de potencial, cuja energia ( $E$ ) e localização ( $R_{eq}$ ) são as medidas mais importantes de força e amplitude do potencial de interação  $V(R)$ .

Os quatro primeiros termos na expressão 1.7 determinam a típica interação “não-covalente” onde a nomenclatura apropriada usa nomes como “iônica”, “van der Waals”, etc. Os termos  $V_{CT}$  e  $V_{SS}$  decorrentes, respectivamente, da transferência de carga e acoplamento spin-spin, desempenham o papel de componentes básicos adicionais. Eles representam as contribuições para a interação que, naqueles casos em que há troca de elétrons muito limitada e compartilhamento de elétron entre os dois parceiros, podem ser consideradas como exemplos de manifestação de ligações “químicas”.

Os termos da expressão 1.7 serão descritos a seguir:

- $V_{Rep}$ : Esta contribuição repulsiva é dominada pelas dimensões da nuvem eletrônica e efeitos de troca de curto alcance. É extremamente difícil para se obter quantitativamente.
- $V_{Dis}$ : O termo de dispersão surge de polarizações mútuas instantâneas que cada parte induz na outra.

- $V_{Ind}$ : Termo de indução, responsável pelos efeitos de polarização que a distribuição de carga de uma das partes induz na outra.
- $V_{Ele}$ : Este é simplesmente a interação de Coulomb entre as distribuições de carga permanente das duas espécies.
- $V_{CT}$ : Esta contribuição de transferência de carga (ou troca de carga) envolve um doador de elétrons e um receptor. Sua importância diminui com a diferença na energia  $D_e$  entre os estados dos sistemas, antes e depois do salto dos elétrons.
- $V_{SS}$ : O termo spin-spin enfraquece exponencialmente com R desde que dependendo novamente da sobreposição orbital. Esta força varia também com o valor do momento angular do spin do estado eletrônico.

#### 1.4.1 SAPT

SAPT (do inglês *Symmetry Adapted Perturbation Theory*) (BUKOWSKI et al., 2009) é um código computacional para aplicação na versão de muitos corpos da Teoria de Perturbação de Simetria Adaptada, utilizado para calcular a energia de interação de um dímero, ou seja, de um sistema que consiste de dois monômeros arbitrários de camada fechada. Cada monômero poderá ser um átomo ou uma molécula. Seus resultados fornecerão o perfil energético dos complexos, pois na metodologia SAPT, a energia de interação é expressa como uma soma de correções perturbativas onde cada correção é resultante de diferente efeito físico.

A decomposição da energia de interação dentro de componentes físicos distintos é uma característica única da SAPT que distingue este método a partir da abordagem supermolecular.

#### 1.5 O problema molecular

Para entender as ligações existentes entre os átomos, é necessário que se faça um estudo teórico de sistemas moleculares poliatômicos via mecânica quântica, que se dá através da resolução da fundamental equação de Schrödinger (veja apêndice A) associada a tais sistemas.

Este estudo da estrutura eletrônica requer o cálculo da energia total do sistema de acordo com os princípios da mecânica quântica e, logo após, a minimização desta energia em relação às coordenadas dos núcleos. Para sistemas mais simples, como



o átomo de Hidrogênio (H), é possível resolver a equação de Schrödinger de forma exata. Porém, em sistemas poliatômicos, a determinação desta energia envolve muitas partículas, sendo necessário adotar algumas aproximações para que o problema apresente solução dentro da formulação de Schrödinger.

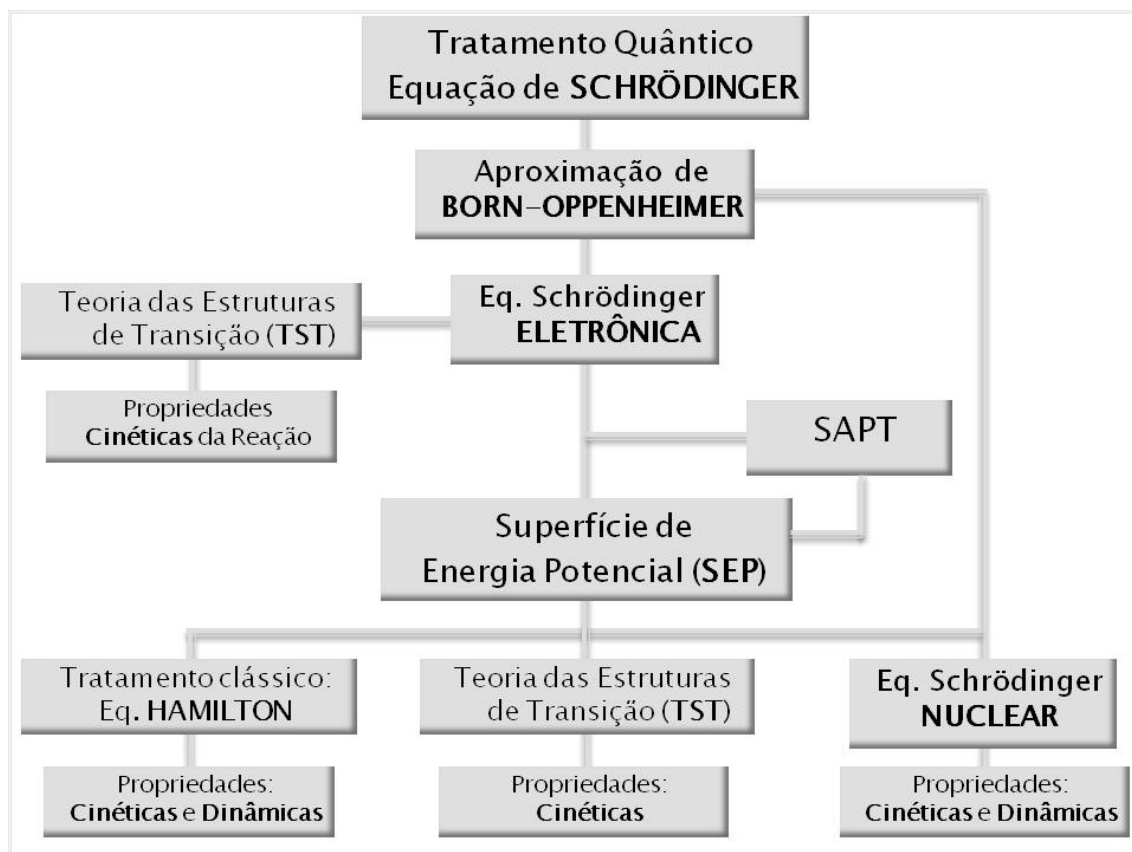


Figura 1.9 - Etapas envolvidas nos estudos teóricos de estrutura eletrônica.

Primeiramente, considera-se a Equação de Schrödinger independente do tempo que possibilita tratá-la de duas maneiras (tratamento eletrônico e tratamento nuclear). Esta primeira simplificação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) (BORN; OPPENHEIMER, 1927) que será descrita na seção 2.2.

No tratamento nuclear, a equação de Schrödinger nuclear trata diretamente os fenômenos da dinâmica molecular que poderão ser estudados e comparados mais cautelosamente em trabalhos futuros.

No tratamento eletrônico, a Equação de Schrödinger eletrônica trata a movimentação de elétrons para uma dada configuração nuclear, onde cada uma destas configurações

gera uma solução para a energia no estado eletrônico de interesse.

Mesmo assim, somente obtêm-se soluções para sistemas com muitos elétrons com o uso de métodos aproximativos, e a maioria destes métodos conhecidos baseia-se no método desenvolvido por Hartree e Fock (HF) (SZABO; OSTLUND, 1982) que será descrito na seção 2.3, que não considera totalmente a correlação eletrônica (interação entre elétrons em um sistema quântico) tornando necessário o uso de métodos superiores ao HF. Aplica-se ainda na determinação das propriedades de um sistema a Teoria de Perturbação de Møller Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934), o Método de Coupled Cluster (POPLE et al., 1978; BARTLETT; PURVIS, 1978a), etc.

Dessa forma, têm-se subsídios para determinar as propriedades cinéticas do sistema, através da Teoria das Estruturas de Transição (TST) (ATKINS; PAULA, 2006; BERRY et al., 2000). Por outro lado, através dos cálculos das energias eletrônicas do sistema, obtém-se a Superfície de Energia Potencial (SEP) que fornecerá todas as informações deste sistema. Para tanto, as energias eletrônicas obtidas para várias configurações nucleares devem ser ajustadas, obtendo a SEP do sistema e, a partir dela, pode-se desenvolver trabalhos de dinâmica usando tanto a equação de Schrödinger Nuclear quanto as equações de Hamilton (HIRST, 1985).

No entanto, cada uma destas etapas citadas é, em geral, realizada separadamente por diferentes grupos de pesquisa. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é criar todo o embasamento teórico adquirindo o conhecimento necessário para entender as etapas envolvidas na investigação completa do sistema, desenvolver a Superfície de Energia Potencial para os sistemas em estudo e, em trabalhos futuros, realizar um estudo através da metodologia SAPT com a finalidade de obter o perfil energético para melhor entendimento dos termos isotrópico e anisotrópicos.

Para acompanhar a evolução do desenvolvimento deste trabalho, estão descritas na figura 1.9 as etapas envolvidas nos estudos teóricos de estrutura eletrônica.

## 2 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

### 2.1 Introdução

A resolução da Equação de Schrödinger para a função de onda que representa um sistema molecular nos fornece a energia desse sistema, permitindo, a partir disso, obter diversas propriedades importantes, bem como propor mecanismos de reação e estruturas de intermediários.

Para descrever quanticamente uma molécula poliatômica qualquer, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo não relativística (SZABO; OSTLUND, 1982)

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano total não relativístico para um sistema de núcleos e elétrons descritos por vetores de posição  $R_A$  e  $r_i$ , respectivamente,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de estado do sistema,  $E$  é a energia total do sistema.

Um sistema de coordenadas molecular é mostrado na figura 2.1. A distância entre o  $i$ -ésimo elétron e  $A$ -ésimo núcleo é  $r_{iA} = |r_i - R_A|$ ; a distância entre o  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétron é  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ , e a distância entre o  $A$ -ésimo e  $B$ -ésimo núcleo é  $R_{AB} = |R_A - R_B|$ .

O operador Hamiltoniano da equação 2.1 de um sistema constituído por  $N$  elétrons

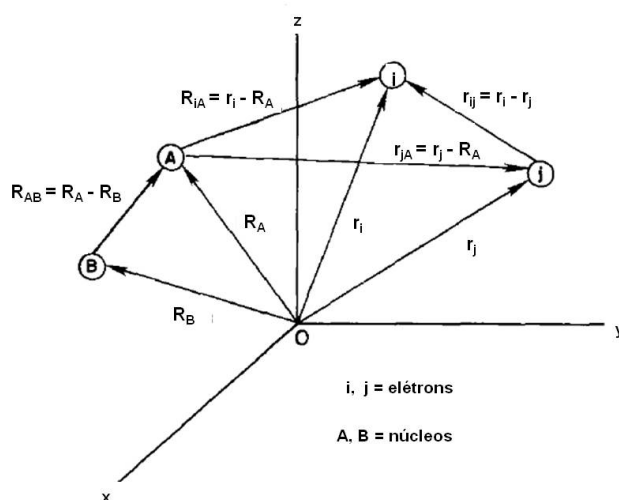


Figura 2.1 - Um sistema de coordenada molecular:  $i, j$  = elétrons;  $A, B$  = núcleos.

e  $M$  núcleos, em unidades atômicas (veja apêndice B), é dado por:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

onde  $M_A$  é a razão da massa dos núcleos A para a massa de um elétron, e  $Z_A$  é o número atômico do núcleo A. Os operadores Laplacianos  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  envolvem diferenciação com relação às coordenadas dos  $i$ -ésimo elétrons e aos  $A$ -ésimo núcleos. O primeiro termo ( $\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$ ) na equação 2.2 é o operador de energia cinética dos elétrons, o segundo termo ( $\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A}$ ) é o operador de energia cinética dos núcleos, o terceiro termo ( $\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ ) representa a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos, o quarto ( $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$ ) e o quinto termo ( $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ ) representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

A interação elétron-núcleo é forte o suficiente e não pode ser desprezada, sendo assim não há possibilidade de se resolver esta equação sem que haja aproximações. A separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e cristais. Fisicamente essa separação considera a magnitude das massas dos elétrons e dos núcleos e que, portanto, se pode imaginar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons. De qualquer forma, considera-se como uma boa aproximação que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos.

Uma das mais importantes aproximações dentro do ramo da física atômica e molecular é a aproximação de Born-Oppenheimer, descrita na próxima seção.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução da eq. 2.2 permanece complicada devido aos inúmeros acoplamentos elétrons-núcleos existentes no sistema. O fato dos núcleos possuírem uma massa mil vezes maior do que os elétrons faz com que os elétrons se movam muito mais rápido do que os núcleos. Essa é uma condição que facilita a resolução do problema, pois a dependência da função de onda que descreve a interação elétron-núcleo torna-se paramétrica em relação às coordenadas nucleares ( $\vec{R}$ ). Assim, a função de onda poderá ser expressa em termos de uma expansão adiabática dada pela expressão:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{el}(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}), \quad (2.3)$$

onde  $\psi_{ele}(\vec{r}; \vec{R})$  representa a função de onda eletrônica, que depende parametricamente das coordenadas nucleares, e  $\psi_N(\vec{R})$  é a função de onda nuclear. Substituindo a eq. 2.3 na eq. 2.1, pode-se reescrever o hamiltoniano descrito pela eq. 2.2 como uma soma das contribuições eletrônica e nuclear. Esta separação é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer (ou aproximação adiabática), que permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes últimos fixos. Por outro lado, ela permite que a equação de Schrödinger para o movimento nuclear seja resolvida considerando-se a influência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares. Esta aproximação produz uma imensa simplificação matemática no estudo mecânico-quântico das moléculas, ao preço de introduzir nos resultados um erro geralmente desprezível quando comparado com outros, criados por outras aproximações freqüentemente usadas (TECHNICAL-REPORT, ).

Desta forma, a equação que descreve a parte nuclear será dada pela seguinte expressão:

$$\hat{H}_N \psi_N = E_N(\vec{R}) \psi_N, \quad (2.4)$$

onde o hamiltoniano passa a ser

$$\hat{H}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

Já a equação que descreve a parte eletrônica será dada pela expressão:

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele} = E_{ele}(\vec{R}) \psi_{ele}, \quad (2.6)$$

enquanto que o hamiltoniano será

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

A eq. 2.7 é conhecida como a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo que deve ser resolvida para cada configuração nuclear  $\vec{R}$ . Assim, teremos um conjunto de funções de onda eletrônicas e suas respectivas energias, onde estas podem ser ajustadas para uma função  $V(\vec{R})$ . Esta função que fornece a energia eletrônica para cada configuração nuclear é conhecida como a Superfície de Energia Potencial (SEP).

A eq. 2.6 pode ser resolvida por métodos distintos de cálculo, dentre estes podem ser citados os seguintes métodos: *semi-empíricos*, *ab initio* e DFT (*Density Functional Theory*) (KOHN; SHAM, Nov 1965). Dentre os métodos *ab initio*, pode-se ter: *Hartree-Fock* (HF) (FOCK, 1930a; FOCK, 1930b), *Configuration Interaction* (CI) (SZABO; OSTLUND, 1982; VIANNA et al., 2004), *Møller Plesset Theory* (MP<sub>n</sub>) (MØLLER; PLESSET, Oct 1934), *Coupled Cluster Approximation* (CCA) (POPLE et al., 1993; BARTLETT; PURVIS, 1978b), *Quadratic Configuration Interaction* (QCI) (SZABO; OSTLUND, 1982), *Complete Active Space Multiconfiguration SCF* (CASSCF) (SZABO; OSTLUND, 1982; VIANNA et al., 2004), dentre outros, conhecidos como métodos pós HF. Pode-se citar ainda alguns métodos semi-empíricos: AM1 (DEWAR et al., 1985), PM3 (STEWART, 1989), MNDO (DEWAR; THIEL, 1977), dentre outros. Nas seções seguintes serão discutidos os principais métodos *ab initio* empregados nos cálculos realizados nesta dissertação.

### 2.3 Aproximação de Hartree e Fock

O objetivo principal da química quântica desde o nascimento da mecânica quântica é encontrar e descrever soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares.

Exceto os casos mais simples em que se consegue resolver analiticamente esta equação, como é o exemplo de uma partícula aprisionada numa caixa, o oscilador harmônico, o rotor rígido e o átomo de hidrogênio, cálculos da química quântica são encarados como problemas de muitos-elétrons em função do acoplamento dos termos de repulsão eletrônica.

Dentre os diversos métodos aproximativos usados atualmente, o mais popular é o método de Hartree-Fock (HF) que é equivalente à aproximação de orbital molecular, além de ser capaz de fornecer uma boa solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons (problema de muitos elétrons) num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater (SLATER, 1968), tem a vantagem de servir como um ponto de partida para outros métodos.

Essa aproximação é o primeiro passo rumo a aproximações mais sofisticadas utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica molecular, incluindo os efeitos da correlação eletrônica, consistindo basicamente em supor que a interação entre os elétrons de uma molécula ocorre por meio de um campo médio.

Considerando um sistema de  $N$  elétrons e desprezando a repulsão elétron-elétron,

o Hamiltoniano eletrônico total pode ser escrito como a soma de operadores que descrevem a energia cinética e potencial do  $i$ -ésimo elétron:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad (2.8)$$

Aternativamente,  $\hat{h}(i)$  pode ser um Hamiltoniano eficaz de um elétron, que inclui os efeitos de repulsão elétron-elétron de alguma forma média. Assim, o operador  $\hat{h}(i)$  é dado por um conjunto de autofunções de spin orbitais  $\{\chi_j\}$ , na forma:  $\hat{h}(i)\{\chi_j\}(X_i) = \varepsilon_j\{\chi_j\}(X_i)$ . Como  $\hat{H}$  é a soma de todos os  $N$  hamiltonianos a um elétron, isto implica que, uma autofunção para  $\hat{H}$  deve ser dada pelo produto das funções de onda de spins orbitais para cada elétron, o que é denominado como Produto de Hartree (SZABO; OSTLUND, 1982; VIANNA et al., 2004). Sendo assim, a expressão para a função de onda do produto de Hartree é dada por:

$$\phi^{HP}(X_1, X_2, \dots, X_N) = \chi_i(X_1)\chi_j(X_2) \dots \chi_k(X_N), \quad (2.9)$$

onde  $\phi^{HP}$  é autofunção de  $\hat{H}$  e é expressa por

$$\hat{H}\phi^{HP} = E\phi^{HP}, \quad (2.10)$$

sendo  $E$  o autovalor dado pela soma das energias de cada um dos spin orbitais que aparecem na autofunção  $\phi^{HP}$ , ou seja:

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k. \quad (2.11)$$

O produto de Hartree é uma função de onda não correlacionada ou uma função de onda de elétrons independentes, o que gera uma deficiência básica no mesmo. Dessa forma, não é feita a distinção entre os elétrons, mas mesmo assim consegue-se diferenciar o elétron 1 como sendo ocupante do spin orbital  $\chi_i$ , e o elétron 2 como ocupante do spin orbital  $\chi_j$  e, assim por diante.

O princípio de anti-simetria ou princípio de exclusão de Pauli (SZABO; OSTLUND, 1982) não faz distinção entre elétrons idênticos e requer que a função de onda eletrônica seja antissimétrica com relação à troca de coordenadas espaciais e de spin de quaisquer dois elétrons da seguinte forma

$$\phi(X_1, X_2) = -\phi(X_2, X_1). \quad (2.12)$$

Sendo que nesse formalismo, o elétron é descrito não apenas pelas coordenadas espaciais que formam o vetor  $\mathbf{r}$ , mas também pela coordenada de spin  $\omega$ . Assim, o vetor  $x$  pode ser escrito como

$$X = \{\mathbf{r}, \omega\}. \quad (2.13)$$

Como já citado anteriormente, o produto de Hartree não satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, portanto é preciso obter uma função de onda correta que obedeça ao princípio de antissimetria. Considerando dois elétrons, com o elétron 1 ocupando o spin orbital  $\chi_i(X_1)$  e o elétron 2 ocupando o spin orbital  $\chi_j(X_2)$ , tem-se:

$$\phi_{12}^{HP}(X_1, X_2) = \chi_i(X_1)\chi_j(X_2). \quad (2.14)$$

Mas, por outro lado, se o elétron 1 ocupar o spin orbital  $\chi_j$  e o elétron 2 ocupar o spin orbital  $\chi_i$ , tem-se

$$\phi_{21}^{HP}(X_1, X_2) = \chi_i(X_2)\chi_j(X_1). \quad (2.15)$$

Em cada um destes produtos de Hartree, fica claro a indistinguibilidade dos elétrons. Para se levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons e, simultaneamente, obedecer ao princípio de antissimetria, é preciso fazer uma combinação linear apropriada desses dois produtos de Hartree

$$\phi(X_1, X_2) = 2^{-\frac{1}{2}}[\chi_i(X_1)\chi_j(X_2) - \chi_j(X_1)\chi_i(X_2)] \quad (2.16)$$

onde a constante  $2^{-\frac{1}{2}}$  é o fator de normalização. O sinal negativo assegura que  $\phi(X_1, X_2)$  é antissimétrica com respeito à troca das coordenadas de dois elétrons.

A função de onda da equação 2.16 pode ser reescrita como um determinante da seguinte forma:

$$\phi(X_1, X_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(X_1) & \chi_j(X_1) \\ \chi_j(X_2) & \chi_i(X_2) \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

que é conhecido como determinante de Slater.

Para descrever a função de onda de um sistema de  $N$ -elétrons, podemos generalizar a equação 2.17 como sendo:

$$\phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(X_1) & \chi_j(X_1) & \dots & \chi_k(X_1) \\ \chi_i(X_2) & \chi_j(X_2) & \dots & \chi_k(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(X_N) & \chi_j(X_N) & \dots & \chi_k(X_N) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$



onde o fator  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  é o fator de normalização. Neste determinante, temos  $N$ -elétrons que ocupam  $N$  spin orbitais sem especificar qual elétron está em que orbital.

Em síntese, a aproximação de HF é a substituição de um problema complexo de  $N$  elétrons por  $N$  problemas de um elétron e combina o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater.

A vantagem de descrever esta função de onda como um determinante é que este obedece o princípio de exclusão de Pauli, isto é, a função de onda é antissimétrica em relação à troca das coordenadas de dois elétrons. E trocar as coordenadas de dois elétrons corresponde a trocar duas linhas do determinante de Slater, o que leva à troca do sinal do determinante. Dois elétrons ocupando o mesmo spin orbital, corresponde à duas colunas iguais nesse determinante e faz com que este seja igual a zero. Desta forma, a conclusão de tudo isto é que mais de um elétron não pode ocupar o mesmo spin orbital (princípio de exclusão de Pauli). Antissimetrizar um produto de Hartree para obter um determinante de Slater introduz efeitos de troca, assim chamados pelo fato de requererem que  $|\phi|^2$  seja invariante à troca de suas coordenadas espaciais e de spin de dois elétrons quaisquer. Em particular, um determinante de Slater incorpora a correlação de troca, onde o movimento de dois elétrons com spins paralelos é correlacionado.

Portanto, a função de onda antissimétrica pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de  $N$ -elétrons e também pode ser descrita por um único determinante de Slater, dado pela equação 2.18. Por questões de simplificação, será usado a notação a seguir para descrever tal determinante.

$$\phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} |\phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (2.19)$$

Assim, o conjunto de spin orbitais moleculares é expresso como

$$\chi(X) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r}) & \alpha(\omega) \\ \text{ou} & \\ \phi(\mathbf{r}) & \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.20)$$

Sendo assim, a teoria é não-relativística devido à introdução de duas funções de spin  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , que correspondem aos spins *up* e *down*, respectivamente; e são funções de uma variável de spin ( $\omega$ ) não específica. A forma de expressar a atuação destas funções é especificar que o conjunto das duas funções de spin é completo e que elas

são ortonormais,

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (2.21)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad (2.22)$$

De acordo com o princípio variacional (SZABO; OSTLUND, 1982) é dito que, para uma dada função de onda normalizada  $|\phi\rangle$  que satisfaça as condições de contorno apropriadas, o valor esperado do hamiltoniano é superior à energia exata do estado fundamental, ou seja, se

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (2.23)$$

então,

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0. \quad (2.24)$$

A igualdade é válida somente quando  $|\phi\rangle$  é idêntica à  $|\phi_0\rangle$  e  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano eletrônico total. Com isto, a questão agora é encontrar a “melhor” função de onda, ou os spins orbitais que minimizem a energia eletrônica  $E_0$ , dada por

$$E_0 = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle = \sum_a^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \quad (2.25)$$

onde,

$$\begin{aligned} \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_b \rangle &\equiv \langle a | h | a \rangle = \int dX_1 \chi_a^*(X_1) \hat{h}(r_1) \chi_a(X_1) \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \\ &\equiv \langle ab | | ab \rangle = \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \\ &= \int dX_1 dX_2 \chi_a^*(X_1) \chi_b^*(X_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_a(X_1) \chi_b(X_2). \end{aligned} \quad (2.26)$$

$P_{12}$  é um operador de permutação que troca a coordenada do elétron 1 com a do elétron 2. O termo  $\langle ab | ba \rangle$  surge devido à exigência de que as funções de onda sejam antissimétricas.

Pode-se variar sistematicamente os spin orbitais  $\chi_a$ , de acordo com o princípio variacional, mantendo a condição de vínculo destes serem ortonormais, ou seja,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Esta equação, para os spin orbitais, é a equação íntegro-diferencial de HF

$$\begin{aligned} \widehat{h}(1)\chi_a(1) &+ \sum_{b \neq a} \left[ \int dX_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) \\ &- \sum_{b \neq a} \left[ \int dX_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde

$$\widehat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.29)$$

que é conhecido como operador de uma partícula, como dito anteriormente. A energia do spin orbital  $\chi_a$  é  $\varepsilon_a$ .

A equação de HF, equação 2.28, pode ser reescrita como uma equação de autovalores

$$[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1)] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (2.30)$$

onde  $J_b(1)$  é o operador de Coulomb e é dado por:

$$J_b(1) = \int dX_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \chi_a(1) \quad (2.31)$$

$K_b(1)$  sendo o operador de troca e é expresso por:

$$K_b(1) = \int dX_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \chi_b(1) \quad (2.32)$$

que só tem sentido quando atua em um spin orbital  $\chi_a(1)$ , isto é,

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int dX_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_a(1). \quad (2.33)$$

Para o operador de Coulomb, tem-se:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int dX_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (2.34)$$

Os valores esperados dos potenciais de Coulomb e de troca  $J_b(1)$  e  $K_b(1)$ , são obtidos

através das integrais:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle &= \int dX_1 dX_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2), \\
&, \quad \langle \chi_a(1) | K_b(1) | \chi_a(1) \rangle \\
&= \int dX_1 dX_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2). \quad (2.35)
\end{aligned}$$

Analisando as duas últimas equações acima, pode-se notar que para  $b = a$  na equação 2.30, tem-se

$$[J_a(1) - K_a(1)] \chi_a(1) = 0, \quad (2.36)$$

portanto, restringindo a somatória somente em  $b$  e, então, definir o operador de Fock,  $f$ , por:

$$f(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (2.37)$$

Desta forma, tem-se a equação de HF, na forma canônica, dada por

$$f |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle, \quad (2.38)$$

$$\text{com } a = 1, 2, \dots, N. \quad (2.39)$$

O operador de Fock  $f(1)$  é a soma do operador de um elétron  $h(1)$  e um operador potencial efetivo de um-elétron, chamado potencial de HF  $v^{hf}(1)$ , (*PHF*) definido por:

$$v^{HF}(1) = \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (2.40)$$

Este potencial, é o potencial médio sentido pelo elétron 1 devido aos outros  $N - 1$  elétrons. Reescrevendo o operador de Fock, definido pela equação 2.37, este passa a ser expresso por:

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1). \quad (2.41)$$

As equações de HF formam um conjunto de equações de autovalores com os spin orbitais sendo as autofunções e as energias dos spin orbitais os autovalores. A solução exata para esta equação íntegro-diferencial corresponde aos spin orbitais exatos de HF. O PHF  $v^{hf}(\iota)$  sentido pelo  $\iota$ -ésimo elétron depende dos spin orbitais dos outros elétrons, isto é, o operador de Fock depende das autofunções  $|\chi_a\rangle$  que se quer determinar. Desta maneira, a equação de HF é não-linear e pode ser resolvida iterativamente.

Os  $N$  spin orbitais com energias inferiores são chamados de spin orbitais ocupados. O determinante de Slater formado por estes orbitais é a função de onda HF do estado

fundamental  $|\phi_0\rangle$  e é a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema, na forma de um único determinante. Os spin orbitais ocupados são designados por  $a, b, c, \dots (\chi_a, \chi_b, \dots)$  e o restante dos membros do conjunto  $\{\chi_{2K}\}$  são chamados de spin orbitais virtuais que serão representados por  $r, s, t, \dots (\chi_r, \chi_s, \dots)$ . A representação do determinante formado por estes spin orbitais pode ser vista na Figura 2.2

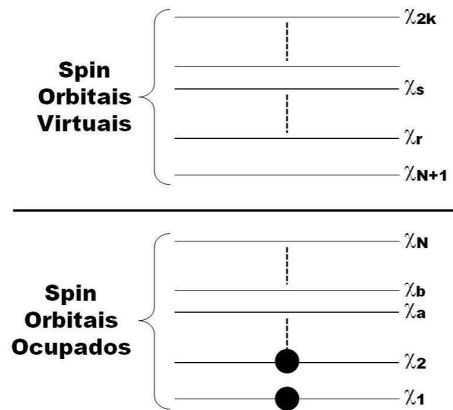


Figura 2.2 - Representação pictórica dos spins orbitais ocupados ( $\chi_1 \dots \chi_N$ ) e dos virtuais ( $\chi_{N+1} \dots \chi_{2\kappa}$ ).

A priori, eles são um número infinito de soluções para a equação de HF (equação 2.28), e um número infinito de spin orbitais virtuais. Na prática, a equação de HF é resolvida introduzindo um conjunto finito de funções de base espaciais conhecidas, que são as equações de HF-Roothaan (SZABO; OSTLUND, 1982).

Em geral, o conjunto de bases é finito, fazendo com que a solução obtida não seja a solução de HF exata e, sim, uma aproximação SCF (do inglês *self consistent field*). A solução SCF aproxima-se rapidamente da solução de HF, isto é, os spins orbitais obtidos aproximam-se dos spin orbitais exatos de HF. Na maioria dos casos, o método de HF fornece em média 98% da energia total (soma das energias eletrônicas e repulsão nuclear) não-relativística do sistema. A energia restante é a energia de correlação que pode ser calculada utilizando outros métodos, chamados de “pós HF”, como serão descritos nas próximas seções.

## 2.4 Métodos perturbativos

A energia obtida pelo método HF possui, em sua essência, um erro que está relacionado com a correlação eletrônica, ou seja, as interações eletrônicas são tratadas

como uma interação média autoconsistente (VIANNA et al., 2004). Este erro é uma característica do método variacional, baseado em um único determinante e a origem deste erro advém do fato de que no modelo de partículas independentes, visto anteriormente, é feita a aproximação em que as partículas se movem em um campo médio, gerado por todas as outras partículas, o que implica em desprezar a correlação dos movimentos individuais das mesmas. Então, a energia de correlação pode ser tratada como sendo a diferença entre a energia obtida pelo método HF restrito e a energia exata  $E_0$ , não relativística do sistema, como mostra a equação abaixo:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}. \quad (2.42)$$

Os métodos de teoria de perturbação de muitos corpos e *coupled cluster* são esquemas perturbativos usados para se obter a energia de correlação eletrônica. A teoria de perturbação é, até hoje, uma das mais poderosas ferramentas em física de muitos corpos. A mais popular é a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT), cuja ideia central é dividir o Hamiltoniano em uma parte principal que possui autofunções conhecidas, chamada Hamiltoniano não-perturbado, e uma parte restante chamada perturbação. Admite-se que a perturbação seja pequena, no sentido de que a solução exata tenha uma pequena diferença em relação a solução não-perturbada. A energia exata é escrita como uma soma de infinitas contribuições, chamadas ordens de perturbação. Sendo a perturbação pequena, espera-se que haja uma tendência de convergência da série perturbativa, de forma que apenas as contribuições de ordens mais baixas necessitem ser incluídas. Em química quântica, a forma usual de perturbação usa RSPT com a partição do Hamiltoniano eletrônico proposta por Møller-Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934), e por isso é chamada de teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) (POPLE et al., 1978). O método é também chamado teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT) (BARTLETT, 1981). Com o desenvolvimento de MBPT (ou MP) ficou claro que o avanço para ordens superiores da teoria de perturbação seria mais convenientemente desenvolvido usando a técnica alternativa, conhecida como *coupled cluster* (CC). Neste esquema, certas contribuições da série de perturbação podem eficientemente ser somadas até ordem infinita. MBPT e sua extensão natural, CC, constituem o tema desta seção que discute métodos perturbativos, para o tratamento de correlação eletrônica. Todo o desenvolvimento é feito supondo-se que o estado de referência (não perturbado) pode ser descrito por uma única configuração (Hartree-Fock). A seguir, será exposto a formulação básica RSPT que servirá como fundamento para a introdução de MBPT.

### 2.4.1 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Suponha que temos um sistema descrito por um Hamiltoniano  $H$ , que por simplicidade vamos supor independente do tempo, para o qual somos incapazes de resolver a equação de Schrödinger analiticamente

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.43)$$

Suponha também que exista um hamiltoniano  $H^{(0)}$ , que difere pouco de  $H$ , para o qual a equação

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (2.44)$$

pode ser resolvida exatamente. A ideia básica de RSPT é escrever o Hamiltoniano original como

$$H = H^{(0)} + V \quad (2.45)$$

de maneira que os autovalores e autofunções desconhecidos de  $H$  podem ser obtidos a partir dos autovalores e autofunções conhecidos de  $H^{(0)}$  e dos elementos de matriz de  $V$  na base das autofunções de  $H^{(0)}$ . Nesta partição,  $H^{(0)}$  é chamado Hamiltoniano não-perturbado e  $V$  é chamado perturbação.

Formalmente, é conveniente escrever

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (2.46)$$

onde o parâmetro  $\lambda$  é introduzido para facilitar o ordenamento das correções na energia e na função de onda. No final faremos  $\lambda = 1$ . A expressão acima deixa claro que tanto a energia como a função de onda perturbadas dependem parametricamente de  $\lambda$ , ou seja,

$$E_0 = E_0(\lambda) \quad (2.47)$$

$$\psi_0 = \psi_0(\lambda, q) \quad (2.48)$$

onde  $q$  representa o conjunto das coordenadas da função de onda. O subscrito  $0$  indica o estado de interesse, que na maioria das vezes é o estado fundamental. Uma expansão de  $E_0(\lambda)$  em torno de  $\lambda = 0$  nos dá

$$E_0(\lambda) = E_0^{(0)} + \left(\frac{dE_0}{d\lambda}\right)_\lambda = 0\lambda + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2E_0}{d\lambda^2}\right)_\lambda = 0\lambda^2 + \dots \quad (2.49)$$

Definindo

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{dE_0}{d\lambda}\right)_\lambda = 0, E_0^{(2)} = \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2E_0}{d\lambda^2}\right)_\lambda = 0, \dots \quad (2.50)$$

podemos escrever

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (2.51)$$

onde  $E_0^{(n)}$  é chamado correção de ordem  $n$  na energia. Analogamente, pode-se escrever

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots \quad (2.52)$$

onde  $\psi_0^{(n)}$  é a correção de ordem  $n$  na função de onda.

Para nossos propósitos vamos supor que o estado não-perturbado,  $E_0^{(0)}$ , seja não-degenerado. Supondo ainda que  $H$  e  $H^{(0)}$  sejam hermitianos e que as autofunções não-perturbadas sejam ortonormais, ou seja,

$$V = V^\dagger \quad (2.53)$$

$$H^{(0)} = H^{(0)\dagger} \quad (2.54)$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.55)$$

As correções na energia e na função de onda são obtidas fazendo-se a substituição das equações 2.51, 2.52 e 2.46 na equação de Schrödinger perturbada 2.43 e igualando-se os termos de mesma ordem em  $\lambda$ . Fazendo assim, obtemos

$$\begin{aligned} \lambda^0 &\rightarrow H^0 \psi_0^0 = E_0^0 \psi_0^0 \\ \lambda^1 &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^1 = (E_0^1 - V) \psi_0^0 \\ \lambda^2 &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^2 = (E_0^1 - V) \psi_0^1 + E_0^2 \psi_0^0 \\ \lambda^3 &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^3 = (E_0^1 - V) \psi_0^2 + E_0^2 \psi_0^1 + E_0^3 \psi_0^0 \\ &\vdots \\ \lambda^n &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^n = (E_0^1 - V) \psi_0^{n-1} + E_0^2 \psi_0^{n-2} + \dots + E_0^n \psi_0^0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

Multiplicando as equações acima por  $\langle \psi_0^0 |$  e utilizando o resultado

$$\langle \psi_0^0 | (H^0 - E_0^0) = 0 \quad (2.57)$$



obtemos

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \\
E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \psi_0^{(1)} \rangle \\
E_0^{(3)} &= \langle \psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \psi_0^{(2)} \rangle - E_0^{(2)} \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle \\
&\vdots \\
E_0^{(n)} &= \langle \psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \psi_0^{(n-1)} \rangle - E_0^{(2)} \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(n-2)} \rangle - \dots - E_0^{(n-1)} \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Os conjuntos de equações 2.56 e 2.59 permitem obter, pelo menos em princípio, as correções em qualquer ordem na função de onda e na energia.  $E_0^{(1)}$  é obtido imediatamente da primeira Equação 2.59; com isto, resolve-se a segunda Equação 2.56 e obtém-se  $\psi_0^{(1)}$ ; a partir daí obtém-se  $E_0^{(2)}$  da segunda Equação 2.59; resolve-se então a terceira Equação 2.56 para obter  $\psi_0^{(2)}$ , e daí obter  $E_0^{(3)}$  da terceira Equação 2.59, e assim por diante.

As expressões para as correções na energia, dadas na Equação 2.59, podem ser simplificadas utilizando-se a normalização intermediária. Consideremos, por exemplo, a segunda Equação 2.56. É fácil ver que se  $\psi_0^{(1)}$  for solução desta equação, então  $\psi_0^{(1)} + \gamma \psi_0^{(0)}$ , com  $\gamma$  arbitrário, também é solução. O mesmo raciocínio pode ser entendido para as outras correções, ou seja, se acrescentarmos qualquer múltiplo da função de onda não-perturbada  $\psi_0^{(0)}$  a qualquer  $\psi_0^{(n)}$ , obtém-se uma nova solução para as equações 2.56 e o número de soluções é, portanto, infinito. Uma das formas de se fixar a solução é impondo a *normalização intermediária*

$$\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0 \rangle = 1 \tag{2.59}$$

Substituindo  $\psi_0$  pela expansão (10), obtemos

$$\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(2)} \rangle + \dots = 1 \tag{2.60}$$

Para que esta identidade prevaleça para qualquer valor de  $\lambda$ , devemos ter

$$\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(n)} \rangle = \delta_{n0} \tag{2.61}$$

A normalização intermediária consiste, portanto, em impor que as correções na função de onda não tenham nenhum componente da solução não-perturbada, o que não implica que as correções de cada ordem sejam ortogonais entre si. Em princípio, a

função de onda perturbada não é normalizada, ou seja,

$$\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \neq 1 \quad (2.62)$$

Evidentemente, isto não é problema, uma vez que, após obtida,  $\psi_0$  pode ser normalizada.

Com a normalização intermediária as equações para as correções na energia se simplificam para

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(1)} \rangle \\ E_0^{(3)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(2)} \rangle \\ &\vdots \\ E_0^{(n)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(n-1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.63)$$

As equações acima sugerem que para se obter a energia corrigida até a ordem  $n$  é necessário o conhecimento da função de onda até ordem  $n-1$ . Na verdade, é possível mostrar (LOWDIN, 1965) que o conhecimento da correção de ordem  $n$ , na função de onda, nos permite calcular a correção na energia de ordem  $2n+1$ .

Porém, na maioria das vezes é muito difícil resolver exatamente o conjunto de equações 2.56. Nestes casos uma boa opção é obter a solução por expansão.

Os procedimentos anteriores mostram como as correções na energia e na função de onda podem ser obtidas exatamente a partir do conhecimento do espectro do problema não-perturbado e evidentemente pode ser estendido a ordens superiores. Entretanto, deve-se observar que as expansões requerem somas infinitas e, em muitos casos, uma integração sobre o contínuo. Frequentemente, estas somas terão que ser truncadas, dando apenas valores aproximados.

#### 2.4.2 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de muitos corpos normalmente utiliza a partição de Møller-Plesset e por isso é também chamada de Teoria de Perturbação de Møller-Plesset, a qual se baseia na teoria de Rayleigh-Schrödinger (MERZBACHER, 1998), que foi apresentada na seção 2.4.1, considerando uma separação conveniente do hamiltoniano total do sistema em duas partes:  $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}$ .

A teoria MPPT considera como  $\widehat{H}_0$ , o hamiltoniano não perturbado, a soma de operadores de Fock,

$$\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^N f(i) = \sum_{i=1}^N [h(i) + v^{HF}(i)], \quad (2.64)$$

e  $\widehat{V}$  é dado pela diferença do termo que representa a repulsão eletrônica e o potencial de HF, ou seja

$$\widehat{V} = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i). \quad (2.65)$$

Para se obter a expansão da perturbação para a energia de correlação, é necessária a escolha de um hamiltoniano que pode ser obtido por vários métodos. O hamiltoniano usado neste formalismo é o hamiltoniano de HF ( $\widehat{H}_0$ ), para um sistema de  $N$ -elétrons.

O problema agora consiste em resolver uma equação de autovalor do tipo

$$\widehat{H}|\phi_n^{(0)}\rangle = (\widehat{H}_0 + \widehat{V})|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (2.66)$$

com as autofunções e autovalores de  $\widehat{H}_0$  conhecidos, ou seja

$$\widehat{H}_0|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.67)$$

Se a perturbação  $\widehat{V}$  é muito pequena, espera-se que  $|\phi_n\rangle$  e  $E_n$  sejam próximos de  $|\phi_n^{(0)}\rangle$  e  $E_n^{(0)}$ , respectivamente. Para melhorar sistematicamente as autofunções e autovalores de  $\widehat{H}_0$ , e também para que eles se tornem cada vez mais próximos das autofunções e dos autovalores do hamiltoniano total,  $\widehat{H}$ , introduz-se um parâmetro de ordenamento,  $\lambda$ , tal que se possa escrever

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V}. \quad (2.68)$$

Expandindo as autofunções e os autovalores em uma série de Taylor de potências de  $\lambda$ , em torno de  $\lambda = 0$ , tem-se

$$|\phi_n\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.69)$$

$$|E_n\rangle = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.70)$$

onde  $E_n^{(\kappa)}$  é conhecido como a correção da energia de  $\kappa$ -ésima ordem. O problema agora passa a ser como expressar estas quantidades em termos da energia de ordem-zero e os elementos de matriz da perturbação  $\widehat{V}$  entre a função de onda não-

perturbada,  $\langle \phi_i | \widehat{V} | \phi_j \rangle$ . Isto, supondo que as séries dadas pelas equações 2.69 e 2.70 convergem para  $\lambda = 1$  e que, para uma pequena perturbação, onde apenas os primeiros termos da série são considerados, tem-se uma boa aproximação para a verdadeira função de onda e para o autovalor.

Impondo que as funções de onda de  $\widehat{H}_0$  sejam normalizadas  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 1$ , faz-se também uma normalização intermediária tal que,

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n \rangle = 1 \quad (2.71)$$

Esta normalização pode sempre ser feita, isso se  $|\phi_n^{(0)}\rangle$  e  $|\phi_n\rangle$  não forem ortogonais. Portanto, ao se multiplicar a equação 2.69 por  $\langle \phi_n^{(0)} |$  tem-se

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n \rangle = \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(2)} \rangle + \dots = 1. \quad (2.72)$$

sendo que a equação acima vale para todos os valores de  $\lambda$ . Consequentemente, os coeficientes de  $\lambda^\kappa$  devem ser iguais e assim tem-se,

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(\kappa)} \rangle = 0, \quad (2.73)$$

com  $\kappa = 1, 2, 3, \dots$ . Substituindo as equações 2.71 e 2.72 na equação 2.66, tem-se

$$\begin{aligned} & (\widehat{H}_0 + \widehat{V})(|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ & = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \dots)(|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots), \end{aligned} \quad (2.74)$$

Resolvendo o sistema em relação aos coeficientes de  $\lambda^\kappa$ , obtém-se:

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle \text{ para } n = 0 \quad (2.75)$$

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + \widehat{V} |\phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle \text{ para } n = 1 \quad (2.76)$$

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(2)}\rangle + \widehat{V} |\phi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \text{ para } n = 2 \quad (2.77)$$

e assim por diante.

Multiplicando cada uma destas equações por  $\langle \phi_n^{(0)} |$  e usando a relação de ortogonalidade dada pela equação 2.69, obtém-se as seguintes expressões para as energias de  $n$ -ésima ordem

$$E_n^{(0)} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (2.78)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (2.79)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(1)} \rangle \quad (2.80)$$

Todas as correções de ordem superior a dois na energia podem ser utilizadas para resolver o conjunto de equações 2.74 para  $|\phi_n^{(\kappa)}\rangle$  e então determinar a energia de  $\kappa$ -ésima ordem.

Reescrevendo a equação 2.76, que determina a função de onda de primeira ordem,  $|\phi_n^{(1)}\rangle$ , obtém-se

$$(E_n^{(0)} - \widehat{H}_0) |\phi_n^{(1)}\rangle = (\widehat{V} - E_n^{(1)}) |\phi_n^{(0)}\rangle = (\widehat{V} - \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle) |\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.81)$$

Esta equação é muito parecida com uma equação de autovalor, porém é uma equação diferencial não-homogênea (ou, em geral, íntegro-diferencial). Uma maneira de resolver equações semelhantes é expandir  $|\phi_n^{(1)}\rangle$  em termos das autofunções de  $\widehat{H}_0$ , onde se exige que formem um conjunto completo,

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\iota} c_{\iota}^{(1)} |\phi_{\iota}^{(0)}\rangle. \quad (2.82)$$

Multiplicando esta equação por  $\langle \phi_{\iota}^{(0)} |$ , tem-se

$$\langle \phi_{\iota}^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_{\iota}^{(0)} | \sum_{\iota} c_{\iota}^{(1)} \phi_n^{(1)} \rangle = c_{\iota}^{(1)}, \quad (2.83)$$

pois as autofunções de  $\widehat{H}_0$  são ortonormais. Além disso, da equação 2.73 pode-se verificar que  $c_n^{(1)} = 0$ , e desse modo

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\iota \neq n} \langle \phi_{\iota}^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle |\phi_{\iota}^{(0)}\rangle. \quad (2.84)$$

Multiplicando a equação 2.73 por  $|\phi_{\iota}^{(0)}\rangle$  e usando o fato de que as funções de onda de ordem zero são ortogonais, tem-se:

$$(E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)}) \langle \phi_{\iota}^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_{\iota}^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle. \quad (2.85)$$

Usando a expansão dada pela equação 2.84 na expressão da energia de segunda ordem dada pela equação 2.80, obtém-se

$$E_n^{(2)} = -\langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_n^{(1)} \rangle = \sum_{\iota} \langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_{\iota}^{(0)} \rangle \langle \phi_{\iota}^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle. \quad (2.86)$$

Finalmente, com a equação 2.85, obtém-se

$$E_n^{(2)} = \sum_{\iota} \frac{\langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_{\iota}^{(0)} \rangle \langle \phi_{\iota}^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)}} = \sum_{\iota} \frac{|\langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_{\iota}^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)}} \quad (2.87)$$

que é expressão para a correção de segunda ordem na energia.

A correção de primeira ordem na energia pode ser calculada, pois envolve apenas a integral  $\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle$ . Já para as outras correções na energia, deve-se calcular todos os elementos matriciais da coluna  $n$  (para  $E_n^{(2)}$ ) e ainda todos os elementos matriciais da matriz inteira para  $\phi_n^{(1)}$  e  $\phi_n^{(2)}$ . As maiores contribuições para a correção de segunda ordem na energia provêm dos níveis próximos ao nível  $n$ , como se pode ver na equação 2.87, devido ao fator  $\frac{1}{E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)}}$  comum nas correções.

De acordo com o teorema de Brillouin (SZABO; OSTLUND, 1982), somente as excitações duplas podem interagir diretamente com o determinante de HF. Com isto, a energia  $E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_{HF}$ . A primeira correção para a energia HF aparece com a energia de perturbação de segunda ordem. Este termo pode ser representado como uma soma de excitações duplas, que pode ser expresso por

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b, r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.88)$$

onde,  $\varepsilon_i$  refere-se à energia do orbital molecular  $i$ . A soma estende-se sobre todos orbitais moleculares ocupados ( $a, b, \dots$ ) e os virtuais ( $r, s, \dots$ ).

A obtenção de correções para a energia de ordem superiores é possível com o uso de uma álgebra bem mais complexa, então o que normalmente se faz é utilizar a representação diagramática (VIANNA et al., 2004) da teoria de perturbação orbital.

### 2.4.3 Método Coupled Cluster

O método de “coupled cluster” (CC) que é um esquema alternativo à MBPT, é capaz de fornecer a energia de correlação eletrônica de maneira sistemática e bastante eficiente.

A ideia do método CC é tratar um sistema de muitos elétrons separando-o em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. Calcula-se as interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois entre diferentes aglomerados.

A partir da segunda quantização (MERZBACHER, 1998), o determinante duplamente

excitado  $|\phi_{ij}^{ab}\rangle$  pode ser escrito como

$$|\phi_{ij}^{ab}\rangle = a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j |\phi_0\rangle \quad (2.89)$$

onde os operadores  $a_i$  e  $a_j$  removem os spin orbitais ocupados do determinante HF e os operadores  $a_a^\dagger$  e  $a_b^\dagger$  criam spin orbitais virtuais.

O mecanismo matemático que permite esta abordagem é o de escrever a função de onda de “coupled cluster” como

$$|\phi\rangle = e^T |\phi_0\rangle \quad (2.90)$$

onde  $T$  é chamado de operador de *cluster* e é definido como:

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_p \quad (2.91)$$

Os operadores  $T_1, T_2, \dots$  são definidos como:

$$T_1 \phi_0 = \sum_{i,a} C_i^a \phi_i^a, \quad (2.92)$$

$$T_2 \phi_0 = \sum_{ij,ab} C_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}. \quad (2.93)$$

Assim, as aplicações de  $T_1, T_2, \dots$  geram configurações mono, duplamente excitadas, e assim por diante; e  $\phi_i^a$  é a configuração onde o orbital ocupado  $\chi_i$  é substituído pelo spin orbital virtual  $\chi_a$ . Nesta notação,  $i$  e  $j, \dots$  representam orbitais ocupados no determinante de referência e  $a$  e  $b, \dots$  representam spin orbitais desocupados. Os coeficientes  $C$  são reais e chamados amplitudes *de cluster*. Basicamente,  $T_1$  é o operador que gera as configurações simplesmente substituídas e,  $T_2$  é o operador que gera as configurações duplamente substituídas, e assim por diante. Dessa maneira, faz-se uma relação com o método de interações de configurações reescrevendo a função de onda como

$$|\phi\rangle = (1 + U_1 + U_2 + U_3 + \dots) |\phi\rangle \phi_{ij}^{ab}. \quad (2.94)$$

com

$$U_1 = T_1 U_2 = T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2 U_3 = T_3 + \frac{1}{3!} T_1^3 + T_1 T_2 \quad (2.95)$$

e assim sucessivamente.  $U_i$  representa as substituições que aparecem na expansão da função de onda e pode ser separado em duas partes,

$$U_i = T_i + Q_i \quad (2.96)$$

onde  $T_i$  é o termo conexo e  $Q_i$  é o termo desconexo.

Os coeficientes  $C$ 's devem ser obtidos de forma que a função de onda  $|\phi\rangle$  seja uma solução da equação de Schrödinger eletrônica. Dessa forma, tem-se:

$$He^T|\phi_0\rangle = Ee^T|\phi_0\rangle. \quad (2.97)$$

Multiplicando a equação 2.97 por  $e^{-T}$ , tem-se:

$$e^{-T}He^T|\phi_0\rangle = e^{-T}Ee^T|\phi_0\rangle \quad (2.98)$$

que, conseqüentemente, pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} E|\phi_0\rangle &= [H + [H, T] + \frac{1}{2!}[[H, T], T] \\ &+ \frac{1}{3!}[[[H, T], T], T] \\ &+ \frac{1}{4!}[[[[H, T], T], T], T]|\phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.99)$$

Dessa forma, as equações para a energia e para as amplitudes de *cluster* são obtidas a partir da multiplicação da equação 2.98 por  $\langle\phi_0|$  e pelos determinantes substituídos até ordem  $p$ , da seguinte forma:

$$E = \frac{\langle\phi_0|e^{-T}He^T|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|e^{-T}e^T|\phi_0\rangle} \quad (2.100)$$

Dessa forma, de acordo com o teorema de Brillouin, somente contribuições duplas podem interagir com o determinante HF. Mas, as substituições simples, triplas, etc., contribuem para a energia de correlação através das substituições duplas. O que mostra que as substituições duplas devem ser as mais importantes no método CC. A primeira aproximação desse método inclui somente o termo  $T_2$  no operador de *cluster* e é chamada de aproximação CCD (do inglês *Coupled Cluster Double*). Com esta simplificação, a equação de Schrödinger eletrônica passa a ser

$$e^{-T_2}He^{T_2}|\phi_0\rangle = E|\phi_0\rangle. \quad (2.101)$$

Multiplicando a equação 2.101 por  $\langle\phi_0|$  e usando a equação 2.93, a energia eletrônica corrigida através deste método passa a ser escrita como

$$E = E_{SCF} + \sum_{i<j} \sum_{a<b} \langle ij||ab\rangle C_{ij}^{ab} \quad (2.102)$$



onde  $E_{SCF}$  é a energia HF obtida através do procedimento SCF. A solução das equações para as amplitudes de *cluster* constitui a maior dificuldade do método *coupled cluster*, pois ao se abrir os somatórios, pode-se verificar que todos os coeficientes aparecem em todas as equações, de modo que estas sejam acopladas e tenham que ser resolvidas autoconsistentemente. Este método está um tanto ultrapassado. Existem outros métodos mais convenientes, como CCSD e CCSD(T) que foram empregados neste trabalho.

## 2.5 Métodos computacionais

Para a solução da Equação de Schrodinger eletrônica, eq. 2.3, é necessário o uso de códigos de estrutura eletrônica. Hoje em dia, existem vários códigos disponíveis, alguns livres, como GAMESS (SCHMIDT et al., 1993), DALTON (HELGAKER et al., 1997), COLUMBUS (LISCHKA et al., 2012), e outros pagos como o GAUSSIAN (FRISCH et al., 2009) e MOLPRO (WERNER et al., version 2012.1).

Usando os métodos de correlação de elétrons locais, que reduzem significativamente o aumento do custo computacional com o tamanho molecular, cálculos *ab initio* podem ser realizados em moléculas muito maiores em relação à maioria dos outros programas. Estes métodos têm sido recentemente aumentados por termos explicitamente correlacionados, o que reduz fortemente tanto os erros de truncamento do conjunto de bases quanto os erros das aproximações locais.

A base do programa consiste na multiconfiguration SCF, multireferência CI e rotinas *coupled cluster*, e estes são acompanhados por um conjunto completo de recursos de apoio. Dentre muitos outros recursos, o pacote inclui:

- Muitas propriedades para um elétron.
- Algumas propriedades para dois elétrons.
- Camada fechada (*Closed – shell*) e Camada aberta (*Open – shell*), (spin restrito e irrestrito), campo auto consistente.
- Teoria da Densidade funcional com vários gradientes corrigidos de potenciais de troca e correlação.
- Multiconfiguração SCF, procedimento quadraticamente convergente. O programa pode otimizar a energia média ponderada de vários estados.
- Teoria de perturbação Møller-Plesset (MPPT), *Coupled Cluster*

(CCSD), a interação de configuração quadrática (QCISD), e Brueckner *Coupled Cluster* (BCCD) para sistemas de camada fechada.

- Teorias *coupled cluster* camada aberta *Open – Shell*.
- Gradientes de energia analíticos para métodos SCF, DFT, MP2 e QCISD(T).
- Otimização de geometria automática.
- Cálculos automáticos da frequência vibracional, intensidade e propriedades termodinâmicas.
- Execução paralela em máquinas de memória distribuída.

### 2.5.1 MOLPRO

MOLPRO (WERNER et al., version 2012.1) é um sistema completo de programas *ab initio* para cálculos de estrutura eletrônica, concebido e mantido por HJ Werner e PJ Knowles, e que contém contribuições de uma série de outros autores. Distinto de outros pacotes de química quântica comumente utilizados, a ênfase está em cálculos altamente precisos, com vasto tratamento do problema de correlação de elétrons através de *coupled cluster* e métodos associados.

Os métodos *coupled cluster* explicitamente correlacionados desenvolvidos recentemente forneceu resultados CCSD (T) com conjunto de base próximo ao limite de precisão já com conjuntos de base dupla- $\zeta$  ou tripla- $\zeta$ , reduzindo assim o esforço computacional para cálculos desta qualidade por duas ordens de magnitude.

O programa é escrito principalmente em padrão Fortran-90. Essas partes que são dependentes da máquina são mantidas através do uso de um pré-processador fornecido, o que permite uma fácil interconversão entre versões de máquinas diferentes. Cada versão do programa é transferido e testado em um número de sistemas. Uma grande biblioteca de conjuntos de bases orbitais comumente utilizados está disponível, que pode ser estendido, conforme necessário. Há um manual compreensível para usuários, que inclui instruções de instalação.

O grupo do LAP/INPE possui uma licença do tipo grupo de pesquisa para o uso deste programa (*software*). E no decorrer deste trabalho foi o código utilizado.

No apêndice C há um exemplo de arquivo de dados de entrada (*input*) e arquivo de dados de saída (*output*).

### 3 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (SEP)

#### 3.1 Introdução

O conceito de superfície de energia potencial tem-se revelado um dos mais fundamentais em diversos ramos da ciência (GLASSTONE *et al.*, 1941). Os mínimos numa superfície de energia potencial correspondem às geometrias de equilíbrio dos diversos isômeros e os pontos de sela, ou “estados de transição”, desempenham um papel muito importante na determinação da velocidade das reações químicas onde podem ocorrer.

Na superfície de energia potencial que caracteriza um sistema particular estão incorporadas informações acerca das espécies reativas isoladas (reagentes e produtos da reação), sobre a sua interação a grandes distâncias (interação de van der Waals), sobre as deformações moleculares que conduzem à formação ou ruptura de ligações químicas, sobre as barreiras energéticas que devem ser superadas para que seja possível a ocorrência de reação química e sobre as geometrias de equilíbrio e outras propriedades dos intermediários da reação. Não é difícil compreender a enorme importância que o conceito de superfície de energia potencial adquire nos mais diversos domínios científicos e que grande parte do esforço desenvolvido em Química Teórica se oriente para a formulação de métodos adequados ao seu cálculo.

Do ponto de vista computacional, muitos aspectos da química podem ser reduzidos à obtenção da SEP. Mas três problemas básicos relacionados às limitações computacionais devem ser levados em consideração ao resolver tal equação.

O primeiro deles é o número de configurações nucleares para os quais se deve calcular a energia eletrônica para descrever detalhadamente a SEP, desde a região de forte interação até as regiões assintóticas (é considerado muito grande, em alguns casos, chegando aos milhares).

Segundo, o sistema apresenta diferentes características físicas para diferentes posicionamentos dos núcleos, logo as funções de onda obtidas da solução da equação de Schrödinger serão bastante distintas para diferentes configurações nucleares. Com isso, é necessário empregar funções de base atômicas que sejam boas o suficiente para contornar este tipo de problema.

E o terceiro, é necessário empregar métodos *ab initio* bastante precisos para que se obtenha um bom resultado do cálculo da estrutura eletrônica.

No capítulo 2 deste trabalho descrevemos alguns dos principais métodos utilizados para o cálculo da estrutura eletrônica. Para a escolha do melhor método *ab initio* que será utilizado, leva-se em consideração as características físicas do sistema a ser estudado, bem como a precisão que se deseja das energias em cada região onde o processo ocorre especificamente e o tempo computacional disponível para a realização dos cálculos.

### 3.2 Metodologia e desenvolvimento

A Superfície de Energia Potencial (SEP) destes complexos pode ser representada esquematicamente em um sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z) e descrita por quatro coordenadas de Jacobi como mostrada na Figura 3.1. R é o vetor que conecta os centros de massa das duas moléculas. O eixo molecular do diátomo H<sub>2</sub> é designado pelo vetor A, imaginário, apontando da extremidade do átomo H', até a extremidade do outro átomo H". O eixo molecular do diátomo HX ou X<sub>2</sub> é designado pelo vetor B, imaginário, apontando da extremidade do átomo H (que também poderá ser X') até a extremidade do átomo X. Os ângulos polares são os ângulos formados entre os vetores R-A e R-B, respectivamente. O ângulo de diedro é o ângulo de torção usado para descrever a vibração fora do plano, formado entre os eixos A e B.

A SEP é representada a seguir como uma expansão em harmônicos hipersféricos, separando a dependência radial das angulares, utilizando uma função radial multiplicada por uma função angular:

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\pi \sum_{L_1, L_2, L} \nu_{L_1, L_2}^L(R) Y_{L_1, L_2}^L(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (3.1)$$

onde  $Y_{L_1, L_2}^L(\theta_1, \theta_2, \phi)$  são harmônicos hipersféricos bipolares (os ângulos são os mesmos indicados na Figura 3.1. Os coeficientes radiais  $\nu_{L_1, L_2}^L(R)$  são expansão dos momentos dependentes da coordenada R e incluem diferentes tipos de contribuições para o potencial de interações diatômicos com  $L_1, L_2 = 0, 1, 2, \dots, |L_1 - L_2| \leq L \leq L_1 + L_2$ ; então, pode-se escrever a equação como:

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\pi \sum_{L_1, L_2, L} \left[ \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \right] \nu_{L_1, L_2}^L(R) Y_{L_1}^m(\theta_1, \phi_1) Y_{L_2}^{-m}(\theta_2, \phi - \phi_1) \quad (3.2)$$

onde  $\begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix}$  é conhecido como o símbolo 3-j de Wigner (VARSHALOVICH et al., 1988),  $-\min(L_1, L_2) \leq m \leq \min(L_1, L_2)$ ,  $Y_{L_1}^m(\theta_1, \phi_1)$  e  $Y_{L_2}^{-m}(\theta_2, \phi - \phi_1)$  são os harmônicos hipersféricos, que podem ser truncados para  $L_1 = L_2 = 2$  (NOVILLO

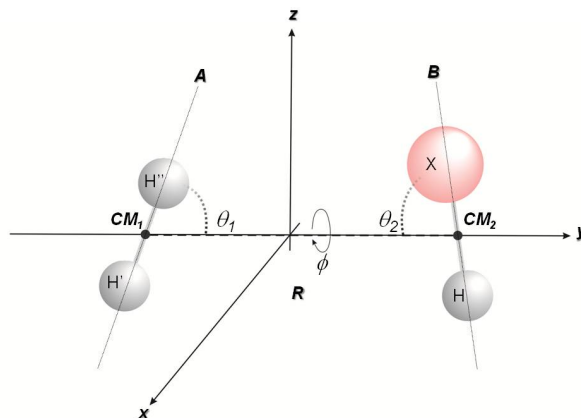


Figura 3.1 - Definição das coordenadas ( $R$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\phi$ ) em um sistema de coordenadas Cartesianas ( $x$  e  $z$ ) especificando a posição do complexo  $H_2 \dots X_2$  ou  $H_2 \dots HX$ , onde  $X$  trata-se dos átomos H, F, Cl e Br. A coordenada radial,  $R$ , é a distância entre os centros de massa  $CM_1$  da molécula de  $H_2$  e  $CM_2$  da molécula de  $X_2$  ou  $HX$ .  $\phi$  é o ângulo que descreve a rotação de  $X_2$  ou  $HX$  em volta do eixo  $y$  (similarmente a rotação de  $H_2$ ) e seu valor varia entre 0 e  $\pi$ .  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos polares com valores variando entre 0 a  $\pi$ , correspondendo a orientação dos eixos  $A$  e  $B$  (definidos, respectivamente, como o eixo paralelo à ligação H-H na molécula de  $H_2$  e o eixo paralelo à ligação X-X ou H-X) em relação a direção  $R$ .

et al., 2011). Para o sistema  $H_2 \dots X_2$  somente os termos pares são considerados, enquanto que para o sistema  $H_2 \dots HX$ ,  $L_1$  será par enquanto  $L_2$  poderá ser par ou ímpar, conseqüentemente  $L$  poderá ser par ou ímpar, devido a simetria do sistema.

Após manipulações algébricas, obtém-se para os complexos  $H_2 \dots X_2$ :

$$\begin{aligned}
V_{H_2 \dots X_2}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) &= \nu_{000}(R) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{022}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{202}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1)) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{16} \nu_{220}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&+ 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
&+ 12 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2) \\
&- \frac{5\sqrt{14}}{112} \nu_{222}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&- 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
&+ 6 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2) \\
&+ \frac{3\sqrt{70}}{224} \nu_{224}(R)(2(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&+ (1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
&- 16 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2)) \tag{3.3}
\end{aligned}$$

e para os complexos  $H_2 \dots HX$ :

$$\begin{aligned}
V_{H_2 \dots X_2}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) &= \nu_{000}(R) \\
&+ \sqrt{3}\nu_{011}(R)(\cos(\theta_2)) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{4}\nu_{022}(R)(1 + 3\cos(2\theta_2)) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{4}\nu_{202}(R)(1 + 3\cos(2\theta_1)) \\
&- \frac{\sqrt{3}}{4}\nu_{211}(R)(1 + \cos(2\theta_1))\cos(\theta_2) \\
&- 3\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2) \\
&+ \frac{\sqrt{3}}{4}\nu_{213}(R)(1 + \cos(2\theta_1))\cos(\theta_2) \\
&- 2\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{16}\nu_{220}(R)(1 + \cos(2\theta_1))(1 + \cos(2\theta_2)) \\
&+ 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2)\cos(\phi)) \\
&+ 12\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2) \\
&- \frac{5}{8\sqrt{14}}\nu_{222}(R)(1 + \cos(2\theta_1))(1 + \cos(2\theta_2)) \\
&+ 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2)\cos(\phi)) \\
&- 6\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2) \\
&+ \frac{3}{16}\sqrt{\frac{5}{14}}\nu_{224}(R)(2(1 + \cos(2\theta_1))(1 + \cos(2\theta_2)) \\
&+ (1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2)\cos(\phi)) \\
&- 16\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2)) \tag{3.4}
\end{aligned}$$

A fim de avaliar a expansão dos momentos  $\nu_{L_1, L_2}^L(R)$ , foram definidas 6 e 9 configurações principais para os complexos  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , respectivamente (ver figura 3.2), cuja escolha é devido a considerações de ordem física e geométrica. A vantagem de tal escolha é selecionar um número de configurações que permitem a interpolação para corresponder plenamente às condições de simetrias entre as moléculas que formam o sistema. A classificação das configurações depende dos valores de  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\phi$ .

Fixando estes parâmetros, teremos um sistema de 6 e 9 equações similares às equações 3.3 e 3.4, respectivamente, porém agora com os valores dos ângulos definidos de acordo com as configurações principais. Estas equações podem ser invertidas algebricamente pela **regra de Cramer** (teorema da álgebra linear que fornece a solução de um sistema de equações lineares em termos de determinantes), fornecendo as-

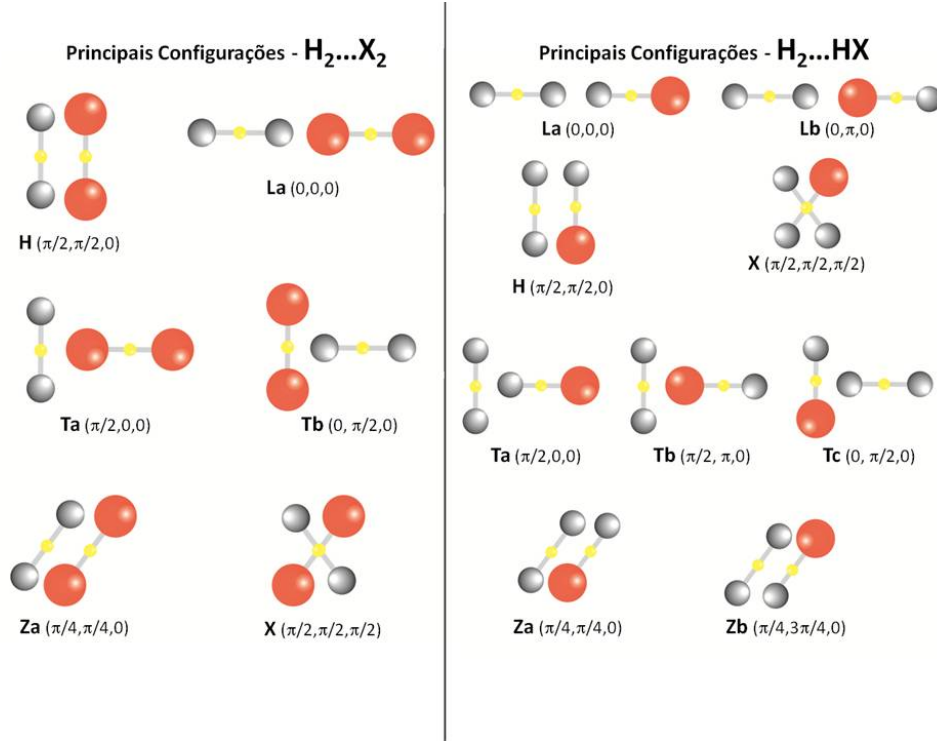


Figura 3.2 - Ilustração das configurações utilizadas. Em parênteses, todos os três valores indicando os ângulos  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\phi$  relatados.

sim os momentos desejados (isotrópico e anisotrópico) em função das geometrias determinadas:

$$\nu_{000}(R)_{H_2...X_2} = \frac{1}{9} \{2V_H(R) + V_L(R) + 2[V_{Ta}(R) + V_{Tb}(R) + V_X(R)]\} \quad (3.5)$$

$$\nu_{022}(R)_{H_2...X_2} = \frac{1}{9\sqrt{5}} [2V_H(R) - V_L(R) - 2V_{Ta}(R) + V_{Tb}(R) + V_X(R)] \quad (3.6)$$

$$\nu_{202}(R)_{H_2...X_2} = \frac{1}{9\sqrt{5}} [2V_H(R) - V_L(R) + V_{Ta}(R) - 2V_{Tb}(R) + V_X(R)] \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \nu_{220}(R)_{H_2...X_2} &= \frac{2}{45\sqrt{5}} \{4V_H(R) - V_L(R) \\ &\quad - 5[V_{Ta}(R) + V_{Tb}(R) + V_X(R)] + 12V_Z(R)\} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \nu_{222}(R)_{H_2...X_2} &= \frac{1}{45} \sqrt{\frac{2}{7}} \{13V_H(R) - V_L(R) \\ &\quad + 7[V_{Ta}(R) + V_{Tb}(R) - 2V_X(R)] - 12V_Z(R)\} \end{aligned} \quad (3.9)$$



$$\nu_{224}(R)_{H_2 \dots X_2} = \frac{8}{15} \sqrt{\frac{2}{35}} [V_H(R) + V_L(R) + 2V_Z(R)] \quad (3.10)$$

e

$$\begin{aligned} \nu_{000}(R)_{H_2 \dots HX} &= \frac{1}{18} \{4V_H(R) + V_{La}(R) + V_{Lb}(R) \\ &+ 2[V_{Ta}(R) + V_{Tb}(R) + 2(V_{Tc}(R) + V_X(R))]\} \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \nu_{011}(R)_{H_2 \dots HX} &= \frac{1}{6\sqrt{3}} [V_{La}(R) - V_{Lb}(R) \\ &+ 2V_{Ta}(R) - 2V_{Tb}(R)] \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \nu_{211}(R)_{H_2 \dots HX} &= \frac{1}{30\sqrt{3}} \{6V_H(R) + [3 - 2\sqrt{2}]V_{La}(R) \\ &+ [3 + 2\sqrt{2}]V_{Lb}(R) + [3 + 2\sqrt{2}]V_{Ta}(R) + [3 - 2\sqrt{2}]V_{Tb}(R) \\ &+ 6[V_{Tc}(R) - 2(V_{Za}(R) + V_{Zb}(R))]\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \nu_{213}(R)_{H_2 \dots HX} &= \frac{1}{30} \{2\sqrt{2}V_H(R) \\ &+ [2 + \sqrt{2}]V_{La}(R) + [-2 + \sqrt{2}]V_{Lb}(R) + [-2 + \sqrt{2}]V_{Ta}(R) \\ &+ [2 + \sqrt{2}]V_{Tb}(R) + 2\sqrt{2}[V_{Tc}(R) - 2(V_{Za}(R) + V_{Zb}(R))]\} \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \nu_{022}(R)_{H_2 \dots HX} &= \frac{1}{9\sqrt{5}} [-2V_H(R) + V_{La}(R) + V_{Lb}(R) \\ &+ 2(V_{Ta}(R) + V_{Tb}(R) - V_{Tc}(R) - V_X(R))] \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \nu_{202}(R)_{H_2 \dots HX} &= \frac{1}{9\sqrt{5}} [-2V_H(R) + V_{La}(R) + V_{Lb}(R) \\ &- V_{Ta}(R) - 2V_{Tb}(R) + 4V_{Tc}(R) + V_X(R)] \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \nu_{220}(R)_{H_2 \dots HX} &= \frac{1}{45\sqrt{5}} \{14V_H(R) + [2 - 3\sqrt{2}]V_{La}(R) \\ &+ [2 + 3\sqrt{2}]V_{Lb}(R) - [2 + 3\sqrt{2}]5[V_{Ta}(R) + [-2 + 3\sqrt{2}]V_{Tb}(R) \\ &- 2[2V_{Tc}(R) + 5V_X(R)] - 6V_{Za}(R) + 6V_{Zb}(R)]\} \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
\nu_{222}(R)_{H_2\dots HX} &= \frac{1}{45}\sqrt{7}\{10\sqrt{2}V_H(R) + [3 - 2\sqrt{2}]V_{L_a}(R) \\
&- [3 - 2\sqrt{2}]V_{L_b}(R) + [3 + 2\sqrt{2}]V_{T_a}(R) + [-3 + 2\sqrt{2}]V_{T_b}(R) \\
&+ 2\sqrt{2}[2V_{T_c}(R) - 7V_X(R) - 3V_{Z_a}(R) + 3V_{Z_b}(R)]\} \quad (3.18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nu_{224}(R)_{H_2\dots HX} &= \frac{2}{15}\sqrt{\frac{2}{35}}\{2V_H(R) + [1 + \sqrt{2}]V_{L_a}(R) \\
&+ [1 + \sqrt{2}]V_{L_b}(R) - \sqrt{2}V_{L_b}(R) + [-1 + \sqrt{2}]V_{T_a}(R) \\
&- [1 + \sqrt{2}]V_{T_b}(R) - 2[V_{T_c}(R) + 2V_{Z_a}(R) - 2V_{Z_b}(R)]\} \quad (3.19)
\end{aligned}$$

O termo isotrópico total da energia potencial é dado pela expressão  $\nu_{000}$ . Este termo é importante, pois pode ser medido experimentalmente por feixe molecular (PIRANI et al., 2006) e pode ainda ser comparado com outros sistemas semelhantes oferecendo uma certa referência, como será demonstrado neste trabalho.

Esta metodologia fornece uma SEP analítica, que pode, por exemplo, ser utilizada para cálculos de dinâmica molecular.

## 4 MÉTODO SETE CURVAS

O ajuste de curvas é um método que consiste em encontrar uma curva que se ajuste a uma série de pontos, que tenha um comportamento pré-estabelecido, obedeça a uma série de parâmetros adicionais, dependentes das propriedades da curva desejada e com o menor erro quadrático médio (rms).

Em muitas situações, os resultados de pesquisas são obtidos na forma de pontos  $(x_i, y_i)$ , cujo comportamento demonstra o relacionamento de uma *variável independente* (ou explicativa) com uma, ou mais, *variável dependente* (ou resposta).

Assim, para definir uma função que descreva o sistema, não se deve optar por uma forma polinomial interpoladora dos pontos obtidos, mas sim uma curva que melhor se ajusta a estes pontos levando em consideração a existência de erros que, em geral, não são previsíveis. Uma das vantagens de se obter uma curva que se ajusta adequadamente a estes pontos é a possibilidade de prever os valores da função (variável dependente) para valores da variável explicativa que estão fora do intervalo fornecido. Ou seja, é possível fazer uma extrapolação com uma aproximação razoável.

Logo, o problema de ajuste de curvas no caso em que se tem uma tabela de pontos  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ , com  $x_i$  pertencentes ao intervalo  $[a, b]$ , consiste em dadas  $m + 1$  funções  $g_0(x), g_1(x), \dots, g_m(x)$  contínuas em  $[a, b]$ , obter  $m + 1$  coeficientes  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_m$ , de tal forma que

$$f(x) = \beta_0 g_0(x) + \beta_1 g_1(x) + \dots + \beta_m g_m(x) \quad (4.1)$$

se aproxime de  $y(x)$ , que fornece os valores  $y_1, y_2, \dots, y_n$  dos pontos tabelados.

Este é um modelo matemático linear do sistema real, pois os coeficientes  $\beta_i$  a serem determinados aparecem linearmente arranjados, embora as funções  $g_i(x)$  possam ser não-lineares, como  $g_0(x) = e^x$  e  $g_1(x) = 1 + x^2$ , por exemplo.

O grande problema é como escolher adequadamente estas funções de tal forma que se possa determinar os pontos principais numa curva de Energia Potencial (veja figura 4.1. Para isto, normalmente, observa-se a tabela de dados para ver a forma geral dos pontos, ou então baseia-se em fundamentos teóricos do experimento que fornece a tabela. No caso da curva apresentada na figura 4.1, a função deve ter as seguintes características: quando  $R \rightarrow 0$ ,  $E \rightarrow \infty$  (região de repulsão); quando  $R \rightarrow \infty$ ,  $E \rightarrow E_{Ref}$  (região assintótica); deve-se ser mínima para  $R = R_{eq}$ .

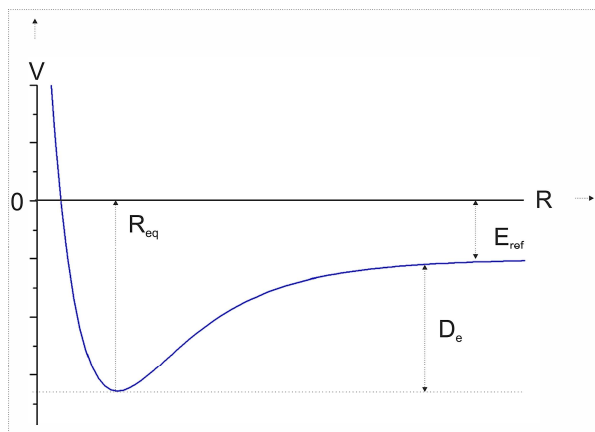


Figura 4.1 - da curva de Energia Potencial de um dado sistema unidimensional.

Existem diversas funções na literatura, (KUMAR; SHANKER, 1992; HEIDARI et al., 2013), que podem descrever a curva apresentada na figura 4.1. Neste capítulo discutiremos sete diferentes funções de ajuste (*Bond-Order*, *Lennard-Jonnes*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*) para demonstrar qual delas apresentará o melhor desempenho.

#### 4.1 Bond Order

Laganà e Garcia introduziram as coordenadas Bond Order (BO) (GARCÍA; LAGANÀ, 1985b; GARCÍA; LAGANÀ, 1985a) e o conceito de Bond Order (BO) foi introduzido por L. Pauling como um parâmetro de classificação da força de ligação (PAULING, 1947). A ordem de ligação entre dois átomos é definido por:

$$n = e^{-\beta(R-R_{eq})} \quad (4.2)$$

onde  $R$  é a distância internuclear entre os átomos,  $R_{eq}$  representa a distância de equilíbrio e  $\beta$  é um parâmetro ligado à constante de força da ligação.

Quando a distância internuclear é igual à distância de equilíbrio, a ordem de ligação é igual a 1. Com o crescimento da distância entre os átomos, há uma diminuição da ordem de ligação até que se atinja o valor zero na situação onde a separação entre os átomos é infinita. Com a diminuição das distâncias, a ordem de ligação aumenta até atingir o valor  $e^{(\beta R_{eq})}$ . Desta forma, no espaço BO a interação diátomo-diátomo é confinada no intervalo entre 0 e  $e^{(\beta R_{eq})}$ .

Os termos  $V$  têm a forma de polinômios de grau  $N$  na variável BO,  $n_i$ , expressos

por:

$$V(R) = -D_e \left( \sum_{i=1}^N c_i n_i \right) + E_{ref} \quad (4.3)$$

## 4.2 Lennard-Jones

Vamos considerar a interação entre dois átomos neutros que estão separados por uma distância muito maior que o raio de qualquer um deles. Apesar de neutros, esses átomos podem apresentar um momento dipolar local não nulo devido ao movimento dos elétrons ao redor do núcleo, e isso se traduz por uma interação (força) atrativa, conhecida como força de Van der Waals (REIF, 1965; CALLISTER, 2007; COHEN-TANNOUDJI, 1977). À medida que a distância entre os átomos vai diminuindo, outra interação começa a ser importante: a proximidade de cargas de mesmo sinal origina uma força repulsiva eletrostática (repulsão coulombiana). O resultado final da competição entre estas duas forças é a formação e coesão de uma molécula.

Como essas forças dependem apenas da distância, elas são conservativas, ou em outras palavras, o trabalho realizado por elas somente depende dos pontos inicial e final do movimento considerado. Isto significa que podemos associar a tais forças um potencial  $V(R)$  tal que a força seja obtida através do seu gradiente. Este potencial que retém as características de repulsão e atração é conhecido como o potencial de Lennard-Jones (também referido como potencial L-J, potencial 6-12 ou, menos comumente, potencial 12-6) e é um modelo matemático simples, proposto em 1924 por John Lennard-Jones (CHIQUITO; ALMEIDA, 1999) e tem a forma

$$V(R) = 4D_e \left[ \left( \frac{c_{12}}{R} \right)^{12} - \left( \frac{c_6}{R} \right)^6 \right] \quad (4.4)$$

onde  $D_e$  é a profundidade do poço do potencial e  $R$  é a distância (finita) internuclear de equilíbrio.

O termo  $\left(\frac{c_{12}}{R}\right)^{12}$  descreve a repulsão e o termo  $\left(\frac{c_6}{R}\right)^6$  descreve a atração.

Quando tratamos moléculas é comum considerarmos que a cada movimento dos núcleos os elétrons se rearranjam rapidamente em torno deles, de modo que podemos desprezar as possíveis deformações da nuvem eletrônica (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

O potencial de Lennard-Jones é uma aproximação. A forma do termo que descreve a repulsão não tem nenhuma justificativa teórica; a força repulsiva deve depender

exponencialmente da distância, mas o termo da fórmula de L-J é mais conveniente devido à facilidade e eficiência de calcular  $R^{12}$  como o quadrado de  $R^6$ . Sua origem física está relacionada ao *princípio de exclusão de Pauli*: quando duas nuvens eletrônicas circulando os átomos iniciam a se sobrepôr, a energia do sistema aumenta abruptamente. O expoente <sup>12</sup> foi eleito exclusivamente por sua facilidade de cálculo. A solução computacional deste problema faz uso de conceitos básicos em análise numérica (como derivadas e integrais), permitindo a ligação entre o uso de ferramentas computacionais e a solução de problemas físicos.

Estes parâmetros podem ser ajustados para reproduzir dados experimentais ou podem ser deduzidos de resultados muito precisos de cálculos de química quântica.

Nesta dissertação, foi necessário reescrever a função L-J, equação 4.4, acrescentando termos intermediários, para reproduzir melhor o ajuste, como sendo:

$$V(R) = \left[ \left( \frac{c_{12}}{R} \right)^{12} + \left( \frac{c_{10}}{R} \right)^{10} - \left( \frac{c_8}{R} \right)^8 - \left( \frac{c_6}{R} \right)^6 \right] + E_{ref} \quad (4.5)$$

onde os termos  $\left( \frac{c_{10}}{R} \right)^{10}$  e  $\left( \frac{c_8}{R} \right)^8$  são os intermediários e  $E_{ref}$  é a Energia de referência.

### 4.3 Morse

O potencial de Morse foi introduzido em 1929 para tratar vibrações em moléculas diatômicas (MORSE, 1929) e é um modelo conveniente para a energia potencial destas moléculas. É uma melhor aproximação para a estrutura vibratória da molécula do que o oscilador harmônico quântico porque inclui explicitamente os efeitos da ligação de ruptura, tais como a existência de estados não ligados. Desde então esse potencial tem sido amplamente usado em física molecular, tendo papel importante na descrição de modos vibracionais moleculares.

É possível determinar a equação de movimento de uma partícula tratando teoricamente algumas equações de forma bastante simples. Para o potencial de Morse (SCHIFF, 1968), é definido pela seguinte expressão:

$$V(R) = D_e \left( 1 - e^{-\beta(R-R_{eq})} \right)^2 + E_{ref} \quad (4.6)$$

Onde  $D_e$  e  $\beta$  são parâmetros relacionados, respectivamente, com a profundidade e largura do poço de potencial,  $R_{eq}$  representa o ponto no eixo x onde o potencial tem o seu menor valor e  $E_{ref}$  é a Energia de referência.

A figura 4.1 mostra um exemplo da forma geral do potencial para um conjunto específico de parâmetros.

#### 4.4 Rydberg generalizada

Para ajustar cada diátomo, podemos usar a função de Rydberg Generalizada (MURREL et al., 1984; RYDBERG, 1931) a qual é expressa pela seguinte equação:

$$V(R) = -D_e \left[ 1 + \left( \sum_{i=1}^5 a_i (R - R_{eq})^i \right) \right] e^{-a_1(R-R_{eq})} + E_{ref} \quad (4.7)$$

$$V(R) = -D_e [1 + a_1(R - R_{eq}) + a_2(R - R_{eq})^2 + a_3(R - R_{eq})^3 + \dots] e^{(-a_1(R-R_{eq}))} + E_{ref} \quad (4.8)$$

sendo que  $R - R_{eq}$  é o deslocamento da posição de equilíbrio  $R_{eq}$ ,  $D_e$  é a energia de dissociação da molécula em  $R = R_{eq}$ , os termos  $a_i$ , com  $i = 1$  até  $n =$  grau do polinômio, são os coeficientes a serem ajustados e  $E_{ref}$  é a Energia de referência.

Esta função tem um carácter bastante flexível, pois representa bem tanto a parte harmônica da SEP, quanto a parte assintótica (para uma distância  $R$  grande). Isso se deve ao fato desta função ser um produto de um polinômio (que depende das distâncias internucleares) com uma função de amortização (exponencial). Esta função tem um mínimo quando  $R = R_{eq}$ .

Neste trabalho, usamos  $n = 5$  e, conseqüentemente, a função de Rydberg Generalizada de quinto grau.

#### 4.5 Tang and Toennies

No modelo de Tang and Toennies (TT), ajustado às energias de interação (*ab initio*), o curto intervalo de potencial repulsivo é adicionado ao potencial atrativo de longo alcance, que é dada pelas séries de dispersão amortecida (TANG; TOENNIES, 2002)

$$V(R) = D_e e^{(a_1 R + a_2 R^2 + a_3 R^{-1} + a_4 R^{-2})} - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \left[ 1 - e^{(-bR)} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right] + E_{ref} \quad (4.9)$$

Onde os coeficientes  $D_e$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $b$  bem como os coeficientes de dispersão  $C_{2n}$  foram ajustados independentemente. O parâmetro  $b$  é o único parâmetro nas funções de amortecimento.

Uma vez que os coeficientes de dispersão,  $C_{2n}$ , para a maioria dos sistemas podem ser teoricamente previstos com um elevado grau de precisão, a equação 4.9 dependerá essencialmente somente de dois parâmetros  $D_e$  e  $b$ .

Em geral, as séries de dispersão amortecida devem incluir todos os termos necessários para a convergência.

Neste trabalho, através das comparações com outros potenciais mencionados, ficou estabelecido que a aproximação com  $n$  até 8 é, no presente contexto, uma representação adequada do potencial preciso na região de van der Waals. Daqui em diante, todas as curvas de energias comparadas nesta dissertação foram calculadas com seis termos de dispersão.

#### 4.6 Tietz

Em 1963, Tietz (TIETZ, 1963) propôs uma função de energia potencial para moléculas diatômicas que é convencionalmente definida em termos de quatro parâmetros, mais o  $D_e$  e  $R_{eq}$ .

$$V(R) = D_e + D_e \frac{(a_1 + a_2) e^{-2\alpha(R-R_{eq})} - a_2 e^{-\alpha(R-R_{eq})}}{(1 + a_3 e^{-\alpha(R-R_{eq})})^2} + E_{ref} \quad (4.10)$$

Os parâmetros  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $\alpha$  podem ser determinados de modo a ajustar os valores calculados pelos cálculos *ab-initio*.

#### 4.7 Varshni

Uma versão generalizada da função de energia potencial para moléculas diatômicas foi escrita por Varshni (VARSHNI, 2007) e adotada neste trabalho para descrever as curvas de energia potencial. As funções de Varshni são diversas e usaremos neste trabalho a do tipo III. Seus parâmetros são facilmente obtidos.

$$V(R) = D_e \left( 1 - \left( \frac{R_{eq}}{R} \right) e^{-a(R^2 - R_{eq}^2)} \right)^2 + E_{ref} \quad (4.11)$$

onde  $D_e$ ,  $R_{eq}$ ,  $R$  e  $E_{ref}$  são, respectivamente, a energia de dissociação, a distância de equilíbrio da ligação, a distância internuclear e a energia de referência. O parâmetro  $a$  controla a forma da curva.



## 4.8 Correlação

Com o objetivo de verificar a qualidade de todos os ajustes realizados neste trabalho, tornou-se interessante e necessário determinar alguns parâmetros de tal forma que as funções sejam relacionadas entre si.

A busca pela melhor Função de Energia Potencial (FEP) depende de três parâmetros de interesse especial: valores de distância internuclear ( $R_{eq}$ ), energia de dissociação ( $D_e$ ) e a constante de força ( $k_e$ ).

A FEP ideal será aquela que possuir os parâmetros determinados pelos valores exatos de  $R_{eq}$ ,  $D_e$  e  $k_e$ . Isto é fácil de ser conferido para moléculas diatômicas, mas não no caso de dímeros moleculares.

Existem alguns parâmetros adimensionais, conhecidos como parâmetro de Sutherland,  $\Delta$ ,  $F$ ,  $G$  e  $P$ , (VARSHNI, 2007; VARSHNI, 2008; VARSHNI; SHUKLA, 1965; PARR; BORKMAN, 1967), que podem ser usados aqui, lembrando que:

$$V(R_{eq}) - V(\infty) = -D_e \quad (4.12)$$

$$\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R=R_{eq}} = 0 \quad (4.13)$$

$$\left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_{eq}} = k_e \quad (4.14)$$

e definindo:

$$X = \frac{V^{III}(R_{eq})}{V^{II}(R_{eq})} \quad (4.15)$$

$$Y = \frac{V^{IV}(R_{eq})}{V^{II}(R_{eq})} \quad (4.16)$$

$$F = -\left[\frac{X R_{eq}}{3} + 1\right] \quad (4.17)$$

$$G = \left[\frac{5}{3}X^2 - Y\right] R_{eq}^2 \quad (4.18)$$

$$P = \frac{V^{IV}(R_{eq}) \cdot V^{II}(R_{eq})}{[V^{III}(R_{eq})]^2} \quad (4.19)$$

$$\Delta = \frac{k_e R_{eq}^2}{2 D_e} \quad (4.20)$$

onde  $V^{II}(R_{eq})$ ,  $V^{III}(R_{eq})$  e  $V^{IV}(R_{eq})$  são as derivadas segundas, terceiras e quartas do potencial na distância de equilíbrio.

Para cada tipo de ajuste, a forma dos parâmetros  $\Delta$ , F, G e P será diferente, pois estes estão relacionados com as derivadas do potencial.

## 5 ANÁLISE E RESULTADOS

Os cálculos *Ab Initio* são realizados utilizando o código de estrutura eletrônica que resolve a Equação de Schrödinger eletrônica para posições predefinidas dos núcleos, usando a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), como citado no capítulo 2. Todos os cálculos foram realizados usando o pacote do programa MOLPRO10 (WERNER et al., version 2012.1). Para cada geometria, as energias para a formação da SEP foram calculadas usando a metodologia supramolecular:

$$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (5.1)$$

onde  $E_{int}$  é a energia de interação (ligação),  $E_{AB}$  a energia do complexo,  $E_A$  a energia do dímero A e  $E_B$  a energia do dímero B.

A energia do complexo é dada pela expressão 5.1, com cálculos *single point* (ponto único), para um nível de excitação simples, duplas e triplas do método *coupled-cluster* (CC) com um tratamento de perturbação não iterativa [CCSD(T,FULL)/aug-cc-pVQZ], cuja ideia é representar um sistema de muitos elétrons em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons, o qual exige especificar um conjunto de funções de base, neste caso aug-cc-pVQZ (uma base quádrupla-zeta consistente da Correlação de Dunning argumentada (JR., 1989)) que inclui funções de difusão. Estas funções são utilizadas a fim de melhorar as propriedades elétricas das moléculas, tal como a polarizabilidade. Todos os cálculos incluíram a correção de erros da superposição de bases (BSSE) (BOYS; BERNARDI, 2002) e todos os elétrons foram explicitamente correlacionados (FULL).

Neste trabalho, temos um sistema de quatro corpos o que implica em seis graus de liberdade. Por se tratar de sistemas não reativos tipo van der Waals (vdW), ou seja, distância de ligação entre os monômeros muito maior que a distância de ligação entre os átomos, iremos aproximar para um modelo de rotor rígido, onde o comprimento de ligação dos monômeros serão congeladas na sua geometria de equilíbrio.

### 5.1 Estudo de base

Para a escolha do conjunto de base aug-cc-pVQZ, foi realizado um estudo baseado nas propriedades elétricas do monômeros, (veja apêndice C), conforme as tabelas 5.1 e 5.2, onde são comparadas distância de equilíbrio, frequência, momento de dipolo e polarizabilidade com dados de referência. Das tabelas 5.1 e 5.2, podemos

observar que as funções de base não argumentadas não reproduzem a polarizabilidade, importante para estimar a energia de interação isotrópica de complexos de van der Waals, por isto não podem ser consideradas neste estudo. Todas as espécies do tipo  $X_2$ , com  $X=H, F, Cl$  ou  $Br$ , apresentam momento de dipolo nulo.

Para o  $H_2$ , a partir da base cc-pVQZ já ocorre uma estabilidade na determinação da geometria, enquanto que a frequência apresenta o menor erro na base cc-pV5Z e para a polarizabilidade na aug-cc-pVDZ. Para o  $F_2$ , a frequência e a polarizabilidade apresentam o menor erro nas bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, respectivamente, e o menor erro na geometria é para a base cc-pV5Z, bem como para o HF,  $Cl_2$  e HCl. Tanto para o  $Cl_2$  quanto para o HCl, a polarizabilidade tem um erro inferior na base aug-cc-pVTZ.

Usando a base aug-pV5Z, obteve-se o menor erro na frequência, dipolo e polarizabilidade para HF, frequência para  $Cl_2$  e dipolo para HCl. Com a base cc-pVTZ, frequência para HCl e geometria para HBr. A frequência apresentou um erro mínimo para  $Br_2$  e HBr nas bases aug-cc-pVDZ e cc-pVDZ, respectivamente. Com as bases aug-cc-pVQZ para  $Br_2$  e aug-cc-pVTZ para HBr, obteve-se a melhor geometria.

Exceto para o  $Br_2$  (cc-pVDZ), as bases argumentadas (aug) foram as que apresentaram os menores erros quando se tratava de polarizabilidade.

Tentando equilibrar a precisão química dos resultados com tempo computacional, concluímos que a base aug-cc-pVQZ é a melhor entre o custo/benefício, e será a qual empregaremos no decorrer deste trabalho.

Tabela 5.1 - Propriedades elétricas dos monômeros sendo  $R_{eq}$  a distância de equilíbrio dada em Angstrom ( $\text{\AA}$ ),  $\omega$  o modo vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\mu$  momento de dipolo em Debye (D) e  $\alpha$  a polarizabilidade ( $\text{\AA}^3$ ).

$\text{H}_2$					
	$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$	
base	0.7608	4382.20	-	2.9614	
cc-pVDZ	0.7617	4345.13	-	5.2482	
aug-cc-pVDZ	0.7428	4408.00	-	3.9097	
cc-pVTZ	0.7428	4404.57	-	5.2184	
aug-cc-pVTZ	0.7419	4404.17	-	4.4309	
cc-pVQZ	0.7419	4402.53	-	5.1950	
aug-cc-pVQZ	0.7419	4400.76	-	4.6938	
cc-pV5Z	0.7419	4400.33	-	5.1869	
aug-cc-pV5Z	0.7414 <sup>1</sup>	4401.00 <sup>2</sup>	-	5.3104 <sup>6,7</sup>	
Referência					
$\text{F}_2$					
	$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$	
base	1.4577	783.27	-	4.2012	
cc-pVDZ	1.4500	825.69	-	7.8208	
aug-cc-pVDZ	1.4156	920.50	-	5.3699	
cc-pVTZ	1.4185	914.93	-	8.1463	
aug-cc-pVTZ	1.4130	921.15	-	6.4100	
cc-pVQZ	1.4130	921.68	-	8.4141	
aug-cc-pVQZ	1.4111	926.59	-	7.0960	
cc-pV5Z	1.4108	928.24	-	8.4265	
aug-cc-pV5Z	1.4160	916.91	-	7.3573	
CBS	1.4119 <sup>1</sup>	917.00 <sup>2</sup>	-	8.3800	
Referência					
HF					
	$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$	
base	0.9199	4150.99	1.9450	2.4681	
cc-pVDZ	0.9241	4081.40	1.9306	4.9548	
aug-cc-pVDZ	0.9173	4177.91	1.9291	3.5536	
cc-pVTZ	0.9210	4125.47	1.9185	5.3770	
aug-cc-pVTZ	0.9162	4163.06	1.9187	4.2296	
cc-pVQZ	0.9177	4142.80	1.9091	5.4954	
aug-cc-pVQZ	0.9167	4151.82	1.9177	4.6935	
cc-pV5Z	0.9173	4142.58	1.9080	5.5232	
aug-cc-pV5Z	0.9184	4142.23	1.9173	4.8198	
CBS	0.9168 <sup>4</sup>	4138.39 <sup>2</sup>	1.8200 <sup>5</sup>	5.5200	
Referência					

CBS=Ex+b/X<sup>3</sup>, sendo X o número de funções de base, Ex e b parâmetros ajustáveis.

<sup>1</sup> (HUBER; HERZBERG, 1979) <sup>2</sup> (IRIKURA, 2007) <sup>3</sup> (NIST, b) <sup>4</sup> (JR. et al., 1967) <sup>5</sup> (CHAN et al., 1992; OLNEY et al., 1997a)

Tabela 5.2 - Propriedades elétricas dos monômeros sendo  $R_{eq}$  a distância de equilíbrio dada em Angstrom (Å),  $\omega$  o modo vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\mu$  momento de dipolo em Debye (D) e  $\alpha$  a polarizabilidade ( $\text{Å}^3$ ).

Cl <sub>2</sub>						HCl								
	$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$		$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$		$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$
base	2.0545	506.84	-	17.9871	base	1.2899	3018.14	1.3979	8.5203	cc-pVDZ	1.2899	3018.14	1.3979	8.5203
cc-pVDZ	2.0623	502.30	-	29.7212	aug-cc-pVDZ	1.2922	2972.29	1.2167	16.1390	cc-pVTZ	1.2774	3000.16	1.2340	11.6657
aug-cc-pVDZ	2.0177	545.98	-	22.5865	aug-cc-pVTZ	1.2788	2991.82	1.1593	17.0616	cc-pVQZ	1.2770	2995.68	1.1822	14.0034
cc-pVTZ	2.0196	541.71	-	30.5934	aug-cc-pVQZ	1.2776	2990.15	1.1473	17.2618	cc-pV5Z	1.2760	2998.09	1.1662	14.7249
aug-cc-pVTZ	2.0030	554.58	-	26.1646	cc-pV5Z	1.2760	2997.60	1.1381	17.2279	CBS	1.2781	2991.95	1.1646	15.5092
cc-pVQZ	2.0030	553.65	-	30.6693	Referência	1.2746 <sup>4</sup>	2991.00 <sup>2</sup>	1.0800 <sup>5</sup>	16.9703 <sup>8</sup>					
aug-cc-pVQZ	1.9936	561.57	-	26.8701										
cc-pV5Z	1.9936	561.08	-	30.5363										
aug-cc-pV5Z	2.0079	550.63	-	28.3983										
CBS	1.9879 <sup>1</sup>	559.75 <sup>2</sup>	-	30.3500 <sup>9,10</sup>										
Referência														

Br <sub>2</sub>						HBr								
	$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$		$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$		$R_{eq}$	$\omega$	$\mu$	$\alpha$
base	2.3413	300.31	-	28.0056	base	1.4240	2690.16	1.0818	12.5702	cc-pVDZ	1.4240	2690.16	1.0818	12.5702
cc-pVDZ	2.3496	295.19	-	42.8812	aug-cc-pVDZ	1.4268	2663.74	0.9399	22.0065	cc-pVTZ	1.4132	2694.61	0.9603	16.8453
aug-cc-pVDZ	2.3013	323.24	-	34.7282	aug-cc-pVTZ	1.4132	2696.92	0.8897	23.5659	cc-pVQZ	1.4111	2679.98	0.9129	20.3088
cc-pVTZ	2.3024	321.93	-	44.5414	aug-cc-pVQZ	1.4111	2678.23	0.8845	23.5526	cc-pV5Z	1.4098	2680.82	0.8985	21.6697
aug-cc-pVTZ	2.2827	332.53	-	39.9016	aug-cc-pV5Z	1.4088	2683.39	0.8820	23.4645	CBS	1.4116	2683.04	0.8943	22.1080
cc-pVQZ	2.2827	331.21	-	44.1805	Referência	1.4144 <sup>4</sup>	2649.00 <sup>3</sup>	0.8270 <sup>4</sup>	23.7400 <sup>11</sup>					
aug-cc-pVQZ	2.2786	334.51	-	41.6338										
cc-pV5Z	2.2749	336.42	-	43.9283										
aug-cc-pV5Z	2.2864	330.27	-	42.7830										
CBS	2.2811 <sup>3</sup>	325.00 <sup>3</sup>	-	43.4000 <sup>12</sup>										
Referência														

CBS=Ex+b/X<sup>3</sup>, sendo X o número de funções de base, Ex e b parâmetros ajustáveis.

<sup>1</sup> (HUBER; HERZBERG, 1979) <sup>2</sup> (IRIKURA, 2007) <sup>3</sup> (NIST, a) <sup>4</sup> (NIST, b) <sup>5</sup> (JR, et al., 1967) <sup>8</sup> (OLNEY et al., 1997b)

<sup>9,10</sup> (ODDERSHEDE; SVENDSEN, 1982; WASHBURN, 1980) <sup>11</sup> (CUTHBERTSON; CUTHBERTSON, 1913) <sup>12</sup> (MOELWYN-HUGHES, 1964)

## 5.2 Melhor função de ajuste radial

### 5.2.1 7 curvas

Após todos os cálculos serem efetuados, foram escolhidas três curvas de energia potencial para cada conjunto  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$  (curvas que apresentaram maior e menor estabilidade, ou seja, com poço de potencial mais ou menos profundo e algumas curvas intermediárias. Desta maneira, foram consideradas três configurações principais para cada complexo.

Durante a realização dos ajustes, as curvas mais estáveis de cada complexo, representadas nas figuras 5.2, 5.5, 5.7, 5.9, 5.10, 5.12 e 5.15, foram as que permitiram a convergência das funções mais rapidamente. Mesmo assim, não foi possível ajustar todos os potenciais reproduzindo perfeitamente as regiões de interesse em cada curva.

Para o conjunto de curvas que apresentou menor estabilidade em relação às outras, representado nas figuras 5.1, 5.4, 5.16, 5.17, 5.19, 5.20 e 5.21, foi necessário maior manipulação das variáveis para as funções convergirem. Não foram todas as funções que reproduziram perfeitamente as regiões de interesse de cada curva.

Dentre estas curvas, as configurações representadas pelas figuras 5.1 e 5.4 ainda apresentam um poço de energia, o que facilita o ajuste pelas funções utilizadas. Mesmo assim, ainda é possível observar funções que não se ajustam perfeitamente. Já nas figuras 5.16, 5.17, 5.19, 5.20 e 5.21, as curvas não apresentam poço de energia. Nestes casos, não houve sucesso no ajuste com todas as funções. Consegue-se observar nas figuras 5.16, 5.17 e 5.19 que os potenciais de *Morse* e *Tietz* não foram ajustados, pois não conseguiram reproduzir corretamente nenhuma das regiões de interesse, apesar das manipulações realizadas. Ainda neste grupo, pode-se observar que houve função que desviou a região assintótica onde a distância de equilíbrio é considerada grande. O mesmo ocorre com a região repulsiva, quando  $R$  é pequeno.

Quando comparamos as curvas com as pontos ajustados, demonstrados nas tabelas (5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9), temos como referência os valores *ab initio*.

Numa análise individual, pode-se observar a curva na figura 5.1 que, apesar de ser a configuração principal menos estável para o sistema  $H_2 \dots H_2$ , ainda apresenta um poço de energia potencial. Mesmo assim, observa-se que a função *Morse* não reproduz corretamente a região da largura à meia altura além de desviar a posição de equilíbrio e o mesmo acontece com a função *Varshni*, além de reproduzir um

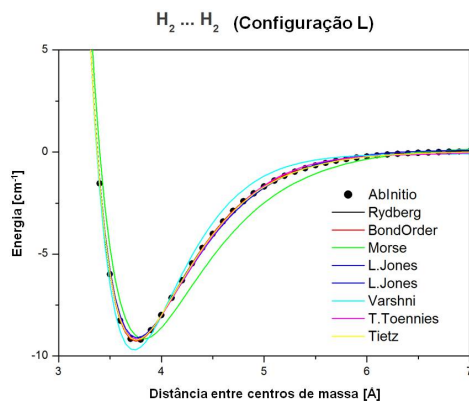


Figura 5.1 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots H_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

poço mais profundo que o esperado. Os pontos calculados apresentados na tabela 5.3 ( $H_2 \dots H_2$ -L) apresentaram os menores erros para a posição de equilíbrio  $R_{eq}$  de 0.01 para a *Rydberg Generalizada*, 0.02 para a *Varshni* e 0.03 para a *Lennard-Jones*. Por outro lado, os respectivos erros na energia de dissociação  $D_e$  foram 0.1, 0.4 e 0.3.

A região de equilíbrio, onde encontramos o fundo do poço do potencial, não foi reproduzida adequadamente pelas funções *Morse*, *Varshni* e *Tang-Toennies*, trata-se da figura 5.2. Além de que a largura à meia altura não está bem representada pela função *Varshni*. Verifica-se na tabela 5.3 ( $H_2 \dots H_2$ -Tb) que os menores erros de  $R_{eq}$  estão próximos de 0.01 para a *Rydberg Generalizada* e *Lennard-Jones*, e da  $D_e$  de 0.3 e 1.1, respectivamente.

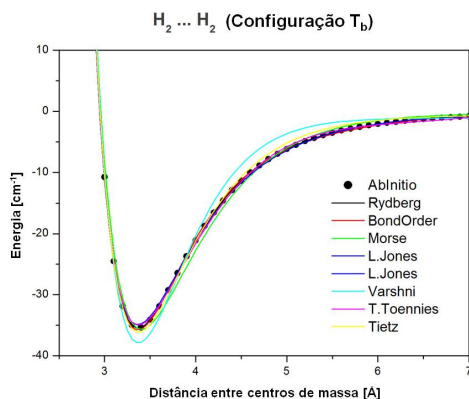


Figura 5.2 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots H_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.



A figura 5.3 representa uma das curvas intermediárias. Aqui, a função *Varshni* não reproduziu adequadamente a região de pré-dissociação, fundo do poço e largura à meia altura e os potenciais *Lennard-Jones* e *Tietz* ajustaram de forma incorreta o fundo do poço (região de equilíbrio). Na tabela 5.3 ( $H_2 \dots H_2$ -Z), verifica-se que 0.01 foi o menor erro para a posição de equilíbrio e que 0.07 e 1.13 para a energia de dissociação referente às funções *Rydberg Generalizada* e *Lennard-Jones*, respectivamente.

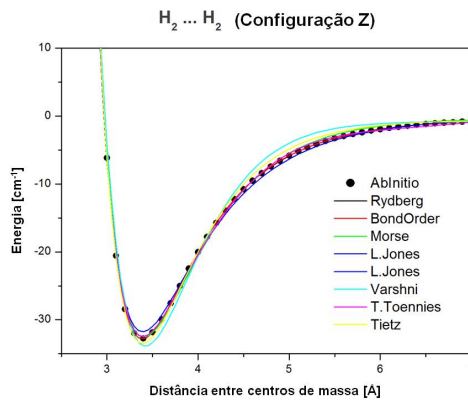


Figura 5.3 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots H_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

Nesta curva intermediária representada na figura 5.4, observa-se que as funções *Morse*, *Lennard-Jones*, *Varshni* e *Tang Toennies* não ajustaram corretamente, prejudicando a reprodução da região de equilíbrio, pré-dissociação e largura à meia altura. Pode-se acrescentar que a função *Tang Toennies* também não reproduziu bem a região assintótica. Quanto aos erros nos pontos calculados apresentados na tabela 5.4 ( $H_2 \dots F_2$ -L), os menores para  $R_{eq}$  foram 0.01 e 0.02 e  $D_e$  foram 0.63 e 0.31, relativos a *Lennard-Jones* e *Rydberg Generalizada*.

Para a curva mais estável deste grupo (figura 5.5), mais uma vez a região de equilíbrio, onde encontramos o fundo do poço do potencial, não foi reproduzida adequadamente pelas funções *Morse*, *Tang-Toennies*, *Tietz* e *Varshni*, além da largura à meia altura e região de pré-dissociação distorcida pela função *Varshni*. Verifica-se na tabela 5.4 ( $H_2 \dots F_2$ -Tb) que os menores erros de  $R_{eq}$  estão próximos de 0.01 (*Rydberg Generalizada*) e 0.0006 (*Lennard-Jones*), porém os menores erros da  $D_e$  estão próximos de 0.4 e 1.4, respectivamente.

A figura 5.6 representa uma das curvas intermediárias. Aqui, todas as funções apre-

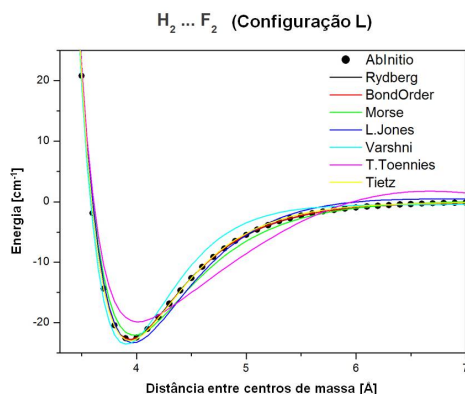


Figura 5.4 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots F_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

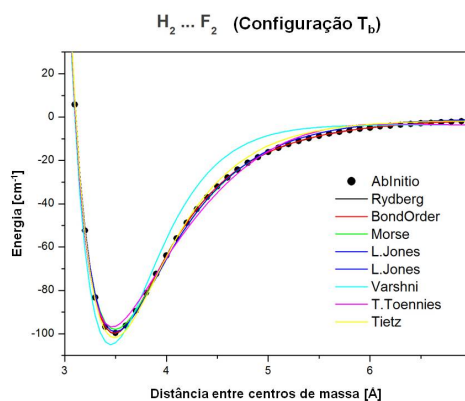


Figura 5.5 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots F_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

sentaram algum tipo de deficiência na reprodução da curva. Porém, na tabela 5.4 ( $H_2 \dots F_2$ -X), é possível conferir que 0.003 e 0.089 foram os menores erros para a posição de equilíbrio e para a energia de dissociação, respectivamente, pertencente a função *Rydberg Generalizada*.

A curva mais estável para o sistema  $H_2 \dots Cl_2$ , representada na figura 5.7, teve a região de equilíbrio reproduzida incorretamente pelas funções *Morse*, *Varshni* e *Tang Toennies* que, exceto *Morse*, também não ajustaram adequadamente a região pré-dissociação e largura à meia altura. Quanto aos erros nos pontos calculados apresentados na tabela 5.5 ( $H_2 \dots Cl_2$ -Tb), o menor para  $R_{eq}$  foi 0.009 relativo às funções *Lennard-Jones* e *Rydberg Generalizada* com seus respectivos erros da  $D_e$  de 4.568 e 2.638.

Na figura 5.8, mais uma vez a região de equilíbrio, onde encontramos o fundo do

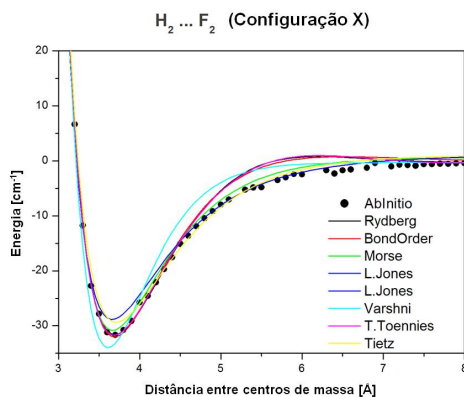


Figura 5.6 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots F_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

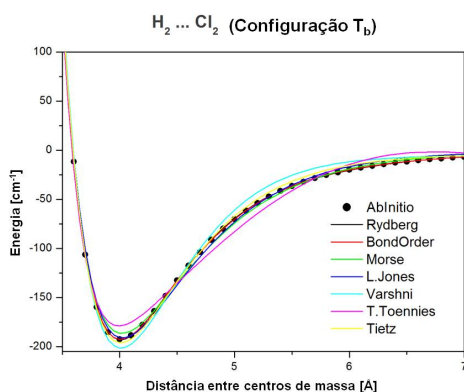


Figura 5.7 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots Cl_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

poço do potencial, a largura à meia altura e a região de pré-dissociação não foram reproduzidas corretamente pelas funções *Morse*, *Varshni*, *Tang-Toennies* e *Tietz*. É possível confirmar os menores erros dos valores calculados na tabela 5.5 ( $H_2 \dots Cl_2$ -Z) para a posição de equilíbrio próximos de 0.01 (*Lennard-Jones*) e 0.03 (*Rydberg Generalizada*), porém os menores erros da  $D_e$  estão próximos de 1.1 e 0.4, respectivamente.

No sistema  $H_2 \dots Br_2$ , figura 5.18, usando as funções *Morse*, *Lennard-Jones*, *Varshni* e *Tang Toennies*, não foi possível ajustar corretamente a região de equilíbrio, pré-dissociação e largura à meia altura. Quanto aos erros nos pontos calculados apresentados na tabela 5.6 ( $H_2 \dots Br_2$ -L), o menor erro para a distância de equilíbrio foi 0.02 e 0.01 relativo às funções *Rydberg Generalizada* e *Lennard-Jones* com seus respectivos erros da energia de dissociação de 0.67 e 2.24.

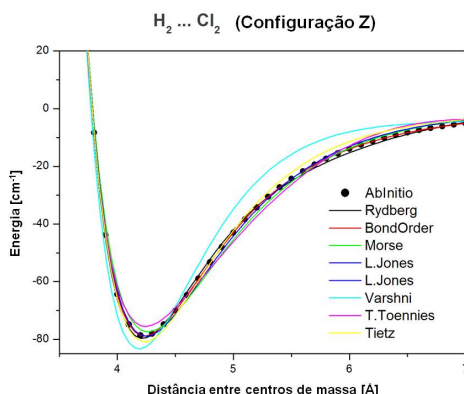


Figura 5.8 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots Cl_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

Na figura 5.9, a curva de maior estabilidade para o sistema  $H_2 \dots Br_2$ , é possível observar que o fundo do poço do potencial, a largura à meia altura e a região de pré-dissociação não foram reproduzidas corretamente pelas funções *Morse*, *Varshni* e *Tang-Toennies*. Verifica-se na tabela 5.6 ( $H_2 \dots Br_2$ -Tb) que os menores erros dos valores calculados para a posição de equilíbrio  $R_{eq}$  estão próximos de 0.01 (*Rydberg Generalizada*) e 0.02 (*Varshni*), e seus respectivos erros da energia de dissociação  $D_e$  estão próximos de 8.11 e 13.66, respectivamente.

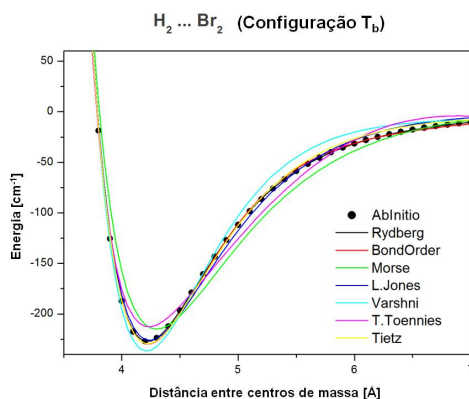


Figura 5.9 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots Br_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

Mesmo se tratando de uma curva extremamente estável em relação às outras, figura 5.10, a função *Varshni* não foi capaz de reproduzir corretamente a região de equilíbrio, onde encontramos o fundo do poço do potencial, e a região de pré-dissociação. Verifica-se na tabela 5.7 ( $H_2 \dots HF$ -Tc) que os menores erros de  $R_{eq}$  estão próxi-

mos de 0.01 para a *Rydberg Generalizada* e *Lennard-Jones*, e da  $D_e$  de 1.74 e 4.02, respectivamente.

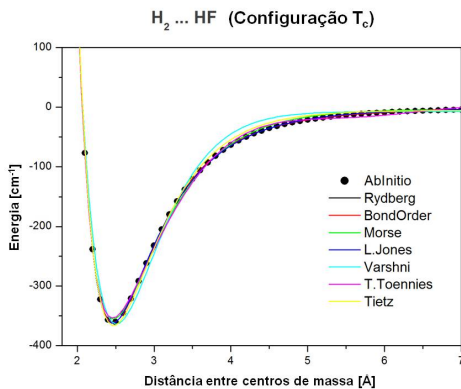


Figura 5.10 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HF$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

As funções *Lennard-Jones*, *Varshni*, *Tang-Toennies* e *Tietz* apresentaram uma pequena variação na reprodução das regiões do fundo do poço e pré-dissociação, como se pode ver na figura 5.11. Na tabela 5.7 ( $H_2 \dots HF-X$ ), verifica-se que 0.22 (*Rydberg Generalizada*) e 0.34 (*Varshni*) foram os menores erros para a energia de dissociação e que 0.01 e 0.02, respectivamente, para a posição de equilíbrio.

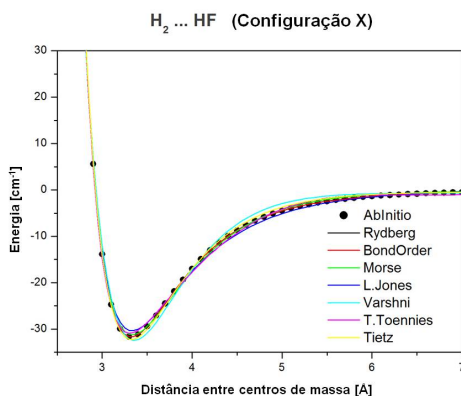


Figura 5.11 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HF$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

No sistema  $H_2 \dots HCl$ , figura 5.12, usando as funções *Varshni* e *Tang Toennies*, não foi possível ajustar corretamente a região de equilíbrio, pré-dissociação e largura

à meia altura. Quanto aos erros nos pontos calculados apresentados na tabela 5.8 ( $H_2 \dots HCl$ -Tc), o menor erro para a distância de equilíbrio foi 0.002 e 0.012 relativo às funções *Bond-Order* e *Rydberg Generalizada*, ambas de 5º grau, com seus respectivos erros da energia de dissociação de 0.601 e 0.809.

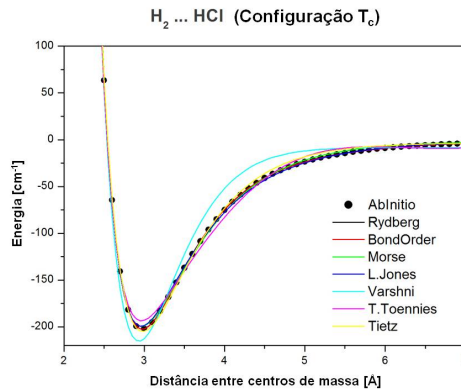


Figura 5.12 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HCl$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

No sistema  $H_2 \dots HCl$ , figura 5.13, mais uma vez é possível observar a função *Varshni* não reproduz corretamente as regiões de equilíbrio, a largura à meia altura e pré-dissociação. Verifica-se na tabela 5.8 ( $H_2 \dots HCl$ -X) que os menores erros dos valores calculados para a posição de equilíbrio  $R_{eq}$  estão próximos de 0.01 (*Rydberg Generalizada*) e 0.04 (*Lennard-Jones*), e seus respectivos erros da energia de dissociação  $D_e$  estão próximos de 0.33 e 0.67, respectivamente.

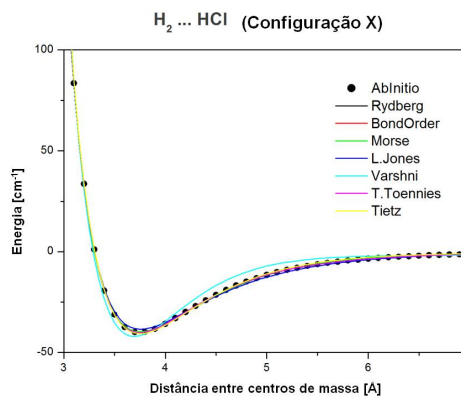


Figura 5.13 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HCl$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

A região de equilíbrio, onde encontramos o fundo do poço do potencial, a largura à meia altura, a região de pré-dissociação e a região assintótica não foram reproduzidas corretamente pela função *Varshni* na figura 5.14. É possível confirmar os menores erros dos valores calculados na tabela 5.9 ( $H_2 \dots HBr$ -Ta) para a posição de equilíbrio próximos de 0.01 (*Rydberg Generalizada*) e 0.05 (*Lennard-Jones*), porém os menores erros da  $D_e$  estão próximos de 0.62 e 1.33, respectivamente.

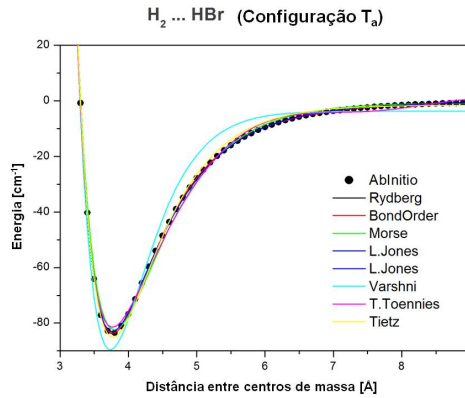


Figura 5.14 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HBr$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

A curva mais estável para o sistema  $H_2 \dots HBr$ , representada na figura 5.15, teve a região de pré-dissociação reproduzida incorretamente pelas funções *Varshni*, *Tang-Toennies* e *Tietz*. Além disto, a função *Tang-Toennies* não reproduziu adequadamente as regiões de equilíbrio, largura à meia altura e assintótica. Quanto aos erros nos pontos calculados apresentados na tabela 5.9 ( $H_2 \dots HBr$ -Tc), os menores para  $R_{eq}$  foram 0.001 e 0.013 relativo às funções *Lennard-Jones* e *Rydberg Generalizada* com seus respectivos erros da  $D_e$  de 5.240 e 1.419.

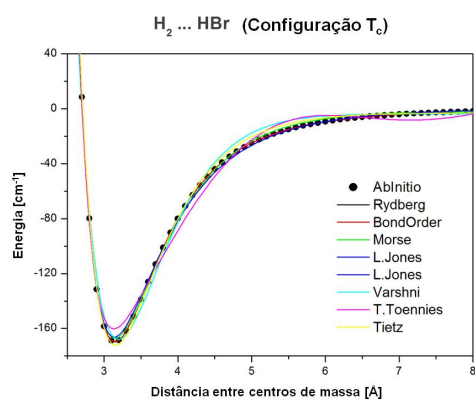


Figura 5.15 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HBr$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

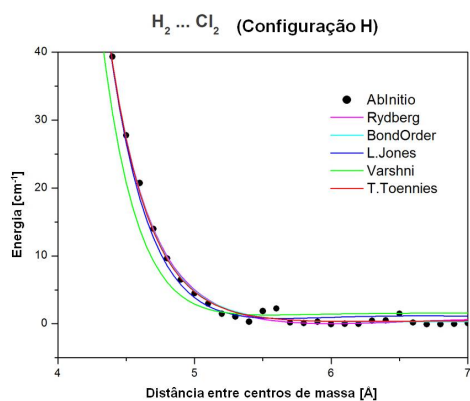


Figura 5.16 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots Cl_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

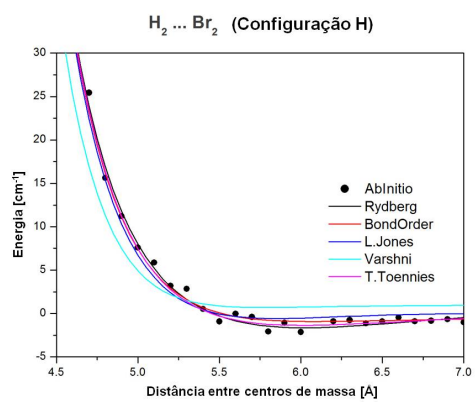


Figura 5.17 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots Br_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.



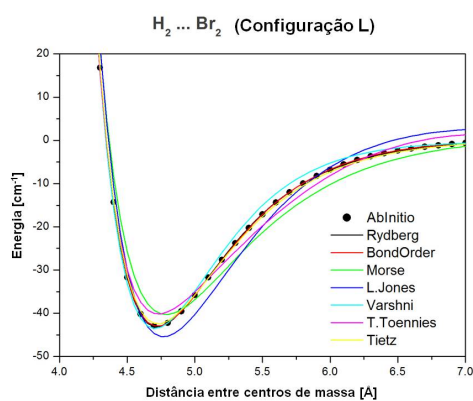


Figura 5.18 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots Br_2$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

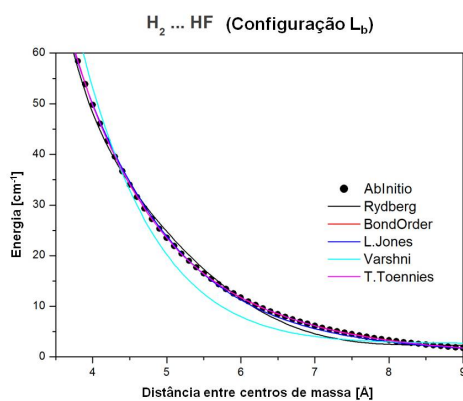


Figura 5.19 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HF$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

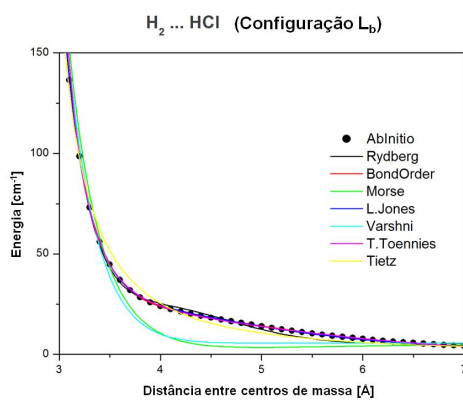


Figura 5.20 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HCl$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

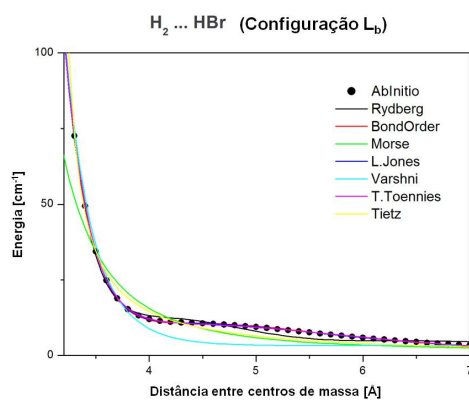


Figura 5.21 - Corte radial unidimensional da SEP do sistema  $H_2 \dots HBr$ : Diferentes tipos de ajustes realizados para as principais curvas de energia potencial.

Tabela 5.3 -  $H_2 \dots H_2$ : Parâmetros ajustados,  $R_{eq}$  (Distância de equilíbrio),  $D_e$  (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jones*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	$H_2 \dots H_2$ -L			$H_2 \dots H_2$ -Tb			$H_2 \dots H_2$ -Z		
	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS
Rydberg	3.7526	9.2747	4e-05	3.3651	35.5609	0.0024	3.3879	32.8044	7e-05
Bond-Order	3.4310	9.7683	2e-06	3.1456	31.4949	0.0284	3.6113	30.4773	0.0527
Morse	3.9831	8.9527	0.0284	3.1446	29.5641	1.0063	3.7783	29.9576	0.1050
Lennard-Jones	3.7894	8.8770	0.1642	3.3815	34.1782	0.6875	3.4056	31.5987	0.6754
Varshni	3.7574	9.5645	0.0317	3.3086	34.8858	6.4628	3.3387	33.1043	5.2274
Tang-Toennies	3.2190	8.8336	0.0054	3.2273	31.9640	0.0636	3.4451	29.6518	0.0923
Tietz	3.1686	9.1662	0.0010	2.9449	35.5724	0.3089	2.1388	37.1941	0.2984
Ab Início*	3.7681	9.1805	-	3.3798	35.2579	-	3.3970	32.7298	-

\* Calculados teoricamente por interpolação.

Tabela 5.4 -  $H_2 \dots F_2$ : Parâmetros ajustados,  $R_{eq}$  (Distância de equilíbrio),  $D_e$  (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jones*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	$H_2 \dots F_2$ -L			$H_2 \dots F_2$ -Tb			$H_2 \dots F_2$ -X		
	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS
Rydberg	3.9375	22.8115	0.0020	3.4868	99.9866	0.0053	3.6925	31.7170	15.3519
Bond-Order	4.2155	20.6470	0.0506	3.3712	97.6233	1.3799	3.4468	33.8209	15.8788
Morse	3.8020	22.0871	0.4327	3.3506	96.4768	2.2546	3.8391	30.5906	15.8586
Lennard-Jones	3.9638	23.1230	0.8288	3.4962	98.1483	0.7125	3.6531	30.3093	17.8932
Varshni	3.9049	23.1048	1.0147	3.4772	103.6069	17.0682	3.6103	33.6598	18.5465
Tang-Toennies	3.9254	19.0025	2.9016	3.2687	85.5914	21.3608	3.1373	38.8975	23.8969
Tietz	3.8823	26.3325	0.0160	3.3967	100.2457	2.5916	3.2315	29.9503	21.6720
Ab Início*	3.9571	22.4978	-	3.4968	99.5873	-	3.6895	31.6280	-

\* Calculados teoricamente por interpolação.

Tabela 5.5 -  $H_2 \dots Cl_2$ : Parâmetros ajustados,  $R_{eq}$  (Distância de equilíbrio),  $D_e$  (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jones*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	$H_2 \dots Cl_2-H$			$H_2 \dots Cl_2-Tb$			$H_2 \dots Cl_2-Z$		
	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS
Rydberg	5.8292	0.2910	1.5971	4.0093	194.5145	0.1521	4.2169	78.8207	0.0479
Bond-Order	4.8203	0.0085	1.6246	3.9611	193.0374	0.4356	4.1194	80.5164	0.0006
Morse	2.7999	0.3344	1.9939	4.1063	195.5161	12.5132	4.48728	75.3384	2.7492
Lennard-Jones	5.6399	1.5051	1.8564	4.0100	187.3088	2.8460	4.2443	77.3040	0.5041
Varshni	2.1119	5.2634	4508.6668	3.9999	195.8827	41.9806	4.1882	79.1961	4.0834
Tang-Toennies	1.6318	5.0142	-294.2134	3.9061	193.5575	82.9096	3.5812	81.6723	7.2651
Tietz	0.6634	5.3755	5e+06	3.9497	189.5069	7.3747	4.9101	78.6800	2.4406
Ab Início*	-	-	-	4.0186	191.8767	-	4.2455	78.3750	-

\* Calculados teoricamente por interpolação.

Tabela 5.6 -  $H_2 \dots Br_2$ : Parâmetros ajustados,  $R_{eq}$  (Distância de equilíbrio),  $D_e$  (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jones*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	$H_2 \dots Br_2-H$			$H_2 \dots Br_2-L$			$H_2 \dots Br_2-Tb$		
	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS
Rydberg	5.6603	0.6362	22.8935	4.7214	43.3569	0.0094	4.2195	234.2070	0.5227
Bond-Order	6.9719	0.6484	2.3856	4.5071	41.4777	0.0265	4.3503	235.1402	0.6362
Morse	5.8791	1.6005	1006.5889	4.9214	47.3194	11.7909	4.5000	263.4204	20.9642
Lennard-Jones	5.7516	2.2653	7.8752	4.7502	40.4557	1.1706	4.2585	217.4992	81.2898
Varshni	5.7767	0.2639	22.6861	4.7062	43.2718	0.8585	4.2119	239.7573	0.2049
Tang-Toennies	5.3129	2.2012	2.2578	4.8563	39.7065	282.1591	4.8804	258.0139	69.2120
Tietz	6.7079	1.0526	32.7818	4.4254	41.1629	0.1386	4.7841	249.9267	7.5958
Ab Início*	-	-	-	4.7376	42.6909	-	4.2295	226.0976	-

\* Calculados teoricamente por interpolação.

Tabela 5.7 -  $H_2 \dots HF$ : Parâmetros ajustados,  $R_{eq}$  (Distância de equilíbrio),  $D_e$  (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jones*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	$H_2 \dots HF-Lb$			$H_2 \dots HF-Tc$			$H_2 \dots HF-X$		
	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS
Rydberg	7.2157	0.0648	0.2294	2.4629	361.0900	0.0230	3.3208	31.6907	4e-05
Bond-Order	8.0491	0.2158	0.5299	2.4440	358.1043	0.0791	3.1602	30.9430	0.0024
Morse	8.5000	0.1642	20.9642	2.2006	324.3754	11.3953	3.3363	29.44732	0.3226
Lennard-Jones	2.1239	1430.9803	1.6787	2.4620	355.3313	7.8183	3.3308	30.6261	0.4102
Varshni	7.6833	7e-16	103.8682	2.5086	356.6508	36.1680	3.3563	31.8102	0.7511
Tang-Toennies	7.9155	1.0736	70.3176	2.1911	348.8165	98.1856	3.0181	29.9555	0.0102
Tietz	9.0696	1.0975	247.2043	2.3106	332.1079	24.2149	3.1562	33.8532	0.1763
Ab Início*	-	-	-	2.4772	359.3490	-	3.3355	31.4707	-

\* Calculados teoricamente por interpolação.

Tabela 5.8 -  $H_2 \dots HCl$ : Parâmetros ajustados,  $R_{eq}$  (Distância de equilíbrio),  $D_e$  (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jones*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	$H_2 \dots HCl-Lb$			$H_2 \dots HCl-Tc$			$H_2 \dots HCl-X$		
	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS	$R_{eq}[\text{Å}]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	RMS
Rydberg	6.8228	0.2107	1.5307	2.9707	202.1892	0.1747	3.7454	40.2028	0.0002
Bond-Order	6.2018	0.9923	0.0051	2.9806	201.9815	1.1576	2.5397	37.7403	0.0032
Morse	6.4190	0.0184	10.3366	2.3134	179.1741	18.6461	3.5722	35.1468	0.1913
Lennard-Jones	2.1009	309.5371	3.1649	2.9949	195.4357	26.2619	3.8031	39.2001	4.8079
Varshni	6.0081	0.1260	39.9910	2.9474	209.5819	105.0069	3.6944	40.3157	6.4942
Tang-Toennies	5.9025	0.2785	0.0487	2.9568	189.2188	9e+34	3.5164	39.4496	33.6369
Tietz	5.3103	0.1832	24.0334	2.5092	203.2583	121.1508	2.7595	40.3957	0.2403
Ab Início*	-	-	-	2.9826	201.3801	-	3.7595	39.8702	-

\* Calculados teoricamente por interpolação.

Tabela 5.9 - H<sub>2</sub>...HBr: Parâmetros ajustados, R<sub>eq</sub> (Distância de equilíbrio), D<sub>e</sub> (Energia de dissociação) e Erro (RMS), relacionados com as funções potenciais *Bond-Order*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	H <sub>2</sub> ...HBr-Lb			H <sub>2</sub> ...HBr-Ta			H <sub>2</sub> ...HBr-Tc		
	R <sub>eq</sub> [Å]	D <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	RMS	R <sub>eq</sub> [Å]	D <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	RMS	R <sub>eq</sub> [Å]	D <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	RMS
Rydberg	4.5923	0.2523	0.3996	3.7673	84.0226	0.0006	3.1456	170.0936	0.0044
Bond-Order	4.6588	0.1310	0.0231	3.5467	81.1094	0.2289	3.3554	168.3320	0.4725
Morse	4.6992	0.9340	6.8410	3.6751	83.1094	2.1466	2.9375	165.3169	2.5320
Lennard-Jones	2.1040	4341.6485	5.7178	3.8256	82.0709	17.6381	3.1602	163.4346	16.5450
Varshni	4.9458	0.0429	12.1338	3.7217	84.6587	26.5634	3.1887	167.9639	24.3164
Tang-Toennies	4.9138	0.0419	0.0262	3.5014	80.1295	8.6814	3.0385	168.3495	26.4749
Tietz	5.0164	0.9104	33.1993	3.5491	82.3031	1.5898	3.7930	149.1934	6.6565
Ab Início*	-	-	-	3.7790	83.4033	-	3.1588	168.6745	-

\* Calculados teoricamente por interpolação.

### 5.2.2 Parâmetros adimensionais

Foi determinado alguns parâmetros adimensionais com a finalidade de relacionar as funções de ajuste entre si, podendo verificar a qualidade de todos os ajustes realizados neste trabalho.

Para cada tipo de ajuste, a forma dos parâmetros  $\Delta$ , F, G e P foi diferente, pois estes estão relacionados com as derivadas de cada potencial. A tabela 5.10 relaciona estas dependências particulares.

Desta maneira, pôde-se comparar o desempenho das PEFs, descritas neste capítulo 4 e demonstradas nas equações 4.3, 4.5, 4.6, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 , encontradas facilmente na literatura.

Tabela 5.10 - Parâmetros adimensionais,  $\Delta$ , F, G e P, relacionados com as derivadas dos potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jonnes*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Função	$\Delta$	F	G	P
Bond-Order	$\propto R_{eq}^2$	$A_{bo} \Delta^{1/2} - 1$	$C_{bo} \Delta$	$B_{bo}$
Lennard-Jones	$\sum d_i R_{eq}^{-i}$	$\sum a_i \Delta^{1/i}$	$\sum c_i \Delta^{1/i}$	$\sum b_i \Delta^{1/i}$
Morse	$\propto R_{eq}^2$	$A_m \Delta^{1/2} - 1$	$C_m \Delta$	$B_m$
Rydberg	$\propto R_{eq}^2$	$A_r \Delta^{1/2} - 1$	$C_r \Delta$	$B_r$
Tang-Toennies	$D_{tt}$	$A_{tt}$	$C_{tt}$	$B_{tt}$
Tietz	$\propto R_{eq}^2$	$A_{tz} \Delta^{1/2} - 1$	$C_{tz} \Delta$	$B_{tz}$
Varshni	$\propto R_{eq}^4$	$(1 + A_V) \Delta^{1/2} - 2$	$\sum \frac{(c_i (\Delta^{1/2} - 1)^i)}{(d_i (\Delta^{1/2} - 1)^i)^2}$	$\sum \frac{(b_i (\Delta^{1/2} - 1)^i)}{(d_i (\Delta^{1/2} - 1)^i)^2}$

A, B, C e D são constantes que dependem do tipo de ajuste.

A figura 5.22 relaciona os parâmetros adimensionais de acordo com a tabela 5.10. Estes parâmetros (F e G) foram definidos para diátomos e para aplicação em cluster estima-se utilizar com a finalidade de obter uma correlação diferente da que já existe (análise de  $D_e$  e  $R_{eq}$ ), pois apesar de não serem específicos para este caso, ainda sim são mais indicados que os parâmetros espectroscópicos ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ , ...), pois são características de moléculas e neste trabalho não ouve um estudo prévio dos monômeros para obter parâmetros de comparação.

Todavia, esta seria uma tentativa para melhorar a análise de correlação por se tratar de constantes adimensionais que dependem apenas dos parâmetros do ajuste, oferecendo um padrão de comparação, já que todas as demais são específicas para moléculas diatômicas.

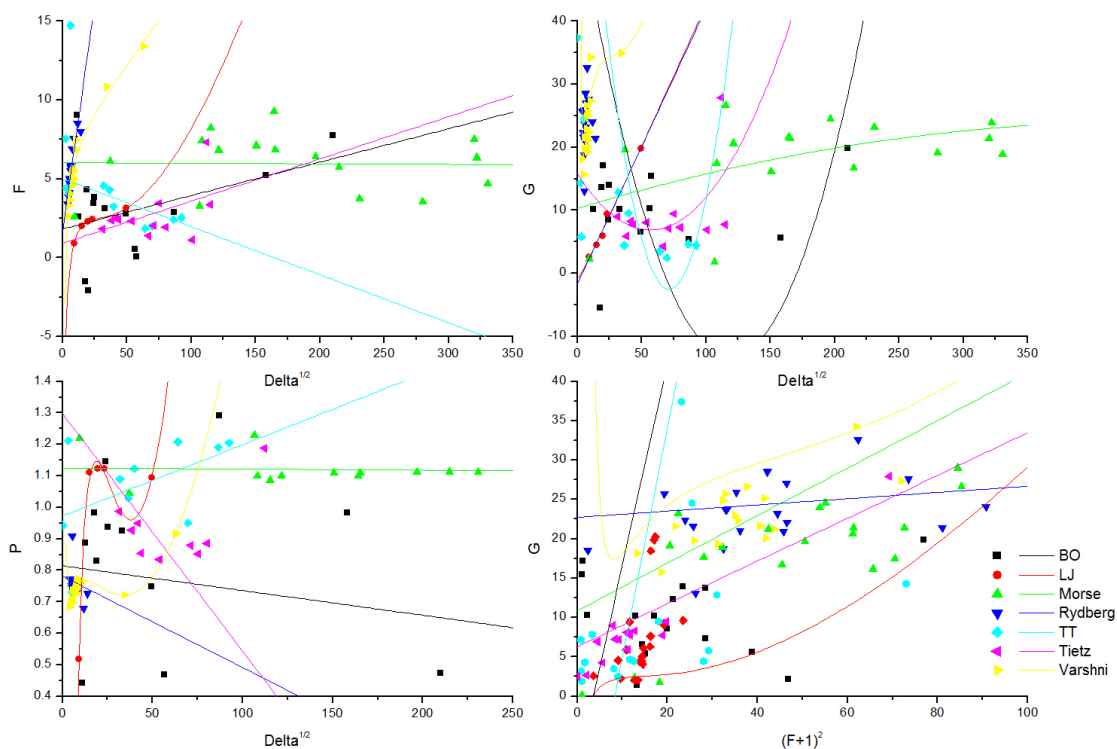


Figura 5.22 - Parâmetros adimensionais, relacionados entre si, dos potenciais *Bond-Order*, *Lennard-Jonnes*, *Morse*, *Rydberg Generalizada*, *Tang and Toennies*, *Tietz* e *Varshni*.

Os valores calculados foram analisados da seguinte maneira: a melhor função foi a que apresentou a maior correlação entre os parâmetros, ou seja, correlação mais próxima de um; e que apresentou o menor erro quadrático médio (RMS).

O comportamento esperado é representado pelas linhas que representam as funções de ajuste. Porém, pode-se observar na figura 5.22  $[(F \times \Delta^{1/2}), (G \times \Delta^{1/2}), (P \times \Delta^{1/2})$  e  $(G \times (F + 1)^2)]$  que ocorre uma grande dispersão dos resultados devido às características dos sistemas  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$  além de que, para cada caso, foi utilizado um número de pontos diferente e isto provocou alteração no resultado final.

Ainda assim, através dos cálculos realizados  $(F \times \Delta^{1/2})$ , observa-se que a função *Rydberg Generalizada* apresentou um erro quadrático médio (RMS) de 0.9528 com uma correlação de 0.7032, *Bond Order* teve um RMS de 8.9814 e correlação de 0.1598, *Morse* com RMS igual a 3.6831 e correlação 0.0010, *Lennard-Jones* apresen-



tou como RMS o valor de 0.00000049 e correlação o valor de 0.9999, *Varshni* com 0.3396 de RMS e 0.9564 de correlação, *Tang-Toennies* teve seu RMS igual a 18.8784 e correlação 0.05082 e *Tietz* com 1.9369 de RMS e 0.2202 de correlação. Tanto para o menor erro RMS quanto para a correlação, as melhores curvas seriam as reproduzidas pelas funções *Lennard-Jones* e *Varshni* (com curvas mais complexas), seguida da função *Rydberg Generalizada*.

Se tratando dos parâmetros ( $G \times \Delta^{1/2}$ ), a função *Rydberg Generalizada* apresentou um erro quadrático médio (RMS) de 17.5119 com uma correlação de 0.1678, *Bond Order* teve um RMS de 2468.7545 e correlação de 0.1338, *Morse* com RMS igual a 38.8083 e correlação 0.2708, *Lennard-Jones* apresentou como RMS o valor de 0.9224 e correlação o valor de 0.9901, *Varshni* com 10.7553 de RMS e 0.8550 de correlação, *Tang-Toennies* teve seu RMS igual a 8745.4937 e correlação 0.1388 e *Tietz* com 25.5511 de RMS e 0.3054 de correlação. Se tratando do menor erro RMS, as melhores curvas seriam as reproduzidas pelas funções *Lennard-Jones*, *Varshni* (porém com uma curva mais complexa) e *Rydberg Generalizada*. Já em termos de correlação, seriam *Lennard-Jones*, *Varshni* e *Tietz*.

Quando relacionamos ( $P \times \Delta^{1/2}$ ), a função *Rydberg Generalizada* apresentou um erro quadrático médio (RMS) de 0.0023 com uma correlação de 0.0245, *Bond Order* teve um RMS de 0.0524 e correlação de 0.0584, *Morse* com RMS igual a 0.0020 e correlação 0.0158, *Lennard-Jones* apresentou como RMS o valor de 0.0009 e correlação o valor de 0.9970, *Varshni* com 0.0001 de RMS e 0.9606 de correlação, *Tang-Toennies* teve seu RMS igual a 0.0169 e correlação 0.2438 e *Tietz* com 0.0251 de RMS e 0.6007 de correlação. Se tratando do menor erro RMS, as melhores curvas seriam as reproduzidas pelas funções *Varshni* (demonstrando uma curva bastante complexa em relação às demais), *Lennard-Jones* e *Rydberg Generalizada*. Já em termos de correlação, seriam *Lennard-Jones* seguido de *Varshni*.

Por fim, quanto aos parâmetros ( $G \times (F + 1)^2$ ), a função *Rydberg Generalizada* apresentou um erro quadrático médio (RMS) de 0.0023 com uma correlação de 0.0245, *Bond Order* teve um RMS de 1096.6116 e correlação de 0.5802, *Morse* com RMS igual a 34.1869 e correlação 0.3117, *Lennard-Jones* apresentou como RMS o valor de  $4.9 \times 10^{-7}$  e correlação o valor de 0.9999, *Varshni* com 10.3369 de RMS e 0.8606 de correlação, *Tang-Toennies* teve seu RMS igual a 601.4651 e correlação 0.9354 e *Tietz* com 0.9440 de RMS e 0.3398 de correlação. Se tratando do menor erro RMS, as melhores curvas seriam as reproduzidas pelas funções *Lennard-Jones* (onde os pontos estão localizados fora da curva) seguido de *Rydberg Generalizada*.

Já em termos de correlação, seriam *Lennard-Jones* e *Tang-Toennies*. Observe que para as duas últimas funções, os pontos estão mais concentrados numa determinada região das curvas.

Observando os valores da correlação dos parâmetros (F, G e P), verifica-se que as melhores curvas apresentadas foram *Lennard-Jones* e *Varshni*, seguida de *Rydberg Generalizada*, pois no geral apresentaram os menores erros RMS e/ou as maiores correlações.

Referente aos parâmetros  $D_e$  e  $R_{eq}$ , para os casos em que a curva não apresenta um poço de energia, caráter repulsivo, não se consegue determinar os valores exatos (*ab initio*) para a posição de equilíbrio ( $R_{eq}$ ) e a energia de dissociação ( $D_e$ ). Sendo assim, não há parâmetros para definir numericamente a curva de melhor ajuste. Porém, em todos estes casos, a função de *Rydberg Generalizada* foi a que se ajustou mais facilmente com o menor número de manipulações nos parâmetros ajustáveis.

Após a análise das curvas, comparando os valores *ab initio* com os parâmetros ajustados (apresentados nas tabelas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9), pôde-se verificar que a maioria dos ajustes, apesar de apresentar erros consideravelmente pequenos, não conseguiu ajustar simultaneamente a distância de equilíbrio ( $R_{eq}$ ) e a energia de dissociação ( $D_e$ ) tão bem quanto a função de *Rydberg Generalizada*.

Com base no estudo realizado neste capítulo 4, escolheu-se a função de *Rydberg Generalizada de 5º grau* no decorrer deste trabalho.

### 5.3 Cálculos *Ab Initio* da Superfície de Energia Potencial

A análise das Superfície de Energia Potencial (SEP), baseada nas configurações principais e descrita na seção 3.2 será apresentada a seguir para os sistemas  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , com  $X=H, F, Cl$  e  $Br$ .

As configurações principais pré-estabelecidas possuem o ângulo de torção,  $\phi$ , igual a zero, exceto para a configuração  $X$  onde este ângulo é de  $\pi/2$ . Já, os ângulos polares podem variar de zero a  $\pi$  e são demonstrados pela notação  $[\theta_1, \theta_2, \phi]$ .

As energias são demonstradas em centímetro recíproco [ $cm^{-1}$ ]. Esta unidade de medida é frequentemente utilizada para a energia de níveis vibracionais e de transições eletrônicas, (JOHNSONIII, 2013), pois os espectros de transições vibracionais e eletrônicas são normalmente medidos como intensidade em função do comprimento de onda. Uma energia real pode ser obtida multiplicando [ $cm^{-1}$ ] por  $h \times c$  (constante

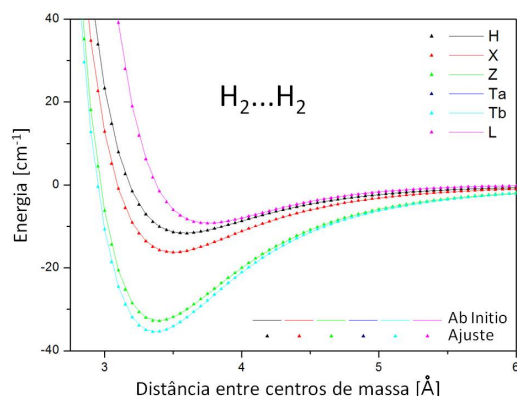
de Planck e velocidade da luz). Para converter  $[\text{cm}^{-1}]$  para J (Joule), basta dividir o valor obtido pelo fator de conversão  $5,03445 \times 10^{22}$ . Esta unidade também é utilizada para energia de complexos de Van der Waals.

### 5.3.1 $\text{H}_2 \dots \text{H}_2$

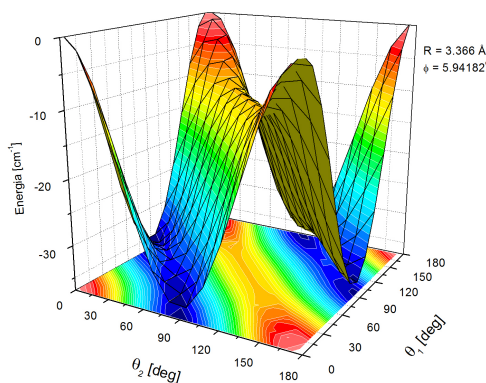
O cluster  $\text{H}_2 \dots \text{H}_2$  é homonuclear, logo suas configurações  $T_a[\pi/2, 0, 0]$  e  $T_b[0, \pi/2, 0]$  são indistinguíveis. Por este motivo, na figura 5.23(a), observamos apenas a configuração principal  $T_b$ , que se sobrepõe a  $T_a$ , e que no escopo desta seção iremos nos referir como apenas configuração  $T$ . A configuração  $T$  é a mais estável com energia igual a  $35,526 [\text{cm}^{-1}]$  para uma distância de equilíbrio de  $3,366 [\text{Å}]$ , bem próxima das energias  $34,750$  e  $39,426 [\text{cm}^{-1}]$  calculadas por (DIEP; JOHNSON, 2000) e (DONCHEV et al., 2007), respectivamente. A configuração que apresenta a menor estabilidade foi a  $L[0, 0, 0]$ , com energia igual a  $9,271 [\text{cm}^{-1}]$  para uma distância de equilíbrio de  $3,752 [\text{Å}]$ , mais uma vez com um valor bem próximo aos cálculos realizados por (DIEP; JOHNSON, 2000; DONCHEV et al., 2007) que foi de  $9,433 [\text{cm}^{-1}]$ . Tanto a configuração mais estável,  $T$ , quanto a menos estável,  $L$ , apresentaram o erro quadrático médio, rms, muito pequenos,  $6,27 \times 10^{-4}$  e  $1,04 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$ , respectivamente.

Outra configuração que apresentou excelente estabilidade em relação à mais estável foi a  $Z[\pi/4, \pi/4, 0]$ , com energia igual a  $32,882 [\text{cm}^{-1}]$  numa distância de  $3,386 [\text{Å}]$  e um rms de  $1,06 \times 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$ . Entre as curvas mais e menos estáveis, encontramos a configuração  $X[\pi/2, \pi/2, \pi/2]$  que apresenta uma redução 27% da energia da configuração  $T$ , no ponto de mínimo, enquanto que para a configuração  $H[\pi/2, \pi/2, 0]$  há um acréscimo de 9%, em relação a configuração  $L$ .

A SEP foi minimizada a fim de encontrar o mínimo global, ponto de menor energia. Na figura 5.23(b) ilustra a SEP em função dos ângulos polares,  $[\theta_1, \theta_2]$ , utilizando a distância de equilíbrio e ângulo de diedro obtidos a partir da minimização, incluindo a projeção das isoenergias. A distância de equilíbrio e ângulo de diedro obtidos, foram respectivamente,  $3,366 [\text{Å}]$  e  $5,94182^\circ$  (levemente torcido em relação à configuração  $T$ ). Observa-se que existem dois mínimos globais para  $[90^\circ, 0, \phi]$  e  $[0, 90^\circ, \phi]$ . Ainda se pode observar que pontos de máximos para  $[0, 0, \phi]$ ,  $[180^\circ, 0, \phi]$ ,  $[0, 180^\circ, \phi]$  e  $[180^\circ, 180^\circ, \phi]$ , mostrando a indistinguíbilidade entre os  $\text{H}_2$ . Também é possível observar dois mínimos locais em  $[45^\circ, 45^\circ, \phi]$  e  $[135^\circ, 135^\circ, \phi]$ , que comprova que a segunda configuração mais estável seria uma configuração  $Z[\pi/4, \pi/4, 0]$ .



(a) Energia das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de  $H_2$  e  $H_2$



(b) Energia em função dos ângulos polares  $(\theta_1, \theta_2)$ , com  $R=3,366 \text{ \AA}$  e  $\phi=5,94182^\circ$ .

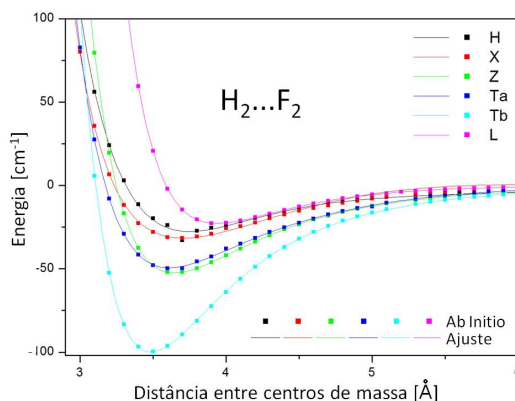
Figura 5.23 - Sistema  $H_2 \dots X_2$  ( $X=H$ )

### 5.3.2 $H_2 \dots F_2$

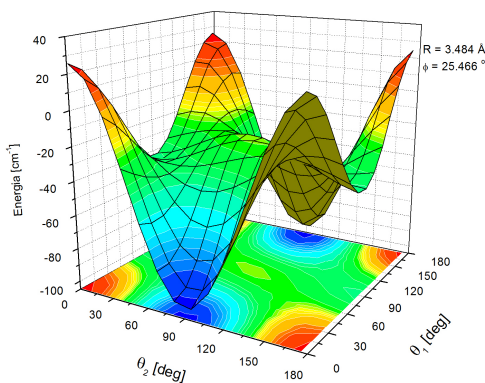
Na figura 5.24(a), o cluster  $H_2 \dots F_2$  apresentou a configuração principal  $T_b[0, \pi/2, 0]$  como a mais estável com energia igual a  $99,615 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ , muito maior em relação ao cluster  $H_2 \dots H_2$ , para uma distância de equilíbrio de  $3,484 \text{ [\AA]}$ . A configuração menos estável foi a  $L[0, 0, 0]$ , com energia igual a  $22,744 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$  para uma distância de equilíbrio de  $3,938 \text{ [\AA]}$ , um tanto deslocada se comparada com a geometria de maior estabilidade. Tanto a configuração mais estável quanto a menos estável apresentaram erros muito pequenos,  $1,03 \times 10^{-3}$  e  $4,99 \times 10^{-4}$ , respectivamente.

As demais configurações ( $H[\pi/2, \pi/2, 0]$ ,  $X[\pi/2, \pi/2, 0]$ ,  $Z[\pi/4, \pi/4, 0]$  e  $T_a[\pi/2, 0, 0]$ ), mantiveram uma distância de equilíbrio bem aproximada, apresentando pequena alteração de energia entre elas, estando todas situadas dentro do

intervalo de 0 a 40% da energia total.



(a) Energia das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de  $H_2$  e  $F_2$



(b) Energia em função dos ângulos polares  $(\theta_1, \theta_2)$ , com  $R=3,484 \text{ \AA}$  e  $\phi=25,466^\circ$ .

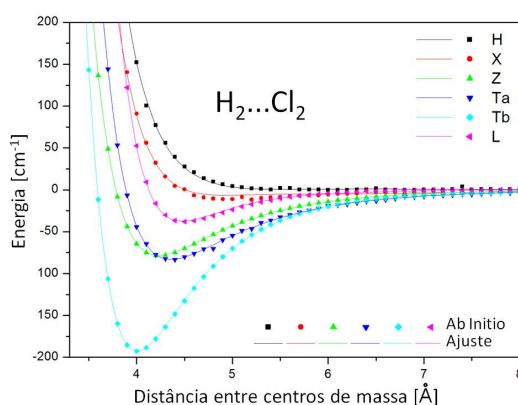
Figura 5.24 - Sistema  $H_2 \dots X_2$  ( $X=F$ )

No corte realizado na SEP minimizadas, figura 5.24(b), o mínimo global para a distância  $R=3,484 \text{ [\AA]}$  e  $\phi = 25,466^\circ$  (um pouco torcido em relação à geometria inicial onde o ângulo de torção foi considerado 0), pode-se verificar que o mínimo global localiza-se exatamente onde  $\theta_1=0$  com  $\theta_2 = 90^\circ$  ou  $\theta_1 = 180^\circ$  com  $\theta_2 = 90^\circ$ , confirmando a geometria do tipo  $T_b[0, \pi/2, 0]$ , pois tanto faz  $\theta_1$  ser igual a 0 ou 180°, já que o átomo é o mesmo.

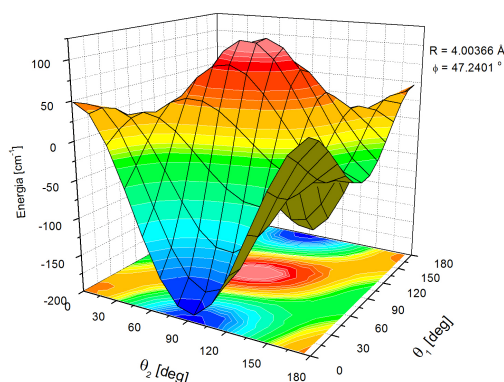
É possível verificar que os pontos máximos nesta SEP minimizada remetem exatamente à geometria  $L[0, 0, \phi]$ , a menos estável, e que há mínimos locais com ângulos  $\theta_1=90^\circ$  e  $\theta_2 = 0$  da configuração  $T_a[\pi/2, 0, \phi]$ .

### 5.3.3 $H_2 \dots Cl_2$

Observa-se que para o cluster  $H_2 \dots Cl_2$ , figura 5.25(a), a configuração principal extremamente estável é a  $T_b[0, \pi/2, 0]$ , com energia igual a  $191,801 [cm^{-1}]$ , para uma distância de equilíbrio de  $4,004 [\text{Å}]$ . Com energia bem próxima de zero igual a  $0,263 [cm^{-1}]$  para uma distância de equilíbrio de  $6,007 [\text{Å}]$ , encontra-se a configuração menos estável  $H[\pi/2, \pi/2, 0]$ , com característica repulsiva. Todos os valores calculados para este cluster apresentaram erros aceitáveis da ordem de  $10^{-3}$ .



(a) Energia das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de  $H_2$  e  $Cl_2$



(b) Energia em função dos ângulos polares  $(\theta_1, \theta_2)$ , com  $R=4,004 \text{ Å}$  e  $\phi=47,2401^\circ$ .

Figura 5.25 - Sistema  $H_2 \dots X_2$  ( $X=Cl$ ).

As configurações  $Z[\pi/4, \pi/4, 0]$  e  $T_a[\pi/2, 0, 0]$ , apesar de apresentarem uma certa estabilidade, reduzem a energia em torno de 40% para uma distância pouco deslocada em relação à geometria de maior estabilidade.

Na figura 5.25(b) da SEP minimizada, o mínimo global para a distância  $R=4,004$  [Å] e  $\phi=47,240^\circ$ , o mínimo global localiza-se exatamente onde  $\theta_1=0$  com  $\theta_2 = 90^\circ$  ou  $\theta_1 = 180^\circ$  com  $\theta_2 = 90^\circ$ , confirmando também a geometria do tipo  $T_b[0, \pi/2, \phi]$  ser a mais estável, pois tanto faz  $\theta_1$  ser igual a 0 ou  $180^\circ$ , já que tanto um átomo quanto o outro é o Cl.

O ponto máximo nesta SEP minimizada está localizado nos ângulos  $\theta_1 = 90^\circ$  e  $\theta_2 = 90^\circ$  referentes à geometria  $H[\pi/2, \pi/2, \phi]$ , a menos estável. Verifica-se ainda que há mínimos locais com ângulos não tão bem definidos, devido à combinação das demais geometrias intermediárias.

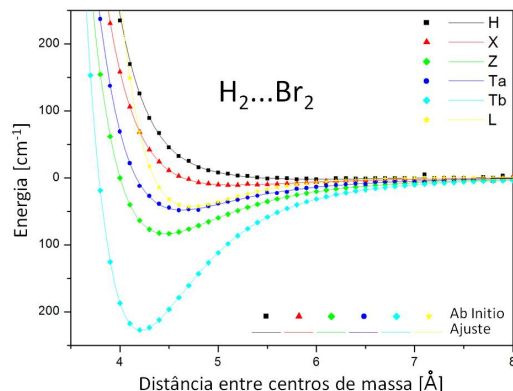
### 5.3.4 $H_2 \dots Br_2$

O cluster  $H_2 \dots Br_2$  apresentou um tempo de cálculo computacional superior em relação aos demais, devido ao maior número de elétrons envolvidos. Observando a figura 5.26(a) e consultando os valores calculados na tabela 5.11, sabemos que a configuração principal  $T_b[0, \pi/2, 0]$  se mostra bem mais estável com energia igual a  $226,975$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] para uma distância de equilíbrio de  $4,215$  [Å]. Já, a configuração que apresenta a menor estabilidade e com um caráter repulsivo foi a  $H[\pi/2, \pi/2, 0]$ , com energia igual a  $6,823$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] para uma distância de equilíbrio de  $6,027$  [Å]. A maioria das configurações principais para este cluster apresentou erros pequenos, da ordem de  $10^{-3}$ .

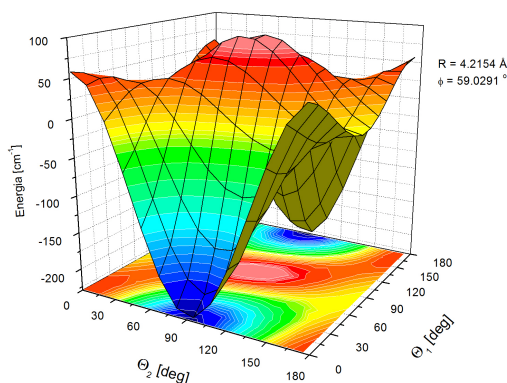
Além da configuração  $T_b$ , tem-se a configuração  $Z[\pi/4, \pi/4, 0]$  com uma certa estabilidade para uma energia igual a  $83,363$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] numa distância de  $4,466$  [Å], representando apenas 34% da energia total do sistema. E todas as outras configurações estão concentradas neste intervalo com energia cada vez menor.

Com o corte tridimensional realizado na SEP minimizada, ver figura 5.26(b), para a distância  $R=4,215$  [Å] e  $\phi=59,0291^\circ$  (levemente torcido em relação à geometria inicial), observa-se que existem mínimos globais exatamente onde  $\theta_1=0$  e  $\theta_2 = 90^\circ$ , confirmando a maior estabilidade da geometria do tipo  $T_b[0, \pi/2, \phi]$ .

Ainda se pode observar que há mínimos locais situados bem acima dos mínimos globais, verifica-se claramente a diferença de energia entre eles. Os pontos máximos nesta SEP minimizada remetem exatamente à geometria menos estável  $H[\pi/2, \pi/2, \phi]$ .



(a) Energia das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de  $H_2$  e  $Br_2$



(b) Energia em função dos ângulos polares ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ), com  $R=4,2154 \text{ \AA}$  e  $\phi=59,0291^\circ$ .

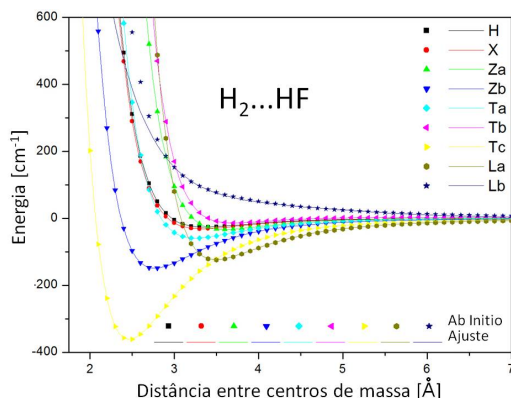
Figura 5.26 - Sistema  $H_2 \dots X_2$  ( $X=Br$ ).

### 5.3.5 $H_2 \dots HF$

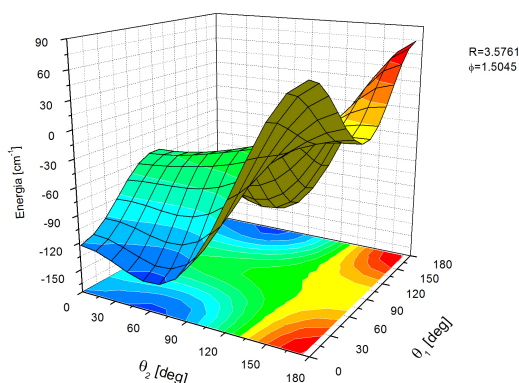
Na figura 5.27(a), o cluster  $H_2 \dots HF$  apresentou a configuração principal  $T_c[0, \pi/2, 0]$  como a mais estável com uma energia considerável de  $361,2996 \text{ [cm}^{-1}]$ , muito maior em relação a qualquer outro cluster aqui analisado, sugerindo um canal pré-reativo, para uma distância de equilíbrio de  $2,463 \text{ [\AA]}$ . Os cálculos efetuados por (GUILLON et al., 2008) também apresentaram valores próximos aos calculados neste trabalho ( $359 \text{ [cm}^{-1}]$  para uma distância de equilíbrio de  $2,873 \text{ [\AA]}$ ). A geometria mínima desta superfície é a mesma da superfície de Clary-Knowles (CLARY; KNOWLES, 1990) e Krause-Clary (KRAUSE; CLARY, 1998), onde a profundidade do poço ( $D_e$ ) foi de  $340,6000 \text{ [cm}^{-1}]$  para um  $R_e$  de  $2,8681 \text{ [\AA]}$ . A configuração menos estável foi a  $L_b[0, 0, 0]$ , com energia bem próxima de zero ( $0,0476 \text{ [cm}^{-1}]$ ) para uma distância



de equilíbrio de 8,298 [Å], um tanto deslocada justamente por se tratar de uma geometria com características repulsivas. Tanto a configuração mais estável quanto a menos estável apresentaram erros da ordem de  $10^{-2}$ .



(a) Energia das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de  $H_2$  e HF



(b) Energia em função dos ângulos polares ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ), com  $R=3,5761$  Å e  $\phi=1,5045^\circ$ .

Figura 5.27 - Sistema  $H_2 \dots HX$  ( $X=F$ ).

Todas as outras configurações ( $Z_b[\pi/4, 3\pi/4, 0]$ ,  $L_a[0, \pi, 0]$ ,  $T_a[\pi/2, 0, 0]$ ,  $X[\pi/2, \pi/2, 0]$ ,  $H[\pi/2, \pi/2, 0]$ ,  $Z_a[\pi/4, \pi/4, 0]$  e  $T_b[\pi/2, \pi, 0]$ , mantiveram uma energia aproximada entre elas, sendo que a energia mais próxima da configuração mais estável possui 41% da energia total, ou seja, menos da metade.

Os pontos de mínimo global, pontos de menor energia, foram encontrados na SEP minimizada quando os ângulos são iguais a  $[0, 60^\circ, \phi]$  e  $[180^\circ, 60^\circ, \phi]$ , como mostra a figura 5.27(b), ilustrando a SEP em função dos ângulos polares. Aqui, a distân-

cia de equilíbrio e ângulo de diedro obtidos, foram respectivamente, 3,5761 [Å] e 1,5045° (levemente torcido em relação à configuração  $T_c$ ). Observa-se ainda pontos de máximos para  $[0, 180^\circ, \phi]$  e  $[180^\circ, 0, \phi]$ , mostrando a indistinguibilidade entre os  $H_2$ .

### 5.3.6 $H_2 \dots HCl$

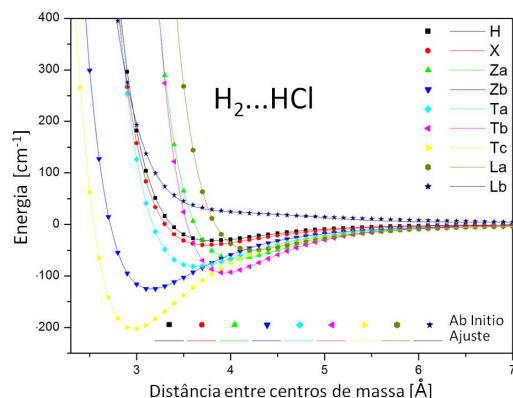
A energia da configuração mais estável para o cluster  $H_2 \dots HCl$ , é igual a 202,538 [ $cm^{-1}$ ], para uma distância de equilíbrio de 2,971 [Å], da configuração principal  $T_c[0, \pi/2, 0]$ . Como referência, tem-se o cálculo efetuado por (ALKORTA et al., 2010) apresentando energia de 244,930 [ $cm^{-1}$ ] considerando distância de 2,284 [Å] entre o H do HX e o centro de massa do  $H_2$ . A energia da configuração com menor estabilidade e ainda com um caráter repulsivo é de 0,205 [ $cm^{-1}$ ] para uma distância de equilíbrio de 6,822 [Å], referente à geometria  $L_b[0, 0, 0]$ , como se pode ver na figura 5.28(a). Todos os valores calculados para este cluster apresentaram erros que variam da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$ .

Uma outra configuração estável é a  $Z_b[\pi/4, 3\pi/4, 0]$  representa uma energia em torno de 62% para uma distância pouco deslocada em relação à geometria de maior estabilidade.

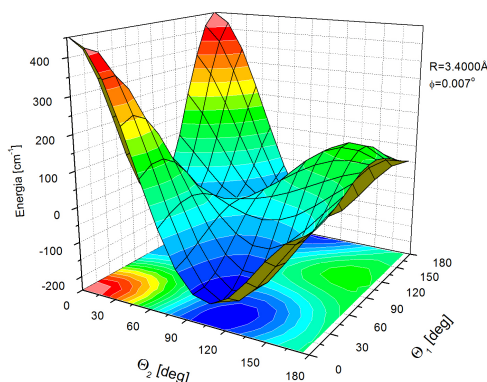
Com a minimização da SEP demonstrada na figura 5.28(b), encontra-se o mínimo global quando os ângulos polares são próximos de  $[0, 90^\circ, \phi]$ , mais uma vez referindo-se à configuração  $T_c$  (bem próxima da estipulada inicialmente), já que a distância de equilíbrio e ângulo de diedro obtidos, foram respectivamente, 3,4000 [Å] e 0,007°. Aqui também, observa-se pontos de máximos para  $[0, 0, \phi]$  e  $[180^\circ, 0, \phi]$ , indicando as configurações  $L_a$  e  $L_b$  como as menos estáveis, como se pode observar na figura 5.28(a).

### 5.3.7 $H_2 \dots HBr$

O cluster  $H_2 \dots HBr$  também apresentou um tempo de cálculo computacional superior em relação aos demais dímeros do sistema  $H_2 \dots HX$ , devido ao átomo de *Bromo* apresentar maior número de elétrons em relação aos outros átomos. Observando a figura 5.29(a), visualiza-se que a geometria  $T_c[0, \pi/2, 0]$  se mostra mais estável com energia igual a 170,271 [ $cm^{-1}$ ] para uma distância de equilíbrio de 3,145 [Å]. Além desta, há outras duas configurações estáveis ( $T_b[\pi/2, \pi, 0]$  e  $Z_b[\pi/4, 3\pi/4, 0]$ ), porém com energia equivalente em um intervalo de 70 a 73% da energia total, com uma leve alteração na posição de equilíbrio (4,046 e 3,273 respectivamente).



(a) Energia das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de  $H_2$  e HCl



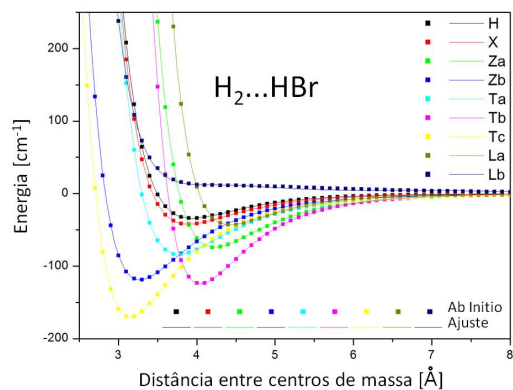
(b) Energia em função dos ângulos polares ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ), com  $R=3,4000 \text{ \AA}$  e  $\phi=0,007^\circ$ .

Figura 5.28 - Sistema  $H_2 \dots HX$  ( $X=Cl$ ).

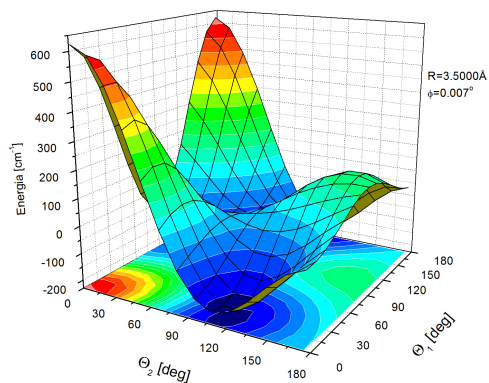
Já, a configuração mais instável foi a  $L_b[0, 0, 0]$ , com energia igual a  $0,171 \text{ [cm}^{-1}]$  para uma distância de equilíbrio de  $6,482 \text{ [\AA]}$ . Estes também apresentaram erros que variam da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$ .

A figura 5.29(b) mostra tamanha semelhança com a figura 5.28(b), pois o mínimo global aparece quando os ângulos polares são próximos de  $[0, 90^\circ, \phi]$ , (configuração  $T_c$  semelhante à estipulada inicialmente, pois até mesmo o ângulo de diedro é semelhante e igual a  $0,007^\circ$ ) e observa-se pontos de máximos para  $[0, 0, \phi]$  e  $[180^\circ, 0, \phi]$ , indicando as configurações  $L_a$  e  $L_b$  como as menos estáveis e, mais uma vez, mostrando a indistinguibilidade entre os átomos  $H_2$ . O que diferencia uma figura da outra é que a distância de equilíbrio obtida é de  $3,5000 \text{ [\AA]}$ .

Todos os valores calculados para os clusters do sistema  $H_2 \dots X_2$  estão demonstrados



(a) Energia das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de  $\text{H}_2$  e  $\text{HBr}$



(b) Energia em função dos ângulos polares  $(\theta_1, \theta_2)$ , com  $R=3,5000 \text{ \AA}$  e  $\phi=0,007^\circ$ .

Figura 5.29 - Sistema  $\text{H}_2 \dots \text{HX}$  ( $X=\text{Br}$ ).

na tabela 5.11 e do sistema  $\text{H}_2 \dots \text{HX}$  na tabela 5.12.



Tabela 5.12 - Cálculos das energias de ligação (módulo), distâncias de equilíbrio ( $R_{eq}$ ) e Erros (RMS) dos sistemas  $H_2 \dots HX$ , com  $X=H, F, Cl$  e  $Br$  para as 9 configurações principais. As distâncias são calculadas em [Å] e as energias em centímetro recíproco [ $cm^{-1}$ ]

	$H_2 \dots H_2$		$H_2 \dots HF$		$H_2 \dots HCl$		$H_2 \dots HBr$					
	Energia	$R_{eq}$	Erro	Energia	$R_{eq}$	Erro	Energia	$R_{eq}$	Erro			
H	11,682 <sup>a</sup>	3,581	$1,85 \times 10^{-4}$	26,243	3,361	$1,54 \times 10^{-4}$	31,659	3,799	$2,89 \times 10^{-4}$	34,110	3,940	$1,58 \times 10^{-3}$
X	16,274 <sup>b</sup>	3,501	$1,53 \times 10^{-4}$	31,691	3,321	$4,18 \times 10^{-5}$	40,203	3,745	$2,45 \times 10^{-4}$	42,150	3,892	$4,95 \times 10^{-3}$
$Z_a$	32,882	3,387	$1,06 \times 10^{-3}$	33,354	3,599	$6,82 \times 10^{-4}$	66,801	4,050	$5,88 \times 10^{-4}$	74,337	4,225	$1,09 \times 10^{-3}$
$Z_b$	32,882	3,387	$1,06 \times 10^{-3}$	149,454	2,768	$4,57 \times 10^{-3}$	125,362	3,148	$3,68 \times 10^{-3}$	119,081	3,273	$4,67 \times 10^{-3}$
$T_a$	35,526	3,366	$6,27 \times 10^{-4}$	59,546	3,250	$4,04 \times 10^{-4}$	81,491	3,622	$7,36 \times 10^{-4}$	83,967	3,767	$2,27 \times 10^{-4}$
$T_b$	35,526	3,366	$6,27 \times 10^{-4}$	14,286	3,706	$1,30 \times 10^{-2}$	93,927	3,939	$1,10 \times 10^{-2}$	123,936	4,046	$7,74 \times 10^{-2}$
$T_c$	35,526	3,366	$6,27 \times 10^{-4}$	361,299	2,463	$1,32 \times 10^{-2}$	202,538	2,971	$4,05 \times 10^{-3}$	170,271	3,145	$9,56 \times 10^{-3}$
$L_a$	9,271	3,752	$1,04 \times 10^{-4}$	123,295	3,495	$5,72 \times 10^{-3}$	49,571	4,242	$3,83 \times 10^{-4}$	43,155	4,431	$6,51 \times 10^{-4}$
$L_b$	9,271	3,752	$1,04 \times 10^{-4}$	0,048	8,298	$1,87 \times 10^{-2}$	0,205	6,822	$1,53 \times 10^{-2}$	0,171	6,482	$9,29 \times 10^{-2}$

Valores calculados próximos aos valores encontrados por (DONCHEV et al., 2007) que foram para <sup>a</sup> = 11,852 [ $cm^{-1}$ ] (3,58Å) e para <sup>b</sup> = 17,738 [ $cm^{-1}$ ] (3,48Å).

## 5.4 Termos isotrópicos

O termo isotrópico total da energia potencial é dado pela função  $\nu_{000}$ . Este termo é importante, pois pode ser medido experimentalmente por feixe molecular (PIRANI et al., 2006) e pode ainda ser comparado com outros sistemas semelhantes oferecendo uma determinada referência.

Esta função  $\nu_{000}$  está demonstrada através da equação 3.5 para o sistema  $H_2 \dots X_2$  e da equação 3.11 para o sistema  $H_2 \dots HX$ , ambos na seção 3 “SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (SEP)”.

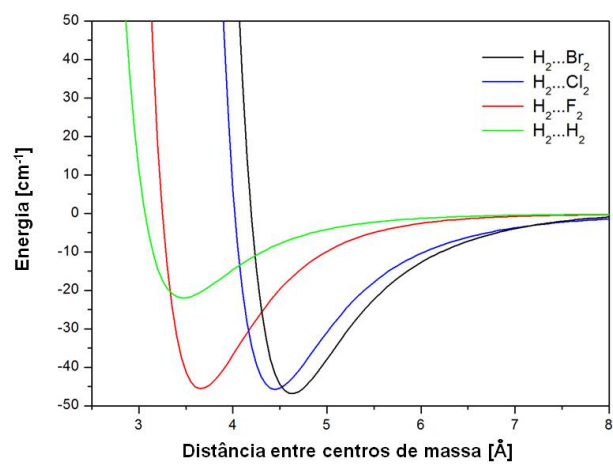
A figura 5.30 mostra os termos isotrópicos do potencial  $\nu_{000}$ , como uma função de  $R$ , dos sistemas  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , respectivamente.

Pode-se verificar na figura 5.30(a) que, comparando os termos isotrópicos na SEP do sistema  $H_2 \dots X_2$ , quando o átomo X é igual ao F, Cl e Br, as energias ajustadas são bem próximas entre si (45,4734, 46,2139 e 47,9948 [ $cm^{-1}$ ] respectivamente). Já quando o átomo X trata-se do H, sua energia é bem inferior em relação às demais, com o valor de 22,0409 [ $cm^{-1}$ ], mas próximo dos valores encontrados por Gallup (23,87 [ $cm^{-1}$ ]) (GALLUP, 1977) e Wind-Roegen (21,57 [ $cm^{-1}$ ]) (WIND; ROEGGEN, 1992; WIND; ROEGGEN, 1993; WIND; ROEGGEN, 1996). Já as distâncias de equilíbrio são próximas entre os átomos H e F, e entre os átomos Cl e Br; Mas são distantes entre as duplas.

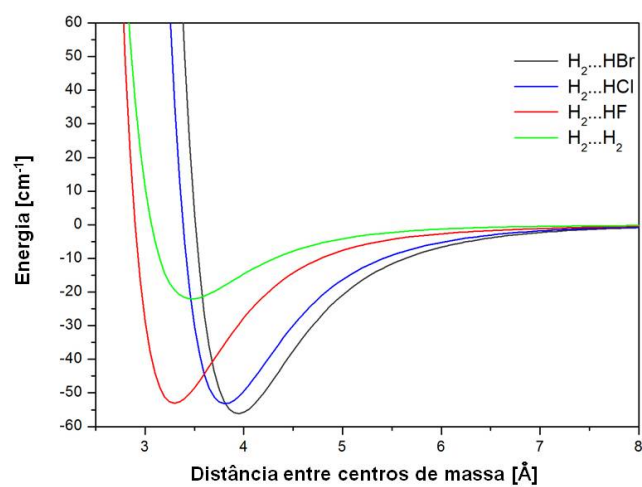
O mesmo se observa na figura 5.30(b), onde os termos isotrópicos para a SEP do sistema  $H_2 \dots HX$  são comparados. A diferença apresentada são os valores das energias (H: 22,0409, F: 45,4734, Cl: 46,2139 e Br: 47,9948 [ $cm^{-1}$ ]) e a distância de equilíbrio quando X = F, Cl e Br que se torna menor e mais próxima de X = H.

A tabela 5.13 mostra os resultados obtidos para os termos isotrópicos dos sistemas  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , respectivamente, referente às energias de ligação (apresentadas na unidade [ $cm^{-1}$ ]) e distância de equilíbrio (*Angstrom*), e compara-os com valores de referência. Para todas as espécies estudadas, os valores calculados apresentam uma diferença aceitável em relação aos valores empíricos.

Na figura 5.31 é possível relacionar a evolução da Energia Potencial com a Distância de Equilíbrio dos termos isotrópicos para os sistemas  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , e observar claramente a variação de X.



(a) Sistema  $H_2 \dots X_2$  ( $X=H, F, Cl$  e  $Br$ )



(b) Sistema  $H_2 \dots HX$  ( $X=H, F, Cl$  e  $Br$ )

Figura 5.30 - Comparativo entre Termos Isotrópicos. Corte radial unidimensional da energia para várias distâncias de centro de massa através da superfície de energia potencial.



Tabela 5.13 - Comparação dos resultados para os termos isotrópicos referente às energias de ligação e distância de equilíbrio dos sistemas  $H_2 \dots X_2$ , com  $X=H, F, Cl, Br$ . As distâncias (D) estão demonstradas em [Å] e as energias (E) estão em unidades de [ $cm^{-1}$ ]

	Teórico		Referência	
	Energia	Distância	Energia	Distância
$H_2 \dots H_2$	22.0409	3.4735	25.1242 <sup>a</sup> 24.11682 <sup>b</sup>	3.4340 <sup>a</sup> 3.4820 <sup>b</sup>
$H_2 \dots F_2$	45.4734	3.6569	40.8963 <sup>d</sup>	3.4828 <sup>d</sup>
$H_2 \dots Cl_2$	46.2139	4.4268	53.2265 <sup>d</sup>	3.9937 <sup>d</sup>
$H_2 \dots Br_2$	47.9948	4.6244	56.0825 <sup>d</sup>	3.8753 <sup>d</sup>
$H_2 \dots HF$	52.9978	3.2959	40.0567 <sup>d</sup>	3.3421 <sup>d</sup>
$H_2 \dots HCl$	53.1073	3.8105	45±2 <sup>c</sup>	3.9900 <sup>c</sup>
$H_2 \dots HBr$	56.1839	3.9461	56.0825 <sup>d</sup>	3.8753 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> (DIEP; JOHNSON, 2000) <sup>b</sup> (SCHEER et al., 2007)

<sup>c</sup> (ANDERSON et al., 1998) <sup>d</sup> (BARRETO et al., 2010)

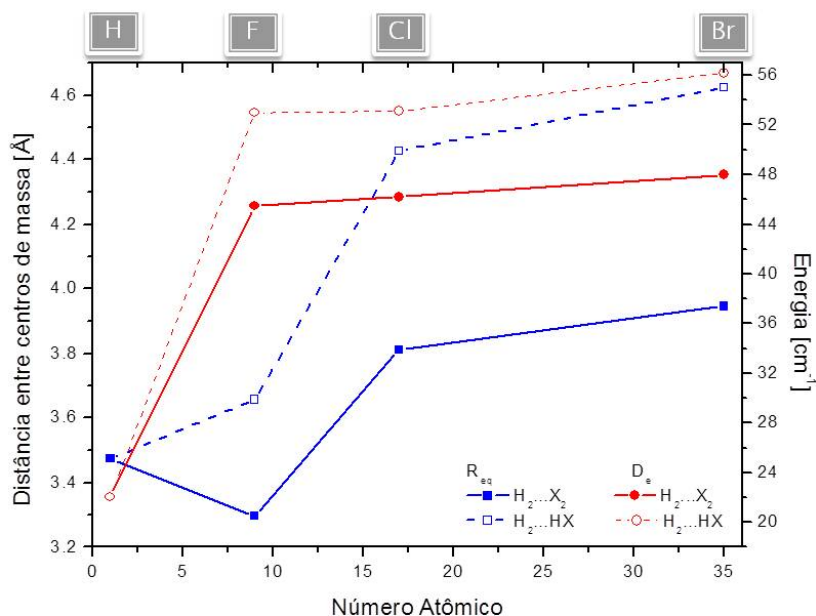


Figura 5.31 - Evolução da Energia Potencial relacionado com a Distância de Equilíbrio para os sistemas  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , com  $X=H, F, Cl$  e  $Br$ .



## 6 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Foram efetuados cálculos de estrutura eletrônica a partir da representação da Superfície de Energia Potencial (SEP), considerando-a como uma função da distância radial entre os centros de massa dos complexos e a sua orientação mútua, ângulos polares e de diedro.

Utilizamos as configurações principais (ângulos pré-definidos) com as geometrias dos monômeros mantidas fixas na posição de equilíbrio, assim se reduziu o número de graus de liberdade de um sistema de quatro corpos. Esta metodologia é chamada de modelo rotor-rígido.

O número de configurações principais foi determinado de acordo com cada tipo de sistema. Para  $H_2 \dots X_2$  foram seis configurações principais e  $H_2 \dots HX$  foram nove configurações principais, usando na expansão em harmônicos hiperesféricos,  $L_1 = L_2 = 2$ . Quando aumentamos de  $L_1 = L_2 = 2$  para  $L_1 = L_2 = 4$ , o número de configurações principais para o sistema  $H_2 \dots X_2$  aumentou para catorze configurações, sendo nove linearmente independentes, conforme observado por (NOVILLO et al., 2011). Esta alteração em número de configurações não alterou significativamente o resultado, porém complicou o desenvolvimento da superfície. Desta forma, não foi utilizado neste trabalho.

Os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando o código de estrutura eletrônica que resolve a equação de Schrödinger eletrônica para posições predefinidas dos núcleos, usando a aproximação de Born-Oppenheimer. Para a construção da SEP, foi utilizado o programa MOLPRO10 e cálculos “*single point*” dentro da metodologia supramolecular.

Calculamos as energias dos complexos  $H_2 \dots X_2$  e  $H_2 \dots HX$ , onde X representou o átomo de Hidrogênio (H) e os átomos da família dos halogênios, Fluor (F), Cloro (Cl) e Bromo (Br).

Para algumas superfícies os dados da SEP foram comparados com a referência e estão em boa concordância, porém para a maioria das SEP's não existem dados publicados.

Um parâmetro importante resultante deste estudo são as energias isotrópicas que podem ser comparadas entre sistemas similares e medidas experimentalmente. A partir destes dados, pode-se observar que as distâncias e energia são  $D_H < D_F < D_{Cl} < D_{Br}$  e  $E_H < E_F < E_{Cl} < E_{Br}$  para o sistema  $H_2 \dots X_2$ . Já para o sistema

$H_2 \dots HX$ , a distância do  $H_2 \dots HF$  é a menor delas, enquanto que a energia do  $H_2 \dots HBr$  é menor do que a energia do  $H_2 \dots HCl$ . Para uma melhor conclusão deste tipo de resultado, trabalhos futuros devem ser desenvolvidos.

Os cálculos *ab initio* forneceram potenciais altamente anisotrópicos, com mínimos em forma de T ( $\theta_1=0$ ,  $\theta_2=\pi/2$ ,  $\phi$ ). Estes potenciais são dominados pelo dipolo-quadrupolo e interações quadrupolo-quadrupolo dos monômeros  $X_2$  e  $HX$ .

A forma analítica da superfície de energia potencial, para cada configuração principal, foi construída ajustando as energias com a função Rydberg generalizada de 5º grau. Comparando as energias ajustadas para o sistema , encontramos um erro RMS máximo de  $10^{-2}$  para a configuração X do  $H_2 \dots H_2$  e um erro RMS mínimo de  $10^{-5}$  para a configuração X do  $H_2 \dots HF$ . As configurações mais estáveis para  $H_2 \dots H_2$ ,  $H_2 \dots F_2$ ,  $H_2 \dots Cl_2$ ,  $H_2 \dots Br_2$ ,  $H_2 \dots HF$ ,  $H_2 \dots HCl$  e  $H_2 \dots HBr$  apresentaram energia de 35,526; 99,615; 191,801; 226,975; 361,299; 202,538 e 170,271 [ $cm^{-1}$ ], respectivamente. As configurações menos estáveis com característica repulsiva foram  $L_b$  (para  $H_2 \dots H_2$ ,  $H_2 \dots F_2$ ,  $H_2 \dots HF$ ,  $H_2 \dots HCl$  e  $H_2 \dots HBr$ ) e  $H$  (para  $H_2 \dots Cl_2$  e  $H_2 \dots Br_2$ ).

Os procedimentos realizados neste trabalho poderão ser usados como base para o desenvolvimento de um novo modelo a fim de estudar interações de sistemas mais complexos.

Para determinar a melhor função de ajuste radial, foi realizado um estudo de sete diferentes formas funcionais e foram apresentadas no capítulo 4 (Método 7 curvas). Todas as curvas deveriam possuir características comuns: tender a infinito quando a distância tender a zero; assintotar numa energia de referência ( $E_{ref}=0$ ), quando distância tender a infinito; deve ser mínima na distância de equilíbrio ( $dV/dR|_{R_{eq}} = 0$ ). Existem várias formas funcionais, como exponenciais, produto de exponenciais com logarítmicas, inversos de potencias radiais, e combinações delas. A função de Rydberg generalizada de quinto grau (produto de exponencial por polinomial) foi a mais indicada, pois é a mais fácil de se trabalhar, ajusta tanto as funções com poço de potencial profundo como funções repulsivas (sem poço de potencial), reproduz melhor as distâncias de equilíbrio e energia de dissociação, apresenta os menores erros RMS.

## 6.1 Sugestões para trabalhos futuros

As superfícies desenvolvidas neste trabalho servem de protótipo para trabalhos futuros, no que se refere a sistemas maiores, como:  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{X}_2$  e  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HX}$ . Também para superfícies considerando todos os graus de liberdade para serem utilizados para sistemas reativos, mas neste caso cálculos futuros devem ser empregados para desenvolver um novo sistema de coordenadas para incluir os modos vibracionais.

Estas superfícies desenvolvidas abrem uma gama de estudos, como cálculos de dinâmica, determinação do segundo coeficiente virial e de superfícies excitadas.

Para melhor entendimento dos termos isotrópico/anisotrópicos devem ser empregados cálculos através da metodologia SAPT (BUKOWSKI *et al.*, 2009). Esta metodologia é importante, pois pode-se medir quantitativamente e qualitativamente as energias de interação, determinando o quanto é eletrostática, indução, dispersão e troca. Este estudo permitirá melhor entendimento das ligações de Hidrogênio e Halogênios quando acoplados com os cálculos da superfície.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALKORTA, I.; ELGUERO, J.; BENE, J. E. D. An ab initio investigation of the properties of  $\text{h}_2$ : Hx hydrogen-bonded complexes. **Chem. Phys. Letters**, v. 489, p. 159–163, 2010. 88
- ANDERSON, D. T.; SCHUDER, M.; NESBITT, D. J. Large-amplitude motion in highly quantum clusters: high-resolution infrared absorption studies of jet-cooled  $\text{h}_2\text{hcl}$  and  $\text{h}_2\text{dcl}$ . **Chem. Phys.**, v. 239, p. 253, 1998. 95
- AQUILANTE, F.; VICO, L. D.; FERRÉ, N.; GHIGO, G.; MALMQVIST, P.-A.; NEOGRÁDY, P.; PEDERSEN, T.; PITONAK, M.; REIHER, M.; ROOS, B.; SERRANO-ANDRÉS, L.; URBAN, M.; VERYAZOV, V.; LINDH, R. Molcas 7.4. **Journal of Computational Chemistry**, n. 31, p. 224, 2010. 117
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. 8° edition. 16
- BALLE, T. J.; CAMPELL, E. J.; KEENAN, M. R.; FLYGARE, W. H. A new method for observing the rotational spectra of weak molecular complexes:  $\text{Krhcl}$ . **J. Chem. Phys.**, v. 71, p. 2723, 1979. 13
- BARRETO, P. R. P.; PALAZZETTI, F.; GROSSI, G.; LOMBARDI, A.; MACIEL, G. S.; VILELA, A. F. A. Range and strength of intermolecular forces for van der waals complexes of the type  $\text{h}_2\text{xn-rg}$ , with  $\text{x} = \text{o, s}$  and  $\text{n} = 1,2$ . **Int. J. Quant. Chem.**, v. 110, p. 777–785, 2010. 95
- BARTLETT, R. J. Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, n. 32, p. 359, 1981. 28
- BARTLETT, R. J.; PURVIS, G. D. Many body perturbation-theory, coupled-pair many-electron theory, and importance of quadruple excitations for correlation problem. **Int. J. Quant. Chem.**, n. 14, p. 516–581, 1978. 16
- \_\_\_\_\_. Quantum mechanics. **Int. J. Quantum. Chem.**, n. 14, p. 561, 1978. 20
- BEN-AVRAHAM, D. Van der waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists. **J. Stat. Phys.**, v. 123, p. 709–710, 2006. 12
- BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical chemistry**. New York: Oxford University Press, 2000. 2° edition. 16

BORN, M.; OPPENHEIMER, M. On the quantum theory of molecules. **Annalen der Physik.**, n. 84, p. 457, 1927. 15, 51, 57

BOYS, S. F. Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proc. Roy. Soc. Londres**, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950. 113

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. **Mol. Phys.**, v. 100, n. 1, p. 65–73, 2002. 57

BRANDOW, B. H. Linked-cluster expansions for the nuclear many-body problem. **Rev. Mod. Phys.**, v. 39, p. 771, 1967. 135

BUKOWSKI, R.; CENCEK, W.; JANKOWSKI, P.; JEZIORSKA, M.; JEZIORSKI, B.; KUCHARSKI, S. A.; LOTRICH, V. F.; MISQUITTA, A. J.; MOSZYNSKI, R.; PATKOWSKI, K.; PODESZWA, R.; RYBAK, S.; SZALEWICZ, K.; WILLIAMS, H. L.; WHEATLEY, R. J.; WORMER, P. E. S.; ZUCHOWSKI, P. S. **SAPT2008**: an ab initio program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies. sequential and parallel versions. Newark: [s.n.], 2009. User's Guide. 14, 99

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2007. 7th ed. 7, 51

CHAN, W. F.; COOPER, G.; BRION, C. E. Absolute optical oscillator strengths (11-20 eV) and transition moments for the photoabsorption of molecular hydrogen in the Lyman and Werner bands. **Chem. Phys.**, n. 168, p. 375, 1992. 59

CHIQUITO, A. J.; ALMEIDA, N. G. de. Supersimetria, método variacional e potencial de Lennard-Jones (12,6). **Rev. Bras. Ens. Fis.**, v. 21, p. 242, 1999. 51

CLARY, D. C.; KNOWLES, P. J. Calculation of van der Waals spectra for H<sub>2</sub>Hf, D<sub>2</sub>Hf, and H<sub>2</sub>Df. **J. Chem. Phys.**, v. 93, p. 6334, 1990. 86

COHEN-TANNOUJDI, C. **Quantum mechanics**. [S.l.]: John Wiley, 1977. 51

CUTHBERTSON, C.; CUTHBERTSON, M. On the refraction and dispersion of gaseous nitrogen peroxide. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, n. 213, p. 1, 1913. 60

DESHMUKH, M. M.; SASTRY, N. V.; GADRE, S. R. Molecular interpretation of water structuring and destructuring effects: hydration of alkanediols. **J. Chem. Phys.**, v. 121, p. 12402, 2004. 1



- DESIRAJU, G. R. Reflections on the hydrogen bond in crystal engineering. **Cryst. Growth Des.**, v. 11, p. 896–898, 2011. 12
- DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. J. Mndo. **Am. Chem. Soc.**, n. 99, p. 4899–4907, 1977. 20
- DEWAR, M. J. S.; ZOEIBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. J. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Am. Chem. Soc.**, n. 107, p. 3902–3909, 1985. 20
- DIEP, P.; JOHNSON, J. K. An accurate  $h_2h_2$  interaction potential from first principles. **J. Chem. Phys.**, v. 112, p. 4465, 2000. 81, 95
- DONCHEV, A. G.; GALKIN, N. G.; TARASOV, V. I. Anisotropic nonadditive ab initio force field for noncovalent interactions of  $h_2$ . **J. Chem. Phys.**, v. 126, p. 174307, 2007. 81, 91, 92
- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift fuer Physik**, n. 61, p. 126–148, 1930. 20
- \_\_\_\_\_. “selfconsistent field” mit austausch für natrium. **Zeitschrift fuer Physik**, n. 62, p. 795–805, 1930. 20
- FREITAS, L. C. G. Prêmio nobel 1998. **Química Nova na Escola**, novembro, n. 8, 1998. 111
- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; JR., J. A. M.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.;

DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, .; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSŁOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09, Revision D.01**. 2009. Disponível em: <<http://www.gaussian.com/>>. 39, 117

GALLUP, G. A. The intermolecular potential and its angular dependence for two  $h_2$  molecules. **Mol. Phys.**, v. 33, p. 943–953, 1977. 93

GARCÍA, E.; LAGANÀ, A. Diatomic potential functions for triatomic scattering. **Mol. Phys.**, v. 56, n. 3, p. 621–627, 1985. 50

\_\_\_\_\_. A new bond-order functional form for triatomic molecules: A fit of the befh potential energy. **Mol. Phys.**, v. 56, n. 3, p. 629–639, 1985. 50

GLASSTONE, S.; LAIDLER, K. J.; EYRING, H. **The theory of rate processes**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1941. 41

GRABOWSKI, S. J. Halogen bond and its counterparts: Bent's rule explains the formation of nonbonding interactions. **J. Phys. Chem.**, v. 115, p. 12340–12347, 2011. 12

GUILLOIN, G.; STOECKLIN, T.; VORONIN, A.; HALVICK, P. Rotational relaxation of hf by collision with ortho- and para-  $h_2$  molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 129, p. 104308, 2008. 86

HEHRE, W. J.; RADON, L.; SCHLEYER, P. v.R.; POPLE, J. A. **Ab initio molecular orbital theory**. Nova York: John Wiley and Sons, 1986. 115

HEIDARI, A.; BEG, O. A.; GHORBANI, M. Study of the vibrational characteristics of the homonuclear diatomic nuclear schrödinger equation with a numerov method using a number of empirical potential functions. **Russian J. Phys. Chem. A**, v. 87, n. 2, p. 216–224, 2013. 50

HEITLER, W.; LONDON, F. Formação da molécula de  $h_2$ . **Z. f. Phys.**, v. 44, p. 455, 1927. 111

HELDEN, A. van. **Willem Hendrik Keesom 1876 - 1956**: A history of science in the netherlands. Survey: Leiden Brill, 1999. Themes and Reference. 12

HELGAKER, T.; JENSEN, H. J. A.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J.; RUUD, K.; GREN, H. A.; ANDERSEN, T.; BAK, K. L.; BAKKEN, V.; CHRISTIANSEN, O.; DAHLE, P.; DALSKOV, E. K.; ENEVOLDSEN, T.; FERNANDEZ, B.; HEIBERG, H.; HETTEMA, H.; D.JONSSON; KIRPEKAR, S.; KOBAYASHI, R.;

KOCH, H.; MIKKELSEN, K. V.; NORMAN, P.; PACKER, M. J.; SAUE, T.; TAYLOR, P. R.; VAHTRAS, O. **Dalton, an ab initio electronic structure program. Release 1.0.** 1997. Disponível em:

<<http://www.lct.jussieu.fr/manuels/Dalton/Master.html>>. 39, 117

HIRST, D. M. **Potential Energy Surfaces: Molecular structure and reaction dynamics.** 1985. Disponível em: <LondonandPhiladelphia>. 16

HOBZA, P.; HAVLAS, Z. Blue-shifting hydrogen bonds. **Chem. Rev.**, v. 100, n. 11, p. 4253–4264, 2000. 1

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure. IV. constants of diatomic molecules.** New York: Van Nostrand Reinold Company Regional Offices, 1979. Vol. 4. 59, 60

HYLLERAS, E. A. Sobre o átomo de hélio. **Z. f. Phys.**, v. 48, p. 469, 1928. 111

\_\_\_\_\_. Cálculo computacional com o átomo de hélio. **Z. f. Phys.**, v. 54, p. 347, 1929. 111

\_\_\_\_\_. Tratamento quântico: O átomo de hélio. **Z. f. Phys.**, v. 65, p. 209, 1930. 111

IRIKURA, K. K. Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules. **J. Phys. Chem.**, v. 389, n. 36, p. 2, 2007. 59, 60

JOHNSONIII, R. D. **NIST computational chemistry comparison and benchmark database: Cccbdb units and tutorials “what’s a  $cm^{-1}$ ?”** release 16a. 2013. Disponível em: <<http://cccbdb.nist.gov/>>. 80

JR., R. D. N.; LIDE, D. R.; MARYOTT, A. A. **Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase.** Washington, D.C.: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1967. NSRDS-NBS10. 59, 60

JR., T. H. D. Basis sets for use in correlated molecular calculations. the atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, v. 90, p. 1007–23, 1989. 57

KAMIYA, M.; TSUNEDA, T.; HIRAO, K. A density functional study of van der waals interactions. **J. Chem. Phys.**, v. 117, p. 6010, 2002. 12

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, n. 140(4A), p. A1133–A1138, Nov 1965. 20, 116

- KRAUSE, P. J.; CLARY, D. C. Vibrational predissociation of  $d_2hf$  and  $h_2hf$  with a new potential energy surface. **Mol. Phys.**, v. 93, n. 4, p. 619–625, 1998. 86
- KUHN, B.; MOHR, P.; STAHL, M. Intramolecular hydrogen bonding in medicinal chemistry. **J. Med. Chem.**, v. 53, p. 2601–2611, 2010. 12
- KUMAR, M.; SHANKER, J. Electronic polarizabilities, potential functions, and spectroscopic constants for diatomic molecules of alkali halides and alkali hydrides. **J. Chem. Phys.**, n. 96, p. 5289, 1992. 50
- LABANOWSKI, J. K.; ANDZELM, J. W. **Density functional methods in chemistry**. Nova York: Springer Verlag, 1991. 116
- LEHN, J.-M. Perspectives in supramolecular chemistry—from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. **Angew Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 29, p. 1304–1319, 1990. 1
- LEMES, N. H. T.; OLIVEIRA, J. M.; BRAGA, J. P. Volume calculation in van der waals equation by the cardano method. **Quim. Nova**, v. 33, p. 1325–1329, 2010. 12
- LIPKOWSKI, P.; GRABOWSKI, S. J.; LESZCZYNSKI, S. J. Properties of the halogen-hydride interaction: An ab initio and “atoms in molecules” analysis. **J. Phys. Chem.**, v. 110, p. 10296, 2006. 12
- LISCHKA, H.; SHEPARD, R.; SHAVITT, I.; PITZER, R. M.; DALLOS, M.; MÜLLER, T.; SZALAY, P. G.; BROWN, F. B.; AHLRICHS, R.; BÖHM, H. J.; CHANG, A.; COMEAU, D. C.; GDANITZ, R.; DACHSEL, H.; EHRHARDT, C.; ERNZERHOF, M.; HÖCHTL, P.; IRLE, S.; KEDZIORA, G.; KOVAR, T.; PARASUK, V.; PEPPER, M. J. M.; SCHARF, P.; SCHIFFER, H.; SCHINDLER, M.; SCHÜLER, M.; SETH, M.; STAHLBERG, E. A.; ZHAO, J. G.; YABUSHITA, S.; ZHANG, Z.; BARBATTI, M.; MATSIKA, S.; SCHUURMANN, M.; YARKONY, D. R.; BROZELL, S. R.; BECK, E. V.; BLAUDEAU, J. P.; RUCKENBAUER, M.; SELLNER, B.; PLASSER, F.; SZYMCZAK, J. J. **COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 7.0**. 2012. Disponível em: <<http://www.univie.ac.at/columbus/>>. 39, 117
- LONDON, F. Zur theorie und systematik der molekularkräfte. **Z. Physik**, v. 63, p. 245–279, 1930. 12
- LOWDIN, P. O. Perturbation theory in quantum mechanics. **J. Math. Phys.**, n. 6, p. 1341, 1965. 32

MERZBACHER, E. **Quantum mechanics**. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1998. 3<sup>a</sup> Edition. 32, 36

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Phys. Rev.**, n. 46, p. 618, 1934. 16, 28

\_\_\_\_\_. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Phys. Rev.**, v. 46, n. 7, p. 618–622, Oct 1934. 20

MOELWYN-HUGHES, E. A. **Physical chemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1964. Second edition. 60

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Density functional methods in chemistry. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44, 1995. 116

MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. **Phys. Rev.**, v. 34, p. 58, 1929. 52

MURREL, J. N.; CARTER, S.; FARANTOS, S. C.; HUXLEY, P.; VARANDAS, A. J. C. **Molecular potential energy functions**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1984. 2, 53

NIST. **NIST Chemistry Webbook**. Disponível em:  
<<http://webbook.nist.gov/chemistry>>. 60

\_\_\_\_\_. **NIST Diatomic Spectral Database**. Disponível em:  
<[www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html](http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html)>. 59, 60

NOVICK, S. E.; DAVIES, R.; HARRIS, S. J. J.; KLEMPERER, W. A. Determination of the structure of arhcl. **J. Chem. Phys.**, v. 59, p. 2273, 1973. 13

NOVICK, S. E.; JANDA, K. C.; KLEMPERER, W. A. Hfclf: Structure and bonding. **J. Chem. Phys.**, v. 65, p. 5115, 1976. 13

NOVILLO, E. C.; BARTOLOMEI, M.; RIOZ, J. P.; MARTÍNEZ, J. C.; HERNANDEZ, M. I. Diatom-diatom interactions: Building potential energy surfaces and effect of intramolecular vibrations. **Int. J. Quant. Chem.**, v. 111, p. 333–341, 2011. 43, 97

ODDERSHEDE, J.; SVENDSEN, E. N. Dynamic polarizabilities and raman intensities of co, n<sub>2</sub>, hcl and cl<sub>2</sub>. **Chem. Phys.**, v. 64, p. 359, 1982. 60

OLIVEIRA, B. G.; ARAUJO, R. C. M. U. Ligação de hidrogênio ou interação de van der waals? **Quim. Nova**, v. 35, n. 10, p. 2002, 2012. 12

- OLNEY, T. N.; CANN, N.; COOPER, G.; BRION, C. E. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. **Chem. Phys.**, n. 223, p. 59–98, 1997. 59
- OLNEY, T. N.; CANN, N. M.; COOPER, G.; BRION, C. E. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. **Chem. Phys.**, v. 223, p. 59–98, 1997. 60
- ON, D. A. E. **O meio interestelar**. 2013. Disponível em:  
<[http://www.on.br/ead\\_2013/site/conteudo/cap14-meio-interestelar/meio-interestelar.html](http://www.on.br/ead_2013/site/conteudo/cap14-meio-interestelar/meio-interestelar.html)>. 1
- PARR, R. G.; BORKMAN, R. F. Chemical binding and potential-energy functions for molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 46, p. 3683, 1967. 55
- PAULING, L. The chemical bond. **Cornel University Press**, 1939. 111
- \_\_\_\_\_. Atomic radii and interatomic distances in metals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 69, p. 542–553, 1947. 50
- PIRANI, F.; MACIEL, G. S.; CAPPELLETTI, D.; AQUILANTI, V. Experimental benchmarks and phenomenology of interatomic forces: open-shell and electronic anisotropy effects. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 25:1-2, p. 165–199, 2006. 48, 93
- POPLE, J. A.; KRISHNAN, R.; SCHLEGEL, H. B.; BINKLEY, J. S. Derivative studies in hartree-fock and møller-plesset theories. **Int. J. Quant. Chem.**, p. 545, 1978. 16, 28
- \_\_\_\_\_. Quantum mechanics. **J. Chem. Phys.**, n. 98, p. 1358, 1993. 20
- REIDING, J. Peter debye: Nazi collaborator or secret opponent? **Ambix**, v. 57, p. 275–300, 2010. 12
- REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1965. 51
- ROOTHAAN, C. C. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys.**, v. 23, p. 69, 1951. 112
- ROSE, G. D.; WOLFENDEN, R. Hydrogen bonding, hydrophobicity, packing, and protein folding. **Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.**, v. 22, p. 381–415, 1993. 12

RYDBERG, R. Z. Graphical representation of results of band spectroscopy. **Fur Physik.**, v. 73, p. 376–385, 1931. 2, 53

SCHEER, A. M.; MOZEJKO, P.; GALLUP, G. A.; BARROW, P. D. Total dissociative electron attachment cross sections of selected aminoacids. **J. Chem. Phys.**, v. 126, p. 17430, 2007. 95

SCHIFF, L. I. **Quantum mechanics**. New York: McGraw Hill, 1968. Inc. 52

SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. (11), p. 1347–1363, 1993. 39, 117

SLATER, J. C. **Quantum theory of molecules and solids**. New York: McGraw-Hill, 1963. 116

\_\_\_\_\_. **Quantum theory of matter**. New York: McGraw-Hill, 1968. 2<sup>a</sup> Edição. 20

STEWART, J. J. P. J. Optimization of parameters for semiempirical methods i. method. **Comput. Chem.**, n. 10, p. 209–220, 1989. 20

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Macmillan publishing co., 1982. Inc. 16, 17, 20, 21, 24, 27, 36

TANG, K. T.; TOENNIES, J. P. The van der waals potentials between all the rare gas atoms from he to rn. **J. Chem. Phys.**, v. 118, n. 11, p. 4976, 2002. 53

TECHNICAL-REPORT. **Tópicos de química quântica**.

<http://www.chemkeys.com>: [s.n.]. 19

TIETZ, T. Potential-energy function for diatomic molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 38, p. 3036, 1963. 54

VALIRON, P.; WERNLI, M.; FAURE, A.; WIESENFELD, L.; RIST, C.; KEDZUCH, S.; NOGA, J. R12-calibrated h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> interaction: full dimensional and vibrationally averaged potential energy surfaces. **J. Chem. Phys.**, v. 129, p. 134306, 2008. 1

VARSHALOVICH, D. A.; MOSKALEV, A. N.; KHERSONSKII, V. K. **Quantum theory of angular momentum**. Singapore: World Scientific, 1988. 42

VARSHNI, Y. P. Systematics of spectroscopic constants of homonuclear diatomic molecules. **Chem. Phys.**, v. 342, p. 297–308, 2007. 54, 55

\_\_\_\_\_. Determination of  $\alpha_e$  and  $\omega_e y_e$  from potential energy functions for diatomic molecules. **Chem. Phys.**, v. 353, p. 32–36, 2008. 55

VARSHNI, Y. P.; SHUKLA, R. C. Potential energy functions for alkali halide molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 16, n. 1, p. 63–83, 1965. 55

VIANNA, J. D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**. São Paulo, Brasil: Livraria da Usp, 2004. 1ª edição. 20, 21, 28, 36

VILELA, A. F. A.; BARRETO, P. R. P.; GARGANO, R.; CUNHA, C. R. M. Ab initio studies of hydrogen-bonded complexes: The  $\text{h}_2\text{O}$  dimer, trimer and  $\text{h}_2\text{O-co}$ . **Chem. Phys. Letters**, v. 427, p. 2934, 2006. 7

WASHBURN, E. W. **International critical tables**. New York: McGraw-Hill, 1930. Vol. 7, pp.2-11. 60

WERNER, H. J.; KNOWLES, P. J.; KNIZIA, G.; MANBY, F. R.; SCHUTZ, M.; CELANI, P.; KORONA, T.; LINDH, R.; MITRUSHENKOV, A.; RAUHUT, G.; SHAMASUNDAR, K. R.; ADLER, T. B.; AMOS, R. D.; BERNHARDSSON, A.; BERNING, A.; COOPER, D. L.; DEEGAN, M. J. O.; DOBBYN, A. J.; ECKERT, F.; GOLL, E.; HAMPEL, C.; HESSELMANN, A.; HETZER, G.; HRENAR, T.; JANSEN, G.; KÖPPL, C.; LIU, Y.; LLOYD, A. W.; MATA, R. A.; MAY, A. J.; MCNICHOLAS, S. J.; MEYER, W.; MURA, M. E.; NICKLASS, A.; NEILL, D. P. O.; PALMIERI, P.; PENG, D.; PFLÜGER, K.; PITZER, R.; REIHER, M.; SHIOZAKI, T.; STOLL, H.; STONE, A. J.; TARRONI, R.; THORSTEINSSON, T.; WANG, M. **MOLPRO, a package of ab initio programs**. version 2012.1. Disponível em: <<http://www.molpro.net>>. 2, 39, 40, 57, 117

WIND, P.; ROEGGEN, I. A theoretical study of the  $(\text{h}_2)_2$  dimer. ii. the potential energy surface. **Chem. Phys.**, v. 167, p. 263–275, 1992. 93

\_\_\_\_\_. A theoretical study of the  $(\text{h}_2)_2$  dimer. iii. the isotropic potential. **Chem. Phys.**, v. 174, p. 345, 1993. 93

\_\_\_\_\_. Ab initio calculation of 3-body interaction in the  $(\text{h}_2)_3$  trimer. **Chem. Phys.**, v. 211, p. 179–189, 1996. 93



## APÊNDICE A - Breve análise da evolução das técnicas que permitiram a aplicação dos conceitos da mecânica quântica na investigação de sistemas químicos

Os fundamentos teóricos para a compreensão do comportamento de elétrons e núcleos em sistemas moleculares e da formação de ligações químicas foram estabelecidos nas três primeiras décadas do século XX, com o advento da mecânica quântica. Para apreciar a contribuição dos cientistas laureados com o Nobel de Química em 1998, é necessário retroceder no tempo e discutir os problemas iniciais encontrados para aplicar os fundamentos da mecânica quântica em estudos de propriedades de átomos e moléculas. (FREITAS, 1998)

Em 1929, Paul A.M. Dirac (laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1933, juntamente com Erwin Schrödinger) emitiu esta opinião: “As leis necessárias para uma teoria matemática englobando grande parte dos fenômenos físicos e toda a química são agora completamente conhecidas. A dificuldade para a aplicação destas leis é que elas se apóiam em equações matemáticas muito complicadas para serem solúveis.”

Esta opinião de Dirac, que à primeira vista pode parecer conservadora, tem sido motivo de reflexões e discussões na comunidade acadêmica. Para a química, essa afirmação possui uma tradução simples: as informações completas sobre as propriedades moleculares de um sistema podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger correspondente.

Inicialmente, as dificuldades matemáticas apontadas por Dirac impedem que a mecânica quântica produza avanços quantitativos importantes para a química, à exceção talvez dos trabalhos de Hylleras em 1928-1930 (HYLLERAS, 1928; HYLLERAS, 1929; HYLLERAS, 1930) sobre o átomo de hélio e de Heitler e London (HEITLER; LONDON, 1927) sobre a formação da molécula de H<sub>2</sub>. O trabalho de Heitler e London tem um significado especial, pois confirma o modelo proposto por G.N. Lewis em 1916, que sugere a formação de ligação química pelo compartilhamento de elétrons entre átomos.

Entretanto, os avanços qualitativos obtidos são inúmeros e importantes, emergindo assim uma compreensão sofisticada da natureza da ligação química. Esses avanços iniciais, que culminam no surgimento de uma nova ciência, a química quântica, estão sintetizados em várias publicações, destacando-se o livro *The chemical bond*, escrito por Linus Pauling em 1939 (PAULING, 1939).

As primeiras tentativas para a resolução das equações da mecânica quântica para sistemas eletrônicos levam à proposição do Modelo das Partículas Independentes: nesse modelo, a equação de Schrödinger para um sistema contendo  $n$  elétrons é substituída por  $n$  equações acopladas, mas de uma única partícula. Para manter a integridade das interações que ocorrem no sistema, no modelo das partículas independentes cada partícula movimenta-se no campo médio gerado pela presença dos  $n - 1$  corpos restantes.

Para exemplificar, vamos supor que o sistema investigado seja a molécula de água, que contém três núcleos e dez elétrons. Fixando-se a atenção no comportamento dos elétrons, obtêm-se então dez equações, uma para cada elétron, sendo que cada uma dessas equações contém a interação média do elétron correspondente com os outros nove elétrons e três núcleos do sistema.

O termo orbital (atômico ou molecular) é criado para designar essa função de um elétron. A formulação matemática desse modelo é desenvolvida por D. Hartree e V. Fock no início da década de 30, sendo conhecida como método de Hartree-Fock, HF. Com o método HF obtém-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, uma função de onda escrita como um produto anti-simétrico de funções de um elétron, ou orbitais. Para resolver esse sistema de equações, propõe-se uma metodologia autoconsistente: inicia-se o processo com uma solução aproximada, conhecida como de ordem zero, que então gera uma segunda solução, de ordem um, e assim sucessivamente.

Obtém-se a autoconsistência quando a solução de ordem  $m+1$  é igual à de ordem  $m$ . Entretanto, mesmo com essas simplificações, as equações resultantes ainda são muito complexas para serem resolvidas e utilizadas rotineiramente na investigação de propriedades moleculares.

Duas contribuições importantes para a resolução desse problema aparecem no início da década 50:

- Roothaan sugere que a função de uma partícula, o orbital, seja expandida como uma combinação linear de funções-base (ROOTHAAN, 1951). Para moléculas, essa proposta é o embrião da combinação linear de orbitais atômicos para formar o orbital molecular.
- Boys mostra que funções como a gaussiana possuem o comportamento matemático adequado para expandir as funções de uma partícula (BOYS,

1950). Com estas duas sugestões, a resolução do conjunto de  $n$  equações de um elétron obtidas com o método HF é transformada em álgebra de matrizes.

Essa contribuição é muito importante, pois produz uma nova versão do problema, adequada para ser resolvida utilizando computadores.

Utilizando esse elenco de propostas e os recursos computacionais nascentes, grupos de pesquisa iniciam na década de 60 o desenvolvimento de programas computacionais para aplicar o método de Hartree-Fock no estudo de propriedades moleculares. Essa fase inicial é muito difícil, e os primeiros resultados são, em termos práticos, inadequados para proporcionar avanços significativos.

A pesquisa em química quântica, em círculos acadêmicos mais conservadores, é então tratada como uma atividade fútil, incapaz de produzir resultados expressivos para a química.

Nessa atmosfera sombria para a química quântica tem início a contribuição de John A. Pople: esse pesquisador vislumbra que a sinergia entre facilidades computacionais e programas eficientes desempenharia um papel importante no desenvolvimento da pesquisa química. Inicia então um trabalho metódico e consistente para construir o suporte necessário para que a química quântica produza resultados.

Na década de 60, Pople e colaboradores distribuem o programa computacional CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), um método semi-empírico no qual parte das operações matriciais são substituídas por informações calibradas para a reprodução de dados experimentais. Esse método é mundialmente utilizado, potencializando a importância da química quântica. As falhas detectadas nas informações obtidas com o programa CNDO são analisadas e mostram que, para obter qualidade química nos resultados, é necessário o desenvolvimento de metodologias *ab initio*, ou seja, nas quais o problema seja tratado sem recorrência a dados experimentais prévios.

John A. Pople percebe que a utilidade de métodos computacionais para a pesquisa química está também condicionada à capacidade destes de produzir um grande elenco de informações. Gradativamente, são desenvolvidos algoritmos para extrair da função de onda dados úteis para a compreensão do comportamento de átomos e moléculas.

A partir do reconhecimento de que uma geometria de equilíbrio corresponde a um ponto de mínimo na superfície de energia do sistema, métodos sofisticados são desenvolvidos para a determinação precisa desses pontos de mínimo.

Assim, a química quântica torna-se capaz de fornecer informações confiáveis sobre geometria molecular. Em seguida, desenvolvem-se também algoritmos que permitem localizar e caracterizar estados de transição em transformações químicas.

Para efetuar cálculos a partir de primeiros princípios, os desafios técnicos são muitos: para resolver as equações para uma molécula, as matrizes resultantes possuem, em geral, de  $10^5$  a  $10^9$  elementos, sendo que parte desses elementos de matriz são o resultado numérico para uma integral em um espaço de seis dimensões. Trabalhando intensamente para atingir os objetivos, Pople e colaboradores desenvolvem algoritmos engenhosos que permitem simplificar várias etapas do problema.

Na década de 70, Pople e colaboradores distribuem à comunidade interessada um programa computacional com várias facilidades. Essa versão do programa, conhecida como Gaussian-70, é amplamente utilizada para calcular propriedades moleculares. Capaz de produzir resultados em boa concordância qualitativa e quantitativa com dados experimentais, o programa conquista assim a confiança dos usuários.

Com a aplicação dessa metodologia, compreende-se também que, além da confiabilidade do programa computacional, é necessário estudar detalhadamente a relação de dependência existente entre as funções gaussianas utilizadas para expandir a função de onda e os resultados obtidos. Pople e colaboradores produzem um grande elenco de funções-base cuidadosamente preparadas, abrangendo praticamente todos os elementos da tabela periódica. A influência dos diferentes tipos de conjunto de base no resultado final é exaustivamente estudada, produzindo-se uma “cultura em química quântica adequada” à transformação do formalismo teórico em uma ferramenta útil e confiável para a pesquisa química.

Procurando melhorar a qualidade dos resultados obtidos, Pople e colaboradores incluem nos programas computacionais facilidades para a correção de erros intrínsecos ao método de Hartree-Fock. Este método, ao considerar a interação entre as partículas através de um campo médio, negligencia a correlação instantânea existente em um sistema de muitos corpos, introduzindo um erro da ordem de 1 a 2 por cento na energia total obtida. Essa diferença é conhecida como energia de correlação.

Para obter superfícies de energia potencial com qualidade para a análise do meca-

nismo de reações químicas, métodos conhecidos como pós-Hartree-Fock devem ser introduzidos para obter a energia de correlação. Pople e colaboradores desenvolvem programas computacionais com essas facilidades, notadamente com a introdução de correções para o efeito de muitos corpos, utilizando a teoria de Møller-Plesset (HEHRE et al., 1986).

Este desenvolvimento permite que superfícies de potencial sejam calculadas com erros inferiores a 2,0 kcal/mol: obtém-se assim uma resolução que possibilita a utilização da química quântica para estudar reações químicas! Em conjunto com o formalismo da mecânica estatística, os resultados obtidos com programas de química quântica podem fornecer dados confiáveis para a termoquímica, inclusive em situações não-acessíveis ao trabalho experimental.

A química quântica inicia a conquista definitiva de seu espaço entre as metodologias que investigam os fenômenos químicos. Com o desenvolvimento vertiginoso na arquitetura dos computadores a partir do final da década de 80, os métodos de química quântica são gradativamente popularizados.

Inicia-se também o desenvolvimento de interfaces gráficas que permitem a visualização eficiente e confortável dos resultados numéricos obtidos. As interfaces gráficas suavizam também a utilização dos programas computacionais, permitindo que o usuário obtenha resultados precisos mediante um elenco reduzido de operações no computador.

Assim, esses desenvolvimentos modificam a rotina da pesquisa química: cálculos de química quântica são hoje essenciais em laboratórios acadêmicos e industriais. Um caminho diferente foi trilhado por Walter Kohn. Para situar as diferenças é necessário também uma regressão aos primórdios da mecânica quântica. Uma alternativa simples para a equação de Schrödinger é proposta por H.L. Thomas e Enrico Fermi em 1927, conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. Nesta aproximação, em vez da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica  $\rho(r)$ . Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de  $n$  corpos, e portanto com  $3n$  coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas-Fermi a um problema em apenas três dimensões. A energia total  $E$  do sistema é escrita com um funcional de  $\rho(r)$ , ou seja,  $E[\rho(r)]$ .

No princípio, essa aproximação não é muito bem-sucedida, produzindo muito pouco impacto no desenvolvimento da química quântica. Metodologias originadas dessa aproximação, entre as quais cita-se o método  $X\alpha$  desenvolvido por Slater e cola-

boradores (SLATER, 1963), não produzem impactos que justifiquem mudanças no caminho trilhado para a resolução da equação de Schrödinger diretamente.

Esse panorama começou a mudar a partir da contribuição de Walter Kohn. Em 1964, Hohenberg e Kohn demonstram um teorema importante: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de maneira unívoca, todas as propriedades do estado fundamental dessa molécula. Ou seja, esses autores provam a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata. Em um trabalho posterior, Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para que a densidade eletrônica  $\rho(r)$  seja calculada utilizando procedimentos baseados no método variacional (KOHN; SHAM, Nov 1965). Essa metodologia recebe a denominação de Teoria do Funcional de Densidade (TFD). Porém, a viabilidade da TFD depende do conhecimento do funcional que expressa a energia total  $E$  do sistema, ou seja,  $E[\rho(r)]$ . Essa tarefa não é simples, mas avanços consideráveis foram obtidos e a TFD tem sido utilizada com sucesso no cálculo de propriedades moleculares (LABANOWSKI; ANDZELM, 1991; MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

O grande impacto da TFD na química quântica está relacionado com o fato de essa teoria produzir resultados superiores aos obtidos com o método de Hartree-Fock, a um custo computacional muito menor.

Desde o início de sua proposição, a TFD tem sido aplicada para estudar sistemas multieletrônicos, com ênfase na estrutura eletrônica de sólidos. Recentemente, a TFD foi implementada em vários programas computacionais de química quântica, entre estes a versão 94 do programa Gaussian produzida pelo grupo do prof. Pople.

Essas novas facilidades computacionais, apoiadas por uma fundamentação teórica consistente, têm incentivado a utilização da TFD na investigação de propriedades eletrônicas de sistemas químicos poliatômicos, incluindo o estudo do sítio ativo de enzimas, reações em superfície, propriedades eletrônicas de sólidos, polímeros, etc. (LABANOWSKI; ANDZELM, 1991; MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

Com esses desenvolvimentos para a química quântica, a química reafirma-se como um ciência exata, mas não pode mais ser considerada uma ciência de natureza unicamente experimental.

Para a realização dessas transformações, as contribuições de John A. Pople e Walter Kohn foram fundamentais e reconhecidas com a outorga deste Prêmio Nobel de Química.

Além do GAUSSIAN (FRISCH et al., 2009) (que foi iniciado com o Pople na década de 60 e hoje está na versão 2009), atualmente existem outros códigos de estrutura eletrônica como GAMESS (SCHMIDT et al., 1993) (iniciado em 1984, fornece uma variedade de propriedades moleculares desde um simples momento de dipolo, possui muitos conjuntos de bases armazenados internamente e praticamente toda a tabela periódica pode ser considerada), MOLPRO (WERNER et al., version 2012.1) (desenvolvido por H.-J. Werner e P. J. Knowles no início da década de 80 com a inclusão de cálculos DTF em 2001 e hoje está na versão 2012), DALTON (HELGAKEER et al., 1997) (em 1983 quando Hans Jorgen Aagaard Jensen e Hans Agren iniciaram a programação em segunda ordem utilizando o programa SIRIUS, logo após Trygve Helgaker e Poul Jorgensen se juntaram ao projeto), COLUMBUS (LISCHKA et al., 2012) (um código que faz uso das rotinas de integrais e gradientes dos orbitais atômicos provenientes do programa DALTON, iniciado em 1980 no Departamento de Química da Universidade Estadual de Ohio por Isaías Shavitt, Hans Lischka e Ron Shepard), MOLCAS (AQUILANTE et al., 2010) (atualmente em sua oitava versão, desenvolvido por cientistas da Universidade Lund com a filosofia básica de desenvolver métodos que permitam um preciso tratamento *ab initio* de problemas de estrutura eletrônica muito gerais para os sistemas moleculares nos estados fundamental e excitados), entre outros.





## APÊNDICE B - Unidades Atômicas

Para ver como as unidades atômicas surgem naturalmente, considera-se a equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio. No SI, temos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = E\phi \quad (\text{B.1})$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m_e$  é a massa do elétron, e  $-e$  é a carga do elétron.

Para tornar esta equação em variáveis adimensionais, faz-se  $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$  e obtêm-se:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'} \right] \phi' = E\phi' \quad (\text{B.2})$$

As constantes em frente dos operados das energias cinética e potencial podem então ser fatoradas, desde que escolha-se  $\lambda$  tal que

$$\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} = E_a \quad (\text{B.3})$$

onde  $E_a$  é a unidade atômica da energia chamada de *Hartree*. Resolve-se a equação B.3 em relação à  $\lambda$ , e encontra:

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (\text{B.4})$$

Assim,  $\lambda$  passa a ser apenas o raio de Bohr  $a_0$  que é a unidade atômica de comprimento chamada Bohr. Finalmente, uma vez que

$$E_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = E\phi' \quad (\text{B.5})$$

se  $E' = E/E_a$ , obtém-se a equação adimensional

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \phi' = E'\phi' \quad (\text{B.6})$$

que é a equação de Schrödinger em unidades atômicas. A solução desta equação para o estado fundamental do átomo de Hidrogênio fornece uma energia  $E'$  igual a -0,5 unidades atômicas  $\equiv$  -0,5 Hartrees.

A tabela B.1 fornece os fatores de conversão  $X$  entre unidades atômicas e unidades no Sistema Internacional (SI), de tal modo que o valor no SI de qualquer quantidade

Tabela B.1 - Conversão de unidades atômicas para unidades no SI.

Quantidade física	Fator de conversão $X$	Valor de $X$ (SI)
Comprimento	$a_0$	$5,2918 \times 10^{-11} \text{m}$
Massa	$m_e$	$9,1095 \times 10^{-31} \text{kg}$
Carga	$e$	$1,6022 \times 10^{-19} \text{C}$
Energia	$E_a$	$4,3598 \times 10^{-18} \text{J}$
Momento angular	$\hbar$	$1,0546 \times 10^{-34} \text{Js}$
Momento de dipolo elétrico	$ea_0$	$8,4784 \times 10^{-30} \text{Cm}$
Polarizabilidade elétrica	$e^2 a_0^2 E_a^{-1}$	$1,6488 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$
Campo elétrico	$E_a e^{-1} a_0^{-1}$	$5,1423 \times 10^{11} \text{Vm}^{-1}$
Função de onda	$a_0^{-3/2}$	$2,5978 \times 10^{15} \text{m}^{-3/2}$

$Q$  está relacionada com seu valor em unidades atômicas  $Q'$  por:

$$Q = XQ' \quad (\text{B.7})$$

Fatores de conversão para algumas outras unidades que não estão relacionadas com o SI, mas que são necessárias para em alguns casos, são: uma unidade atômica de comprimento é igual a 0,52918 Angströms ( $\text{\AA}$ ); uma unidade atômica de momento de dipolo (duas cargas unitárias separadas por  $a_0$ ) é igual a 2,5418 Debyes (D); e uma unidade atômica de energia é igual a 27,211 elétrons volt (eV) ou 627,51 kcal/mol.

## APÊNDICE C - MOLPRO

A execução do MOLPRO é controlado por dados preparado pelo usuário. Se o arquivo de dados não é dado na linha de comando, os dados serão lidos do arquivo de entrada padrão e os resultados do programa vão para um arquivo de saída padrão.

Caso contrário, os dados são tomados a partir de arquivo de dados, o que chamamos de *input*, e o resultado é gravado em um arquivo de saída, *output*, cujo nome é gerado a partir de arquivo de dados, removendo qualquer sufixo posterior, e anexando a extensão *.out*.

Se o arquivo de saída já existir, então o arquivo antigo será excluído. Isto faz com que os arquivos antigos sejam substituídos. Existe a opção de não excluir estes arquivos, basta alterar algumas opções.

O MOLPRO pode ser compilado em três diferentes modos:

- Somente execução serial. Neste caso, não é possível o paralelismo durante o tempo de execução.
- MPP: um número de cópias do programa executa simultaneamente uma única tarefa. Por exemplo, um único cálculo CCSD (T) pode ser executado em paralelo com o trabalho dividido entre os processadores de forma a reduzir o tempo computacional.
- MPPX: um número de cópias do programa trabalham executando em série tarefas idênticas independentes. Um exemplo disso é o cálculo de gradientes e frequências por diferenças finitas.

Em geral, cada arquivo de entrada começa com uma palavra-chave, o que pode ser seguido por outros dados ou palavras-chave. Contém comandos, diretrizes, opções e dados. Os comandos e diretrizes são sequencialmente executados na ordem em que são encontradas. Além disso, os processos podem ser definidos em qualquer lugar na entrada, o que pode incluir qualquer número de comandos e diretrizes. Eles só são executadas quando chamados.

Os *inputs* podem ser escritos em letra maiúscula ou minúscula, pois o processador converte todos os caracteres para maiúsculos.

Um exemplo de arquivo entrada do MOLPRO para um cálculo SCF da água (H<sub>2</sub>O) pode ser visto na tabela C.1:

Tabela C.1 - Exemplo de *input* - H<sub>2</sub>O.

H2O	!título (opcional)
r=1.85,theta=104	!conjunto de parâmetros da geometria do sistema
geometry={o;	!entrada da geometria matriz-z
h1,O,r;	
h2,O,r,H1,theta}	
basis=vtz	!usar a base cc-pVTZ
hf	!closed-shell SCF
e(1)=energia	!salvar a energia SCF na variável e(1)
met(1)=programa	!salvar HF na variável met(1)
ccsd(t)	!fazer cálculo CCSD(T)
e(2)=energia	!salvar a energia CCSD(T) na variável e(2)
met(2)=programa	!salvar CCSD(T) na variável met(2)
casscf	!fazer cálculo CASSCF
e(3)=energia	!salvar a energia SCF na variável e(3)
met(3)=programa	!salvar CASSCF na variável met(3)
mrci	!fazer cálculo MRCI
e(4)=energia	!salvar a energia SCF na variável e(4)
met(4)=programa	!salvar MRCI na variável met(4)
table,método,e	!imprimir (gerar) uma tabela com os resultados
title,Resultados para H2O, base=\$basis	!título para a tabela

O símbolo ! inicia um comentário

Este *input* (C.1) produz um arquivo de saída, *output*, como é visto na tabela C.2:

Tabela C.2 - Exemplo de *output* - H<sub>2</sub>O.

Resultados para H2O, base=VTZ

METODO	E
HF	-76.05480122
CCSD(T)	-76.33149220
CASSCF	-76.11006259
MRCI	-76.31960941

Para esse cálculo extremamente simples possui um arquivo de saída de 28.672 kb, com suas principais partes demonstradas nas tabelas C.3 à C.14.

Tabela C.3 - Define o diretório “scratch”, número de processadores que serão usados, memória máxima de número de palavras.

```
Primary working directories   : /home/scratch/smolpro1/:/home/scratch/smolpro2
Secondary working directories : /home/scratch/smolpro2:/home/scratch/smolpro1/
Wavefunction directory       : /home/scratch/wfu/
Main file repository         : /home/scratch/smolpro1/
```

```
ARCHNAME   : Linux/x86_64
FC          : /opt/intel/compilerpro-12.0.2.137/bin/intel64/fort
FCVERSION  : 12.0.2
BLASLIB    :
id         : impe
```

```
Nodes      nprocs
fluor.plasma.inpe.br  2
ga_uses_ma=false, calling ma_init with nominal heap.
GA-space will be limited to 8.0 MW (determined by -G option)
```

```
Using customized tuning parameters: mindgm=4; mindgv=4; mindgc=1; mindgr=1; noblas=0; mincuda=1000; minvec=7
default implementation of scratch files=sf
```

Tabela C.4 - Tempo computacional para realizar leitura de entrada de dados.

```
Variables initialized (660), CPU time= 0.00 sec
Commands initialized (462), CPU time= 0.01 sec, 486 directives.
Default parameters read. Elapsed time= 0.03 sec
```

Tabela C.5 - Definição do conjunto de base

Using spherical harmonics		
Library entry O	S cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry O	P cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry O	D cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry O	F cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry H	S cc-pVTZ	selected for orbital group 2
Library entry H	P cc-pVTZ	selected for orbital group 2
Library entry H	D cc-pVTZ	selected for orbital group 2

Tabela C.6 - Definição da geometria, orientação, grupo de simetria.

Geometry written to block 1 of record 700	
Orientation using atomic masses	
Molecule type: Asymmetric top,	Order of principal axis = 2
Symmetry elements: X,Y	
Rotational constants: 273.1674388 777.0700186 421.2525104 GHz	(calculated with average atomic masses)
Point group C2v	

Tabela C.7 - Definição da geometria (coordenadas cartesianas e coordenadas internas).

ATOMIC COORDINATES			
NR	ATOM	CHARGE	X Y Z
1	O	8.00	0.000000000 0.000000000 -0.127449274
2	H1	1.00	0.000000000 1.457819894 1.011524455
3	H2	1.00	0.000000000 -1.457819894 1.011524455
Bond lengths in Bohr (Angstrom)			
1-2	1.850000000	1-3	1.850000000
(0.978977837)			
Bond angles			
2-1-3	104.000000000		

Tabela C.8 - Define configuração eletrônica.

NUCLEAR CHARGE:	10
NUMBER OF PRIMITIVE AOS:	81
NUMBER OF SYMMETRY AOS:	74
NUMBER OF CONTRACTIONS:	58
NUMBER OF CORE ORBITALS:	1
NUMBER OF VALENCE ORBITALS:	6
NUCLEAR REPULSION ENERGY	8.99162654

( 23A1 + 11B1 + 17B2 + 7A2 )  
 ( 1A1 + 0B1 + 0B2 + 0A2 )  
 ( 3A1 + 1B1 + 2B2 + 0A2 )

Tabela C.9 - Tempo computacional e memória gasta para definir parâmetros moleculares.

```

*****
DATASETS * FILE NREC LENGTH (MB) RECORD NAMES
1 18 2.61 500 610 700 900 950 970 1000 1000 129 960 1100
VAR BASINP GEOM SYMINP ZMAT AOBASIS BASIS P2S ABASIS S
1400 1410 1200 1210 1080 1600 1650 1700
T V H0 H01 AOSYM SMH MOLCAS OPER
*****

PROGRAMS * TOTAL INT
CPU TIMES * 0.16 0.09
REAL TIME * 0.20 SEC
DISK USED * 10.39 MB
GA USED * 0.00 MB (max) 0.00 MB (current)
*****

```



Tabela C.10 - Cálculo da energia HF e tempo computacional gasto.

```

IRHF STATE 1.1 Energy          -76.054801218408
Nuclear energy                 8.99162654
One-electron energy          -122.75575089
Two-electron energy         37.70932313
Virial quotient              -1.00172525
IRHF STATE 1.1 Dipole moment   0.00000000    0.80673372
Dipole moment /Debye         0.00000000    2.05037828

```

Orbital energies:

```

1.1      2.1      3.1      4.1      5.1
-20.558809  -1.335084 -0.574601  0.139838  0.591116
1.2      2.2      3.2
-0.502947  0.786872  0.950948
1.3      2.3      3.3
-0.697111  0.202088  0.534333

```

```

1.4      2.4
0.857642  2.056244

```

\*\*\*\*\*

DATASETS	*	FILE	NREC	LENGTH (MB)	VAR	BASINP	GEOM	SYMINP	ZMAT	AOBASIS	BASIS	P2S	ABASIS	S
		1	18	2.61	500	610	700	900	950	970	1000	129	960	1100

	1400	1410	1200	1210	1080	1600	1650	1700
T		V	H0	H01	AOSYM	SMH	MOLCAS	OPER
	700	1000	2100					
	GEOM	BASIS	RHF					
	INT							
PROGRAMS	*	TOTAL	HF					
CPU TIMES	*	0.19	0.02					
REAL TIME	*	0.23 SEC						
DISK USED	*	16.91 MB						
SF USED	*	0.00 MB						
GA USED	*	0.00 MB	(max)	0.00 MB	(current)			

\*\*\*\*\*

Tabela C.11 - Cálculo da energia CCSDT e tempo computacional gasto.

## RESULTS

=====

Reference energy	-76.054801218408
CCSD singlet pair energy	-0.183796951455
CCSD triplet pair energy	-0.085063267069
CCSD correlation energy	-0.268860214599
Triples (T) contribution	-0.007830772679
Total correlation energy	-0.276690987278
CCSD total energy	-76.323661433006
CCSD[T] energy	-76.331695774077

CCSD-T energy -76.331348356935  
!CCSD(T) total energy -76.331492205686

Timing summary (sec):

STEP	CPU(USER)	SYS	CPU(TOT)	WALL
Transformation	0.01	0.00	0.01	0.01
CCSD iterations	0.04	0.02	0.06	0.07
Triples	0.02	0.00	0.02	0.02

Program statistics:

Available memory in ccSD: 254999836  
Min. memory needed in ccSD: 31875  
Max. memory used in ccSD: 36141  
Max. memory used in cckext: 65678 ( 7 integral passes)

\*\*\*\*\*

DATASETS	FILE	NREC	LENGTH (MB)	RECORD NAMES
1	19	3.38	500 610 700 900 950 970 1000 1000 129 960 1100	VAR BASINP GEOM SYMINP ZMAT AOBASIS BASIS P2S ABASIS S 1400 1410 1200 1210 1080 1600 1650 1700 1380 T V H0 H01 AOSYM SMH MOLCAS OPER JKOP 700 1000 2100 GEOM BASIS RHF
2	3	0.30		

PROGRAMS	TOTAL	CCSD(T)	HF	INT
CPU TIMES	0.28	0.08	0.02	0.09
REAL TIME	0.35 SEC			
DISK USED	18.33 MB			
SF USED	1.40 MB			
GA USED	0.00 MB	(max)	0.00 MB	(current)
*****				
SETTING E(2)	=	0.00000000		
SETTING MET(2)	=	0.00000000		

Tabela C.12 - Cálculo da energia CASSCF e tempo computacional gasto.

Results for state 1.1

=====

!MCSCF STATE 1.1 Energy

Nuclear energy

Kinetic energy

One electron energy

Two electron energy

Virial ratio

-76.110062586278  
8.99162654  
76.07018578  
-122.70948081  
37.60779168  
2.00052421

!MCSCF STATE 1.1 Dipole moment

0.00000000 0.00000000 0.74318628

Dipole moment /Debye 0.00000000 0.00000000 0.00000000 1.88886737

Natural orbital dump at molpro section 2140.2 (Orbital set 2)

\*\*\*\*\*

DATASETS	FILE	NREC	LENGTH (MB)	RECORD NAMES	500	610	700	900	950	970	1000	129	960	1100
1		19	3.38	VAR	1400	1410	1200	1210	1080	1600	1650	1700	1380	
				T	V	H0	H0	H01	AOSYM	SMH	MOLCAS	OPER	JKOP	
2		4	0.37	GEOM	700	1000	2100	2140						
				GEOM	BASIS	RHF	MCSCF							

PROGRAMS TOTAL CASSCF CCSD(T) HF INT  
 CPU TIMES 0.38 0.09 0.08 0.02 0.09  
 REAL TIME 0.48 SEC  
 DISK USED 18.33 MB  
 SF USED 4.37 MB  
 GA USED 0.00 MB (max) 0.00 MB (current)  
 \*\*\*\*\*

SETTING E(3) = 0.00000000  
 SETTING MET(3) = 0.00000000

Tabela C.13 - Resultados para a energia MRCI e tempo computacional gasto.

## RESULTS FOR STATE 1.1

=====

Coefficient of reference function:  $C(0) = 0.97772547$  (fixed)  $0.97793315$  (relaxed)

### Energy contributions of configuration classes

CLASS	SQ.NORM	ECORR1	ECORR2
Internals	0.00042487	0.00000000	-0.00008507
Singles	0.01796375	-0.06312504	-0.06394534
Pairs	0.02769438	-0.14642182	-0.14551641
Total	1.04608300	-0.20954686	-0.20954682
Reference energy		-76.11006259	
Nuclear energy		8.99162654	
Kinetic energy		76.27763094	
One electron energy		-122.54816198	
Two electron energy		37.23692603	
Virial quotient		-1.00055034	
Correlation energy		-0.20954682	
IMRCI STATE 1.1 Energy		-76.319609406025	
IMRCI STATE 1.1 Dipole moment	0.00000000	0.00000000	0.75083560
Dipole moment /Debye	0.00000000	0.00000000	1.90830875

```

Cluster corrected energies      -76.32926595      (Davidson, fixed reference)
Cluster corrected energies      -76.32917286      (Davidson, relaxed reference)

Cluster corrected energies      -76.32701954      (Pople, fixed reference)
Cluster corrected energies      -76.32694649      (Pople, relaxed reference)
*****
DATASETS   FILE      NREC      LENGTH (MB)  RECORD NAMES
1          1          19          3.38          500  610  700  900  950  970  1000  1080  129  960  1100
          VAR      BASINP      GEOM  SYMINP      ZMAT  AOBASIS  BASIS  P2S  ABASIS  S
          1400      1410      1200  1210      1080  1600      1650  1700  1380
          T          V          H0   H01      AOSYM  SMH      MOLCAS  OPER  JKOP
2          4          4          0.37          700  1000  2100  2140
          GEOM  BASIS      RHF  MCSCF
          CCSD(T)  HF      INT
PROGRAMS   TOTAL      MRCI
CPU TIMES  0.59          0.20
REAL TIME  0.74 SEC
DISK USED  18.33 MB
SF USED    4.37 MB
GA USED    0.00 MB      (max)      0.00 MB      (current)
*****
SETTING E(4)          =          0.00000000
SETTING MET(4)       =          0.00000000

```

Tabela C.14 - Resumo dos cálculos.

Resultados para H2O, base=VTZ

METODO E  
METODO 0.0

MRCI CASSCF CCSD(T) HF-SCF  
-76.31960941 -76.11006259 -76.33149221 -76.05480122

\*\*\*\*\*

Variable memory released



## APÊNDICE D - Estudo de Base

Qualquer modelo químico depende da combinação de um método teórico com um conjunto de funções base. Muitos tratamentos químicos descrevem cada orbital molecular como uma combinação linear de orbitais atômicos eq.2.82 conhecida como aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). (BRANDOW, 1967).

Será apresentada uma breve descrição de alguns exemplos de conjuntos de funções base mais utilizados ultimamente e suas características, para entender melhor a análise e escolha do melhor conjunto de funções base no desenvolvimento deste trabalho.

### D.1 Conjunto de Funções Base *Split Valence*

Para que um conjunto de funções base aumente é necessário aumentar o número de funções base por átomo. O conjunto de funções base *Split Valence*, tal como 6-31G, tem muitos tamanhos de funções base para cada orbital de valência. Como exemplo temos o hidrogênio e o carbono, representados como

$$\begin{aligned} H &= 1s, 1s' \\ C &= 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z' \end{aligned}$$

onde os orbitais com linha e os orbitais sem linha possuem tamanhos diferentes.

A palavra *split* indica que os orbitais são divididos em dois para os conjuntos de funções base dupla-zeta (*double zeta*) e em três para tripla-zeta (*triple zeta*).

O conjunto de funções base *dupla-zeta*, formam os orbitais moleculares por meio de uma combinação linear de dois tipos de funções para cada orbital atômico. Similarmente, o conjunto de funções base *triple split valence*, como o conjunto de funções base 6-311G, onde o número 3 indica que há três tipos de funções para cada tipo de orbital.

### D.2 Conjunto de Funções Base Polarizadas

O conjunto de funções base *split valence* permite que os orbitais troquem de tamanho, porém não permite que troquem de forma. O conjunto de funções base polarizadas remove esta limitação por adicionar orbitais com momento angular além de requerer o estado fundamental para a descrição de cada átomo. Por exemplo, um conjunto de funções base polarizadas adiciona funções tipo-*d* para o átomo de

carbono e tipo- $f$  para os metais de transição e alguns deles adicionam funções tipo- $p$  para o átomo de hidrogênio.

O conjunto de funções base 6-31G(d) é um exemplo que possui funções tipo- $d$  adicionadas para átomos pesados (oxigênio). Podemos também representá-lo como 6-31G\*. Outro conjunto popular é o conjunto de funções base polarizadas 6-31G(d,p), ou 6-31G\*\*, que adiciona funções tipo- $p$  para o átomo de hidrogênio e adiciona funções tipo- $d$  para os átomos mais pesados.

### D.3 Conjunto de funções base difusas

Funções difusas são as versões tamanho grande das funções tipo- $s$  e tipo- $p$ . Elas permitem que os orbitais ocupem uma grande região do espaço. Os conjuntos de funções base com funções difusas são importantes para sistemas onde os elétrons estão relativamente distante do núcleo: moléculas com par isolado de elétrons, ânions e outros sistemas com carga negativa significativa, sistemas em seus estados excitados e sistemas com potencial de ionização altos.

O conjunto de funções base 6-31+G(d) é o conjunto de funções base 6-31G(d) com funções difusas adicionadas para átomos pesados. A versão com duplo sinal (++) , 6-31++G(d), adiciona funções difusas para o hidrogênio além das funções difusas adicionadas para átomos pesados.

### D.4 Conjunto de funções base com grande momento angular

Mesmo os conjuntos de funções base grandes são muito práticos para muitos sistemas. Um conjunto de funções base semelhante adicionado com múltiplas funções de polarização por átomo é o conjunto de funções base *triple zeta*. Por exemplo, o conjunto de funções base 6-31G(2d) com duas funções tipo- $d$  adicionadas por átomo pesado em vez de simplesmente uma, ao mesmo tempo que o conjunto de funções base 6-311++G(3df,3pd) que contém três conjuntos de funções na região de valência, funções difusas tanto para átomos pesados quanto para os hidrogênios, e múltiplas funções de polarização: 3 funções tipo- $d$  e 1 função tipo- $f$  nos átomos pesados e 3 funções tipo- $p$  e 1 função tipo- $d$  nos átomos de hidrogênio.

Outro exemplo semelhante é o conjunto de funções base cc-pVXZ, onde X = D, T, Q e 5 (dupla, tripla, quádrupla e quádrupla-zeta, respectivamente). Podemos aumentar o tamanho deste conjunto de funções base adicionando funções difusas através do prefixo **Aug-**. Passando a ser o conjunto Aug-cc-pVXZ, que é um conjunto base com funções de polarização já incluídas por definição. O prefixo **Aug-** significa mais ou

menos o mesmo que usar a notação + ou ++, ou seja, uma função difusa de cada tipo de função em uso é adicionada para um certo átomo. Por exemplo, Aug-cc-pVTZ coloca 1s, 1d, e 1p (funções difusas) no átomo de hidrogênio e 1s, 1p, 1d e 1f nos átomos mais pesados. As funções de polarização, que são funções de momento angular mais alto (*s*, *p*, *d* e *f*), são conhecidas por ajudar na descrição de sistemas que possuem momentos de dipolos, que sofrem atuação de campo elétrico externo.

### D.5 Adicionando funções ao conjunto de funções base por meio de palavras-chave

Um detalhe dos conjuntos de funções base é que as funções de polarização tipo-*d* e tipo-*f* podem ser adicionadas aos conjuntos de funções base fazendo o uso de uma palavra chave como comando:

5d e 6d: Usa 5 ou 6 funções tipo-*d* (funções tipo-*d* pura ou cartesiana), respectivamente;

7f e 10f: Usa 7 ou 10 funções tipo-*f* (funções tipo-*f* pura ou cartesiana), respectivamente.

Podemos ver a diferença das funções pura ou cartesiana analisando as funções tipo-*d* como exemplo:

Puras:  $d_{z^2-r^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Cartesiana:  $d_{x^2}$ ,  $d_{y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .

### D.6 Erro de superposição de conjunto de base (BSSE)

No tratamento supermolecular, dados dois sistemas A e B (átomos, moléculas, radicais, etc.), separados por uma distância R, a energia de ligação pode ser definida pela seguinte expressão

$$E_{lig}^n = E_{AB}^n - (E_A^n + E_B^n) \quad (D.1)$$

$$n = HF, MP2, \dots \quad (D.2)$$

onde  $E_{AB}$  é a energia total do sistema;  $E_A$  e  $E_B$  são as energias dos sistemas A e B isolados. É através do cálculo desta energia de ligação, usando um grande conjunto de funções base escolhidos de acordo com o sistema que temos a maior possibilidade de descrevê-lo melhor e com maior precisão no valor da energia total do sistema

molecular.

Dada uma estrutura teórica, se grandes conjuntos de funções base são usados para A, B e AB, o melhor resultado a ser obtido dentro desta estrutura é

$$E_{lig}(AB)_s = E_{AB,s} - (E_{A,s} + E_{B,s}) \quad (D.3)$$

onde o sufixo  $s$  implica que conjuntos de funções base saturados são usados para todos. Por outro lado, se conjuntos de funções base não saturados são usados, temos

$$E_{lig}(AB)_{n,s} = E_{AB,ns} - (E_{A,ns} + E_{B,ns}) \quad (D.4)$$

O erro de truncamento do conjunto de funções base é dado por

$$E = E_{lig}(AB)_s - E_{lig}(AB)_{ns} \quad (D.5)$$

Esta inconsistência entre os resultados das energias de ligação do sistema usando um conjunto de funções base saturado ou não, é a fonte do erro de superposição de conjuntos de funções base, BSSE (*Basis Set Superposition Error*).

O método mais utilizado para corrigir o BSSE é o método de *counterpoise*. Este método consiste em calcular a energia do sistema, adicionando as funções base do monômero B ao conjunto de funções base do monômero A e adicionando ao monômero A as funções base do monômero B: Deste modo, estamos adicionando átomos "fantasmas" ao monômero pela adição somente dos conjuntos de funções base do outro monômero, e vice e versa.

Portanto, a energia de ligação corrigida (sem o BSSE) pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_{lig}^n = E_{AB}^n - (E_{A(B)}^n + E_{B(A)}^n) \quad (\text{D.6})$$

$$n = HF, MP2, \dots \quad (\text{D.7})$$



## PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programas de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Contam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. Aceitam-se tanto programas fonte quanto os executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.