

DANIEL VITOR BARBOSA COURA

**ESTUDO *AB INITIO* DO SISTEMA MOLECULAR HCO
DE INTERESSE ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Cândido Mota

VITÓRIA

2018

Conteúdo

Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	9
Lista de Abreviaturas	10
Agradecimentos	12
Resumo	13
Abstract	14
1 Introdução	15
2 Revisão Teórica	24
2.1 Aproximação Born-Oppenheimer	24
2.2 Método Hartree-Fock	29
2.3 Método do Campo Auto-Consistente (Método SCF)	31
2.3.1 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan	35
2.4 Métodos Pós Hartree-Fock	38
2.4.1 Método <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> (Método CASSCF)	39
2.4.2 Método <i>Multi-Reference Configuration Interaction</i> (Método MRCI)	41

2.4.3	A correção de Davidson	42
2.5	Conjuntos de Bases	43
2.5.1	Orbitais tipo Slater	44
2.5.2	Orbitais tipo Gaussianas	45
2.6	Extrapolação para o Limite do Conjunto de Base Completo (Limite CBS)	46
2.7	Teoria de Grupos	47
3	Metodologia	51
4	Descrição da Modelagem da Superfície de Energia Potencial	55
4.1	Método <i>Double Many Body Expansion</i> (Método DMBE)	55
4.1.1	O Termo de Dois Corpos	58
4.1.2	O Termo de Três Corpos	59
4.2	Método <i>Combined-Hyperbolic-Inverse-Power-Representation</i> (Método CHIPR)	60
5	Resultados Obtidos	63
6	Perspectivas Futuras	83
7	Conclusões	84
8	Apêndice	86
8.1	Tabela de Conversão de Unidades	86
	Bibliografia	87

Lista de Figuras

1.1	Representação de uma das geometrias da Molécula HCO.	15
1.2	Figura retirada da referência 11. PES do HCO para a distância do CO, R_{CO} , fixada em 2,2 Bohr para os estados $\tilde{X}^2A'$ (fundamental), $\tilde{A}^2A''$ (primeiro excitado) e $\tilde{B}^2A'$ (segundo excitado), obtidas com MRCl. . .	17
1.3	Figura retirada da referência 11. PES do HCO para geometrias lineares ($\theta = 180$ deg na figura 1.1), obtidas com CASSCF.	19
1.4	Figura retirada da referência 11. PES do HCO para geometrias lineares ($\theta = 180$ deg na figura 1.1), obtidas com CASSCF.	20
2.1	Ilustração das partições dos orbitais em CAS. Figura retirada da referência [20].	40
2.2	Os resultados dos cálculos computacionais ficam mais precisos conforme melhora-se a base e o nível de teoria. Note que essa figura <i>não</i> é um gráfico, mas um diagrama representativo. Adaptado da referência [20].	44
2.3	Esquema dos eixos de simetria para o triângulo equilátero.	48
3.1	Figura ilustrativa dos canais $H + CO$, $C + HO$ e $O + HC$	54
5.1	Curvas das Diatômicas do HCO via AVTZ/CASSCF.	63
5.2	Zoom da curva das diatômicas HCO via AVTZ/CASSCF.	64
5.3	Curva da Diatômica do CO via ACV5Z-DK/MRCl.	64
5.4	Zoom da Curva da Diatômica do CO via ACV5Z-DK/MRCl.	65

5.5	Curva da Diatômica do HC via ACV5Z-DK/MRCI.	65
5.6	Zoom da Curva da Diatômica do HC via ACV5Z-DK/MRCI.	66
5.7	Curva da Diatômica do HO via ACV5Z-DK/MRCI.	66
5.8	Zoom da Curva da Diatômica do HO via ACV5Z-DK/MRCI.	67
5.9	Curvas de nível para a superfície do canal C – HO, para a distância HO de 1,8324 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.	69
5.10	Perfis do termo de três corpos do canal C – HO, para a distância HO de 1,8324 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	70
5.11	Perfis da PES do canal C – HO, para a distância HO de 1,8324 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	70
5.12	Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.	71
5.13	Perfis do termo de três corpos do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	71
5.14	Perfis do termo de três corpos do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	72

5.15	Perfis da PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	72
5.16	Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,4785 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.	73
5.17	Perfis do termo de três corpos do canal H – CO, para a distância CO de 2,4785 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	73
5.18	Curvas de nível para a superfície do canal O – CH, para a distância CH de 2,1163 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.	74
5.19	Perfis do termo de três corpos do canal O – CH, para a distância CH de 2,1163 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	74
5.20	Perfis da PES do canal O – CH, para a distância CH de 2,1163 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	75
5.21	Comparação dos cálculos a nível teórico AVTZ/CASSCF (azul) e AVTZ/MRCI (preto) para apenas um perfil do H+CO, de 140 graus e distância do CO de 2,2785 Bohr.	76

5.22	Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.	77
5.23	Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.	78
5.24	Esquema mostrando os pontos de mínimo e estados de transição. . . .	78
5.25	Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	79
5.26	Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	80
5.27	Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	80
5.28	Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	81

5.29	Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	82
5.30	Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos <i>ab initio</i> e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol ⁻¹ e as distâncias em Bohr.	82

Lista de Tabelas

1.1	Pontos estacionários do sistema HCO . Distâncias em bohr, ângulos em graus, frequências em cm⁻¹ , e energias em kcal mol⁻¹	21
1.1	Continuação	22
2.1	Número de configurações gerado em uma função de onda $[n,n]$ -CASSCF. Retirada da referência [20].	41
2.2	Tabela multiplicativa do grupo do triângulo equilátero (D_3).	48
2.3	Tabela de Caracteres do grupo do triângulo equilátero (D_3).	49
4.1	Double Many Body Expansion da energia molecular.	57
5.1	Comparação entre os resultados obtidos e dados experimentais para as diatômicas	68
8.1	Conversão de unidades do SI para unidades atômicas	86

Lista de Abreviaturas

AO	<i>Atomic Orbitals</i>
ACVXZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Core-Valence X Zeta</i>
ACVXZ-DK	<i>ACVXZ com correção relativística de Douglas-Kroll-Hess</i>
AVTZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta</i>
AVXZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence X Zeta</i>
aug-cc-pCVXZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Core-Valence X Zeta</i>
aug-cc-pVXZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence X Zeta</i>
BBH	Bowman, Bitman e Harding
BO	Born-Oppenheimer
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCSD	<i>Coupled-Cluster with singles and doubles excitations</i>
CHIPR	<i>Combined-Hyperbolic-Inverse-Power-Representation</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CSF	<i>Configuration State Function</i>
DKH	Douglas-Kroll-Hess
DMBE	<i>Double Many Body Expansion</i>
EHF	<i>Extended Hartree-Fock</i>

EHFACE	<i>Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy</i>
EHFACE2U	<i>EHFACE model for 2-body interactions with inclusion of the united atom limit</i>
FAM	Física Atômica e Molecular
GTO	<i>Gaussian Type Orbitals</i>
HF	Hartree-Fock
MBE	<i>Many Body Expansion</i>
MO	<i>Molecular Orbitals</i>
MRCI	<i>Multi-Reference Configuration Interaction</i>
MRCI+Q	MRCI com a correção de Davidson
PEC	<i>Potential Energy Curve</i>
PECs	<i>Potential Energy Curves</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RMSD	<i>Root-Mean-Square Deviation</i>
RT	<i>Renner-Teller</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
UCCSD(T)	<i>Unrestricted Coupled Cluster Single, Double and perturbative Triple excitation</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
WKS	Werner-Keller-Schinke

Agradecimentos

À Deus, por tudo o que tens feito em minha vida.

Aos meus pais Carlos e Marta por todo o apoio em todos os momentos.

À minha namorada Kelly pelo amor e parceria, além da ajuda com a correção ortográfica desse trabalho.

Aos amigos e colegas do PPGFIS: Jenifer, Luciano, Yago e aos demais não citados, pelo companheirismo durante essa jornada e ao Fernando (agora professor da UFES) pela ajuda com os cálculos.

Aos meus professores pelos ensinamentos. Em particular ao Vinícius pelas orientações desde a graduação e a estar sempre disponível em ajudar.

À minha família pelo alegre convívio.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Ao Laboratório de Química Quântica Computacional da UFES (LQQC-UFES) onde os cálculos desse trabalho foram realizados.

Ao José Carlos, secretário do PPGFIS/UFES, pela ajuda de sempre com a burocracia.

À banca examinadora dessa dissertação, professores Breno R. L. Galvão, Antônio Canal Neto, Wanderlã L. Scopel e Denise da C. A. de Lima, pelas críticas construtivas e sugestões que tornaram esse trabalho melhor.

Resumo

Neste trabalho foram feitos cálculos *ab initio* de alto nível usando determinantes CASSCF para uma função MRCI e uma base ACV5Z-DK, juntamente com um ajuste preliminar de uma função de energia potencial a esses pontos. Até a data da defesa dessa dissertação foi possível realizar um estudo do mínimo global da superfície de energia potencial do HCO, mínimos locais e alguns estados de transição. O objetivo final do trabalho aqui iniciado é a construção de uma superfície de energia potencial global para o estado fundamental da molécula HCO.

Palavras-chave: Interação molecular. Cálculos *ab initio*. Superfície de energia potencial. HCO.

Abstract

In this work high-level *ab initio* calculations have been performed using CASSCF determinants for a MRCI function and an ACV5Z-DK basis, jointly with a preliminary fit of a potential energy function to those points. Until the date of the defence of this dissertation it was possible to carry out a study of the global minimum of the potential energy surface of HCO, some local minimum and some transition states. The main objective of the work we have here started is the construction of a global potential energy surface for the ground state of the HCO molecule.

Keywords: Molecular interaction. *Ab initio* calculations. Potential energy surface. HCO.

Capítulo 1

Introdução

O radical formil ou *oxomethyl* (HCO), figura 1.1, é um importante intermediário para mecanismos químicos na combustão de hidrocarbonetos e química atmosférica. [1] Como se sabe, H é o átomo mais abundante no meio interestelar (90%), assim, torna-se um átomo interessante para reagir, por exemplo, com uma molécula de CO em estudos de astrofísica. Além disso, os óxidos de carbono e ambos átomo de oxigênio e radicais HC são espécies importantes na combustão de hidrocarbonetos e nas chamas. [2] É difícil de se trabalhar teoricamente nesse sistema molecular e as seguintes reações, por exemplo, podem acontecer: [3]

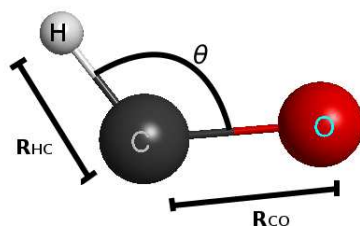
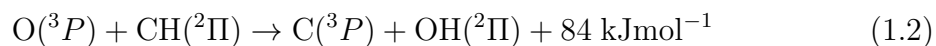
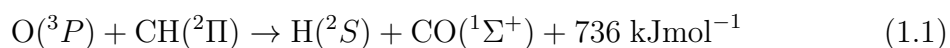


Figura 1.1: Representação de uma das geometrias da Molécula HCO.

De acordo com dados experimentais, [4, 5] se, na figura 1.1, R_{CH} (ou R_{HC}) for igual a 2,125 Bohr (ou *Raio de Bohr*, a_0 , ver apêndice 8.1) e R_{CO} (ou R_{OC}) for igual a 2,221 Bohr e θ for igual a 124,95 graus, se tem a geometria de maior equilíbrio do HCO.

Trabalhos importantes na superfície de energia potencial (*potential energy surface* - PES) do HCO foram feitos por Bowman, Bitman e Harding (BBH), e outros trabalhos envolvendo os métodos *complete active space self-consistent field* (CASSCF) e *multireference configuration interaction* (MRCI) foram desenvolvidos por Werner-Keller-Schinke (WKS). [6] Uma PES é representada por uma função matemática que pode ser analisada graficamente através de uma superfície tridimensional ou bidimensional com curvas de nível. Essa função matemática descreve as interações entre os átomos e moléculas de um dado sistema molecular e é importantíssima para o estudo de dinâmica molecular e reações químicas. Quanto aos métodos teóricos para se obter tais valores de energia podem-se destacar, em ordem de rigorosidade, os métodos Hartree-Fock, CASSCF e MRCI. Quando se fala em base significa dizer que é uma função, que é mais rigorosa conforme o tamanho: dupla-, tripla-, quádrupla-, quádrupla- e sêxtupla-zeta. Os aspectos físicos dessas metodologias serão esclarecidos no capítulo 2 (Revisão Teórica).

Carter, Mills e Murrell, em 1979,[7] foram pioneiros no estudo do HCO e construíram uma PES global para esse sistema. Dunning [8] em 1980 trabalhou na construção de uma PES para a molécula em questão no estado fundamental e calculou o mínimo global com boa concordância com dados experimentais, usando Hartree-Fock (HF) e HF com excitações simples e duplas (HF +1 +2),[8] ou, como conhecemos hoje, *configuration interaction with singles and doubles excitations* (CISD). Essa superfície não era uma superfície global, e aquela construída por Carter *et al.* não era precisa o suficiente para alguns estudos de dinâmica. Por essa razão, Geiger e Schatz [9] construíram outra PES em 1983, juntamente com um estudo de trajetórias quasiclássicas. Essa superfície era melhor em alguns aspectos, mas não descrevia bem

alguns pontos de sela. Porém, isso não é problema se tratando de trajetórias, portanto eles escolheram não melhorá-la nesse aspecto. Depois disso, em 1986, Bowman, Bitman e Harding realizaram um trabalho que apresentou boa concordância de resultados para à época. [10] Eles usaram uma base *valence double-zeta* (VDZ) junto com uma teoria RHF de camada aberta (*Restricted Open-Shell* HF - ROHF) seguidos de um CISD com correção de Davidson (CISD+Q). Esse trabalho foi semi-empírico, uma vez que eles realizaram alguns ajustes provenientes de dados experimentais nos pontos *ab initio*, e além disso a forma funcional do potencial que eles usaram era “macia” (*soft*), uma vez que as “pontas” (*cusps*) resultantes do cruzamento dos estados eletrônicos $^2\Sigma$ e $^2\Pi$ em geometrias lineares não foram levadas em conta (ver figura 1.2). Contudo, essa superfície foi a principal referência por anos.

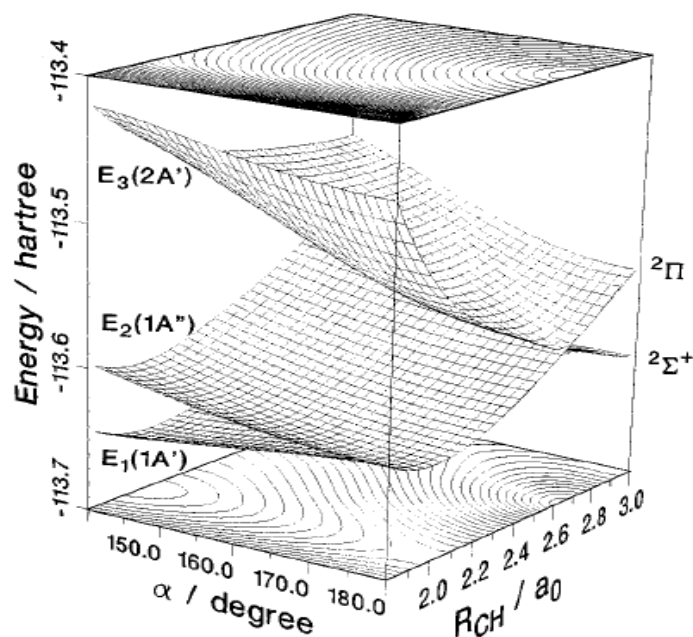


Figura 1.2: Figura retirada da referência 11. PES do HCO para a distância do CO, R_{CO} , fixada em 2,2 Bohr para os estados $\tilde{X}^2A'$ (fundamental), $\tilde{A}^2A''$ (primeiro excitado) e $\tilde{B}^2A'$ (segundo excitado), obtidas com MRCI.

Apenas em 1994, WKS [11] verificaram que os novos (e mais precisos) dados experimentais mostraram que algumas partes da PES em 3D de BBH eram passíveis de melhorias, como por exemplo o decaimento do estado $\tilde{A}^2A''$ através do acoplamento

Renner-Teller (RT) com o estado $\tilde{X}^2A'$ não estava satisfatoriamente reproduzindo as distribuições experimentais. O efeito RT é causado por um acoplamento *vibrônico*, isto é, a interação entre os elétrons e os movimentos nucleares, em moléculas de três ou mais átomos na linearidade. Esse efeito foi pela primeira vez descrito em 1934 por R. Renner, [12] e pode ser observado na figura 1.2 onde α definido nessa figura é equivalente a θ da figura 1.1, note que o acoplamento RT acontece na linearidade ($\alpha = \theta = 180$ graus). Portanto uma PES em 3D mais precisa se tornou necessária e eles calcularam uma PES totalmente teórica com pontos *ab initio* para o HCO no estado fundamental, com CASSCF seguido por MRCI+Q, com uma base VQZ. Eles estudaram em quais estados o HCO se dissocia (ver figuras 1.3 e 1.4) e além disso ressaltaram que: “devido a interseção cônica dos estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma^+$ em geometrias lineares, um mínimo de dois estados A' são necessários para uma descrição apropriada da dissociação. Mais que isso, a componente RT A'' do estado $^2\Pi$ deveria ser incluída.” [11] Portanto eles realizaram um cálculo CASSCF para esses três estados. Com o intuito de seguir o propósito do trabalho, eles omitiram o segundo estado A' para a maioria das geometrias. Além disso, para evitar convergência para estados errados, o cálculo CASSCF inicial com toda a valência foi realizado com três estados A' e dois A'' e os orbitais otimizados desse cálculo inicial foram usados como palpite inicial para um segundo CASSCF com o mesmo espaço ativo mas com apenas um estado A' e um A'' incluídos. Finalmente eles usaram esse último cálculo CASSCF como referência para os cálculos MRCI+Q. Além disso, WKS realizaram um segundo trabalho desse sistema com algumas correções empíricas e obtiveram resultados melhores que o trabalho anterior deles, como por exemplo um melhor valor para a altura da barreira entre o estado ligado HCO e a dissociação $H + CO$.

Alguns anos depois, Song *et al.* [6] em 2013 fizeram uma nova PES em 3D para o estado fundamental $\tilde{X}A'$, usando *spin-unrestricted open-shell single and double excitation coupled cluster method with perturbative triples* [RHF-UCCSD(T)]. A motivação para o trabalho foi a discrepância da PES de WKS, uma vez que ela não

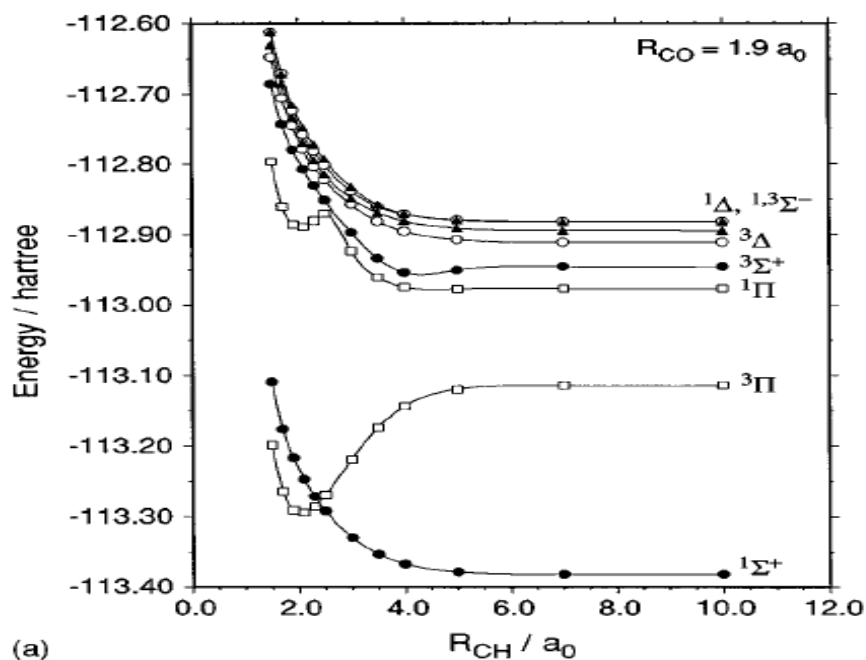


Figura 1.3: Figura retirada da referência 11. PES do HCO para geometrias lineares ($\theta = 180$ graus na figura 1.1), obtidas com CASSCF.

refletia muito bem a interação a longo alcance de van der Waals, além de outros trabalhos, em adição aos descritos aqui, que prestam mais atenção no *long range* mas não descrevem bem outras regiões de importância, como por exemplo alguns pontos de sela e alguns mínimos locais. Então, Song *et al.* [6] realizaram um cálculo RHF com uma base *augmented correlation-consistent polarized valence quadruple-zeta* (aug-cc-pVQZ) como “palpite inicial” para os 11 elétrons em um espaço ativo com 9 orbitais no CASSCF. Como eles queriam um *long range* bem descrito, eles realizaram um UCCSD(T) no lugar do tradicional MRCI. O mínimo global encontrado por Song *et al.* [6] foi mais profundo que o mínimo encontrado por WKS em seu primeiro trabalho, e de igual profundidade ao potencial de WKS com correções empíricas (o segundo trabalho de Werner *et al.*). [6] Song *et al.* também extrapolaram a energia para o limite do conjunto de base completo (*complete basis set* (CBS) *limit*). Em 2016 Ndengué *et al.* [1] trabalharam num novo conjunto de PES para o HCO, levando em conta a influência do efeito RT. O foco deles foi em dinâmica

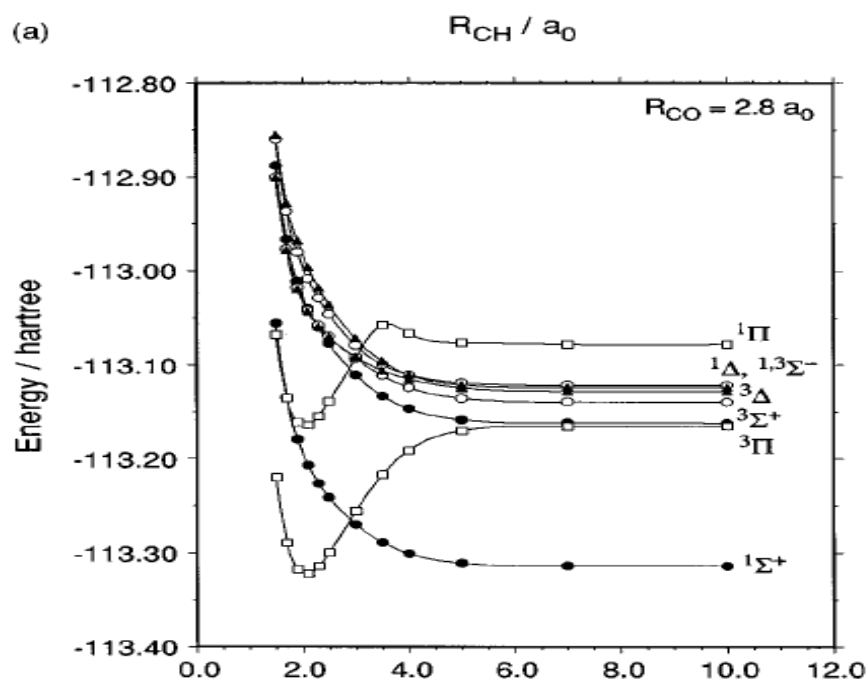


Figura 1.4: Figura retirada da referência 11. PES do HCO para geometrias lineares ($\theta = 180$ graus na figura 1.1), obtidas com CASSCF.

quântica, e eles usaram o método de CASSCF com uma especie de “pesos” nos estados mais importantes, o *dynamically weighted state-averaged complete active space self-consistent field* (DW-SA-CASSCF) [1] para evitar problemas com convergências erradas. Por último, eles usaram MRCI+Q e uma base CVTZ-F12 para calcular três estados: $\tilde{X}^2A'$, $\tilde{A}^2A''$ e $\tilde{B}^2A'$.

Tendo apenas três graus de liberdade nuclear e 15 elétrons, essa molécula se torna acessível a métodos de estrutura eletrônica de alto nível. [1] Todos esses resultados estão presentes na tabela 1.1 a seguir e seguem o esquema da figura 1.1, exceto para o isômero HOC, onde o átomo central é o oxigênio, portanto θ está em $\text{H}\hat{\text{O}}\text{C}$, e as distâncias são R_{HO} (ou R_{OH}) e R_{CO} . As frequências de vibração ω_1 , ω_2 e ω_3 são com respeito as distâncias R_{XY} e o ângulo θ , onde as coordenadas normais dos modos normais de vibração (as frequências ω_1 , ω_2 e ω_3) se correspondem com combinações lineares dessas coordenadas padrão. Pode-se notar nessa tabela que a descrição do mínimo global foi parecida em todos os trabalhos no quesito geometria, mas a pro-

fundidade do mínimo mudou significativamente, em torno de 1 Kcal mol⁻¹. Para os demais pontos de importância da PES descritos na tabela, houve significativa mudança tanto na geometria quanto nos valores de energia.

Tabela 1.1: Pontos estacionários do sistema **HCO**. Distâncias em Bohr, ângulos em graus, frequências em **cm⁻¹**, e energias em **kcal mol⁻¹**.

R_{CH}	R_{CO}	θ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	energia ^{a)}	nível de teoria
HCO mínimo global					
2,113	2,223	124,34	2441; 1862; 1079	-19,651	[CVTZ-F12/MRCI+Q] Ref. [1]
2,125	2,221	124,95	2434,5; 1868,2; 1080,8		Expt. [4, 5]
2,115	2,221	124,6	2429; 1872; 1080	-19,265	[AVQZ-CBS/UCCSD(T)] Ref. [6]
2,116	2,242	126	2920; 2147; 1148	-18,679	Ref. [9]
2,116	2,242	126	2921; 2147; 1150	-18,679	[HF, HF+1+2] Ref. [8]
2,116	2,259	124,5	2815; 1903; 1156	-18,1	[VDZ/ROHF-CISD] Ref. [10]
2,124	2,259	124,2	2748; 1905; 1145	-19,4	[VDZ/ROHF-CISD]+Empírica Ref. [10]
2,112	2,234	124,5	2446; 1844, 1081	-18,126	[VQZ/MRCI] Ref. [11]
2,183	2,224	123			Ref. [3]
R_{OH}	R_{CO}	θ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	energia ^{a)}	nível de teoria
mínimo do HOC					
1,848	2,434	114	3620; 1305; 1043	23,983	Ref. [9]
1,848	2,434	113,8	3620; 1305; 1043	23,983	[HF, HF+1+2] Ref. [8]
1,851	2,457	112,7	3613; 1382; 1167	21,9	[VDZ/ROHF-CISD] Ref. [10]
1,852	2,455	111,7	3628; 1387; 1185	19,4	[VDZ/ROHF-CISD]+Empírica Ref. [10]
1,848	2,434	114			Ref. [3]
1,845	2,427	107,5		23,22	[AVQZ-CBS/UCCSD(T)] Ref. [6]
R_{CH}	R_{CO}	θ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	energia ^{a)}	nível de teoria
HCO Ponto de Sela					
3,346	2,182	139	2043; 222; 899	2,537	Ref. [9]
3,263	2,172	118	2060; 422; 1043	2,537	[HF, HF+1+2] Ref. [8]
3,431	2,193	119	1963; 400 ; 1095	5,8	[VDZ/ROHF-CISD] Ref. [10]

Tabela 1.1: Continuação

R_{CH}	R_{CO}	θ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	energia ^{a)}	nível de teoria
3,495	2,181	117,2	2120; 400 ; 589	1,6	[VDZ/ROHF-CISD]+Empírica Ref. [10]
3,825	2,173	124		1,59	Ref. [3]
R_{OH}	R_{CO}	θ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	energia ^{a)}	nível de teoria
HOC Ponto de Sela					
2,530	2,326	125	1620; 388; 2051	39,664	Ref. [9]
2,328	2,258	120		39,664	[HF, HF+1+2] Ref. [8]
2,332	2,278	120,5	3049; 1554; 970	36,2	[VDZ/ROHF-CISD] Ref. [10]
2,314	2,262	119,2	3130; 2103; 980	33,6	[VDZ/ROHF-CISD]+Empírica Ref. [10]
2,487	2,353	141		34,66	Ref. [3]

a) Relativa ao limite assintótico H – CO

Nesse trabalho foi usado o pacote Molpro [13] para os cálculos *ab initio*, uma vez que esse *software* é um dos melhores para se realizar esses tipos de cálculos, com os conjuntos de base de Dunning [14, 15] aug-cc-pCVXZ-DK, ou simplesmente ACVXZ-DK, com $X = 5$, pois o tempo de cálculo para $X = 6$ se verificou proibitivo. Foram considerados os efeitos de *core* e efeitos relativísticos, onde para os efeitos relativísticos foi utilizada a teoria de Douglas-Kroll-Hess (DKH), além disso, foi usada a versão interna do MRCI [16] juntamente com a correção de Davidson (MRCI+Q) usando uma função de onda CASSCF [17].

O objetivo geral desse trabalho é construir uma superfície de energia potencial rigorosa e com precisão espectroscópica para a molécula HCO, o que será possível graças a rigorosidade dos métodos teóricos usados, e a uma extrapolação para a base $(QZ, 5Z)$, onde os detalhes serão discutidos na seção 2.6. A construção dessa superfície é um trabalho que irá para além do mestrado, por questões de tempo e complexidade, porém esse estudo foi dado por concluído em um nível preliminar uma

vez que as regiões de maior interesse (mínimo global, outros pontos de mínimo local e pontos de sela) foram qualitativamente descritas. Nas seções seguintes são mostrados os métodos em detalhe e uma revisão teórica, a metodologia usada e também uma descrição do processo de modelagem da superfície do HCO, assim como os resultados obtidos.

Capítulo 2

Revisão Teórica

2.1 Aproximação Born-Oppenheimer

A Física Atômica e Molecular (FAM) tem um papel central dentro da Física, e, dentro do domínio de FAM a aproximação Born-Oppenheimer (BO) possui grande destaque [18]. A resolução de um problema atômico com mais de 2 corpos não possui solução analítica exata, mas a aproximação BO permite explorar o fato de que os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos para construir uma estrutura formal em que soluções aproximadas porém precisas podem ser encontradas. Para compreender melhor esse conceito vamos considerar os movimentos nucleares e eletrônicos em uma molécula. Conforme os núcleos se deslocam, por exemplo de R_α a R'_α , em que $\{R_\alpha\}$ denota o conjunto das distâncias internucleares, os elétrons, por possuírem muito mais mobilidade que os núcleos, se adaptam muito rapidamente a essa nova configuração, mudando assim suas funções de onda de $\psi(r_i; R_\alpha)$ a $\psi(r_i; R'_\alpha)$ de forma muito rápida, em que $\{r_i\}$ denota o conjunto das posições eletrônicas. Logo, a energia eletrônica V_{el} também deve mudar conforme alguma função dos parâmetros nucleares, *i. e.*, devemos ter $V_{el} \equiv V_{el}(R_\alpha)$ [19].

Pode-se então explorar as consequências mais formais dos conceitos acima. Dentro da mecânica quântica a solução de um problema independente do tempo consiste na

resolução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.1)$$

correspondente para se obter os autoestados e autovalores. Se as soluções dessa equação são geradas sem uso de dados experimentais, os métodos são geralmente chamados de *ab initio*. Na base das posições, pode-se escrever

$$\hat{H}\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha)$$

Pode-se supor que os núcleos e os elétrons são massas pontuais e despreza-se as interações spin-órbita e outras interações relativísticas de forma que o Hamiltoniano molecular assuma a forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \\ & + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde α e β denotam os núcleos, e i e j os elétrons [19].

Esse Hamiltoniano total para um sistema molecular pode ser reescrito como:

$$H_{tot} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.3)$$

Pode-se realizar uma transformação no Hamiltoniano de forma a ficar no centro de massa do sistema, que pode ser escrito, usando unidades atômicas (ver tabela 8.1 no apêndice 8.1), como:

$$H_{tot} = T_n + H_e + H_{mp} \quad (2.4)$$

onde T_n é a energia cinética nuclear, que é uma soma de operadores diferenciais

$$T_n = \sum_a -\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 = \nabla_n^2 \quad (2.5)$$

com $\nabla_a = (\partial/\partial X_a, \partial/\partial Y_a, \partial/\partial Z_a)$ e $\nabla_a^2 = (\partial^2/\partial X_a^2 + \partial^2/\partial Y_a^2 + \partial^2/\partial Z_a^2)$. Onde se introduz o símbolo ∇_n^2 , que implicitamente inclui a dependência da massa, o sinal e o somatório.

H_e é o operador hamiltoniano eletrônico

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.6)$$

que só depende parametricamente das posições nucleares (inclusive no termo V_{nn} , onde se fixa uma dada posição nuclear, que é considerada então como constante, e realiza-se o cálculo da parte eletrônica, depois muda-se a posição nuclear novamente para um novo cálculo da parte eletrônica, e assim por diante), mas não dos momentos. O termo H_{mp} é chamado de polarização de massa, com M_{tot} sendo a massa total de todos os núcleos:

$$H_{mp} = -\frac{1}{2M_{tot}} \left(\sum_i^{N_{ele}} \nabla_i \right)^2 \quad (2.7)$$

esse termo aparece pois não é possível separar rigorosamente o movimento do centro de massa dos movimentos internos para um sistema de mais de duas partículas (os movimentos das partículas acompanham o movimento do centro de massa).

Por métodos computacionais, resolve-se a equação eletrônica de Schrödinger, sendo R as posições nucleares e r as coordenadas eletrônicas:

$$H_e(R)\Psi_i(R, r) = E_i(R)\Psi_i(R, r); \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.8)$$

o operador Hamiltoniano é obviamente hermitiano, e isso permite escolher soluções

que sejam ortogonais e normalizadas: [20]

$$\int \Psi_i^*(R, r) \Psi_j(R, r) dr = \delta_{ij} \quad (2.9)$$

Sem introduzir nenhuma aproximação, a função de onda total (exata) pode ser escrita como uma expansão no conjunto completo das funções eletrônicas, com os coeficientes da expansão sendo funções das coordenadas nucleares (expansão de Born-Huang):

$$\Psi_{tot}(R, r) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R) \Psi_i(R, r) \quad (2.10)$$

insere-se isso na equação de Schrödinger:

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\nabla_n^2 + H_e + H_{mp}) \Psi_{ni}(R) \Psi_i(R, r) = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R) \Psi_i(R, r) \quad (2.11)$$

agora usa-se a propriedade distributiva e omite-se as dependências das posições. Depois abre-se o primeiro termo numa regra de produtos, e uma vez que H_e e H_{mp} só atuam na função eletrônica, pode-se chegar em:

$$\sum_{i=1}^{\infty} [\Psi_i(\nabla_n^2 \Psi_{ni}) + 2(\nabla_n \Psi_i)(\nabla_n \Psi_{ni}) + \Psi_{ni}(\nabla_n^2 \Psi_i) + \Psi_{ni} E_i \Psi_i + \Psi_{ni} H_{mp} \Psi_i] = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i \quad (2.12)$$

uma vez que $H_e \Psi_i = E_i \Psi_i$ (equação 2.8). Devido a ortonormalidade entre as funções, multiplica-se do lado esquerdo da equação por uma função de onda eletrônica específica Ψ_j^* e integra-se sobre as coordenadas eletrônicas:

$$\nabla_n^2 \Psi_{nj} + \Psi_{nj} E_j + \sum_{i=1}^{\infty} [2\langle \Psi_j | \nabla_n | \Psi_i \rangle (\nabla_n \Psi_{ni}) + \Psi_{ni} \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_i \rangle + \Psi_{ni} \langle \Psi_j | H_{mp} | \Psi_i \rangle] = E_{tot} \Psi_{nj} \quad (2.13)$$

Dentro dos colchetes, os primeiros dois termos referem-se aos elementos de acoplamento não adiabático de primeira e segunda ordem, respectivamente, enquanto

o terceiro termo refere-se a polarização da massa. Os termos do acoplamento não adiabático são importantes para sistemas envolvendo mais de uma superfície eletrônica.

Na aproximação adiabática, a função de onda total é restrita a uma superfície eletrônica, apenas os termos $i = j$ sobrevivem. Exceto para degenerescências espaciais, os elementos diagonais dos acoplamentos não adiabáticos de primeira ordem são zero.

$$(\nabla_n^2 + E_j + \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_j \rangle + \langle \Psi_j | H_{mp} | \Psi_j \rangle) \Psi_{nj} = E_{tot} \Psi_{nj} \quad (2.14)$$

Negligenciando a polarização da massa e reintroduzindo o operador de energia cinética, tem-se:

$$(T_n + E_j + \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_j \rangle) \Psi_{nj} = E_{tot} \Psi_{nj} \quad (2.15)$$

ou, reescrevendo

$$(T_n + E_j(R) + U(R)) \Psi_{nj}(R) = E_{tot} \Psi_{nj}(R) \quad (2.16)$$

O termo $U(R)$ é conhecido como correção diagonal e é menor do que $E_j(R)$ por um fator aproximadamente equivalente a razão das massas eletrônicas e nucleares, de forma que, na aproximação BO a correção diagonal é negligenciada.

Logo, define-se superfície de energia potencial como $E_j(R)$ e a equação resultante é semelhante a equação de Schrödinger, onde a energia eletrônica faz o papel de energia potencial.

$$(T_n + E_j(R)) \Psi_{nj}(R) = E_{tot} \Psi_{nj}(R) \quad (2.17)$$

Do ponto de vista da aproximação BO, o núcleo se move numa superfície de energia potencial, que é solução da parte eletrônica (equação 2.8). A PES é independente da massa (ou seja, é a mesma para moléculas isotópologas), mas isso não é o caso da aproximação adiabática, uma vez que ela tem dependência da massa nos termos diagonais. Resolve-se a equação 2.17 para a função de onda nuclear, para se obter os níveis de energia para as vibrações e rotações moleculares, que é fundamental para

a espectroscopia, tais como infravermelho, Raman, microondas etc.

2.2 Método Hartree-Fock

A equação de Schrödinger eletrônica (equação 2.8) não possui solução exata devido ao termo de repulsão elétron-elétron. Em 1928 Hartree propôs uma maneira interativa de resolver esse problema, baseando-se no princípio variacional, onde cada elétron está sob a influência de um potencial nuclear atrativo e a uma média do potencial eletrônico negativo. Assim sendo, a função de onda pode ser escrita como [20]

$$\Psi_i = \phi_i(1)\phi_j(2) \cdots \phi_k(N) \quad (2.18)$$

porém, esse método não leva em conta o spin eletrônico e nem a simetria entre os elétrons, de forma que a função de onda multieletrônica deve ser antissimétrica em relação a troca de coordenadas espacial e de spin entre dois elétrons. Sem essas considerações, a descrição do sistema atômico ou molecular não será rigorosa. Graças a Fock, em 1930 esse problema foi superado com a adição do *determinante de Slater* ao método de Hartree, que consiste na descrição da função de onda total como um determinante:

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

com $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, que agora contém as informações de spin e de antissimetria da função de onda, sendo que o argumento de cada função ϕ_i (o número entre parênteses) representa as coordenadas espaciais e de spin, o fator $1/\sqrt{N!}$ torna a função Ψ_{SD} normalizada. Esse método é conhecido como Método de Hartree-Fock, e as equações de HF são derivadas de um determinante tentativa, e da minimização da energia

variacionalmente ($\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_{exata}$).

O Hamiltoniano eletrônico (equação 2.6) pode ser escrito como a soma de um *operador de um elétron* $\mathbf{h}_i$ (que descreve o movimento do elétron i no campo dos núcleos), um *operador elétron-elétron* $\mathbf{g}_{ij}$ (que descreve a repulsão entre os elétrons i e j) e o potencial de repulsão nuclear: [20]

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_e &= \sum_i^{Nelec} \mathbf{h}_i + \sum_{j>i}^{Nelec} \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{nn} \\ \mathbf{h}_i &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a^{Nnucleos} \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \\ \mathbf{g}_{ij} &= \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\end{aligned}\tag{2.20}$$

A energia é então obtida tomando o valor médio desse Hamiltoniano na função de onda do determinante de Slater:

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle\tag{2.21}$$

De forma mais explícita, pode-se calcular cada termo, usando as propriedades do determinante e a característica de partículas idênticas dos elétrons. Para o termo de repulsão nuclear, a solução é trivial, uma vez que esse potencial independe das coordenadas eletrônicas:

$$\langle \Psi | \mathbf{V}_{nn} | \Psi \rangle = V_{nn} \langle \Psi | \Psi \rangle = V_{nn}\tag{2.22}$$

Para o operador de um elétron na coordenada i , pode-se mostrar que o mesmo atuará apenas nos orbitais i :

$$\langle \Psi | \mathbf{h}_i | \Psi \rangle = \langle \phi_i(i) | \mathbf{h}_i | \phi_i(i) \rangle = h_i\tag{2.23}$$

Para o operador de dois elétrons, nas coordenadas i e j , pode-se mostrar que esse

assumirá a forma:

$$\langle \Psi | \mathbf{g}_{ij} | \Psi \rangle = \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle - \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_j(i) \phi_i(j) \rangle = J_{ij} - K_{ij} \quad (2.24)$$

onde o elemento de matriz J_{ij} é chamado *integral de Coulomb*, que descreve classicamente a repulsão entre as duas distribuições de carga $|\phi_i(i)|^2$ e $|\phi_j(j)|^2$. O elemento de matriz K_{ij} é chamado de *integral de Troca*, que é um termo puramente quântico e não tem analogia clássica. Inserindo as equações 2.22, 2.23 e 2.24 na equação 2.21, obtém-se [20]

$$E = \sum_{i=1}^{Nelec} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nelec} \sum_{j=1}^{Nelec} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.25)$$

onde o fator $1/2$ permite ao somatório duplo correr sob todos os elétrons.

Se não houverem restrições quanto aos orbitais espaciais no determinante de Slater (equação 2.19) então chama-se de função de onda *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF). Se houverem restrições de que cada orbital espacial tenha dois elétrons (um spin *up* e outro spin *down*), então chama-se de função de onda *Restricted Hartree-Fock* (RHF).

2.3 Método do Campo Auto-Consistente (Método SCF)

Para o desenvolvimento dessa etapa, é conveniente usar a relação (2.25) em função dos operadores $\mathbf{J}$ e $\mathbf{K}$:

$$E = \sum_i^{Nelec} \langle \phi_i | \mathbf{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{Nelec} (\langle \phi_j | \mathbf{J}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \mathbf{K}_i | \phi_j \rangle) + V_{nn} \quad (2.26)$$

onde [20]

$$\mathbf{J}_i | \phi_j(2) \rangle = \langle \phi_i(1) | \mathbf{g}_{12} | \phi_i(1) \rangle | \phi_j(2) \rangle \quad (2.27)$$

$$\mathbf{K}_i|\phi_j(2)\rangle = \langle\phi_i(1)|\mathbf{g}_{12}|\phi_j(1)\rangle|\phi_i(2)\rangle$$

Deve-se agora encontrar um conjunto de orbitais moleculares (*Molecular Orbitals* - MO) que minimizam a energia e, é claro, mantenha esses orbitais ortonormais. Isso pode ser feito utilizando os multiplicadores de Lagrange. [20] A condição é que pequenas modificações nos orbitais não devem mudar a função de Lagrange (deve ser estacionária). Portanto,

$$L = E - \sum_{ij}^{Nelec} \lambda_{ij} (\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij}) \quad (2.28)$$

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^{Nelec} \lambda_{ij} (\langle\delta\phi_i|\phi_j\rangle - \langle\phi_i|\delta\phi_j\rangle) = 0 \quad (2.29)$$

da equação (2.26), a variação de energia pode ser calculada:

$$\delta E = \sum_i^{Nelec} (\langle\delta\phi_i|\mathbf{h}_i|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\mathbf{h}_i|\delta\phi_i\rangle) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{Nelec} \left(\begin{aligned} &\langle\delta\phi_i|\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j|\delta\phi_i\rangle + \\ &\langle\delta\phi_j|\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i|\phi_j\rangle + \langle\phi_j|\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i|\delta\phi_j\rangle \end{aligned} \right) \quad (2.30)$$

O terceiro e o quinto termos são idênticos, pois o somatório é sobre todos os i e j , assim como o quarto e o sexto. Então, pode-se unir esses termos e com isso cancelar a fração $1/2$:

$$\delta E = \sum_i^{Nelec} (\langle\delta\phi_i|\mathbf{h}_i|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\mathbf{h}_i|\delta\phi_i\rangle) + \sum_{ij}^{Nelec} (\langle\delta\phi_i|\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j|\delta\phi_i\rangle) \quad (2.31)$$

Definindo

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j^{Nelec} (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j)$$

como o operador de Fock, $\mathbf{F}_i$, que descreve a energia cinética do elétron, potencial atrativa com os núcleos e potencial repulsiva com os demais elétrons, pode-se

reescrever a variação na energia como:

$$\delta E = \sum_i^{N_{elec}} (\langle \delta \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{F}_i | \delta \phi_i \rangle) \quad (2.32)$$

Inserindo isso na equação (2.29), obtém-se

$$\delta L = \sum_i^{N_{elec}} (\langle \delta \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{F}_i | \delta \phi_i \rangle) - \sum_{ij}^{N_{elec}} \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) \quad (2.33)$$

O princípio variacional afirma que os orbitais desejados são aqueles que fazem $\delta L = 0$. Utiliza-se então propriedades de complexos conjugados para se chegar a equação abaixo [20]

$$\delta L = \sum_i^{N_{elec}} \langle \delta \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle - \sum_{ij}^{N_{elec}} \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \sum_i^{N_{elec}} \langle \delta \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle^* - \sum_{ij}^{N_{elec}} \lambda_{ij} \langle \delta \phi_j | \phi_i \rangle^* = 0 \quad (2.34)$$

Sabe-se que, para a variação δL ser igual a zero, os dois primeiros termos devem se cancelar, assim como os dois últimos. Uma vez que tomar o complexo conjugado desses termos não altera a equação, toma-se o complexo conjugado dos últimos dois termos, e subtrai-se dos dois primeiros para se obter

$$\sum_{ij}^{N_{elec}} (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.35)$$

Isso significa que os multiplicadores de Lagrange são elementos de uma matriz Hermitiana, uma vez que $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$. Então, o conjunto final de equações HF pode ser escrito como

$$\mathbf{F}_i \phi_i = \sum_j^{N_{elec}} \lambda_{ij} \phi_j \quad (2.36)$$

Essas equações podem ainda ser simplificadas via transformação unitária, que transforma a matriz dos multiplicadores de Lagrange em uma forma diagonal, através

de um novo conjunto de orbitais moleculares chamados canônicos.

$$\mathbf{F}_i \phi'_i = \epsilon_i \phi'_i \quad (2.37)$$

Com isso, interpretamos os multiplicadores de Lagrange como sendo as energias dos orbitais moleculares ou o valor esperado do operador de Fock na base dos MO.

$$\langle \phi'_i | \mathbf{F}_i | \phi'_i \rangle = \epsilon_i \langle \phi'_i | \phi'_i \rangle = \epsilon_i \quad (2.38)$$

Um orbital só pode ser calculado, portanto, se são conhecidos todos os demais orbitais ocupados, então faz-se necessário a utilização de um método iterativo, conhecido como Método do Campo Auto-consistente (*Self-Consistent Field*, SCF). A energia total depende da função de onda total (equação 2.19), então uma vez calculados os MO canônicos, pode-se encontrar outros via combinação linear. É válido lembrar que o cálculo dessa energia não é exato, uma vez que a repulsão eletrônica é tomada como uma média, o que não é verdade.

Partindo da equação (2.25), considere a energia de um sistema de N elétrons, e a energia desse mesmo sistema com um elétron retirado do orbital k .

$$\begin{aligned} E_N &= \sum_{i=1}^{N_{elec}} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j=1}^{N_{elec}} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \\ E_{N-1} &= \sum_{i=1}^{N_{elec}-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{elec}-1} \sum_{j=1}^{N_{elec}-1} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Subtraindo a primeira energia pela segunda, utilizando a equação (2.38) e da definição do operador de Fock, pode-se obter [20]

$$E_N - E_{N-1} = h_k + \sum_{i=1}^{N_{elec}} (J_{ik} - K_{ik}) = \epsilon_k \quad (2.40)$$

Ou seja, a variação de energia é exatamente a energia do orbital k de onde o elétron

foi retirado. Esse resultado é conhecido como *Teorema de Koopman*.

2.3.1 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan

Exceto para os átomos hidrogenóides que possuem soluções analíticas exatas, todos os demais não possuem e, mais que isso, não possuem orbitais moleculares conhecidos. Então o que se faz é uma expansão dos MO em termos de M funções conhecidas (hidrogenóides), que são as *funções de base*. Os MO são definidos então como uma combinação linear dos orbitais atômicos (*atomic orbitals*, AO): [20]

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.41)$$

E as equações de HF (2.37) podem ser escritas como

$$\mathbf{F}_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \epsilon_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.42)$$

Multiplica-se por um χ_{β} pela esquerda e integra-se essa equação para obter

$$\langle \chi_{\beta} | F_i | \chi_{\alpha} \rangle c_i = \langle \chi_{\beta} | \chi_{\alpha} \rangle c_i \epsilon_i$$

e define-se $F_{\beta\alpha} = \langle \chi_{\beta} | F_i | \chi_{\alpha} \rangle$ e $S_{\beta\alpha} = \langle \chi_{\beta} | \chi_{\alpha} \rangle$ para obter a equação abaixo:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.43)$$

Precisa-se agora abrir o primeiro termo ($\mathbf{F}$) dessa equação. Partindo de sua definição:

$$\begin{aligned}
 \langle \chi_\beta | \mathbf{F} | \chi_\alpha \rangle &= \langle \chi_\beta | \mathbf{h} | \chi_\alpha \rangle + \sum_j^{MOcupados} \langle \chi_\beta | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \chi_\alpha \rangle \\
 &= \langle \chi_\beta | \mathbf{h} | \chi_\alpha \rangle + \sum_j^{MOcupados} (\langle \chi_\beta \phi_j | \mathbf{g} | \chi_\alpha \phi_j \rangle - \langle \chi_\beta \phi_j | \mathbf{g} | \phi_j \chi_\alpha \rangle) \\
 &= \langle \chi_\beta | \mathbf{h} | \chi_\alpha \rangle + \sum_j^{MOcupados} \sum_{\delta\gamma}^M c_{\delta j} c_{\gamma j} (\langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\alpha \chi_\gamma \rangle - \langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\gamma \chi_\alpha \rangle)
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Onde define-se

$$D_{\delta\gamma} = \sum_j^{MOcupados} c_{\delta j} c_{\gamma j} \tag{2.45}$$

como *matriz densidade* para se obter

$$\langle \chi_\beta | \mathbf{F} | \chi_\alpha \rangle = \langle \chi_\beta | \mathbf{h} | \chi_\alpha \rangle + \sum_{\delta\gamma}^M D_{\delta\gamma} (\langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\alpha \chi_\gamma \rangle - \langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\gamma \chi_\alpha \rangle) \tag{2.46}$$

Ou

$$\begin{aligned}
 F_{\beta\alpha} &= h_{\beta\alpha} + \sum_{\delta\gamma} G_{\beta\alpha\delta\gamma} D_{\delta\gamma} \\
 \mathbf{F} &= \mathbf{h} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{D}
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

A energia total (equação 2.25) em relação as funções de base pode ser escrita

como

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i^{Nelec} \langle \phi_i | \mathbf{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{Nelec} (\langle \phi_i \phi_j | \mathbf{g} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \mathbf{g} | \phi_j \phi_i \rangle) + V_{nn} \\
&= \sum_i^{Nelec} \sum_{\beta\alpha}^M c_{\beta i} c_{\alpha i} \langle \chi_\beta | \mathbf{h} | \chi_\alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{Nelec} \sum_{\beta\alpha\delta\gamma}^M c_{\beta i} c_{\delta j} c_{\alpha i} c_{\gamma j} \begin{pmatrix} \langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\alpha \chi_\gamma \rangle - \\ \langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\gamma \chi_\alpha \rangle \end{pmatrix} + V_{nn} \\
&= \sum_{\beta\alpha}^M D_{\beta\alpha} h_{\beta\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta\alpha\delta\gamma}^M D_{\beta\alpha} D_{\delta\gamma} (\langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\alpha \chi_\gamma \rangle - \langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\gamma \chi_\alpha \rangle) + V_{nn}
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Finalmente, a forma para a energia total é

$$E = \sum_{\beta\alpha}^M D_{\beta\alpha} h_{\beta\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta\alpha\delta\gamma}^M (D_{\beta\alpha} D_{\delta\gamma} - D_{\beta\gamma} D_{\delta\alpha}) \langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\alpha \chi_\gamma \rangle + V_{nn} \tag{2.49}$$

com

$$\langle \chi_\beta | \mathbf{h} | \chi_\alpha \rangle = \int \chi_\beta(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_\alpha(1) d\mathbf{r}_1 + \sum_a^{N_{nucleos}} \int \chi_\beta(1) \left(\frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_1|} \right) \chi_\alpha(1) d\mathbf{r}_1 \tag{2.50}$$

e

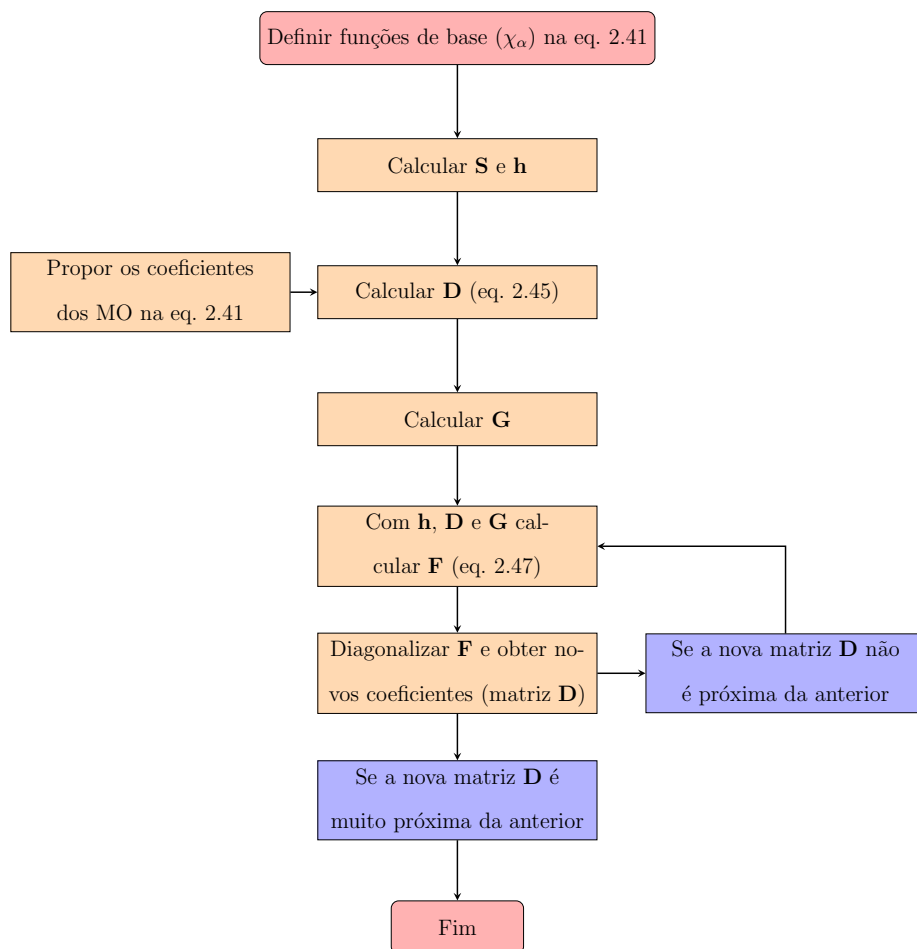
$$\langle \chi_\beta \chi_\delta | \mathbf{g} | \chi_\alpha \chi_\gamma \rangle = \int \chi_\beta(1) \chi_\delta(2) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \chi_\alpha(1) \chi_\gamma(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{2.51}$$

O método SCF é executado da seguinte forma:

1. Define-se funções de base, que são os χ_α na equação 2.41;
2. Com essas funções se calcula as integrais de *overlap* ($S_{\beta\alpha}$) e de um elétron ($h_{\beta\alpha}$);
3. Propõe-se uma matriz dos coeficientes dos MO, $D_{\delta\gamma}$ (equação 2.45);
4. Calcula-se $\mathbf{G}$;

5. Com $\mathbf{h}$, $\mathbf{D}$ e $\mathbf{G}$ calcula-se a matriz de Fock $\mathbf{F}$ (equação 2.47);
6. Diagonaliza-se $\mathbf{F}$ e obtêm-se novos coeficientes dos MO (matriz $D_{\delta\gamma}$);
7. Se a nova matriz $D_{\delta\gamma}$ é muito parecida com a anterior, o cálculo iterativo está concluído. Se não, mais interações são necessárias, e essa nova matriz $D_{\delta\gamma}$ é usada no passo 5, e assim por diante.

O processo SCF pode ser resumido no fluxograma a seguir:



2.4 Métodos Pós Hartree-Fock

Os métodos Pós HF são aqueles que usam não apenas um determinante de Slater, mas determinantes de Slater *excitados*. Quando realizam-se cálculos HF, as interações eletrônicas são realizadas como uma média, porém isso não é rigoroso, uma vez que o

movimento dos elétrons estão *correlacionados* uns com os outros. A diferença entre a energia obtida num cálculo HF e a energia exata é chamada de *energia de correlação eletrônica* [20]. Existem alguns métodos para se calcular a energia de correlação eletrônica. Um deles chama-se *Configuration Interaction* (CI), [20] onde leva-se em conta as excitações eletrônicas e com isso as ocupações dos orbitais moleculares via determinantes de Slater excitados, que podem ser *singles* (S) - únicas, *doubles* (D) - duplas, *triples* (T) - triplas, etc.

Analogamente ao método HF, o método CI é baseado no princípio variacional, e a função de onda tentativa é escrita como uma combinação linear dos determinantes excitados, onde os coeficientes da expansão são determinandos pela minimização da energia. [20]

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_{HF} + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i\Phi_i \quad (2.52)$$

O chamado *Full* CI acontece quando todas as possíveis excitações de um determinado sistema são levadas em conta. Porém, para a maioria dos sistemas o custo computacional para a implementação de um *Full* CI é proibitivo.

2.4.1 Método *Complete Active Space Self-Consistent Field* (Método CASSCF)

A definição de correlação eletrônica definida pela energia RHF não é geral. [20] O método UHF gera energia mais baixa, e inclui algumas correlações eletrônicas, chamadas de correlações eletrônicas *estáticas*. Esse é essencialmente o efeito de permitir ocupações únicas em vez de forçar ocupações duplas. A energia restante causada pela correlação do movimento dos elétrons é chamada de correlação *dinâmica*. O problema é que não há como separar isso rigorosamente, e o que se faz é aumentar o número de configurações. Mas o problema é quais configurações são necessárias incluir para descrever melhor propriedades de interesse, como por exemplo o efeito

de *core*? Uma das maneiras mais populares é o método *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF). [20] O que se faz é particionar os MOs em espaços *ativos* e *inativos*. Os MOs ativos serão os mais altos ocupados e os mais baixos desocupados do cálculo RHF. Os MOs inativos tem ou 2 ou zero elétrons, isto é, ou sempre é ocupado duplamente ou é vazio. Dentro dos MOs ativos é realizado um cálculo *Full CI*. Se o propósito é calcular vários pontos para uma PES, então o espaço ativo do MCSCF deve incluir todos os orbitais que mudam significativamente, ou o que se espera que a correlação eletrônica mude. Uma notação comum é $[n,m]$ -CASSCF, [20] que indica que n elétrons são distribuídos de todos os possíveis modos em m orbitais. O esquema segue na figura 2.1.

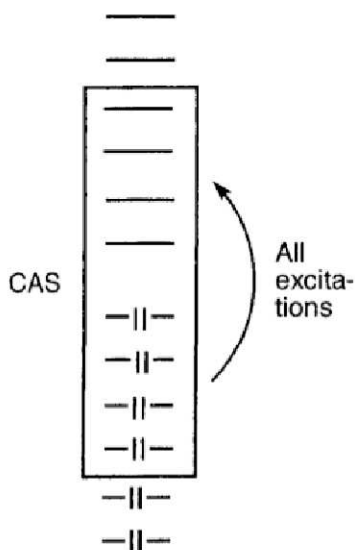


Figura 2.1: Ilustração das partições dos orbitais em CAS. Figura retirada da referência [20].

A expansão *Full CI* dentro do espaço ativo restringe o número de orbitais e elétrons que podem ser tratados pelos métodos CASSCF. A tabela 2.1 mostra quantos singletos CSFs (*configuration state functions*) são gerados por uma função de onda $[n,n]$ -CASSCF sem reduções surgidas de simetrias.

Devido a importância na escolha dos orbitais para o espaço ativo, algumas reco-

n	Nº de CSFs
2	3
4	20
6	175
8	1764
10	19404
12	226512

Tabela 2.1: Número de configurações gerado em uma função de onda $[n,n]$ -CASSCF. Retirada da referência [20].

mendações podem ser seguidas:

1. Para cada orbital ocupado, tipicamente terá um orbital virtual correspondente. Isso levará a funções de onda $[n,m]$ -CASSCF com n e m idênticos ou muito próximos.
2. Incluir todos os orbitais de valência levará a uma função de onda que pode corretamente descrever todos os caminhos de dissociações. Infelizmente isso torna o CASSCF rapidamente proibitivo (ver tabela 2.1).

2.4.2 Método *Multi-Reference Configuration Interaction* (Método MRCI)

Os métodos CI partem apenas de um determinante, o que os torna uma melhoria do método HF, com funções de onda tipo HF como referência. Contudo as funções CASSCF podem também ser escolhidas como referência. Nesse caso teremos excitações de elétrons de todos os determinantes do CASSCF, o que nos leva ao *Multi-Reference Configuration Interaction* (MRCI). [20] Cada configuração eletrônica corresponde a um único determinante, então esse método *varre* todas as configurações calculadas no CASSCF, ou seja, traz um somatório a mais em cada determinante. O esforço computacional aumenta consideravelmente conforme o número de configurações incluídas, assim como a precisão nas funções.

A forma funcional do MRCI é:

$$\Psi_{MRCI} = \sum_i a_i \Phi_{SD}^{(i)} + \sum_i \sum_S b_{i,S} \Phi_{SD}^{(i,S)} + \sum_i \sum_D c_{i,D} \Phi_{SD}^{(i,D)} + \dots \quad (2.53)$$

onde i representam os determinantes do CASSCF, S são as excitações *single* de cada determinante e D as duplas. Os coeficientes a_i , $b_{i,S}$ e $c_{i,D}$ são obtidos minimizando a energia.

O algoritmo do Molpro tem como padrão o MRCISD, ou seja, ele trunca a expansão nas excitações duplas. O custo computacional seria enorme para as excitações triplas serem levadas em conta. Felizmente há uma correção chamada correção de Davidson, que estima o quanto falta qualitativamente para se alcançar o resultado que *seria* alcançado caso as excitações triplas e quadruplas fossem levadas em conta, ou seja, o quanto as demais excitações triplas e quadruplas influenciam no valor da energia, a um custo computacional baixo, de forma que geralmente essa correção é levada em conta em diversos trabalhos.

2.4.3 A correção de Davidson

A correção de Davidson padrão para a energia de correlação é definida como [21]

$$E_D^n = E_{corr}^{(n)} \cdot \frac{1 - c_n^2}{c_n^2} \quad (2.54)$$

onde c_n é o coeficiente da função de referência (fixa) na função de onda MRCI:

$$c_n = \langle \Psi_{ref}^{(n)} | \Psi_{MRCI}^{(n)} \rangle = \sum_R C_{Rn}^{(0)} C_{Rn} \quad (2.55)$$

com $\Psi_{ref}^{(n)} = \Phi_{SD}^{(i)}$ na equação 2.53 e as energias de correlação são

$$E_{corr}^{(n)} = E_{MRCI}^{(n)} - E_{ref}^{(n)} \quad (2.56)$$

que por sua vez são definidas por

$$E_{ref}^{(n)} = \langle \Psi_{ref}^{(n)} | \hat{H} | \Psi_{ref}^{(n)} \rangle \quad (2.57)$$

$$E_{mrci}^{(n)} = \langle \Psi_{mrci}^{(n)} | \hat{H} | \Psi_{mrci}^{(n)} \rangle \quad (2.58)$$

2.5 Conjuntos de Bases

Tão importante quanto o nível de teoria é a qualidade das bases utilizadas nos cálculos computacionais. Os métodos *ab initio* foram e estão sendo desenvolvidos para resolver a equação de Schrödinger sem ajuda de dados experimentais, mas não são totalmente exatos. Uma das aproximações nesses métodos é a introdução de um conjunto de bases, expandindo uma função desconhecida em um conjunto de funções conhecidas. Esse procedimento não é uma aproximação apenas quando o conjunto de bases é completo, porém isso requer um número infinito de funções, o que se torna proibitivo computacionalmente. Na figura 2.2 (adaptada da referência [20]) pode-se analisar como os resultados melhoram conforme melhora-se a base. O resultado “exato”, isto é, o mais próximo do real, é obtido com o nível de teoria mais rigoroso e o conjunto de base completo.

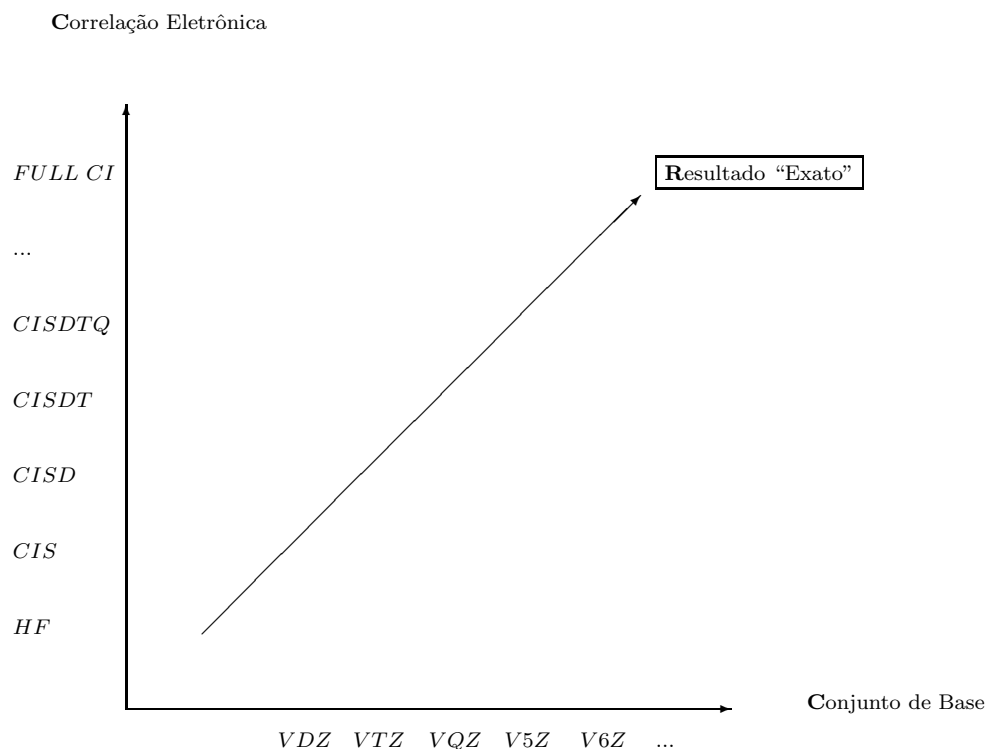


Figura 2.2: Os resultados dos cálculos computacionais ficam mais precisos conforme melhora-se a base e o nível de teoria. Note que essa figura *não* é um gráfico, mas um diagrama representativo. Adaptado da referência [20].

Existem dois tipos de funções de bases (também chamadas de orbitais atômicos (*Atomic Orbitals* (AO))) mais comumente utilizados, que são os orbitais tipo Slater (*Slater Type Orbitals* (STO)) e os tipo Gaussianas (*Gaussian Type Orbitals* (GTO)).

2.5.1 Orbitais tipo Slater

Esses orbitais tem a forma funcional conforme a relação abaixo: [20]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.59)$$

onde N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}$ são os harmônicos esféricos e ζ um parâmetro que pode ser obtido de forma variacional com respeito a energia atômica total.[22] Esses tipos de orbitais são geralmente usados em átomos e moléculas diatômicas, pois estes precisam de alta precisão, e a forma exponencial garante rápida convergência. Nesse trabalho, porém, as funções usadas foram do tipo Gaussianas, conforme o padrão dos algoritmos do pacote Molpro.

2.5.2 Orbitais tipo Gaussianas

Esses orbitais são caracterizados pela forma

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.60)$$

de maneira semelhante aos STO, sendo que a diferença principal se encontra no argumento da exponencial, que agora carrega um r^2 . Isso gera algumas consequências negativas a esses orbitais, sendo que a primeira delas é que o GTO fica com uma espécie de “declive” na região próxima aos núcleos, já o STO se comporta como uma “ponta”, ou uma derivada descontínua, nessa região. Portanto, os GTO não descrevem tão bem o comportamento do sistema próximo aos núcleos. A segunda consequência é que os GTO tendem a zero muito rápido, o que gera uma função mal representada na região longe do núcleo. A terceira consequência é que para cada STO geralmente se necessita de 3 GTO para se atingir uma certa precisão. Apesar desses pontos negativos para algumas propriedades, as integrais gaussianas são muito mais simples de serem calculadas computacionalmente e o seu uso é mais que compensado e portanto são escolhidas quase que universalmente em cálculos de estrutura eletrônica.[20]

Um dos meios de melhorar uma base é acrescentar funções além do *mínimo* necessário. Se um sistema, por exemplo o lítio, que só precisa de 2 orbitais-s (1s e 2s), e um conjunto de funções-p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) podem ser (e geralmente são)

adicionadas, a base se torna mais precisa. Uma outra maneira de tornar um conjunto de base melhor é dobrando as funções de base, produzindo uma base tipo *Double Zeta* (DZ). Se triplicarmos o número de funções da base mínima, então teremos o *Triple Zeta* (TZ), e assim por diante, podendo ser *extrapolado* para um *limite do conjunto de base completa* (limite CBS).

2.6 Extrapolação para o Limite do Conjunto de Base Completo (Limite CBS)

A extrapolação para o limite CBS sempre vale a pena ser feita. Como o foco desse trabalho é a construção de uma PES, detalhes avançados sobre métodos de extrapolação não serão discutidos, maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [22–24]. Para o objetivo final do trabalho aqui iniciado esses métodos serão utilizados, devido a demonstração de que há melhoria nos valores de energia quando extrapolados.

Os métodos de extrapolação aqui descritos utilizam duas bases, sendo que no presente trabalho pretendia-se utilizar a extrapolação das bases com os cardinais $X = Q$ e $X = 5$, porém a extrapolação não foi possível de ser feita devido ao curto tempo de dois anos do Mestrado Acadêmico, então apenas cálculos com $X = 5$ foram realizados. Como nesse trabalho utilizam-se métodos teóricos diferentes, os métodos de extrapolação também devem ser diferentes, uma vez que os diferentes métodos teóricos convergem a taxas diferentes. Para o método CASSCF, foi utilizado o método da referência [23]:

$$E_{\infty}^{CAS} = \frac{E_{X_i} e^{\beta X_i} - E_{X_j} e^{\beta X_j}}{e^{\beta X_i} - e^{\beta X_j}} \quad (2.61)$$

onde E_{∞}^{CAS} é o valor da energia extrapolada, E_{X_i} é a energia obtida com a base X_i e E_{X_j} com a base X_j . O valor de β para cada base está contido na tabela 1 da

referência [23].

Para o MRCI, temos (Referência [22]):

$$E_X^{dc} = E_\infty^{dc} + \frac{A_3}{(X + \alpha)^3} + \frac{A_5}{(X + \alpha)^5} \quad (2.62)$$

onde

$$A_5 = A_5^0 + cA_3^n \quad (2.63)$$

com os valores de A_5^0 , c e n descritos na tabela I da referência [24]. Essa última técnica para o MRCI extrapola apenas a energia de correlação dinâmica. No fim das contas, a energia total extrapolada é a soma da energia extrapolada CASSCF com a energia extrapolada MRCI.

2.7 Teoria de Grupos

A busca por simetrias e o uso delas se dá de maneira rotineira nas ciências naturais, uma vez que facilita na resolução da maioria dos problemas. Aqui serão discutidos de maneira bem resumida os importantes aspectos da teoria de grupos aplicada à física, a simbologia utilizada e os respectivos significados. Mais detalhes podem ser encontrados na referência [25].

Um grupo é um ente matemático formado por quatro regras básicas:

1. O produto de quaisquer dois elementos pertencentes ao grupo, deve pertencer ao grupo (o grupo é fechado sobre multiplicação);
2. A lei da associatividade permanece: $A(BC) = (AB)C$;
3. Há um elemento identidade E tal que: $EA = AE = A$;
4. Para cada elemento do grupo há um inverso A^{-1} tal que: $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

Um grupo segue uma *tabela multiplicativa*, conforme as *operações de simetria* acontecem. Exemplo do triângulo equilátero (ver figura 2.3): Seja A, B e C rotações por

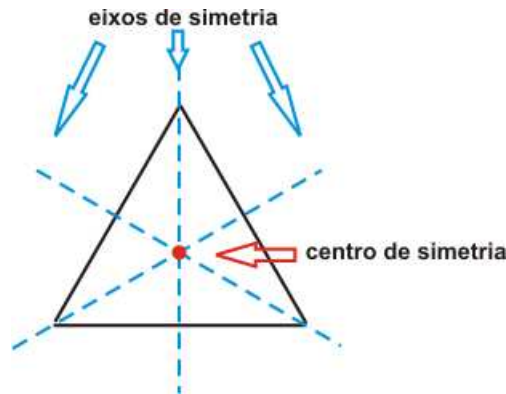


Figura 2.3: Esquema dos eixos de simetria para o triângulo equilátero.

π radianos sobre os eixos que cortam os ângulos ao meio. D uma rotação de $2\pi/3$ no plano do triângulo sentido horário e F anti-horário, e E pode ser uma rotação de 2π . Com isso pode-se construir a seguinte tabela multiplicativa:

Tabela 2.2: Tabela multiplicativa do grupo do triângulo equilátero (D_3).

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

Essas operações podem ser descritas por *matrizes de rotação*. Em geral, os elementos de um grupo podem ser representados por matrizes: o elemento A é representado pela matriz $\Gamma(A)$. Se essa matriz não pode ser colocada em forma de bloco através de uma *transformação de similaridade* então ela é dita irredutível.

Um elemento B é dito *conjugado* a A se

$$B = XAX^{-1} \text{ e } A = X^{-1}BX$$

A *classe* é o conjunto de todos os elementos conjugados uns dos outros. Sabe-se que o número de representações irredutíveis é igual ao número de classes. O *character* é definido pelo traço da matriz da representação irredutível. A *tabela de caracteres* é

definida tendo as representações irredutíveis nas linhas, e cada classe numa coluna. Os elementos da tabela são os caracteres (traços).

Tabela 2.3: Tabela de Caracteres do grupo do triângulo equilátero (D_3).

	C_1	$3C_2$	$2C_3$
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	-1	1
$\Gamma^{(3)}$	2	0	-1

A simbologia básica se dá com respeito aos grupos de simetria e as operações de simetria (operações que não alteram o formato da molécula). Um dos grupos mais famosos é o grupo de simetria C_n , ou seja, a rotação de $2\pi/n$ radianos no eixo de simetria. Por exemplo, C_2 é uma rotação de π radianos (180°) em um dos eixos de simetria da molécula, e quando $n = 1$ a simetria é a identidade E (não muda nada). A operação σ é a reflexão em um plano, sendo que quando o plano é perpendicular ao maior eixo de simetria de rotação da molécula, diz-se σ_v (reflexão no plano vertical) e quando o plano é paralelo a esse eixo diz-se σ_h (reflexão no plano horizontal).

Uma outra simbologia vinda da teoria de grupos é com respeito ao momento angular. Os autovalores do operador momento angular $\mathbf{L}$, que são $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$ são simbolizados por, respectivamente, [S,P,D,...] para os átomos e os autovalores do operador momento angular $\mathbf{L}_z$ que são simbolizados por, respectivamente, [Σ , Π , Δ ,...] para as moléculas lineares. A simetria de paridade é caracterizada (do alemão) pela letra g (*gerade* - par) e u (*ungerade* - ímpar) na parte inferior e do lado direito da letra grega. Os rótulos superiores e do lado direito, + e -, nos estados Σ dizem se a função de onda troca ou não o sinal quando refletida em um plano através do eixo internuclear. Do lado esquerdo e na parte superior, fica localizada a multiplicidade de spin ($\gamma = 2S + 1$), identificando se o estado é um singleto ($\gamma = 1$), dubleto ($\gamma = 2$), tripleto ($\gamma = 3$) etc. Por exemplo:

$$^2\Sigma_g^+$$

é um estado dubleto, com a componente z do momento angular igual a zero, com

simetria σ_v e par.

O grupo de ponto da molécula HCO é o C_s , que contém as operações de simetria E e σ_h . A tabela de caracteres desse grupo é:[26]

	E	σ_h	funções lineares e de rotação	funções quadráticas
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

E a tabela multiplicativa é:[26]

	A'	A''
A'	A'	A''
A''	A''	A'

O estado fundamental do HCO está localizado no estado de maior simetria A' e é denotado por $\tilde{X}A'$ e o estado de mais baixa energia do estado antissimétrico A'' é $\tilde{A}A''$. Já $\tilde{B}A'$ é o estado excitado da simetria A' .

Capítulo 3

Metodologia

A metodologia usada nesse trabalho foi o uso de métodos teóricos de alto nível do tipo MRCI, juntamente com o CASSCF. O motivo de usar esses métodos ao invés de outros se dá por várias razões, mas a principal delas é que os métodos tipo CI são métodos variacionais e isso tem uma importante implicação nos resultados, pois sabe-se com certeza que a energia obtida é sempre maior que a energia exata, ou seja, quanto menor for o resultado para a energia obtido, melhor será, pois esse nunca é menor que o exato. Isso não é verdade, por exemplo, para métodos do tipo *coupled cluster* (CC) que são perturbativos, pois nada garante que a energia obtida será sempre maior que o exato. O CC é um bom método e o CC *with singles and doubles* (CCSD) é conhecido como *gold standard*, porém o fato mencionado anteriormente traz consequências importantes pois uma vez que o objetivo é construir uma PES mais rigorosa e precisa possível, essa incerteza de “a energia calculada está acima ou abaixo do exato?” não é bem vinda. Portanto, os métodos variacionais são preferidos, e o mais rigoroso, e portanto escolhido, foi o CI (é claro, usando a multi-referência - MRCI), que além das qualidades descritas acima, esse método descreve quebra de ligação melhor que o CC, sendo relevante nos estudos de dinâmica molecular.

A rigorosidade da base foi definida mediante vários testes, todos usando CASSCF e MRCI. No princípio foi usada uma base tipo 5Z e 6Z padrão do Molpro, e então

os resultados de ambas bases foram comparados, assim como o tempo de cálculo. Como a diferença temporal era razoavelmente baixa, a base 6Z foi pré-definida para uso. Porém, após a análise dos trabalhos da Ref. [1] e da Ref. [6] foi verificado que isso não seria suficiente, pois essa precisão já havia sido superada. Então a busca por melhoras foi iniciada, e o efeito de *core* foi considerado nos cálculos devido a sua relevância, ou seja, considerar não apenas os elétrons de valência interagindo, mas também os elétrons mais próximos do núcleo. Para fazer isso, deve-se usar uma base específica e apropriada, a *correlation consistent polarized core-valence X zeta* (cc-pCVXZ), onde o C significa *core*. O que se verificou foi que o tempo de cálculo para a base com $X = 6$ é extremamente proibitivo, então o bom senso foi usado para escolher a base com $X = 5$. Estudos mais profundos nos trabalhos da Ref. [27] influenciaram na escolha da base *augmented* cc-pCVXZ, ou aug-cc-pCVXZ, ou simplesmente ACVXZ, onde se usa funções difusas e leva-se em conta o efeito de *core*. [27]

Efeitos relativísticos também foram estudados a partir da referência [28] e foram considerados, pois apesar do maior tempo gasto com os cálculos numéricos, os resultados dos cálculos das frequências de vibração ficam melhores. Usou-se nesse trabalho a correção Douglas-Kroll-Hess de segunda ordem. Essa correção é feita através de uma *modificação* no termo de 1 elétron ($\mathbf{h}_i$ na equação 2.20) do Hamiltoniano eletrônico de Schrödinger, onde agora leva-se em conta o Hamiltoniano de Dirac, de forma que $\mathbf{h}_i$ se torna [29, 30]

$$h_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)c^2 \quad (3.1)$$

onde $\boldsymbol{\alpha}$ é um vetor de 3 componentes, onde cada componente representa uma matriz de Dirac 4×4 que contém uma das matrizes de Pauli na diagonal secundária, β é uma matriz 4×4 diagonal com as entradas (1,1,-1,-1), $\mathbf{p}$ é o operador momento e c é

a velocidade da luz. De forma que as equações 2.20 ficam na forma

$$H_{el,D} = \sum_{i=1}^N h_{D,i} + \sum_{j>i}^N g_{ij} + V_{nn} \quad (3.2)$$

isso foi feito por Douglas e Kroll em 1973, caso o leitor se interesse, o artigo deles é a referência 31.

A correção de Davidson (seção 2.4.3) que é calculada automaticamente nas sub-rotinas do Molpro e então não aumenta o tempo de cálculo, é adicionada no resultado de maneira somativa e foi usada nos cálculos.

Uma rápida pesquisa pode ser feita para verificar que a base ACV5Z-DK não é de fácil acesso. Para esse trabalho, essa base foi *construída* da seguinte maneira: primeiramente, pega-se a base AV5Z-DK para os átomos do sistema em questão H,C e O; em seguida pega-se a base ACV5Z para os átomos C e O (pois o hidrogênio tem apenas 1 elétron, que já é o seu *core*); logo depois, uma verificação rigorosa é realizada em relação aos coeficientes das bases (ambas ACV5Z e AV5Z-DK); uma vez que esses coeficientes são idênticos, a base AV5Z-DK é *completada* com as funções de base do *core* que estão faltando. Feito isso, o resultado é uma base ACV5Z-DK.

Tendo-se tudo isso definido, os cálculos são realizados da seguinte maneira:

1. O sistema molecular é dividido em canais, nesse caso 3, que são os canais $H + CO$, $C + HO$ e $O + HC$ (figura 3.1);
2. Feito isso, um script é feito variando a distância (representada nas figuras por r_1 , r_2 e r_3) do átomo até o centro geométrico da diatômica, por exemplo de 2 a 12 bohr, para um dado ângulo γ ;
3. Então o ângulo γ também é variado de 0 a 180 graus, por exemplo de 10 em 10 graus. Neste trabalho γ foi variado de 30 em 30 graus;
4. Por fim, esse procedimento é repetido para outras distâncias R_3 , R_2 e R_1 de separação das diatômicas CO, HO e HC. Neste trabalho as distâncias esco-

lhidas foram as de equilíbrio para cada molécula diatômica. Além disso, para o trabalho final, será feita uma variação dessas distâncias de 0,2 em 0,2 Bohr para cima e para baixo da distância de equilíbrio.

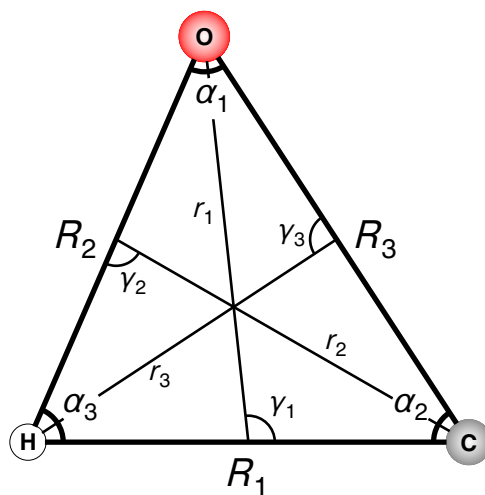


Figura 3.1: Figura ilustrativa dos canais $H + CO$, $C + HO$ e $O + HC$.

Capítulo 4

Descrição da Modelagem da Superfície de Energia Potencial

Uma superfície de energia potencial tem um papel importantíssimo na Física Molecular e Atômica. Técnicas para ajustar funções aos pontos *ab initio* com ótimas precisões são peças chave na físico-química teórica. Uma PES bem modelada e precisa é necessária para cálculos de dinâmica molecular, uma vez que essa função energia potencial obtida via ajuste é inserida na equação de Schrödinger (equação 2.17). Com isso, métodos rigorosos foram e estão sendo desenvolvidos. Nesse trabalho o método usado foi o MBE, porém também serão descritos os métodos DMBE [32–35] e CHIPR [36, 37].

4.1 Método *Double Many Body Expansion* (Método DMBE)

Para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, alguns métodos foram desenvolvidos. O Método *Double Many Body Expansion* (DMBE) [32] surge do método *Many*

Body Expansion (MBE), [38] que é definido como:

$$E_{AB...N}(R) = \sum E_I^{(1)} + \sum V_{IJ}^{(2)}(R_{IJ}) + \sum V_{IJK}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI}) + \dots + V_{AB...N}^{(n)}(R) \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo representa a energia do átomo I no estado em que é produzido pela remoção de I adiabaticamente do sistema $AB...N$. O segundo termo é a energia de dois corpos que depende da separação R entre os átomos I e J , e satisfaz a regra que no limite de $R \rightarrow \infty$ o termo se anula. O terceiro termo é a energia de três corpos, que depende das distâncias de separação do triângulo formado pelos átomos I, J, K , e também satisfaz a regra que se qualquer distância tender ao infinito, o potencial é nulo. E assim para os demais termos. Nesse caso, assume-se que apenas um estado é produzido para todos os fragmentos, e se isso não valer para algum sistema, então não haverá uma única forma para os potenciais nesse espaço de configurações.

A maior utilidade desse método é quando essa série converge rapidamente, isso é, alguns termos de ordem maior podem ser desprezados, e quando formas funcionais simples são encontradas para os termos de maior ordem na expansão. Uma das vantagens é que há garantia do comportamento correto da molécula nos limites de dissociação na superfície de energia potencial construída (um requerimento essencial nos estudos de dinâmica).

Para se obter um melhor entendimento das forças intermoleculares, é razoável pensar na energia como sendo composta da energia obtida pelo método HF, somada as energias de correlação:

$$E_{AB...N}(R) = E_{AB...N,HF}(R) + E_{AB...N,corr}(R) \quad (4.2)$$

dessa maneira, todas as excitações possíveis são levadas em conta, desde excitações *single* de um átomo até excitações múltiplas.

A energia HF contém a energia de Coulomb, a energia de troca (obtida na

mecânica quântica) e a energia de indução.[32] As energias de correlação podem ser divididas entre energia intra-atômica, que surgem de excitações múltiplas de um átomo, energia interatômica, que é a energia de dispersão em longas distâncias, e a energia intra-inter, que surge dos acoplamentos das duas formas de energia anteriores.

Essa partição dupla na energia pode ser aplicada ao MBE, formando o DMBE (tabela 4.1).

$V_{IJ}^{(2)}(R_{IJ})$	$=$	$V_{IJ,HF}^{(2)}(R_{IJ})$	$+$	$V_{IJ,corr}^{(2)}(R_{IJ})$
$V_{IJK}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI})$	$=$	$V_{IJK,HF}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI})$	$+$	$V_{IJK,corr}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI})$
$\dots$		$\dots$		$\dots$
$V_{AB\dots N}^{(n)}(R)$	$=$	$V_{AB\dots N,HF}^{(n)}(R)$	$+$	$V_{AB\dots N,corr}^{(n)}(R)$

Tabela 4.1: Double Many Body Expansion da energia molecular.

Algumas das vantagens do método DMBE sobre o MBE é que espera-se diferentes taxas de convergência do MBE nas pequenas e grandes distâncias, onde o termo HF domina e onde o termo de dispersão domina, respectivamente. Outra vantagem é que os termos de energia HF e de dispersão tem diferentes dependências funcionais, ambos deriváveis de argumentos físicos. Além disso, é permitido a interpolação da superfície de potencial em distâncias intermediárias, onde os cálculos *ab initio* podem ser substancialmente caros. Por fim, esse método segue as idéias da química quântica ao particionar a energia de interação, além de cada termo ter um significado físico.

De acordo com o método DMBE [32–35], a PES do HCO assume a forma

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 V_i^{(2)}(R_i) + V_{EHF}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{dc}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{elec}^{(3)}(\mathbf{R}) \quad (4.3)$$

onde $V_i^{(2)}(R_i)$ representa o termo de energia de dois corpos, $V_{EHF}^{(3)}(\mathbf{R})$ a energia de três corpos de Hartree-Fock extendida (EHF), $V_{dc}^{(3)}(\mathbf{R})$ é a energia de correlação dinâmica de três corpos, e $V_{elec}^{(3)}(\mathbf{R})$ a energia de três corpos eletrostática.

4.1.1 O Termo de Dois Corpos

As curvas de energia potencial (*potential energy curves* - PEC) foram modeladas usando o *Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy model for 2-body interactions with inclusion of the united atom limit* [39](EHFACE2U), um caso particular do *Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy* [39](EHFACE), com os parâmetros sendo determinados via ajuste (*fitting*) aos pontos *ab initio*. Esse modelo assume a forma geral [33, 39]

$$V^{(2)}(R) = V_{\text{EHF}}^{(2)}(R) + V_{\text{dc}}^{(2)}(R) \quad (4.4)$$

onde o rótulo EHF se refere a energia do tipo Hartree-Fock Extendido e o rótulo dc se refere a energia de correlação dinâmica. Essa última é modelada semi-empiricamente como [40]

$$V_{\text{dc}}^{(2)}(R) = - \sum_{n=6,8,10} \chi_n(R) C_n R^{-n} \quad (4.5)$$

onde os valores de C_n são retirados das bibliografias disponíveis, e $\chi_n(R)$ uma função dependente da distância. O primeiro termo, $V_{\text{EHF}}^{(2)}(R)$, pode ser definido como

$$V_{\text{EHF}}^{(2)}(R) = -\frac{D}{R} \left(\sum_{i=0}^n a_i r^i \right) \exp[-\gamma(r)r] \quad (4.6)$$

onde $\gamma(r) = \gamma_0 [1 - \gamma_1 \tanh(\gamma_2 r)]$, $r = R - R_e$, em que R_e é a distância de equilíbrio do potencial (que pode ser obtida experimentalmente) e D , $\{a_i\}$ e $\{\gamma_i\}$ são parâmetros ajustáveis que podem ser obtidos por métodos de mínimos quadrados. Por sua vez o método EHFACE2U tem sido amplamente utilizado para a construção de potenciais diatômicos rigorosos em moléculas como os óxidos HO, CO e também ao HC, moléculas fundamentais para a compreensão dos mais variados processos físicos e químicos de interesse atmosférico envolvendo o HCO, em especial aqueles ligados à intervenção antropogênica na composição atmosférica, como por exemplo a deposição de poluentes que levam ao aumento do buraco na camada de ozônio e à

chuva ácida [41].

4.1.2 O Termo de Três Corpos

O termo de energia de três corpos *extended Hartree-Fock* é obtido subtraindo-se da energia total CBS/MRCI os termos de dois corpos e a energia de atomização (que é a energia de correlação dinâmica de três corpos e a energia de três corpos eletrostática). Com isso, os pontos *ab initio* são modelados numericamente através de um polinômio cuja forma funcional é dada por [42]

$$V_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^n P_{\alpha}(R_1, R_2, R_3) \prod_{i=1}^3 \{1 - \tanh[\gamma_{i,\alpha}(R_i - R_{i,\alpha}^{\text{ref}})]\} \quad (4.7)$$

onde $P_{\alpha}(R_1, R_2, R_3)$ é um polinômio de ordem α . Na sexta ordem, ele assume a forma

$$\begin{aligned} P_{\alpha}(R_1, R_2, R_3) = & c_1 + c_2 Q_1 + c_3 Q_3 + c_4 Q_1^2 + c_5 S_{2a}^2 + c_6 Q_1 Q_3 + c_7 S_{2b}^2 + c_8 Q_1^3 + \\ & c_9 Q_1 S_{2a}^2 + c_{10} S_3^3 + c_{11} Q_1^2 Q_3 + c_{12} Q_1 S_{2b}^2 + c_{13} Q_3 S_{2a}^2 + c_{14} Q_1^4 + \\ & c_{15} Q_1^2 S_{2a}^2 + c_{16} S_{2a}^4 + c_{17} Q_1 S_3^3 + c_{18} Q_1^3 Q_3 + c_{19} Q_1^2 S_{2b}^2 + \\ & c_{20} Q_1 Q_3 S_{2a}^2 + c_{21} Q_3 S_3^3 + c_{22} S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{23} Q_1^5 + c_{24} Q_1^3 S_{2a}^2 + \\ & c_{25} Q_1 S_{2a}^4 + c_{26} Q_1^2 S_3^3 + c_{27} S_{2a}^2 S_3^3 + c_{28} Q_1^4 Q_3 + c_{29} Q_1^3 S_{2b}^2 + \\ & c_{30} Q_1^2 Q_3 S_{2a}^2 + c_{31} Q_1 Q_3 S_3^3 + c_{32} Q_1 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{33} Q_3 S_{2a}^4 + \\ & c_{34} S_{2b}^2 S_3^3 + c_{35} Q_1^6 + c_{36} Q_1^4 S_{2a}^2 + c_{37} Q_1^2 S_{2a}^4 + c_{38} Q_1^3 S_3^3 + \\ & c_{39} Q_1 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{40} S_{2a}^6 + c_{41} S_3^6 + c_{42} Q_1^5 Q_3 + c_{43} Q_1^4 S_{2b}^2 + \\ & c_{44} Q_1^3 Q_3 S_{2a}^2 + c_{45} Q_1^2 Q_3 S_3^3 + c_{46} Q_1^2 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{47} Q_1 Q_3 S_{2a}^4 + \\ & c_{48} Q_1 S_{2b}^2 S_3^3 + c_{49} Q_3 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{50} S_{2a}^4 S_{2b}^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde $S_{2a}^2 = Q_2^2 + Q_3^2$, $S_{2b}^2 = Q_2^2 - Q_3^2$ e $S_3^3 = Q_3^3 - 3Q_2^2 Q_3$, com Q_i ($i = 1 - n$) são coordenadas de simetria que são definidas para o polinômio de ordem α por

$$\begin{pmatrix} Q_{1,\alpha} \\ Q_{2,\alpha} \\ Q_{3,\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 - R_{1,\alpha}^{\text{ref}} \\ R_2 - R_{2,\alpha}^{\text{ref}} \\ R_3 - R_{3,\alpha}^{\text{ref}} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Essas coordenadas de simetria e essa matriz com os coeficientes em forma de raiz quadrada são extraídos das formas funcionais matemáticas da teoria de grupos, levando em conta a simetria da molécula estudada.

4.2 Método *Combined-Hyperbolic-Inverse-Power-Representation* (Método CHIPR)

Esse método, assim como o DMBE e MBE, precisa de uma simetria permutacional entre os átomos semelhantes [36]. Várias funções de base distintas estão sendo utilizadas, como funções tipo Gaussiana e exponenciais. Funções exponenciais descrevem bem as regiões perto e longe da origem e servem para várias geometrias, enquanto as Gaussianas se anulam a medida que se afastam da origem. Por isso a localização das coordenadas é algo importante. Nesse método, desenvolvido por Varandas em 2013 [36], utiliza-se funções hiperbólicas, pois compartilham da boa descrição em regiões assintóticas (assim como funções exponenciais) e também em regiões localizadas (como as Gaussianas).

Uma vez que a aproximação BO considera o movimento dos elétrons independente do movimento dos núcleos, é necessário se ter atenção aos casos em que isso não acontece (casos de degenerescências eletrônicas), e essa degenerescência acaba gerando interseções cônicas na PES [43] que não são descritos pela aproximação BO, mas sim pela *Aproximação Adiabática*. Detalhes dessa aproximação não serão discutidos aqui, a idéia é sempre ter em mente que não se deve usar esse método cegamente.

Partindo da expansão em multi-corpos (MBE): [38]

$$V(\mathbf{R}) = \sum_n V_S^{(n)}(\mathbf{R}) = \sum_n \sum_{\mathbf{R}^n \in \mathbf{R}^\tau} V_S^{(n)}(\mathbf{R}^n) \quad (4.10)$$

onde o segundo somatório do lado direito da equação corresponde a todos os possíveis termos dos aglomerados no espaço de n -corpos, escrito de maneira adequada considerando a apropriada simetria de permutação (isso é implícito pelo subíndice S nos termos de n -corpos). τ especifica o número de graus de liberdade independentes para um agregado de N -átomos, o que não necessariamente coincide com o número de pares de átomos, τ_2 . Uma vez que as interações Coulombianas estão presentes nos termos de 2-corpos, e as regras de correlação spin-espaciais podem ser satisfeitas com o termo de 1-corpo, podemos reescrever 4.10 como:

$$V(\mathbf{R}) = V_S^{(1)}(\mathbf{R}) + V_S^{(2)}(\mathbf{R}) + \sum_{n>2} \sum_{\mathbf{R}^n \in \mathbf{R}} V_S^{(n)}(\mathbf{R}^n) \quad (4.11)$$

como existem boas técnicas na literatura para se construir os termos de 2-corpos, o foco desse método é em termos maiores que 2-corpos.

Definindo as coordenadas com relação a alguma geometria de referência como y_p , com $p = 1, 2, \dots, \tau$ representando um deslocamento específico, pode-se escrever:

$$V_S^{(n)} = \sum_{i_1=0, \dots, i_\tau=0}^M C_{i_1, \dots, i_\tau} \prod_{p=1}^{\tau} y_p^{i_p} \quad (4.12)$$

onde $C_{i_1, \dots, i_\tau}$ representa os coeficientes de expansão e o somatório implica que pelo menos dois modos vibracionais são excitados, garantindo que a expansão não inclui nenhum termo de 2-corpos. Note que qualquer energia de n -corpos irá se anular a medida que um átomo se mova para longe do agregado de n -átomos.

Pode-se expandir cada grau de liberdade em termos de um conjunto de base

distribuído na origem,

$$y_p = \sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha} \phi_{p,\alpha}. \quad (4.13)$$

As coordenadas são mapeadas para assumir duas formas convenientes. A primeira, se os termos de longo alcance $n > 2$ são ignorados, as funções de base são escolhidas como

$$\phi_{p,\alpha} = \text{sech}^{\eta_{\alpha}}(\gamma_{p,\alpha} \rho_{p,\alpha}), \quad (4.14)$$

onde $\rho_{p,\alpha} = R_p - R_{p,\alpha}^{ref}$. A segunda, se as energias de longo alcance $n \geq 3$ são previstas, uma proposta melhor é

$$\phi_{p,\alpha} = \frac{\tanh(\beta_{\alpha} R_{p,\alpha})^{m_{\alpha}}}{R_{p,\alpha}^{n_{\alpha}}} \text{sech}^{\eta_{\alpha}}(\gamma_{p,\alpha} \rho_{p,\alpha}), \quad (4.15)$$

onde $m_{\alpha} \geq n_{\alpha} - 1$ do requerimento que a equação 4.15 deve se anular ou ter valor muito pequeno em $R_p = 0$. Simplificando, faz-se $m_{\alpha} = n_{\alpha}$, e obtêm-se

$$\phi_{p,M} = \left[\frac{\tanh(\beta_M R_{p,M})}{R_{p,M}} \right]^{n_M} \text{sech}^{\eta_M}(\gamma_{p,M} \rho_{p,M}). \quad (4.16)$$

Por causa das funções de base empregadas, esse método recebe o nome de *Combined-Hyperbolic-Inverse-Power-Representation* das PESs MBE, ou simplesmente CHIPR. [36, 37]

Capítulo 5

Resultados Obtidos

Até o momento, foram calculados os pontos *ab initio* para as diatômicas HO, CO e HC, utilizando os níveis de teoria AVTZ/CASSCF e ACV5Z-DK/MRCI, conforme descritos nas sessões 2.4 e 4.1.1 e ajustados pela equação 4.6. Previamente, cálculos foram feitos a nível AVTZ/CASSCF para uma visão qualitativa do trabalho, podendo-se observar nos gráficos das figuras 5.1 e 5.2.

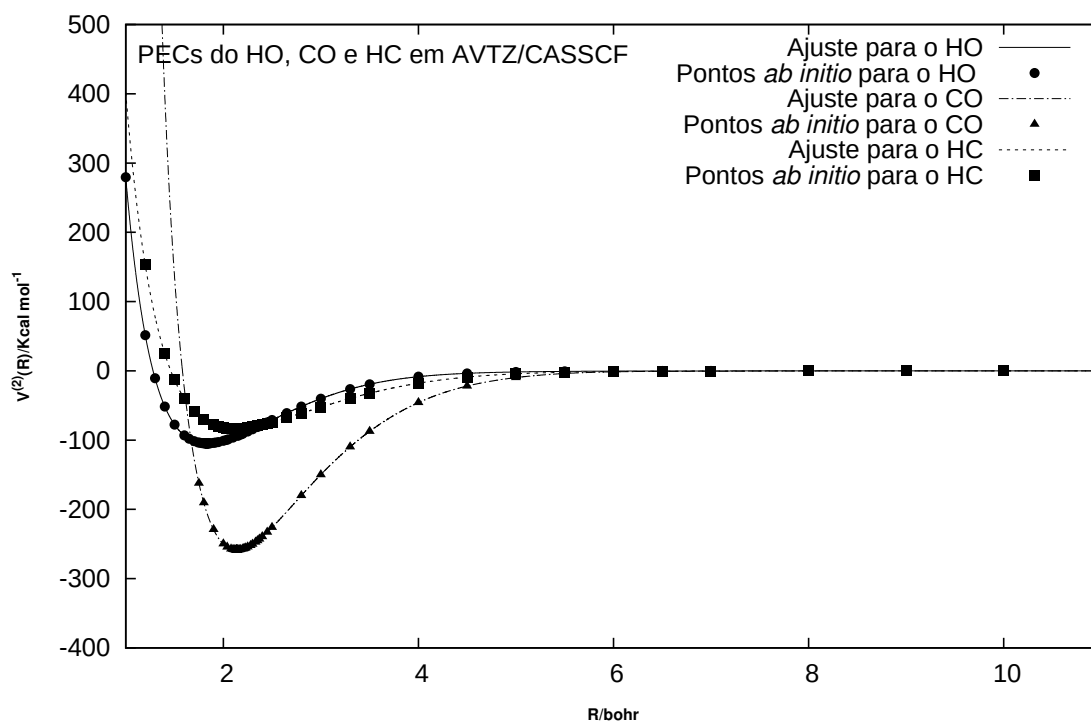


Figura 5.1: Curvas das Diatômicas do HCO via AVTZ/CASSCF.

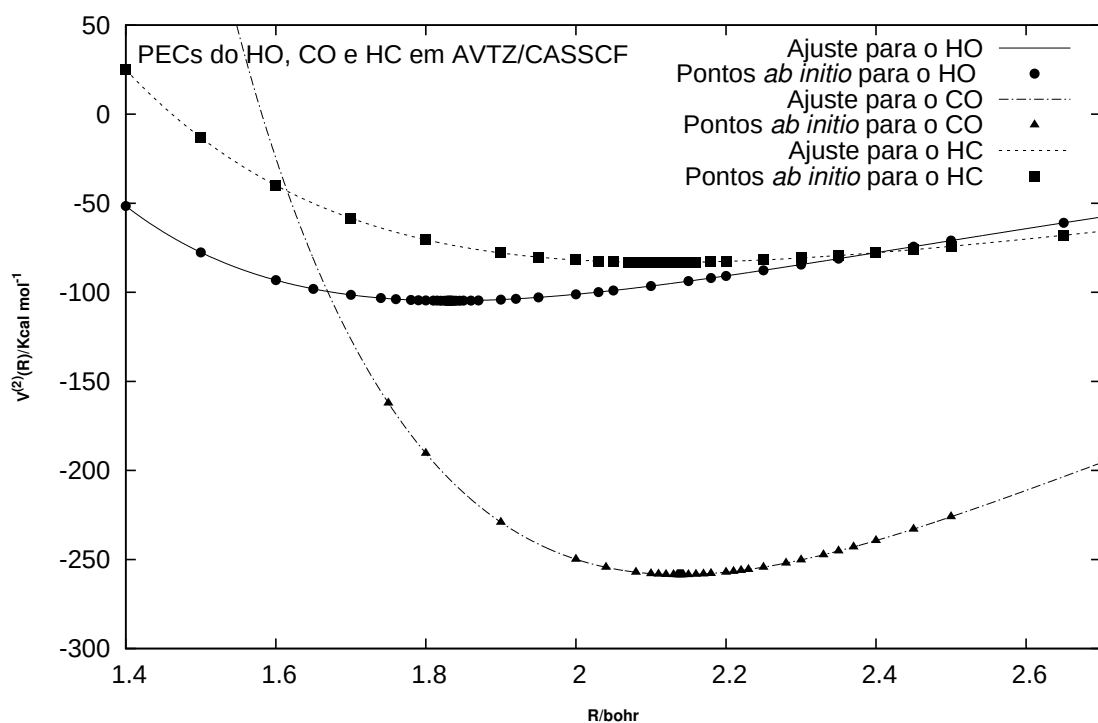


Figura 5.2: Zoom da curva das diatômicas HCO via AVTZ/CASSCF.

Depois esses cálculos foram refeitos a nível ACV5Z-DK/MRCI, onde foram obtidos os gráficos das figuras 5.3 e 5.4 para o CO,

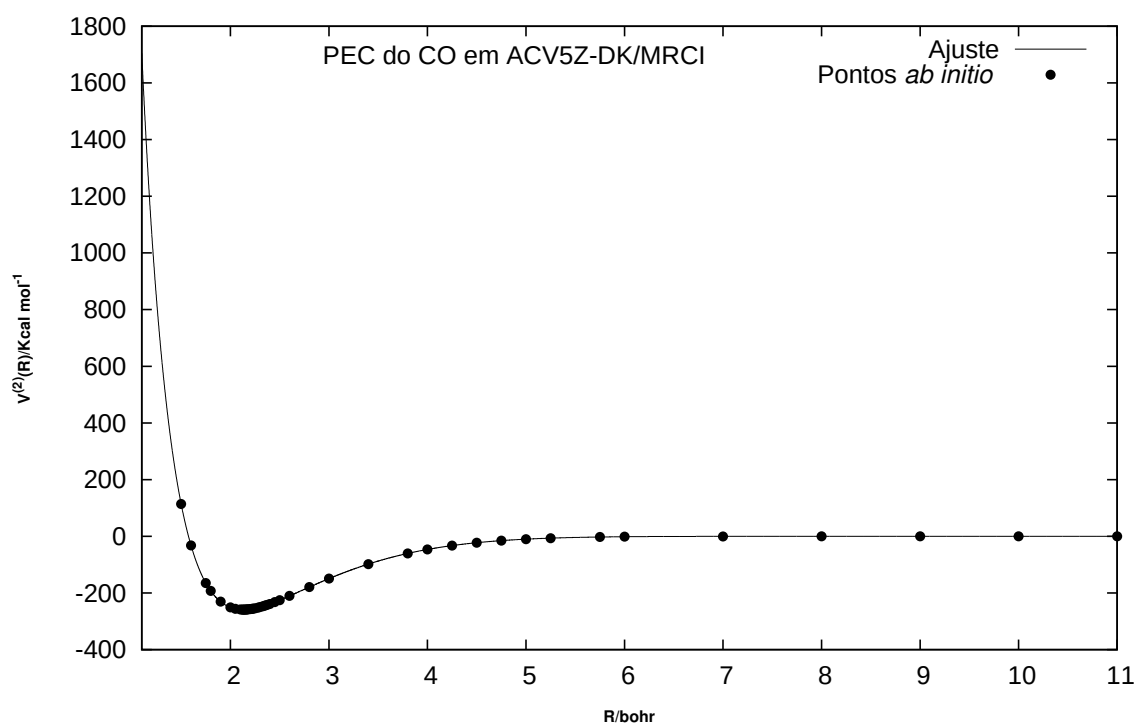


Figura 5.3: Curva da Diatômica do CO via ACV5Z-DK/MRCI.

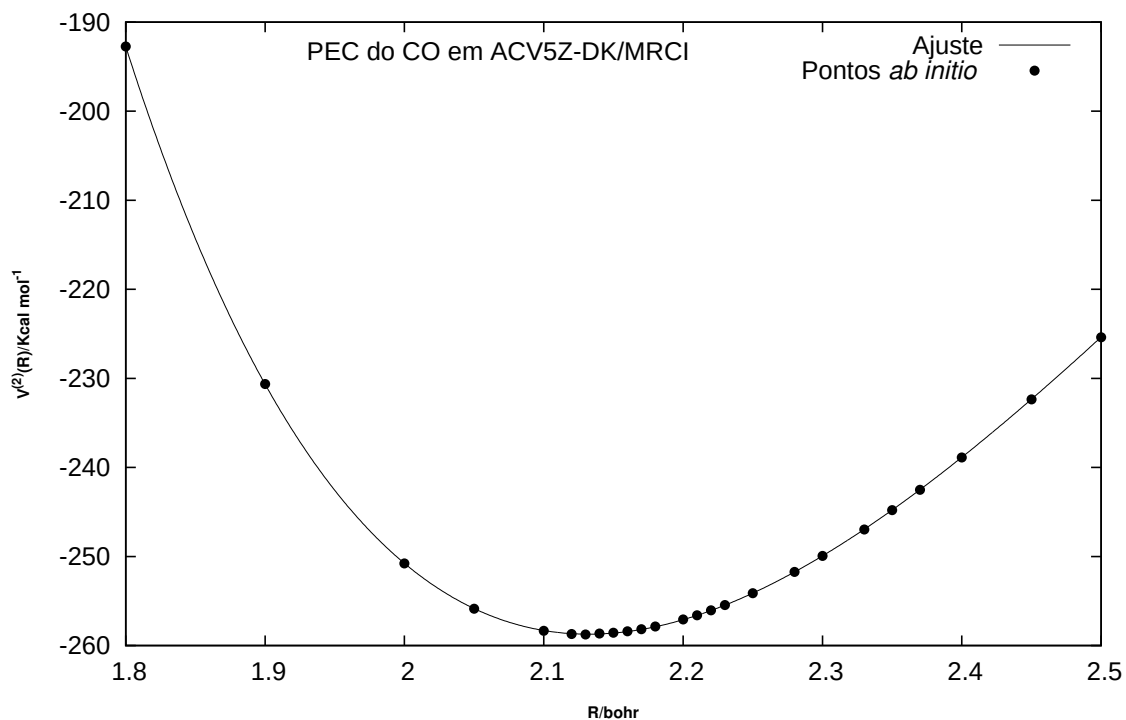


Figura 5.4: Zoom da Curva da Diatômica do CO via ACV5Z-DK/MRCI.

os gráficos das figuras 5.5 e 5.6 para o HC

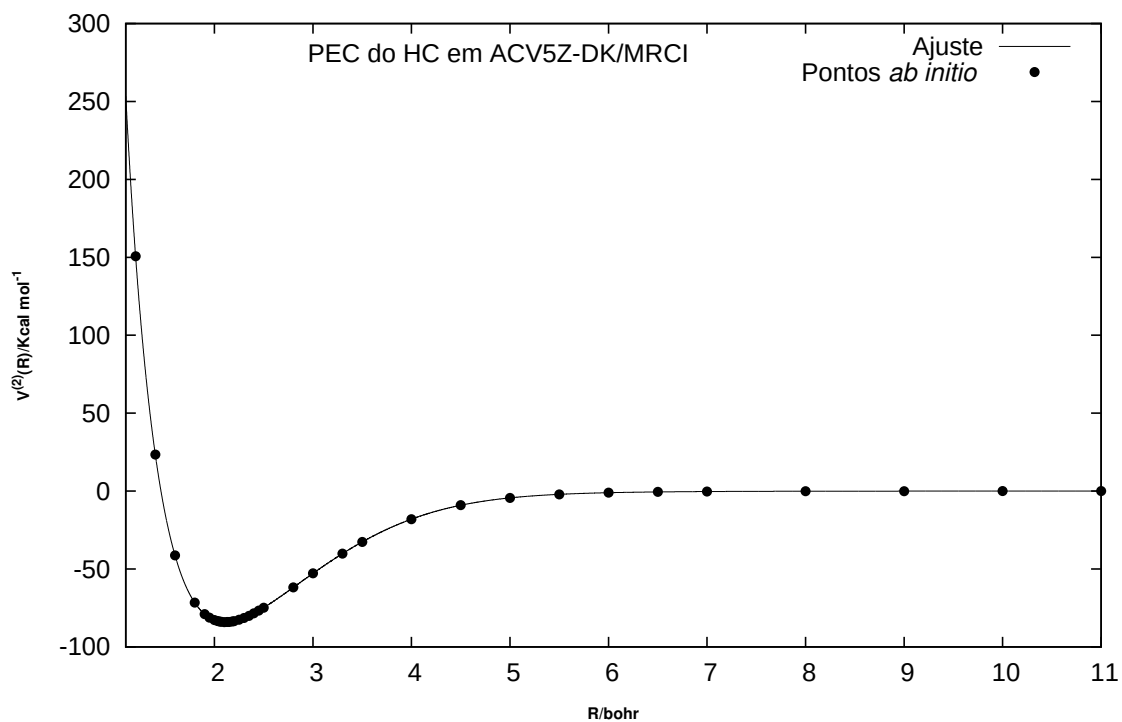


Figura 5.5: Curva da Diatômica do HC via ACV5Z-DK/MRCI.

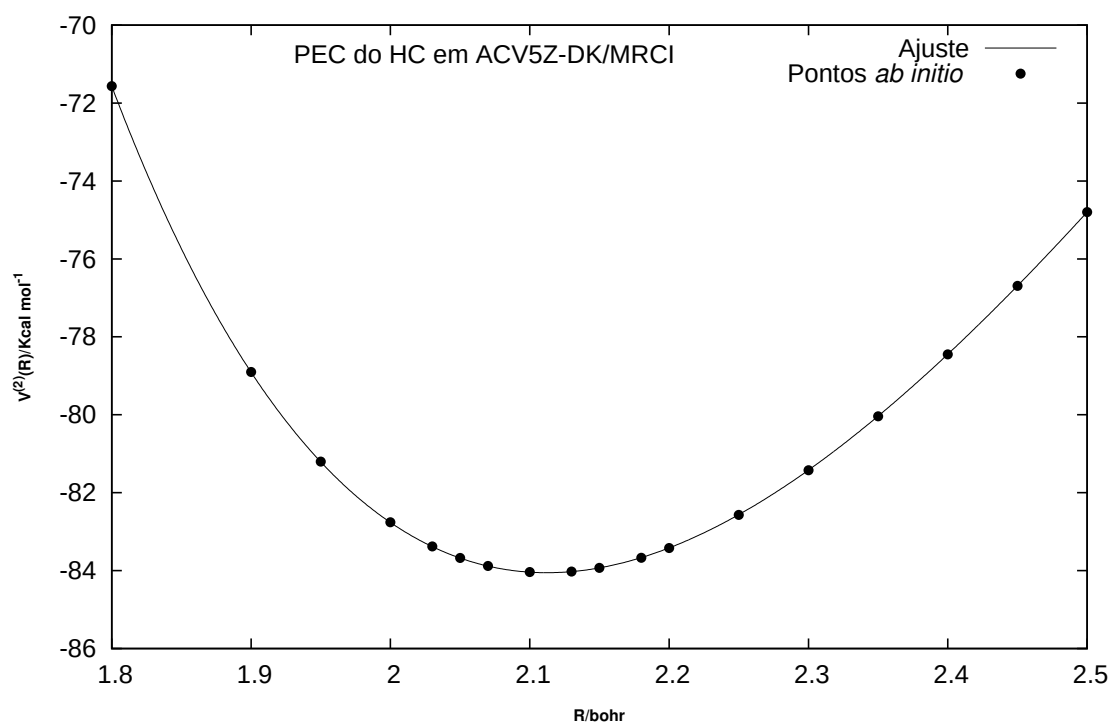


Figura 5.6: Zoom da Curva da Diatômica do HC via ACV5Z-DK/MRCI.

e os gráficos das figuras 5.7 e 5.8 para o HO.

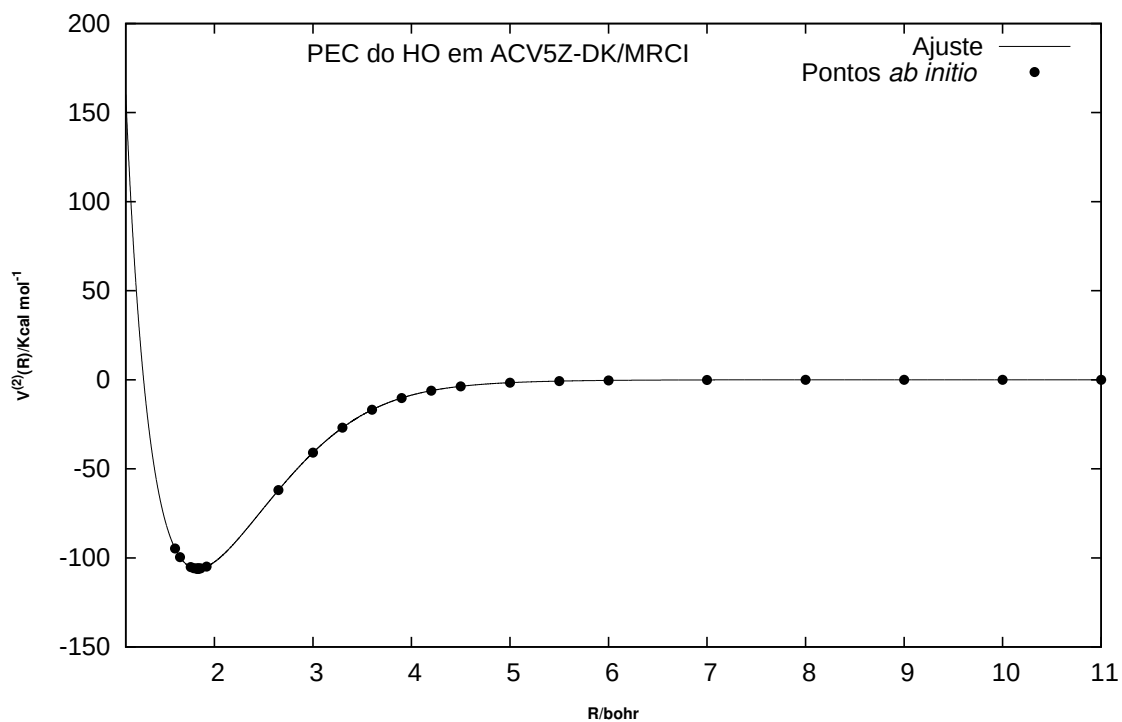


Figura 5.7: Curva da Diatômica do HO via ACV5Z-DK/MRCI.

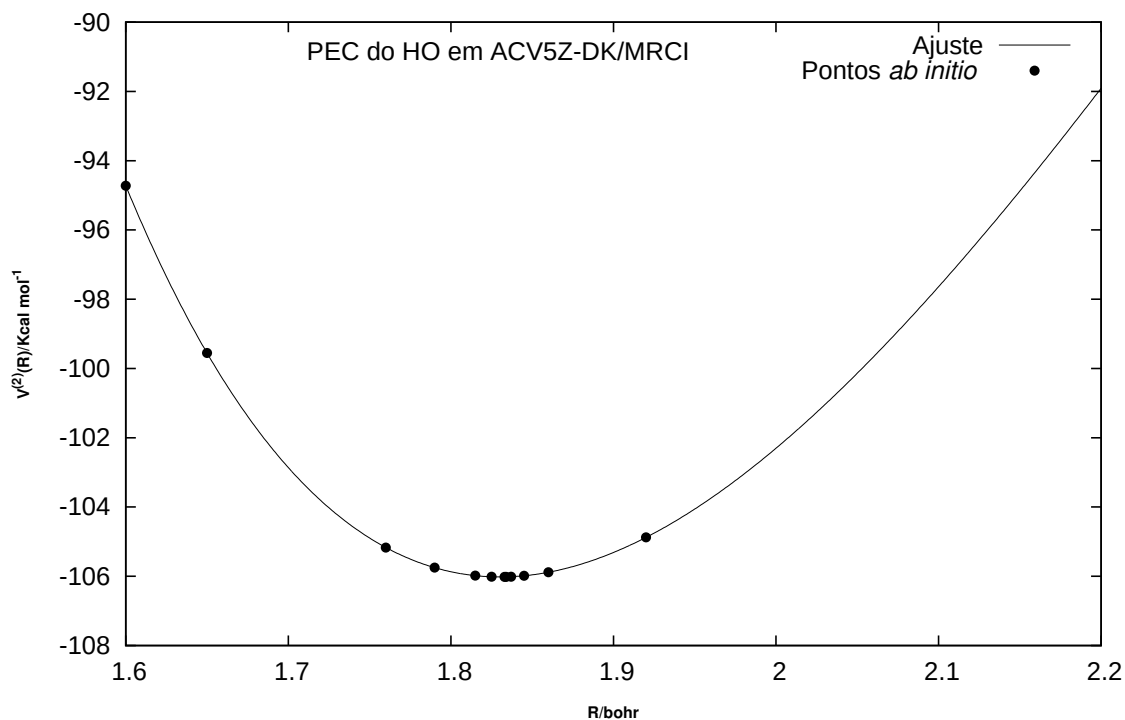


Figura 5.8: Zoom da Curva da Diatômica do HO via ACV5Z-DK/MRCI.

Uma comparação entre os resultados obtidos e dados experimentais pode ser feita quanto a profundidade do mínimo dessas PECs e a distância de equilíbrio através da equação a seguir, retirada da referência 44, para qualquer molécula do tipo $A_xB_yC_z$:

$$\Delta_f H^0(A_xB_yC_z, 0K) = x\Delta_f H^0(A, 0K) + y\Delta_f H^0(B, 0K) + z\Delta_f H^0(C, 0K) - \sum D_0 \quad (5.1)$$

onde $\Delta_f H^0$ é a entalpia de formação a 0 K e $\sum D_0$ são as energias de atomização. Essa equação pode ser simplificada para moléculas diatômicas, basta retirar o termo do lado direito da equação referente ao átomo retirado. A energia na distância de equilíbrio é calculada da seguinte forma:

$$V^{(2)}(R_e) = \sum D_0 + \omega_0 \quad (5.2)$$

onde ω_0 é a frequência de vibração do estado fundamental. Os valores experimentais das entalpias de formação a 0 K e das frequências podem ser obtidos na literatura

e em sites como o NIST/JANAF (Referências 45 e 46). Os resultados estão na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Comparação entre os resultados obtidos e dados experimentais para as diatômicas

	AVTZ/CASSCF	ACV5Z-DK/MRCI	Experimental
R_e do CO	2,138	2,132	2,1322
$V^{(2)}(R_e)$ do CO	90415,6	90490,4	91763,6
R_e do CH	2,120	2,112	2,1163
$V^{(2)}(R_e)$ do CH	29070,34	29398,45	30990,79
R_e do HO	1,833	1,830	1,8324
$V^{(2)}(R_e)$ do HO	36629,44	37081,01	39217,75

Distâncias em bohr e energias em cm^{-1} .

Os gráficos das curvas de níveis 5.9, 5.12, 5.16 e 5.18 representam um ajuste global preliminar feito a pontos *ab initio* calculados no nível AVTZ/CASSCF, para uma visão qualitativa do trabalho, enquanto os pontos ACV5Z-DK/MRCI ainda estavam sendo calculados. Neste ajuste preliminar foram utilizados 3992 pontos, ajustados a 3 polinômios para a modelagem, com 50 monômios cada (equação 4.8). Esses gráficos são lidos da seguinte maneira: o eixo x representa o eixo da molécula diatômica em questão. Essa está fixa (conforme descrito no capítulo 3) e a distância de separação está especificada em cada gráfico. Para o eixo y fixo em 0, então o lado positivo do eixo x representa 0 graus e o lado negativo 180 graus. Para x fixo em 0, o eixo y positivo representa 90 graus. Os demais ângulos são retas representadas entre essas já descritas e que partem da origem. Cada perfil calculado de forma *ab initio* é representado por pontos que varrem essas retas e que variam de 2.3 bohr (região

próxima aos núcleos) até 13 bohr (região de dissociação) que é quando o termo de três corpos já é zero. Note que os pontos *ab initio* não são mostrados nos gráficos das curvas de níveis, apenas a função ajustada.

Além da visão qualitativa, esse ajuste da PES usando os pontos *ab initio* a nível teórico AVTZ/CASSCF foi necessário para averiguar a confiabilidade do programa de modelagem desenvolvido pelo autor desse trabalho. Esse programa lê todos os valores de energia calculados por métodos *ab initio* e as respectivas coordenadas e realiza o ajuste de uma função a esses pontos. Graças à rápida conclusão dos cálculos AVTZ/CASSCF, esse teste pôde ser feito ainda em uma etapa preliminar do trabalho, diminuindo a chance de problemas na parte lógica computacional em uma etapa mais avançada.

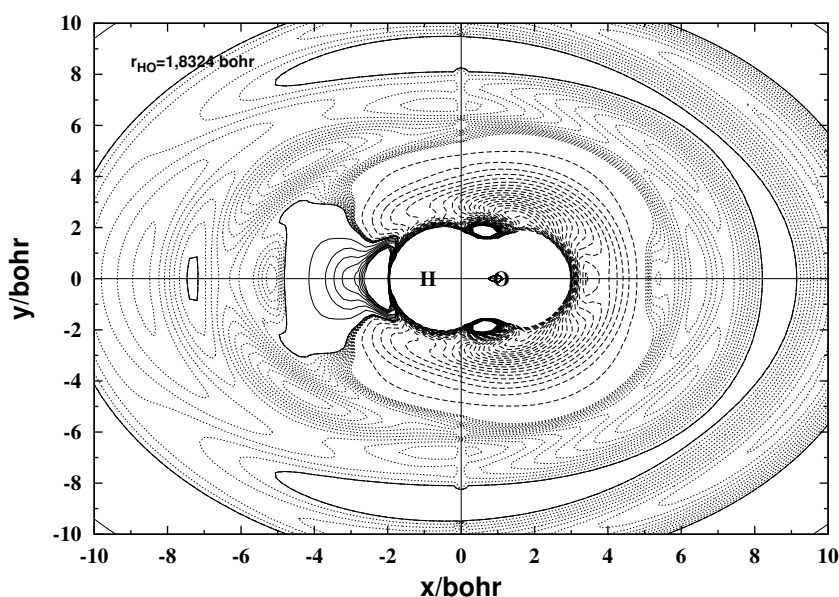


Figura 5.9: Curvas de nível para a superfície do canal C – HO, para a distância HO de 1,8324 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.

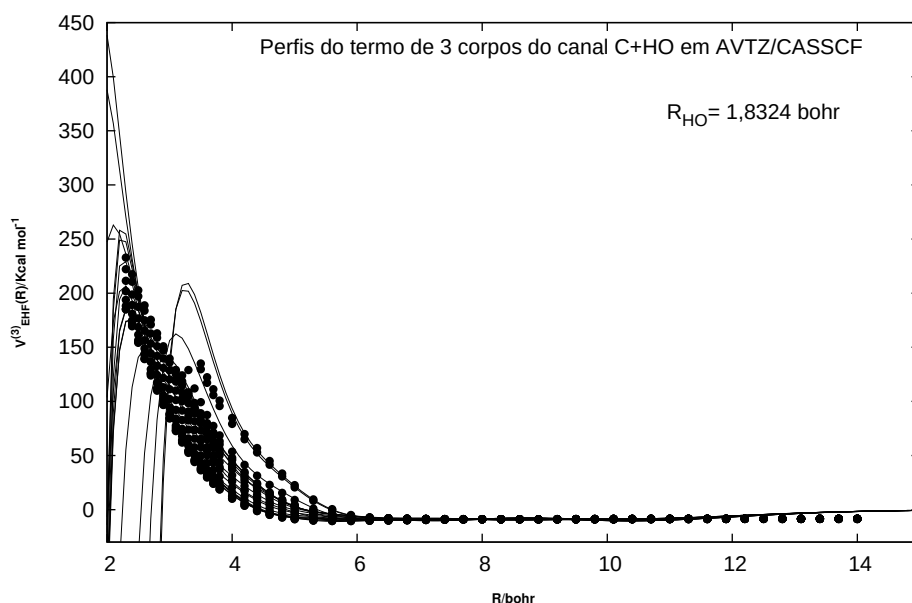


Figura 5.10: Perfis do termo de três corpos do canal C – HO, para a distância HO de 1,8324 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

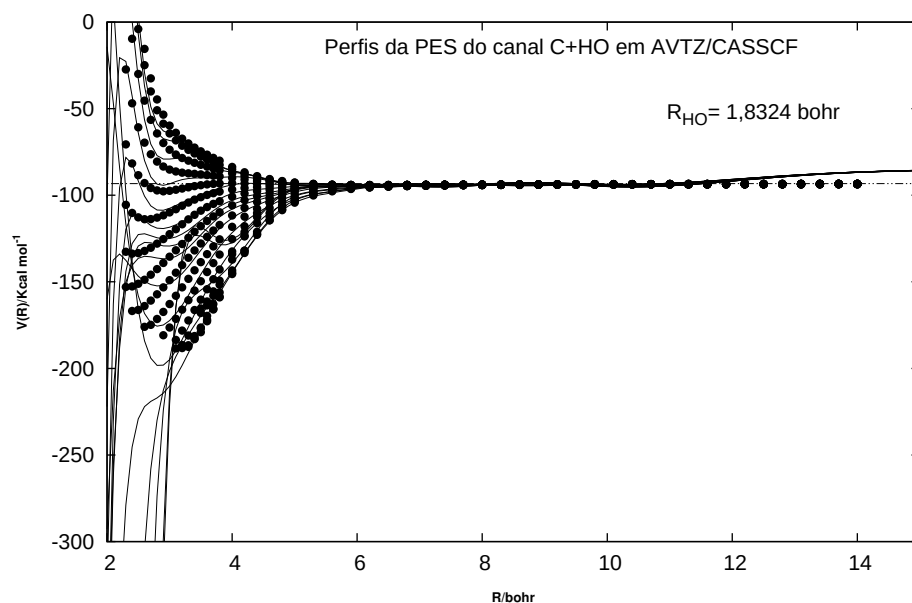


Figura 5.11: Perfis da PES do canal C – HO, para a distância HO de 1,8324 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

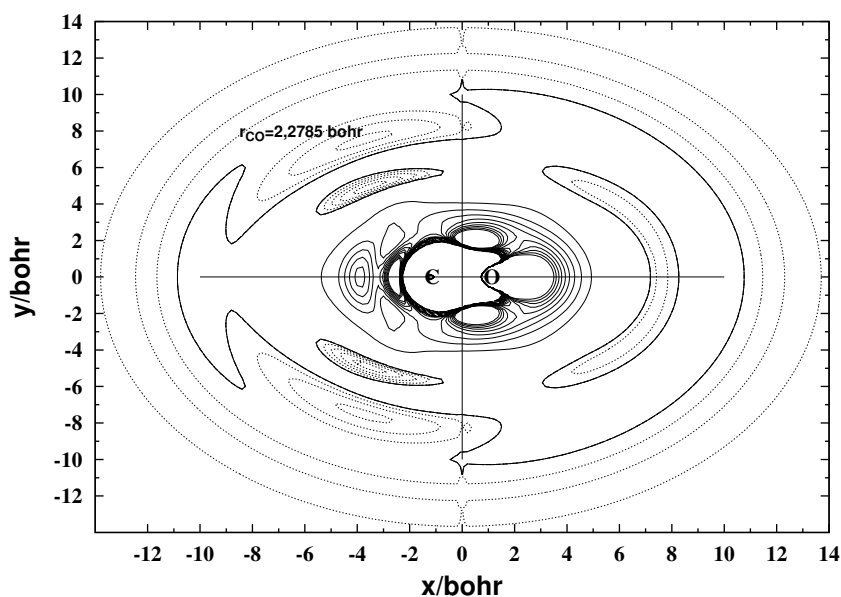


Figura 5.12: Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.

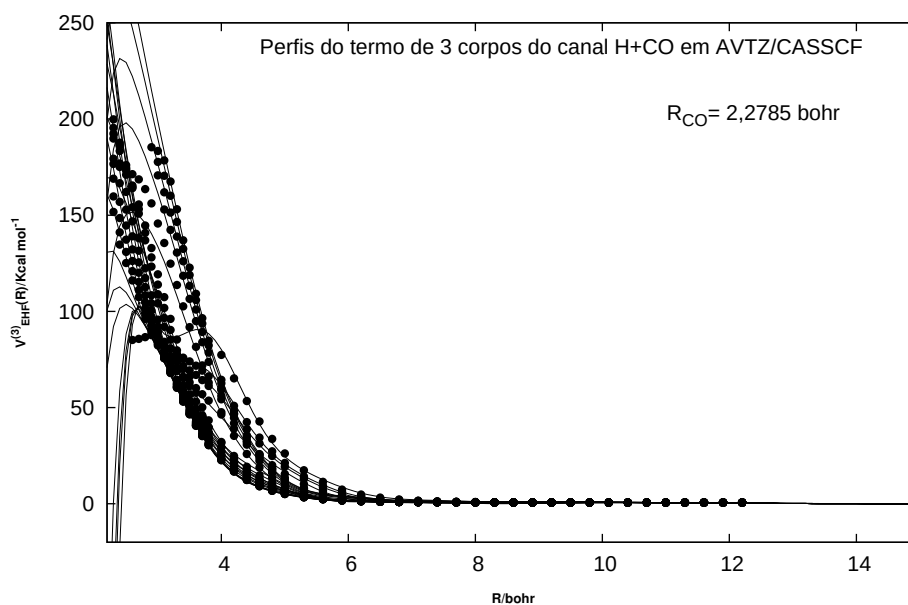


Figura 5.13: Perfis do termo de três corpos do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol^{-1} e as distâncias em Bohr.

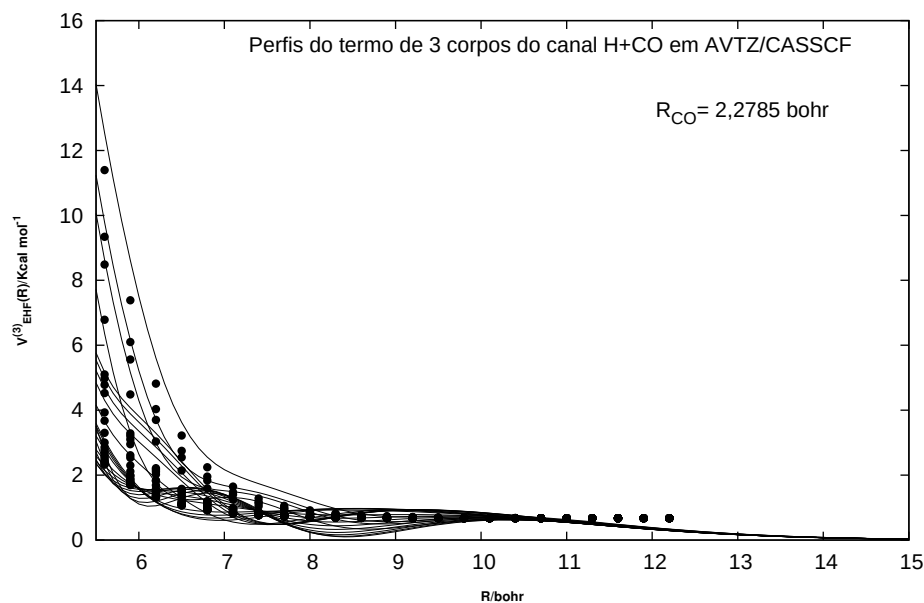


Figura 5.14: Perfis do termo de três corpos do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

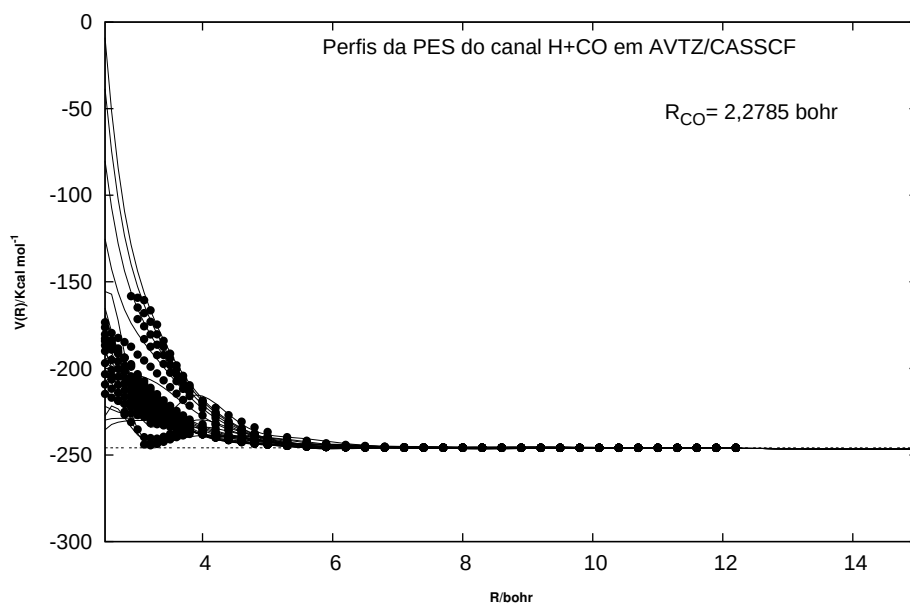


Figura 5.15: Perfis da PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

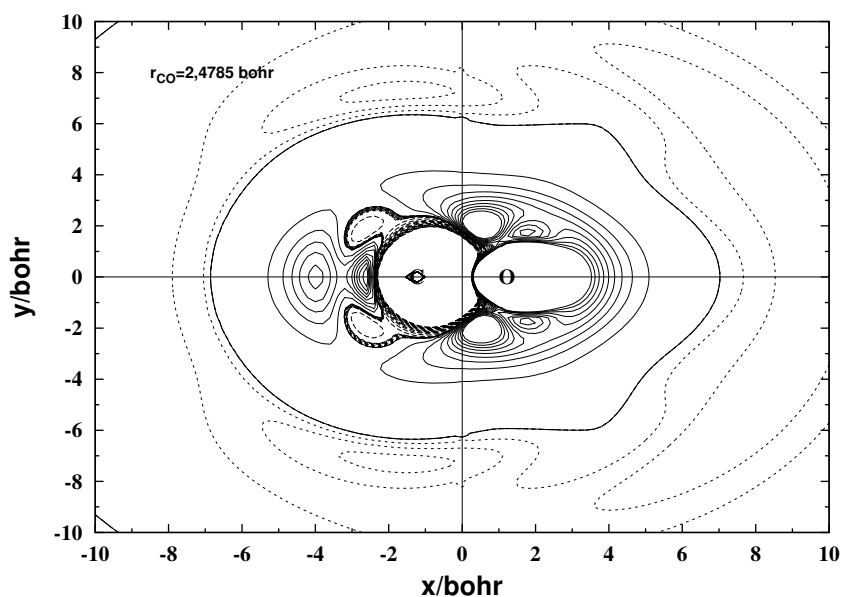


Figura 5.16: Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,4785 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.

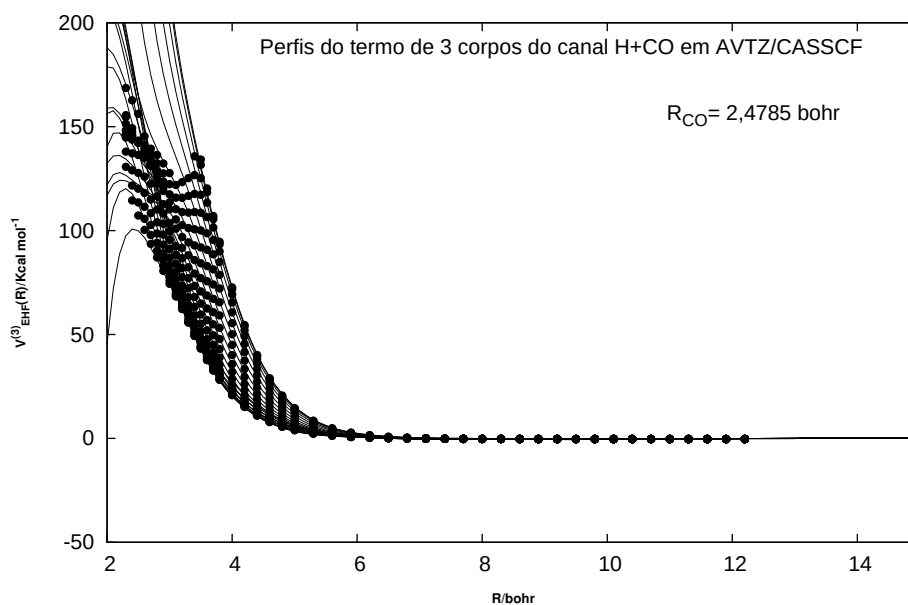


Figura 5.17: Perfis do termo de três corpos do canal H – CO, para a distância CO de 2,4785 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

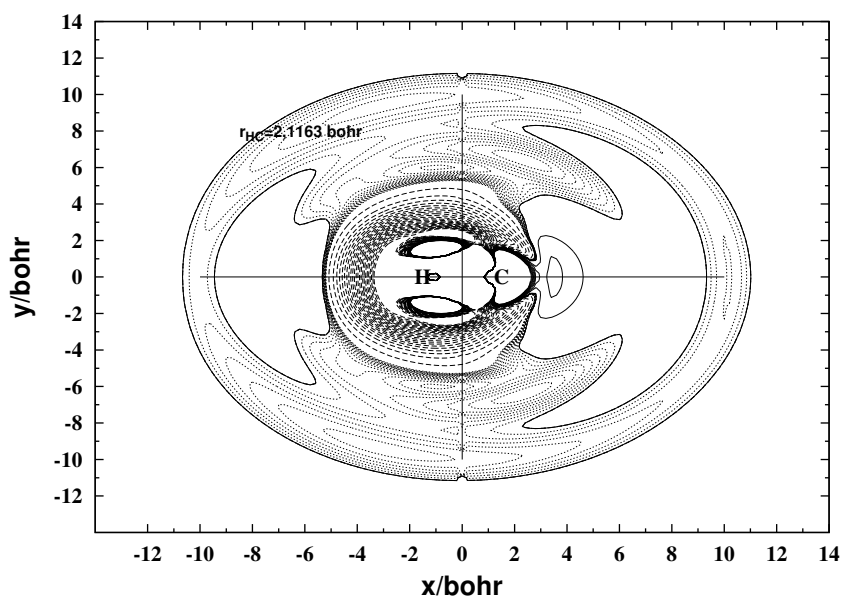


Figura 5.18: Curvas de nível para a superfície do canal O – CH, para a distância CH de 2,1163 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.

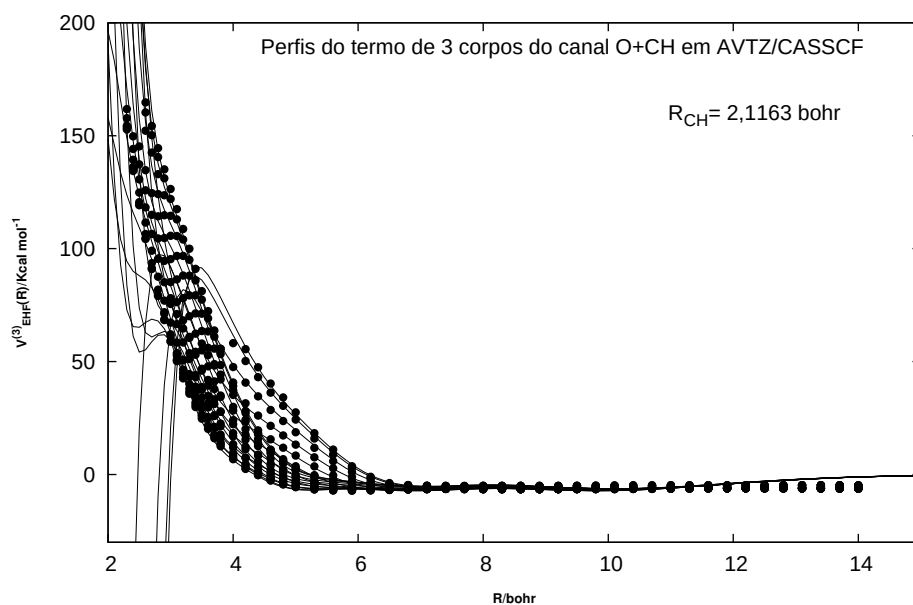


Figura 5.19: Perfis do termo de três corpos do canal O – CH, para a distância CH de 2,1163 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

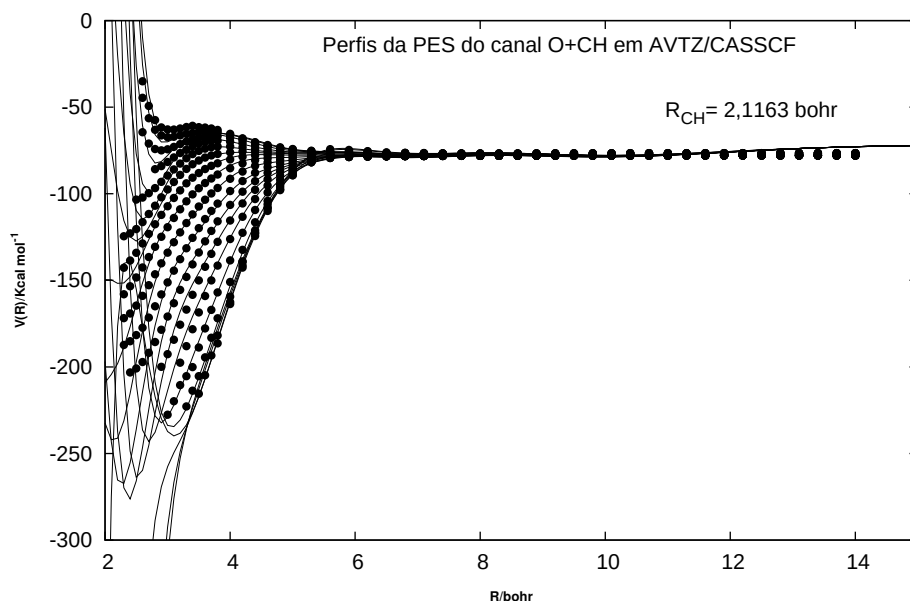


Figura 5.20: Perfis da PES do canal O – CH, para a distância CH de 2,1163 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

Pode-se notar que, apesar de na maioria dos casos os cálculos AVTZ/CASSCF apresentarem uma boa descrição qualitativa de uma PES, não foi o caso desse sistema. O mínimo global, que de acordo com a bibliografia deveria aparecer no gráfico da figura 5.12 aproximadamente nas coordenadas (-3;2,5) não aparece, pois como pode-se ver nas PECs da figura 5.15 esse “mínimo” está acima da energia de dissociação. Pode-se ver na figura 5.21 que o cálculo a nível AVTZ/CASSCF não gera um mínimo global, enquanto a nível AVTZ/MRCI conseguimos uma descrição qualitativa do mínimo global.

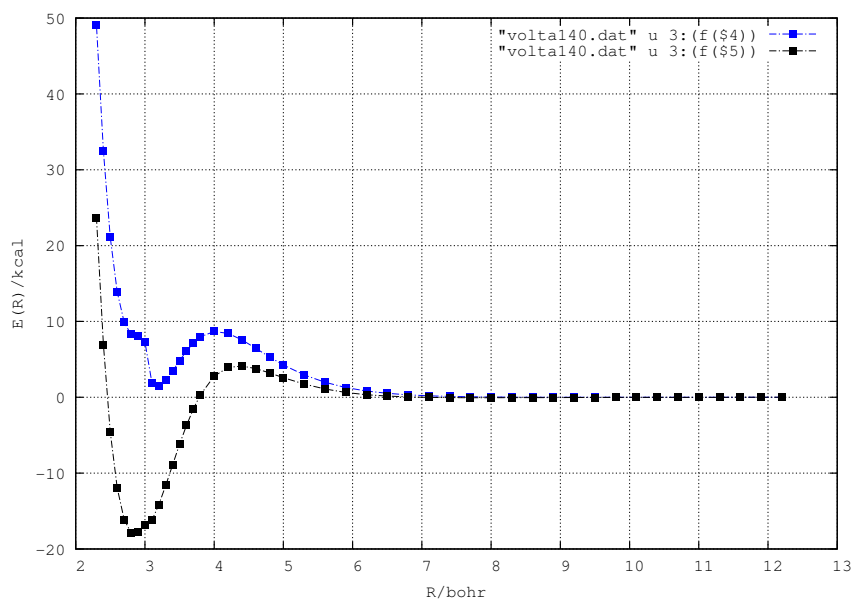


Figura 5.21: Comparação dos cálculos a nível teórico AVTZ/CASSCF (azul) e AVTZ/MRCI (preto) para apenas um perfil do H+CO, de 140 graus e distância do CO de 2,2785 Bohr.

Outro problema nessa PES modelada com pontos no nível de teoria AVTZ/CASSCF é que na região de dissociação (*long range*) os termos de três corpos desviam significativamente de zero, conforme pode-se observar nas figuras 5.10, 5.13, 5.14, 5.17 e 5.19, devido às limitações inerentes ao nível de teoria escolhido. Assim, o ajuste fica permeado de estruturas como máximos, mínimos ou estados de transição diversos que não tem qualquer realidade física, onde pode-se ver na figura 5.14 e que estão bem nítidos em todas as figuras de contornos (5.9, 5.12, 5.16 e 5.18). Cálculos *ab initio* empregando um nível de teoria muito mais robusto, onde esses artifícios não estão presentes, foram realizados, conforme previamente mencionado, e serão mostrados a seguir.

Os gráficos das figuras 5.22 e 5.23 representam o estágio mais avançado do ajuste para essa dissertação. Nessa modelagem foram usados 979 pontos a nível de teoria ACV5Z-DK usando o método de modelagem MBE. Nessas curvas de níveis é possível a visualização da projeção do mínimo global, representado pelas linhas tracejadas,

além dos estados de transição. O valor de energia ajustado para o mínimo global na configuração onde a distância CO foi fixada em $R_{\text{CO}} = 2.2785$ foi de $-23,35$ kcal/mol nas coordenadas $R_{\text{HC}} = 2,037$ Bohr, $R_{\text{CO}} = 2,2785$ Bohr e ângulo $\text{H}\hat{\text{C}}\text{O}$ de $128,24$ graus. A altura da barreira foi de $6,07$ Kcal/mol. Mais detalhes podem ser vistos na figura 5.24. Vale ressaltar que este trabalho ainda não foi concluído, portanto esses resultados serão melhorados a medida em que mais pontos *ab initio* forem calculados e ajustados.

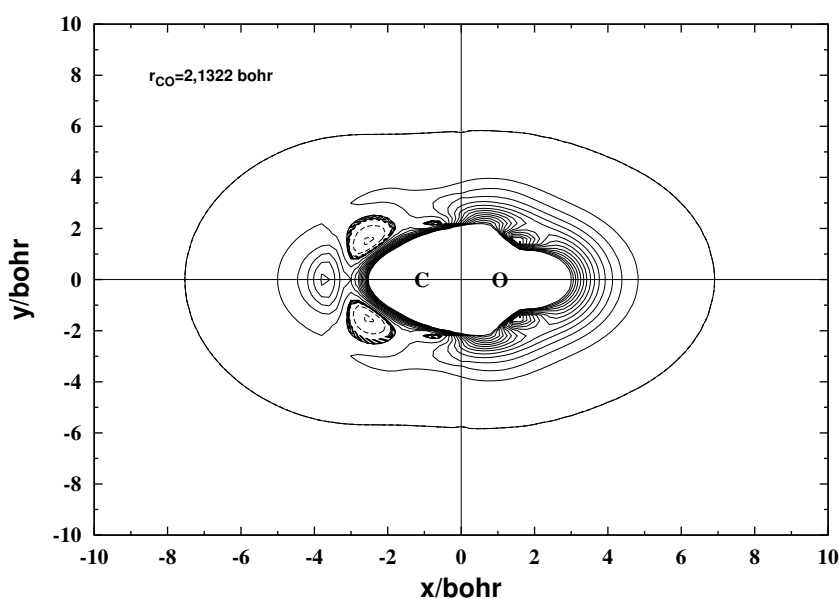


Figura 5.22: Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.

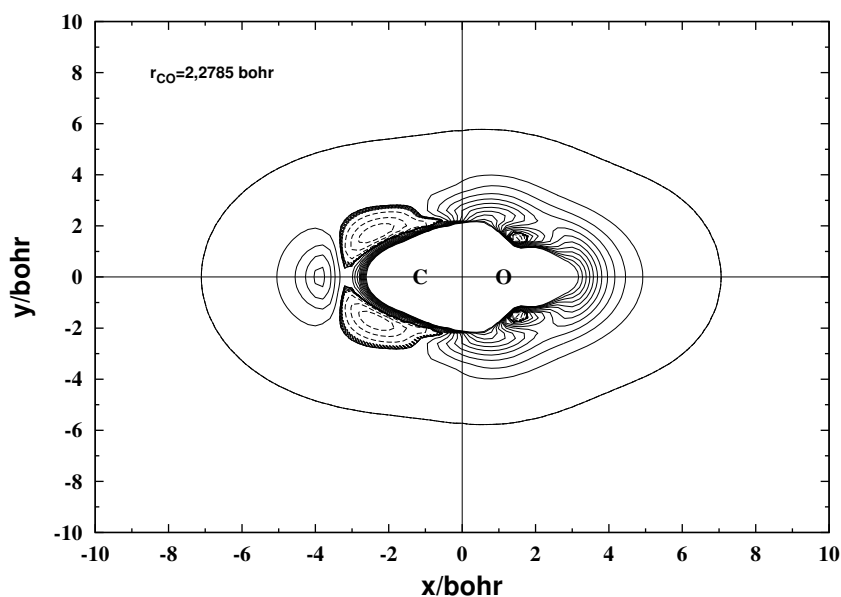
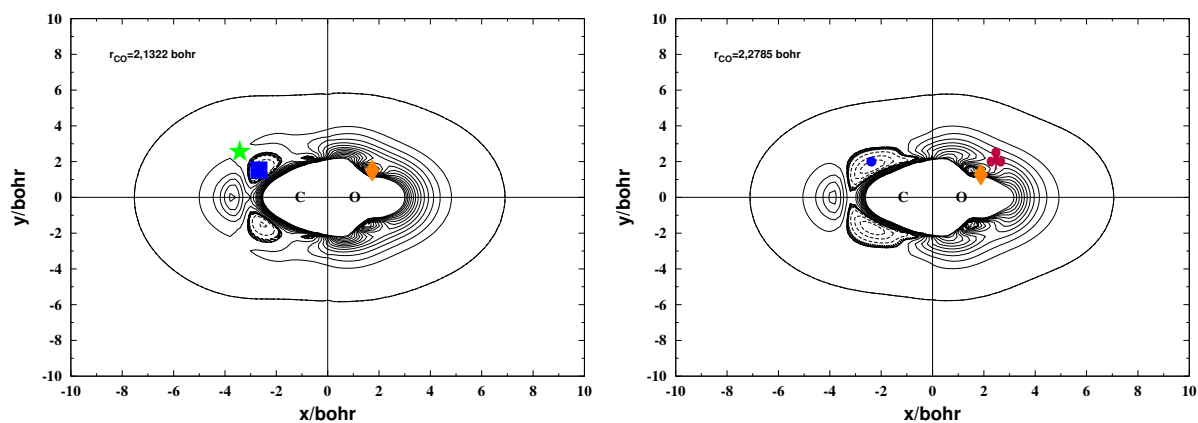


Figura 5.23: Curvas de nível para a superfície do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. As curvas cheias são energias positivas, e as tracejadas negativas, sendo que o tracejado mais fino correspondem a energias menores, e o mais grosso a energias maiores.



■ - Projeção do Mínimo Global

◆ - Projeção do Mínimo HOC

★ - Estado de Transição HCO → H+CO

● - Projeção do Mínimo Global

◆ - Projeção do Mínimo HOC

✱ - Estado de Transição HOC → H+CO

Mínimo Global: -23,35 kcal/mol [-19,65 kcal/mol (NDENGUÉ, 2016)]

Mínimo HOC: 11,69 kcal/mol [19,4 kcal/mol (WERNER, 1995)]

Estado de Transição HCO → H+CO: 6,07 kcal/mol [1,6 kcal/mol (WERNER, 1995)]

Figura 5.24: Esquema mostrando os pontos de mínimo e estados de transição.

O ajuste aos pontos com o nível de teoria mais elevado e uma base melhor ACV5Z-DK/MRCI pode ser visto nas figuras 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28 do termo de três corpos e comparados com os perfis equivalentes a nível de teoria AVTZ/CASSCF (figuras 5.13 e 5.14). Os resultados foram promissores, o ajuste ficou melhor e os pontos *ab initio* convergiram de maneira eficaz. Os pontos “vazios” representam perfis não incluídos no ajuste (que foi o de 0 graus para ambas distâncias de separações do CO 2,1322 e 2,2785 bohr), pois não houve boa convergência para esses perfis.

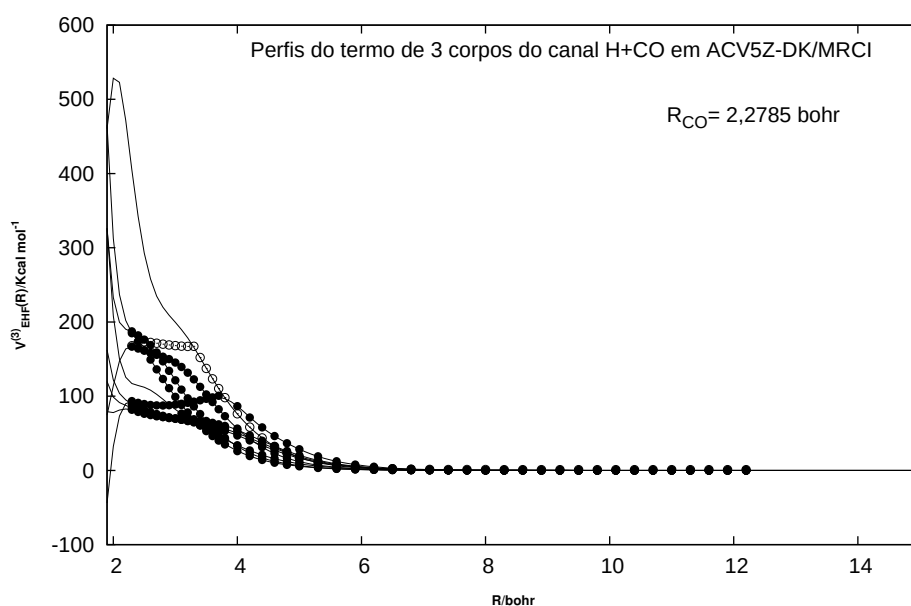


Figura 5.25: Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol^{-1} e as distâncias em Bohr.

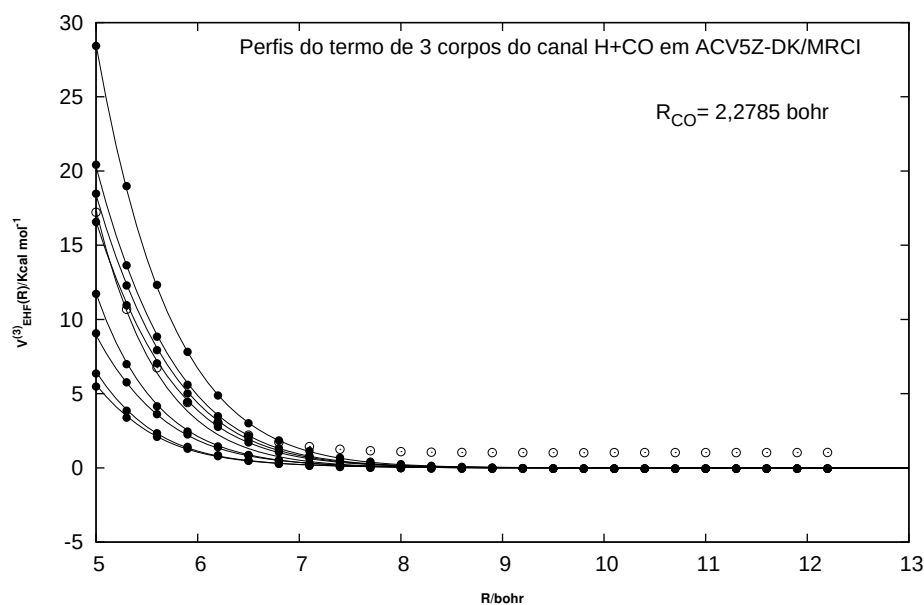


Figura 5.26: Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

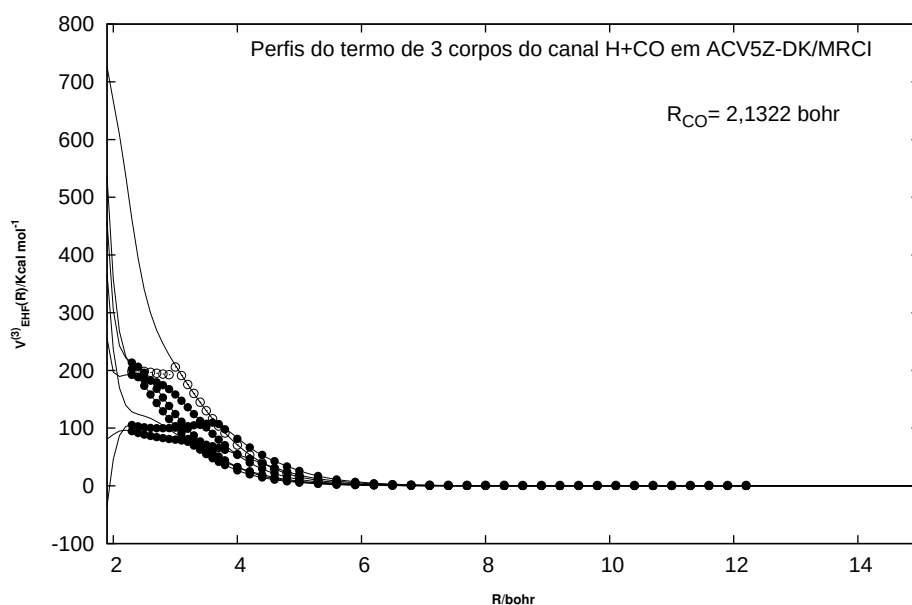


Figura 5.27: Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

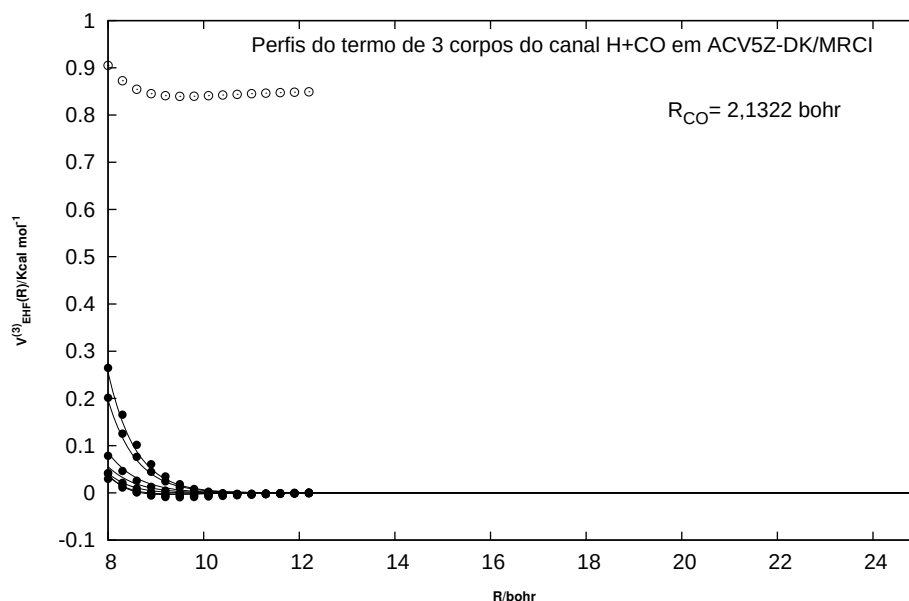


Figura 5.28: Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol^{-1} e as distâncias em Bohr.

Uma comparação pode ser feita com os perfis da PES a nível ACV5Z-DK/MRCI nas figuras 5.29 e 5.30 com o perfis a nível AVTZ/CASSCF na figura 5.15, onde agora, com um nível de teoria mais elevado e uma base maior e com mais efeitos sendo considerados, aparece realmente o mínimo global do sistema.

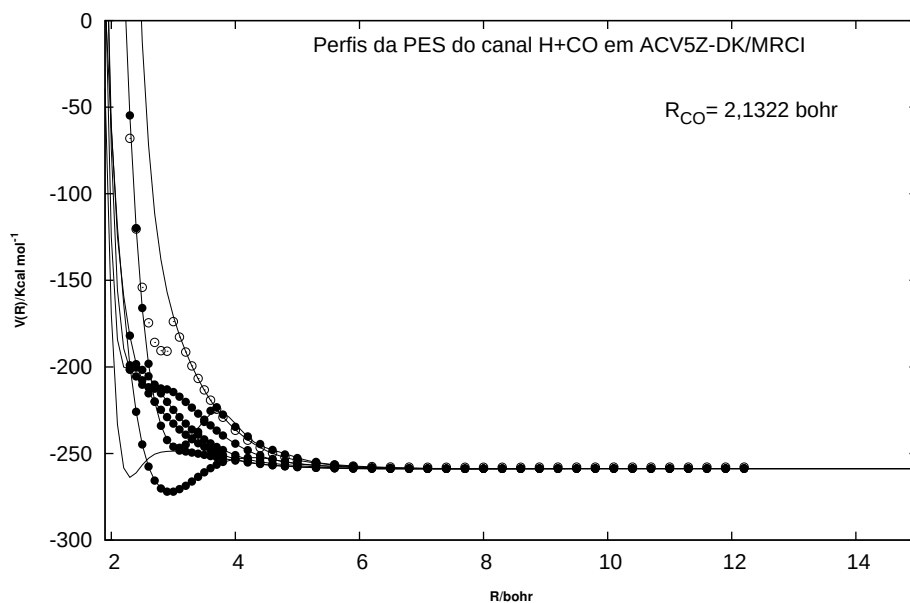


Figura 5.29: Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,1322 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

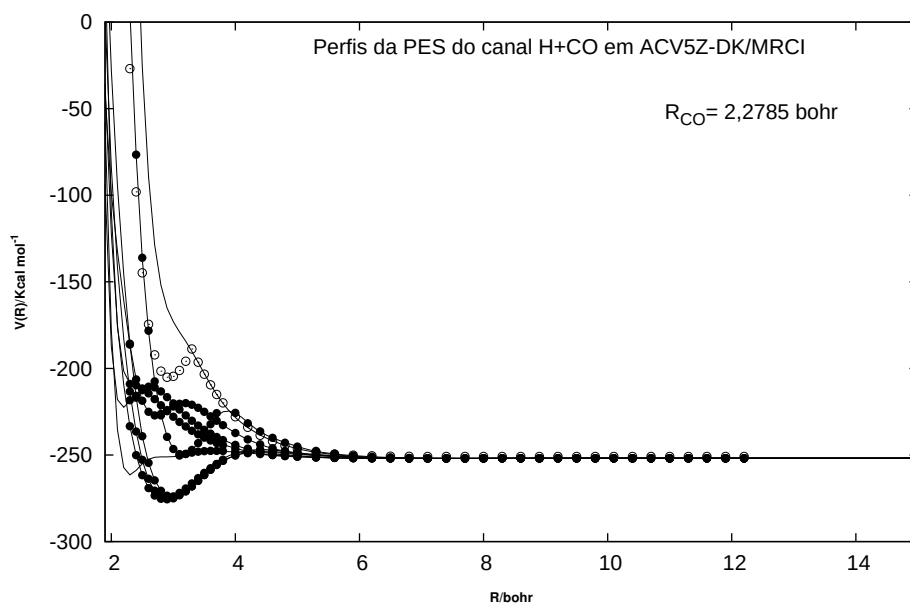


Figura 5.30: Perfis do termo de três corpos para a PES do canal H – CO, para a distância CO de 2,2785 Bohr. Os círculos são pontos *ab initio* e as curvas cheias o ajuste da PES. As energias estão em Kcal mol⁻¹ e as distâncias em Bohr.

Capítulo 6

Perspectivas Futuras

A construção de uma superfície de energia potencial global é um trabalho enorme e complexo e é muito provável que todos os cálculos demorem ainda alguns meses a estarem prontos. À medida em que são concluídos, esses pontos estão sendo utilizados para alimentar o ajuste de uma PES global e precisa para, em um primeiro momento, apenas o estado fundamental do HCO. O próximo passo natural é a construção de PESs analíticas para os estados excitados desse sistema, utilizando a extrapolação para o limite CBS, que infelizmente não foi possível nesse trabalho, além dos demais métodos de modelagem DMBE e CHIPR.

Capítulo 7

Conclusões

Os problemas na Física, principalmente na área Atômica e Molecular, estão seguindo para a área computacional, devido a complexidade dos cálculos, ou por muitas vezes, os problemas não admitirem soluções analíticas. Na área da Física Computacional, existem diversos modelos e métodos para se atacar um problema. Para melhores resultados, deve-se usar os métodos mais indicados para o problema em questão.

Nesse trabalho percebe-se que existem alguns problemas de convergência a serem resolvidos e um dos principais inimigos durante o andamento do trabalho é o tempo de realização dos cálculos. Um outro obstáculo é a conhecida dificuldade em ajustar a função de energia potencial, uma vez que conforme mais perfis são adicionados no ajuste, os ajustes aos perfis anteriores perdem a precisão, se mostrando necessário um constante retrabalho. Pode-se dizer que a modelagem de uma PES é uma verdadeira arte.

Os cálculos AVTZ/CASSCF demonstraram significativas limitações na descrição da PES do sistema HCO, algumas delas já esperadas, mas outras não, como a ausência de um mínimo global na região onde se esperava que esse aparecesse. Embora o ajuste preliminar tenha produzido uma PES cheia de imperfeições, esse foi fundamental para a preparação dos códigos computacionais que foram usados em nível de teoria mais alto.

Embora os resultados tenham melhorado consideravelmente com o estudo ACV5Z-DK/MRCI, mais pontos são necessários para uma descrição quantitativa da PES. Apesar disso, esse trabalho pode ser usado como um guia ao estudo *ab initio* de moléculas de interesse atmosférico, contendo toda uma base teórica e detalhes computacionais importantíssimos para leitores que desejam ingressar nessa subárea da Física Atômica e Molecular.

Capítulo 8

Apêndice

8.1 Tabela de Conversão de Unidades

Como a conversão de unidades do SI (sistema internacional) para as unidades atômicas de Hartree é freqüente na Física, principalmente quando cálculos numéricos estão envolvidos, segue abaixo uma tabela de conversão de unidades (adaptada da referência [47]):

Tabela 8.1: Conversão de unidades do SI para unidades atômicas

Quantidade física	Nome	Fator de Conversão	Valor no SI
Comprimento	Raio de Bohr	a_0	$5,2918 \times 10^{-11}$ m
Massa	Massa do elétron	m_e	$9,1095 \times 10^{-31}$ Kg
Carga	Carga elementar	e	$1,6022 \times 10^{-19}$ C
Energia	Hartree	E_a	$4,3598 \times 10^{-18}$ J
Momento angular	Constante de Planck reduzida	$\hbar$	$1,0546 \times 10^{-34}$ J s

Bibliografia

- [1] Ndengué, S. A.; Dawes, R.; GUO, H. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 244301–1 – 244301–9.
- [2] Dagdigian, P. J. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143*, 1.
- [3] Murrell, J. N.; Rodriguez, J. A. *The Journal of Molecular Structure* **1986**, *139*, 267–276.
- [4] Tobiasson, J. D.; Dunlop, J. R.; Rohlfing, E. A. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 1448.
- [5] Brown, J. M.; Ramsay, D. A. *Canadian Journal of Physics* **1975**, *53*, 2232.
- [6] Song, L.; van der Avoird, A.; Groenenboom, G. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 7571–7579.
- [7] Carter, S.; Mills, I. M.; Murrell, J. N. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, *75*, 148–157.
- [8] Dunning, T. H., Jr. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *73*, 2304.
- [9] Geiger, L. C.; Schatz, G. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 214–221.
- [10] Bowman, J. M.; Bittman, J. S.; Harding, L. B. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 911–921.

- [11] Werner, H. J.; Bauer, C.; Rosmus, P.; Keller, H. M.; Stumpf, M.; Schinke, R. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 3593–3611.
- [12] Renner, R. *Z. Phys.* **1934**, *92*, 172.
- [13] Werner, H.-J.; Knowles, P. J. MOLPRO, Version 2010.1, a Package of Ab Initio Programs written by Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Korona, T.; Lindh, R.; Mitrushenkov, A.; Rauhut, G. *et al.* , (2010).
- [14] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [15] Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [16] Werner, H.-J.; Knowles, P. J. *The Journal of chemical physics* **1988**, *89*, 5803–5814.
- [17] Werner, H.-J.; Knowles, P. J. *The Journal of chemical physics* **1985**, *82*, 5053–5063.
- [18] Born, M.; Huang, K. *Dynamical theory of Cristal Lattices.*; 1st ed: (Oxford: Clarendon Press), 1954.
- [19] Levine, I. N. *Quantum Chemistry.*; 6th ed: (New Jersey: Pearson Prentice Hall), 2009.
- [20] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry.*; 2nd ed: (West Sussex: John Wiley & Sons Ltd), 2007.
- [21] Werner, H.-J.; Knowles, P. J. *MOLPRO Users Manual, Version 2015.1.*
- [22] Pansini, F. N. N. *Re-hierarquização e extrapolações para o limite do conjunto de base completo*; UFES: (PPGFis), 2015.

- [23] Pansini, F. N. N.; Neto, A. C.; Varandas, A. J. C. *Theor Chem Acc* **2016**, *261*, 135.
- [24] Varandas, A. J. C. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 244105.
- [25] Tinkhan, M.; McKay, G. *Group Theory and Quantum Mechanics*; McGraw-Hill Publishing Company LTDA: (New York, USA), 1964.
- [26] Portal, C. <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-cs.html>; Acessado em 01 de agosto de 2017.
- [27] Peterson, K. A.; Dunning Jr., T. H. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 10548–10560.
- [28] Peters, P. S.; Duflo, D.; Wiesenfeld, L.; Toubin, C. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 164310.
- [29] Nakajima, T.; Hirao, K. *American Chemical Society* **2011**, *112*, 385–402.
- [30] Reiher, M. *Theor Chem Acc* **2006**, *116*, 241–252.
- [31] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Annals of Physics* **1974**, *82*, 89–155.
- [32] Varandas, A. J. C. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1985**, *120*, 401–424.
- [33] Varandas, A. J. C. *Adv. Chem. Phys* **1988**, *74*, 255–338.
- [34] Varandas, A. J. C. *Chemical physics letters* **1992**, *194*, 333–340.
- [35] Varandas, A. J. C. In *Lecture Notes in Chemistry*; Laganá, A., Riganelli, A., Eds.; Springer: Berlin, 2000; Vol. 75; pp 33–56.
- [36] Varandas, A. J. C. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 054120.
- [37] Varandas, A. J. C. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 134117.

- [38] Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions.*; 1st ed: (Chichester: Wiley), 1984.
- [39] Varandas, A. J. C.; Silva, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 941.
- [40] Varandas, A. J. C. *Mol. Phys.* **1987**, 60, 527.
- [41] Möller, D. *Chemistry of the Climate System.*; 1st ed: (Cottbus: Walter de Gruyter), 2010.
- [42] Martínez-Núñez, E.; Varandas, A. J. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, 5923–5932.
- [43] Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller Effect.*; 1st ed: (Cambridge University Press), 2006.
- [44] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063–1079.
- [45] Tables, N.-J. T. <http://kinetics.nist.gov/janaf/>; Acessado em 19 de fevereiro de 2018.
- [46] de Química na Web, N. L. <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>; Acessado em 19 de fevereiro de 2018.
- [47] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, Inc.: (New York, USA), 1996.