

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CÁLCULO DAS CONSTANTES  
ESPECTROSCÓPICAS DOS SISTEMAS  
DIATÔMICOS  $CH$ ,  $CN$ , E  $NH$  VIA AJUSTE DE  
CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL**

FABIO VIEIRA MOURA

Brasília, 26 de agosto de 2007

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CÁLCULO DAS CONSTANTES  
ESPECTROSCÓPICAS DOS SISTEMAS  
DIATÔMICOS *CH*, *CN*, E *NH* VIA AJUSTE DE  
CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL**

FABIO VIEIRA MOURA

ORIENTADOR: Prof. Ricardo Gargano

CO-ORIENTADORA: Alessandra F. A. Vilela

Brasília, 26 de agosto de 2007

**CÁLCULO DAS CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS  
DOS SISTEMAS DIATÔMICOS  $CH$ ,  $CN$ , E  $NH$  VIA  
AJUSTE DE CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL**

Por

Fabio Vieira Moura

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

**Prof. Dr. Ricardo Gargano**

(Orientador) IF-UnB

**Wiliam Ferreira da Cunha**

IF-UnB

**Pedro Henrique de Oliveira Neto**

IF-UnB

Brasília,

**Prof. Tarcísio Marciano**

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física

Universidade de Brasília

Dedico este trabalho ao Universo, que é entre outras coisas, a nossa casa. Dedico-o ainda a sua beleza, ao silêncio, ao seu mistério. Dedico-o a sua imensidão, a sua plenitude e sua escuridão, ou seja, DEDICO-O A VIDA!

“ Meu apelo, por uma revolução espiritual, não é um apelo por uma revolução religiosa. Considero que a espiritualidade esteja relacionada com aquelas qualidades do espírito humano - tais como amor e compaixão, paciência, tolerância, capacidade de perdoar, contentamento, noção de responsabilidade, noção de harmonia - que trazem felicidade tanto para a própria pessoa quanto para os outros. É por isso, que às vezes digo, que talvez se possa dispensar a religião. O que não se pode dispensar são essas qualidades espirituais básicas.”

*Dalai Lama*

# Agradecimentos

Ao meu orientador Ricardo Gargano, pela paciência, confiança, apoio e incentivo fundamentais na realização desse trabalho. Agradeço, imensamente, pela oportunidade de trabalhar com uma pessoa, que é entre outras coisas, um exemplo de cidadão humilde, simples e honesto. Agradeço-o ainda, pela generosa contribuição para com meu amadurecimento profissional.

Agradeço aos professores da pós-graduação que com a realização de seus trabalhos contribuem tanto para o progresso da ciência, quanto para o sucesso dos alunos e, conseqüentemente, para o engrandecimento do país. Não poderia deixar de agradecer a minha co-orientara Alessandra F. A. Vilela, por sua paciência e sua vasta experiência na área. Ao professor Geraldo Magela, pelo seu trato cordial e pela sua vasta sabedoria transmitida em conversas informais no instituto.

Agradeço ao apoio da minha família, as minhas irmãs: Flávia, Gilmara, e a minha adorada sobrinha, Giovana, que são o suporte da minha vida e que sempre cuidaram de mim. Em especial, agradeço, minha mãe Célia Vieira Moura e ao meu pai Esmeraldo Pereira Moura pelo exemplo de pessoa que sempre foi, além de um caráter inquebrantável - muito obrigado! Com todo carinho agradeço à Fabiana.

Um agradecimento, em especial, ao Ronni Amorim e ao Pedro Henrique de O. Neto. Agradeço de coração também aos outros amigos que cultivei aqui: Anderson, Alexandre, Abraão, Brunno “Padre”, Fábio Mendes, Fábio Japonês, Leonardo “tartaruga”, Ednardo “Edbenga”, Jonathas, Marcelo, Nanderson, Pedro, William “Vivi”, Daniela, Maíra, Alexandre, Lucas, Adoniel, “Cebola”, Alessandra “Sofia”, Camila, Tiago, Mirian, Karine, entre outros, sem menos importância.

Não poderia esquecer dos ex-professores que tive na graduação, eles me ajudaram a trilhar este caminho com muito profissionalismo e competência, sempre motivando-me com sua ampla visão de Física e de *fazer* Física. As Minhas sinceras amizade: Araken Werneck Rodrigues dos Santos, Paulo Eduardo de Brito, Sergio Luis Garavelli, entre outros, sem menos importância.

Aos meus ex-colegas de graduação Cleber, Diego, Warner, Rodrigo, que com certeza estão trilhando outros caminhos.

À coordenação de pós-graduação que com o seu trabalho diário possibilita que outros, além do nosso, seja realizado. Em especial, agradeço na secretaria da Física: Amanda, Célia, e todos outros.

# Resumo

O objeto central desse trabalho é a obtenção das constantes espectroscópicas vibracionais dos sistemas diatômicos CH, CN e NH. Para tanto foi necessário resolver a equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações nucleares, gerando assim as curvas de energia potencial (CEP) desses sistemas. Para resolver a equação eletrônica dos sistemas estudados foram utilizados vários níveis de cálculos e bases diferentes. Em seguida, estas CEPs foram ajustadas para forma analítica do tipo Rydberg generalizada e polinômios em coordenadas Bond Order, de graus 3, 4, 5 e 6. As constantes espectroscópicas obtidas para os sistemas em estudo, obtidas a partir das CEPs ajustadas, concordam muito bem com os resultados experimentais disponíveis da Literatura.



# Abstract

The main goal of this work was to determine the vibrational spectroscopic constants of the CH, CN and NH diatomic systems. It was necessary to evaluate the electronic Schrödinger equation to several nuclear configuration (potential energy curves) of these systems. To solve this equation it was used several levels and basis set functions. Following, these potential energy curves were fitted considering the Bond Order and Rydberg analytic functions. The CH, CN and NH spectroscopic constants were obtained through these fitting and they are in good agreement with the data found in the literature.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>O Problema Molecular</b>	<b>4</b>
2.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	6
2.2	Determinante de Slater e Aproximação de Hartree-Fock . . . . .	8
2.2.1	Método de Configuração de Interação (CI). . . . .	16
2.2.2	Configuração de Interação Quadrática (QCI). . . . .	18
2.2.3	Método <i>Coupled Cluster</i> (CC). . . . .	21
2.2.4	O Método Møller-Plesset. . . . .	24
2.3	Tipos de Funções de Base. . . . .	28
2.3.1	Orbital do tipo Slater e Orbital Gaussiano. . . . .	28
2.3.2	Polinômios em Coordenadas Bond-Order. . . . .	30
2.3.3	Forma Analítica de Rydberg. . . . .	31
2.3.4	Equação de Schrödinger Nuclear e Energias Ro-vibracionais. . . . .	32
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>36</b>
3.0.5	Sistema CH . . . . .	38
3.0.6	Sistema CN . . . . .	44
3.0.7	Sistema NH. . . . .	47
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas.</b>	<b>62</b>
	<b>Referências</b>	<b>65</b>

<b>A</b>	<b>Níveis de Cálculo e Base</b>	<b>70</b>
<b>B</b>	<b>Fatores de Conversão</b>	<b>72</b>

## Lista de Tabelas

3.1	Coeficientes encontrados para os ajustes BO5 aug-d-cc-pvdz e BO6 6-311++G(3d2f,3p2d) para o sistema CH. . . . .	39
3.2	Valores das constantes espectroscópicas vibracionais obtidas para vários níveis de cálculos e bases diferentes. . . . .	41
3.3	Coeficientes encontrados via ajuste Ryd4 utilizando a base 6-311++(3d2f,3p2d) (base1). . . . .	42
3.4	Constantes espectroscópicas vibracionais obtidas com a forma analítica Rydberg para o diátomo CH utilizando a base 6-311++G(3d2f,3p2d). . . . .	43
3.5	Coeficientes ajustados utilizando às energias obtidas no nível de cálculo QCISD utilizando a forma analítica Ryd5 para o sistema CN. . . . .	45
3.6	Constantes espectroscópicas vibracionais para o sistema CN para várias funções de base. . . . .	46
3.7	Coeficientes obtidos via cálculo QCISD para uma base Aug-cc-pvdz com beta livre e fixo. . . . .	49
3.8	Constantes espectroscópicas vibracionais obtidas via ajuste BO5 e níveis de cálculos QCISD/aug-cc-pvcz e QCISD/ aug-d-cc-pvdz. . . . .	51
3.9	Coeficientes encontrados via ajuste Ryd3 e Ryd4 utilizando as bases aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz para o nível de cálculo QCISD. . . . .	52
3.10	Constantes espectroscópicas vibracionais para os ajustes Ryd3, Ryd4 e Ryd5 para o nível de cálculo QCISD. . . . .	54
3.11	Coeficientes obtidos no ajuste das energias utilizando o cálculo CCSD e base aug-d-cc-pVDZ com beta livre e fixo. . . . .	56

3.12	Constantes espectroscópicas vibracionais para os ajustes BO5 para o nível de cálculo CCSD. . . . .	56
3.13	Coefficientes encontrados para os ajustes Ryd3 e Ryd4 utilizando as bases aug-d-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz para o nível de cálculo CCSD. .	58
3.14	Constantes espectroscópicas vibracionais obtidas via ajuste Rydberg para o sistema NH . . . . .	60

## Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de um sistema com N elétrons e M núcleos	5
3.1	Comparação entre as energias eletrônicas obtidas com os métodos CC e QCI, para o sistema CH.	37
3.2	Comparação das curvas de energia potencial obtidas via método variacional e perturbativo.	38
3.3	Ajuste de curva do sistema CH via BO6 valendo-se da base 6-311++(3d2f,3p2d)	40
3.4	Ajuste de curva do sistema CH via BO5 valendo-se da base aug-d-cc-pvdz.	40
3.5	Ajuste de curva do sistema CH via Ryd4 e 6-311++G(3d2f,3p2d).	43
3.6	Comparação das energias <i>ab initio</i> com o ajuste Ryd5 para o sistema CN.	46
3.7	Distorções encontradas entre o método perturbativo e os outros métodos utilizados para o cálculo da CEP do sistema NH.	48
3.8	Ajuste da CEP do sistema NH via ajuste BO5 e nível de cálculo QCISD com beta livre (a) e beta fixo (b).	50
3.9	Ajuste da CEP do sistema NH via ajustes Ryd3 e base aug-cc-pvdz (a) e Ryd4 com a base aug-d-cc-pvdz (b) para o nível de cálculo QCISD.	53
3.10	Ajuste da CEP do sistema NH via ajuste BO5 com beta livre (3.6a) e beta fixo (3.6b) para o nível de cálculo CCSD.	57

3.11 Ajustes da CEP do sistema NH via ajuste Ryd3 e Ryd4 e nível de cálculo CCSD. . . . .	59
---	----

## Capítulo 1

# Introdução

Para estudar quanticamente sistemas moleculares estáveis e não-estáveis, inicialmente recorreremos a uma das aproximações mais importante dentro da Física Atômica e Molecular que é a Aproximação de Born-Oppenheimer (A.B.O) [1]. A A.B.O separa a equação de Schrödinger molecular em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear. A solução da parte eletrônica fornece, entre outras propriedades, a energia potencial para cada configuração nuclear, a chamada Superfície de Energia Potencial (SEP), que influenciará no movimento dos núcleos, tornando-a assim a responsável direta pela dinâmica molecular. Existem na literatura diversos métodos para resolver a equação de Schrödinger eletrônica entre as quais citamos a Aproximação de Hartree-Fock [5], Método de Interação de Configuração [5], Métodos Perturbativos de Segunda, Terceira e quarta ordem [1], entre outros. Todas estas metodologias estão implementadas em pacotes computacionais como o GAUSSIAN [2], GAMESS [4], MOLPRO [3], MOLCAS [6], além de outros mais. A solução da equação de Schrödinger nuclear só pode ser resolvida se conhecermos primeiramente a solução da equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações nucleares, que entra na equação nuclear como potencial na hamiltoniana nuclear. A solução desta equação resultará nos movimentos rotacionais, vibracionais e translacionais do sistema molecular em estudo. Existem na literatura vários métodos para resolver esta equação, neste trabalho utilizamos o método da representação da variável dis-



creta (DVR) [7].

Nesta dissertação determinamos as constantes espectroscópicas vibracionais  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$  [16] dos sistemas moleculares diatômicos CH, CN e NH. Estes sistemas são de muito interesse, do ponto de vista, aplicativo no campo da química da combustão e da atmosfera, da química dos plasmas e química interestelar [8] e [39]. Mantovani, [39] em sua Dissertação de mestrado, intitulada “Probabilidades de Emissão Espontâneas, forças de oscilador e Tempos de vida radiativos de 9 espécies moleculares de interesse em meios astrofísicos” usou as constantes espectroscópicas rotacionais e vibracionais de vários sistemas disponíveis na literatura, para aplicar em sistemas moleculares diatômicos de seu interesse. Uma vez que estas espécies físicas moleculares, por ela estudadas, participam de processos químicos relevantes para a compreensão das condições físicas reinantes no meio interestelar bem como em atmosferas de estrelas frias, no Sol e em Cometas. Segundo este trabalho, em virtude das suas ricas estruturas energéticas rotacional, vibracional e eletrônica, as espécies moleculares são muito importantes para o estudo das condições físicas nos locais onde se encontram no meio interestelar. Deste modo, se faz necessário à compreensão de processos atômicos e moleculares, uma vez que muitos desses processos participam da análise espectral.

Para tanto, determinamos inicialmente, dentro da A.B.O, as energias eletrônicas destes sistemas para várias configurações nucleares utilizando os melhores níveis de cálculo e base disponíveis para descrever estes sistemas. Em seguida, estas energias eletrônicas foram ajustadas para uma forma analítica do tipo Rydberg Generalizada [9] e/ou polinômios em coordenadas Bond Order (BO) [10]. De posse destas formas analíticas, determinamos as constantes espectroscópicas vibracionais destes sistemas. Este cálculo foi obtido combinando a solução da equação de Schrödinger nuclear e uma equação empírica [9], que envolve as constantes espectroscópicas vibracionais.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: No capítulo dois iremos tratar do problema molecular. Este engloba a A.B.O, Determinante de Slater e

aproximação de Hartree-Fock. Ainda neste capítulo, tratamos dos métodos utilizados para obtenção das CEPs. Em seguida, discutimos de forma resumida, os tipos de funções de bases utilizadas neste trabalho, bem como os polinômios utilizados para obtenção dos ajustes das curvas de energia potencial; No terceiro capítulo, mostramos os resultados obtidos dos sistemas CH, CN e NH. Por fim, no quarto e último capítulo apresentamos as conclusões e perspectivas desse trabalho.

## Capítulo 2

# O Problema Molecular

*“...O papel da ciência não consiste em meramente resolver problemas. O papel da ciência é entre outras coisas, Buscar desafios...”*

*Fábio Vieira Moura*

Para descrever teoricamente um sistema molecular devemos encontrar a solução da equação de Schrödinger, no nosso caso, independente do tempo, sem correção relativísticas e efeitos de spin-órbita

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

em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano e E representa a energia total do sistema.  $\{\vec{r}\}$  e  $\{\vec{R}\}$  representam, de acordo com a figura (2.1), o conjunto de distâncias relativas aos elétrons e núcleos do sistema.

Em unidades atômicas o Hamiltoniano para um sistema constituído por N elétrons e M núcleos é descrito da seguinte forma

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

Os dois primeiros termos da equação 2.2 representam as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Enquanto os três últimos termos representam

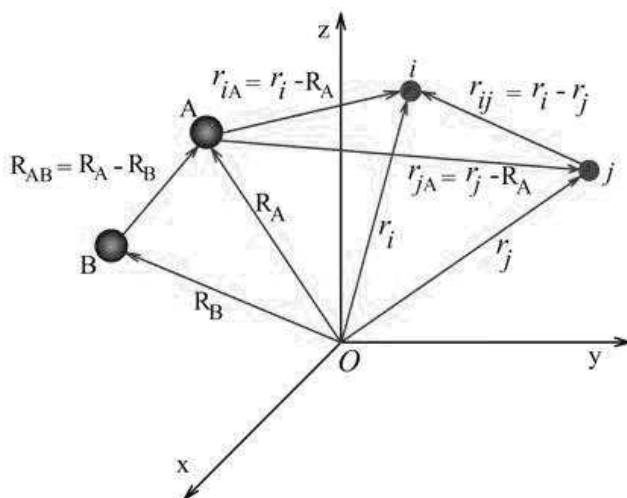


Figura 2.1: Representação esquemática de um sistema com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos

a interação núcleo-elétron, núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. O terceiro termo da equação 2.2, interação elétron-núcleo, é forte o suficiente a ponto de não ser desprezada. Deste modo, este termo não permite desacoplar o hamiltoniano em uma parte nuclear e a outra eletrônica. Se isso fosse possível poderíamos ter uma função de onda da molécula como um produto das duas funções de onda: uma nuclear outra eletrônica. Sendo assim, faz-se necessário o uso de aproximações para a resolução desta equação. Uma maneira de contornar este problema é utilizar a A.B.O. Substituindo a equação 2.2 em 2.1 temos

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.3)$$

O operador  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  (Laplaciano) envolvem diferenciações com respeito as coordenadas dos elétrons e os núcleos, respectivamente.

## 2.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A gênese do problema de Física Molecular é a resolução da equação de Schrodinger, (2.1), cuja solução exata, até mesmo para sistemas atômicos mais simples, é inviável. Desse modo, a única maneira de se resolver a equação de Schrodinger para sistemas com muitos elétrons, é através de aproximações.

A A.B.O fundamenta-se no fato de que os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons (a massa do próton é cerca de 1840 vezes maior que a massa do elétron) desta maneira, os prótons se movem muito mais lentamente que os elétrons. Podemos escrever a função de onda em termos de uma expansão adiabática [1] parametrizada, como sendo

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{r}; \vec{R})\chi(\vec{R}). \quad (2.4)$$

onde a função de onda eletrônica  $\Phi(\vec{r}; \vec{R})$  depende parametricamente das coordenadas nucleares e  $\chi(\vec{R})$  é a função de onda nuclear. Substituindo a expressão (2.4) na equação (2.3) tem-se

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi(\vec{r}; \vec{R})\chi(\vec{R}) = E\Phi(\vec{r}; \vec{R})\chi(\vec{R}). \quad (2.5)$$

Substituindo o desenvolvimento

$$\nabla_A^2[\phi(\vec{r}; \vec{R})\chi(\vec{R})] = [\nabla_A^2\phi(\vec{r}; \vec{R})]\chi(\vec{R}) + 2\nabla_A\phi(\vec{r}; \vec{R}) \cdot \nabla_A\chi(\vec{R}) + \phi(\vec{r}; \vec{R})[\nabla_A^2\chi(\vec{R})], \quad (2.6)$$

na equação (2.5) e lembrando que  $\phi(\vec{r}; \vec{R})$  varia adiabaticamente com as distâncias internucleares, então é factível considerar que  $\nabla_A \Phi(\vec{r}; \vec{R})$  e  $\nabla_A^2 \Phi(\vec{r}; \vec{R})$  são muito pequenos, e podem ser considerados desprezíveis quando os mesmos estão divididos pelas massas dos núcleos. Desta forma, temos

$$\nabla_A^2 [\Phi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R})] \approx \Phi(\vec{r}; \vec{R}) \frac{\nabla_A^2}{M_A} \chi(\vec{R}). \quad (2.7)$$

Este procedimento ao qual acabamos de chegar configura a A.B.O ou aproximação adiabática. Substituindo a equação (2.7) na equação (2.5) temos,

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{(2)} \chi(\vec{R}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Phi(\vec{r}; \vec{R}) - \Phi(\vec{r}; \vec{R}) \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\vec{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \Phi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R}) \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \Phi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{ij}} \Phi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R}) = E \Phi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Se dividirmos a equação (2.8) por  $\phi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R})$ , e separarmos a parte eletrônica da nuclear, temos

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{\chi(\vec{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\vec{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = \\ & + \frac{1}{2\Phi(\vec{r}; \vec{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Phi(\vec{r}; \vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Para que a equação acima seja satisfeita, temos que fazer o segundo membro da equação (2.9) depender apenas de  $\vec{R}$ . Então

$$\frac{1}{2\Phi(\vec{r}; \vec{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Phi(\vec{r}; \vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\epsilon(\vec{R}), \quad (2.10)$$

e

$$-\frac{1}{\chi(\vec{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\vec{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = -\epsilon(\vec{R}). \quad (2.11)$$

Multiplicando a equação (2.10) por  $-\phi(\vec{r}; \vec{R})$ , e a equação (2.11) por  $\chi(\vec{R})$ , temos assim a equação de Schrödinger eletrônica

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon(\vec{R}) \Phi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.12)$$

e a equação de Schrödinger nuclear

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\vec{R}) \right] \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}). \quad (2.13)$$

A equação (2.12) descreve, entre outras propriedades, a energia potencial eletrônica para cada configuração nuclear, enquanto a equação de Schrödinger nuclear (2.13) descreve a dinâmicas dos núcleos.

## 2.2 Determinante de Slater e Aproximação de Hartree-Fock

Descreveremos, nesta seção, os métodos utilizados nesta dissertação para resolver a equação de Schrödinger eletrônica (2.12).

Esta equação depende somente das coordenadas espaciais dos elétrons. Desta forma, para termos uma descrição completa dos elétrons, temos que considerar o seu spin. Dentro do contexto da mecânica quântica não-relativística, isto pode ser realizado introduzindo as funções de  $\alpha(\omega)$  (representando os spin ( $\uparrow$ ) *up*) e  $\beta(\omega)$  (representando os spin ( $\downarrow$ ) *down*), respectivamente. Essas funções são completas e ortonormais, ou seja

$$\begin{aligned} \int \alpha^* \alpha d\omega &= \int \beta^* \beta d\omega = 1 \\ \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \end{aligned} \quad (2.14)$$

e que conseqüentemente

$$\begin{aligned} \int \alpha^* \beta d\omega &= \int \beta^* \alpha d\omega = 0 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde  $\omega$  é uma variável de spin não especificada.

Dentro deste formalismo o elétron é discutido não somente pelos três coordenadas espaciais  $\vec{r}$ , mas também pela coordenada de spin  $\omega$ . Desta forma, as quatro

coordenadas que descrevem os elétrons são

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}. \quad (2.16)$$

A função de onda, que descreve um sistema com N elétrons, é função das coordenadas  $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$  e pode ser escrita como

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N). \quad (2.17)$$

No entanto, para que a função de onda multi-eletrônica  $\Phi$  descreva corretamente um sistema fermiônico a mesma deve ser antissimétrica com relação a troca da coordenada  $\vec{x}$  (espacial e de spin) de qualquer dois elétrons (Princípio de exclusão de Pauli). Podemos construir a função de onda apropriada para descrever um único elétron. Estas funções podem ser escritas multiplicando a função de onda espacial (orbital espacial)  $\Psi(\vec{r})$ , pelas funções de spin  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , respectivamente, ou seja

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \Psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ ou \\ \Psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.18)$$

$\chi(\vec{x})$  é conhecido como spin-orbital e esta função de onda descreve tanto a distribuição espacial como a de spin de um elétron. Agora se faz necessário construir funções de onda para um sistema multi-eletrônico o que satisfaz o princípio da anti-simetria. Um procedimento para construir tal função foi realizado por Slater [1] ao construir a função de onda em termos de um determinante (determinante de Slater), ou seja

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \quad (2.19)$$

$$|\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\dots\chi_N(x_N)\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle$$



em que  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é apenas o fator de normalização.

O determinante de Slater descrito acima é considerado como um determinante restrito, pois tanto o Spin  $\alpha$  como  $\omega$  possuem a mesma parte espacial  $\Psi(\vec{r})$ . Quando isto não acontece, temos um determinante não-restrito. Veja que a função de onda não só tem que satisfazer a equação Schrödinger, mas também tem que obedecer o princípio da antisimetria.

Antes de encontrar os spins orbitais moleculares, vamos ver algumas propriedades deste determinante. O determinante de Slater pode ser escrito em termos do operador permutação que troca os índices das linhas (ou colunas) dos elementos da matriz. Desta forma, podemos escrever

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi(\vec{x}_1) \chi(\vec{x}_2) \chi(\vec{x}_3) \dots \}. \quad (2.20)$$

onde  $P_i$  é o operador que gera a  $i$ -ésima permutação dos índices de  $\vec{x}$  e  $p_i$  é o número de trocas necessárias para que a  $i$ -ésima permutação aconteça.

Admitindo que os spins orbitais sejam ortonormais, podemos mostrar que a função de onda  $|\Phi\rangle$  é ortonormalizado. Este fato pode ser verificado da seguinte forma

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \int \dots \int \chi^* \chi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \dots \int P_i \{ \chi^*(\vec{x}_1) \chi(\vec{x}_1) \dots \} \\ &\quad x P_j \{ \chi^*(\vec{x}_1) \chi(\vec{x}_1) \dots \} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n, \end{aligned} \quad (2.21)$$

Na expressão acima só restarão integrais diferentes de zero quando  $i = j$ . Desta forma, temos

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} 1 = 1. \quad (2.22)$$

O Hamiltoniano eletrônico da equação (2.12) pode ser separado em uma parte onde só depende de 1 elétron, dado por

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.23)$$

com

$$h(i) = \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.24)$$

Um outro que depende de 2 elétrons,

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.25)$$

Com esta separação do Hamiltoniano, podemos verificar como ficam os valores esperados

$$\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle = \int \dots \int \chi^* O_1 \chi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \quad (2.26)$$

$$= \int \dots \int \chi^* [h(1) + \dots + h(n)] \chi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \quad (2.27)$$

como os elétrons são indistinguíveis, temos

$$\int \dots \int \chi^* h(1) \chi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n = \int \dots \int \chi^* h(2) \chi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \quad (2.28)$$

$$= \int \dots \int \chi^* h(n) \chi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \quad (2.29)$$

de modo que

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= N \int \dots \int \chi^* h(1) \chi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \\ &= \frac{N}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)_i^p (-1)_j^p \int \dots \int P_i \{ \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \} \\ &\quad \times h(1) P_j \{ \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n, \end{aligned} \quad (2.30)$$

mas se N elétrons ocupam os mesmos spins orbitais em ambas permutações, (condição para termos integrais diferentes de zero) então as permutações  $P_i$  e  $P_j$  terão que ser iguais, ou seja:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \int \dots \int \int P_i \{ \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \} \\ &\quad \times h(1) P_1 \{ \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n. \end{aligned} \quad (2.31)$$

O elétron 1 ocupa cada spin orbital uma vez que é feito a soma sobre todas permutações, ou seja,  $(N - 1)!$  vezes, logo temos

$$\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle = (N - 1)! \frac{1}{(N - 1)!} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\vec{x}_1) |h(1)| \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1. \quad (2.32)$$

Definindo

$$\langle i | h | i \rangle = \langle \Phi_i | h | \Phi_i \rangle \int \psi_i^*(\vec{x}_1) |h(1)| \psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.33)$$

então podemos escrever

$$\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle. \quad (2.34)$$

Vamos considerar agora, a integral de dois elétrons

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle &= \int \dots \int \Phi^* O_2 \Phi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \\ &= \int \dots \int \Phi^* \left[ \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right] \Phi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \end{aligned} \quad (2.35)$$

Usando da indistinguibilidade dos elétrons, temos

$$\begin{aligned} \int \dots \int \Phi^* \frac{1}{r_{12}} \Phi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n &= \int \dots \int \Phi^* \frac{1}{r_{13}} \Phi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \\ &= \int \dots \int \Phi^* \frac{1}{r_{23}} \Phi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \\ &= \dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

de tal forma que a equação (2.35) pode ser escrita da seguinte forma

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Phi^* \frac{1}{r_{12}} \Phi d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \quad (2.37)$$

o termo  $\frac{N(N-1)}{2}$  é o número de pares de elétrons, sem repetição que irão aparecer na equação (2.35). Assim temos

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)_i^p (-1)_j^p \int \dots \int P_i \{ \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) \dots \} \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} P_j \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Neste caso sabemos que o operador  $1/r_{12}$  envolvem os pares de elétrons, estes devem ocupar os mesmos spin-orbitais nas duas permutações. Temos então, apenas duas possibilidades de  $P_i$  e  $P_j$ , ou seja,  $P_j=P_i$  ou  $P_j \neq P_i$ . Dessa forma, temos

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle &= (N-2)! \frac{N(N-1)}{2N!} \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \int \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} [\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1)] d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Para simplificar a notação definimos

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.40)$$

com isto temos:

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle. \quad (2.41)$$

De posse do resultado que obtivemos nas equações (2.35) e (2.41) o valor da energia da parte eletrônica pode ser escrita como

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | h | ij \rangle - \langle ij | h | ji \rangle. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Dada a função de onda determinantal  $|\Phi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$ , então a energia dada pela expressão (2.42) é uma função dos spin orbitais  $\{\chi_i\}$ . Para obter as equações de HF devemos minimizar  $E\{\chi_i\}$  com respeito ao spin orbitais  $\{\chi_i\}$ , sujeito ao vínculo da ortonormalização dos spins-orbitais, ou seja

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.43)$$

De modo que

$$\int d\vec{x}_1 \chi_i^*(1) \chi_j(1) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.44)$$

Este problema pode ser resolvido utilizando a idéia dos multiplicadores de Lagrange [1]. O procedimento consiste em minimizar o funcional

$$L[\{\chi\}] = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\epsilon_{ji} \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (2.45)$$

onde os coeficientes  $\delta_{ij}$  são os multiplicadores de Lagrange. Como L é real e  $\langle j | i \rangle = \langle i | j \rangle^*$ , os multiplicadores de Lagrange devem ser elementos da matriz hamiltoniana  $\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*$ . Agora vamos minimizar L, se cada um dos spin-orbitais sofre uma pequena variação  $\delta\chi$ , então L irá sofrer também. Neste caso, temos

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta\chi_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \delta\chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \\ &+ \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \delta\chi_j \rangle \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \delta\chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \\ &+ \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \delta\chi_j \rangle \\ &- \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} [\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle] \end{aligned} \quad (2.46)$$

tomando  $\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \delta\chi_i | \chi_j \chi_i \rangle$ , podemos trocar os índices i e j no somatório duplo. Desta forma, temos

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta\chi_i \rangle \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_i \chi_j \rangle \\ &- \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_i \chi_j \rangle \\ &- \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} [\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle]. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Vamos definir agora os operadores de Coulomb,  $J_j$  e de troca,  $K_j$  pelas seguintes expressões

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) &= \left[ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \chi_i(\vec{x}_1) \\ \mathcal{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) &= \left[ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \chi_j(\vec{x}_1).\end{aligned}\quad (2.48)$$

Podemos reescrever (2.47) da seguinte maneira

$$\begin{aligned}\delta L = \sum_{i=1}^N \int \delta\chi_i(x_1) \{ & h(\vec{x}_1)\chi_i(x_1) + \sum_{j=1}^N [\mathcal{J}_j(\vec{x}_1) - \mathcal{K}_j(\vec{x}_1)]\chi_i(\vec{x}_1) \\ & - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji}\chi_j(\vec{x}_1) \} d\vec{x}_1 + \text{complexo conjugado}.\end{aligned}\quad (2.49)$$

Então, para que L seja um mínimo devemos ter  $\delta L = 0$  e, como  $\delta\chi_i^*$  é um valor arbitrário, temos que

$$\{h(\vec{x}_1) + \sum_{j=1}^N \mathcal{J}_j(\vec{x}_1) - \mathcal{K}_j(\vec{x}_1)\}\chi_i(\vec{x}_1) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji}\chi_j(\vec{x}_1)d\vec{x}_1$$

os termos da equação acima dentro do colchete é o chamado *operador de Fock*. Desta forma, podemos escrever a equação de HF na forma não canônica, como sendo

$$f(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji}(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_1).$$

Na aproximação de HF, estamos trocando o problema de N elétrons por N equações a um único elétron. Este elétron, entretanto, está sob influência do potencial gerado pelo campo médio devido a presença dos N-1 demais elétrons. Usando a transformação unitária  $\chi'_i = \chi_j \bigcup_{ji}$ , podemos escrever a equação de Hartree-Fock na seguinte forma canônica

$$f'(\vec{x}_1)\chi'_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i\chi'_i(\vec{x}_1).$$

Na realidade, o operador de Fock depende dos spins orbitais, logo temos que tanto a equação de HF na forma canônica, como na forma não canônica, devem ser resolvidas iterativamente via método SCF (do inglês "*Self consistent Field*") [1]. Lembrando

que o método HF não leva em consideração a correlação eletrônica. Logo se quisermos incluí-las devemos descrever o nosso problema considerando outros métodos mais acurados conhecidos como métodos Pós-HF. A seguir faremos uma descrição breve dos métodos Pós-HF utilizados nesta dissertação para incluir a correlação eletrônica nos sistemas que estamos estudando.

### 2.2.1 Método de Configuração de Interação (CI).

Como foi descrito nas seções anteriores,  $|\Phi_0\rangle$  é um determinante formado pelos N spins-orbitais de energia mais baixa. No entanto, podemos formar além de  $|\Phi_0\rangle$ , um número grande de outros determinantes de N elétrons a partir de 2k spin-orbitais. Por conveniência, esses novos determinantes podem ser obtidos a partir do quanto eles diferenciam de  $|\Phi_0\rangle$ . Desta forma, o conjunto de determinantes possíveis incluem  $|\Phi_0\rangle$ , determinantes com simples excitações  $|\Phi_a^r\rangle$  (o qual difere de  $|\Phi_0\rangle$ ) trocando o  $\chi_a$  (inicialmente ocupado) por  $\chi_r$  (inicialmente desocupado), com duplas excitações  $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ , triplas excitações e assim por diante. com isto podemos escrever funções de onda multieletrônicas como uma base para expandir uma função de onda multieletrônica exata, ou seja:

$$|\Phi_0^{CI}\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_a \sum_r c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.50)$$

$$+ \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.51)$$

onde  $a, b$  e  $c$  representam os pares de spin-orbitais ocupados e  $r, s$  e  $t$  representam os spin orbitais virtuais ou não ocupados. Este procedimento é conhecido como CI (do inglês “*Configuration Interaction*”). Como

$$\langle \Phi_0^{CI} | \Phi_0^{CI} \rangle = 1 + \sum_{a,r} (c_a^r)^2 + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} (C_{ab}^{rs})^2 + \dots \quad (2.52)$$

então podemos dizer que  $|\Phi_0\rangle$  não é normalizada. No entanto, temos que

$$\langle \Phi_0^{CI} | \Phi_0^{CI} \rangle = 1 \quad (\textit{normalização intermediária}) \quad (2.53)$$

Dentro do método CI, temos

$$\hat{H}_{el}|\Phi_0^{CI}\rangle = \varepsilon_0|\Phi_0^{CI}\rangle \quad (2.54)$$

onde  $|\Phi_0^{CI}\rangle$  é dado pela equação (2.50). Podemos escrever a equação acima como

$$(\hat{H}_{el} - E_0)|\Phi_0^{CI}\rangle = (\varepsilon_0 - E_0)|\Phi_0^{CI}\rangle = E_{corr}|\Phi_0^{CI}\rangle \quad (2.55)$$

onde  $E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0$  é a energia de correlação eletrônica. Multiplicando a equação (2.55) por  $\langle\Phi_0|$ , temos:

$$\langle\Phi_0|\hat{H} - E_0|\Phi_0^{CI}\rangle = E_{corr}\langle\Phi_0|\Phi_0^{CI}\rangle. \quad (2.56)$$

Substituindo a expressão (2.50) na equação (2.56), e usando o teorema de Brillouin<sup>1</sup> e o fato que as excitações triplas e ordem superiores não misturam com  $|\Phi_0\rangle$ , temos

$$\begin{aligned} \langle\Phi_0|\hat{H} - E_0|\Phi_0^{CI}\rangle &= \langle\Phi_0|H - E_0(|\Phi_0^{CI}\rangle + \sum_{a,r} C_a^r|\Phi_0^r\rangle + \sum_{\substack{<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots) \\ &= \sum_{\substack{<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs}\langle\Phi_0|H|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = E_{corr}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Através da equação (2.55) podemos mostrar que  $E_{corr}$  é determinada somente pelos coeficientes das duplas excitações. Este fato não significa que somente as duplas excitações são necessárias para serem incluídas na descrição exata CI no estado fundamental. Os coeficientes  $\{C_{ab}^{rs}\}$  são afetados pela presença de outras excitações. Isto pode ser visto, multiplicando a equação (2.55) por  $\langle\Phi_a^r|$ , ou seja

$$\langle\Phi_a^r|\hat{H} - E_0|\Phi_0^{CI}\rangle = E_{corr}\langle\Phi_a^r|\Phi_0^{CI}\rangle. \quad (2.58)$$

Usando o teorema de Brillouin, a equação (2.58), torna-se

$$\sum_{a,r} C_a^r \langle\Phi_a^r|H - E_0(|\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} \langle\Phi_a^r|H|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} \langle\Phi_a^r|H|\Phi_{abc}^{rst}\rangle) = E_{corr} C_a^r. \quad (2.59)$$

<sup>1</sup>Este teorema garante que um estado excitado não interage com o estado fundamental.



A equação (2.59) contém coeficientes das funções de onda com simples, duplas e triplas excitações. Continuando o procedimento acima e multiplicando a equação (2.55) por  $\langle \Phi_{ab}^{rs} |$ ,  $\langle \Phi_{abc}^{rst} |$ , etc. Temos um sistema de equações que devem ser resolvidas simultaneamente para obter energia de correlação eletrônica. Este conjunto de equações acopladas é extremamente grande se todas as excitações são incluídas, isto deixa o método CI computacionalmente impraticável, mesmo para os sistemas mais simples. Para torná-lo computacionalmente viável, a expansão utilizada na função CI deve ser truncada. Desta forma temos o CI com simples e duplas excitações (CISD) e com simples, duplas e triplas excitações (CISD(T)) e assim por diante.

### 2.2.2 Configuração de Interação Quadrática (QCI).

O método QCI, (do Inglês "Quadratic configuration interaction") é uma extensão do método CI. O QCI corrige erros de auto-consistência para simples e duplas excitações do CI. A equação do método CI é modificada introduzindo um novo termo, que neste caso é um termo quadrático, na configuração dos coeficientes, os quais nos dão uma auto-consistência na energia total resultante.

O que se espera desse método é na realidade uma modificação das equações de CI, de uma forma simples, com o objetivo principal de restabelecer sua auto-consistência. Vamos considerar o caso não restrito e vamos considerar os símbolos  $a, b, c, \dots$  para spin-orbitais ocupados e  $r, s, t, \dots$  para virtuais.

Podemos definir outras funções de onda determinantis, a partir de  $|\Phi_0\rangle$ , substituindo os spins orbitais ocupados pelos virtuais. Para seguir este procedimento, definimos os operadores de substituição simples, duplas, tripla, e etc como sendo

$$T_1 = \sum_a c_a^r t_a^r,$$

$$\begin{aligned}
T_2 &= \frac{1}{4} \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} t_{ab}^{rs}, \\
T_3 &= \frac{1}{36} \sum_{abcrst} c_{abc}^{rst} t_{abc}^{rst},
\end{aligned} \tag{2.60}$$

onde  $t_a^r, t_{ab}^{rs} \dots$  são operadores de substituições e o índice  $c$  são os coeficientes a serem determinados. Desta forma,  $T_2\Phi_0$  é uma combinação linear geral de todos determinantes obtidos por uma dupla substituição a partir de  $\Phi_0$ . Vários tipos de funções de onda antissimétricas podem ser obtidas aplicando as várias funções dos operadores T em  $|\Phi_0\rangle$ , ou seja

$$|\Phi\rangle = f(T_1, T_2 \dots) |\Phi_0\rangle. \tag{2.61}$$

Com esta aplicação podemos determinar os coeficientes não conhecidos  $c$  por uma apropriada projeção da função de onda  $(H - E)\Phi$ , com H sendo a hamiltoniana eletrônica e E a energia total do sistema. Com este procedimento, temos

$$\langle \Phi_0 | H - E | \Phi \rangle = 0, \tag{2.62}$$

$$\langle \Phi_a^r | H - E | \Phi \rangle = 0, \tag{2.63}$$

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | H - E | \Phi \rangle = 0, \tag{2.64}$$

onde  $\Psi_a^r$  é o determinante com uma simples substituição obtido através da atuação de  $t_a^r |\Phi_0\rangle$ , e assim por diante. O número de tais equações projetadas podem ser escolhidas para serem iguais ao número de coeficientes (mais energia) não conhecidas. Desta forma, se são testados somente operadores de simples e duplas substituições, então as equações de (2.62) a (2.64) são suficientes para determinar os coeficientes  $c_a^r$  e  $c_{ab}^{rs}$  e a energia E que queremos conhecer.

A escolha mais simples que podemos usar para a função de configuração é aquela linear[21]. Com esta escolha temos as seguintes funções de onda CI

$$|\Phi_{CID}\rangle = (1 + T_2) |\Phi_0\rangle \tag{2.65}$$

$$|\Phi_{CISD}\rangle = (1 + T_1 + T_2) |\Phi_0\rangle. \tag{2.66}$$

Usando o conceito de normalização intermediária  $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$ , então as equações de projeções (2.62) a (2.64) são idênticas ao resultado exato CI completo,

$$H = F + V \quad (2.67)$$

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (2.68)$$

$$E = E_0 + E_{corr} \quad (2.69)$$

$$\bar{H} = H - E_{HF} \quad (2.70)$$

$$\bar{V} = V - \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \quad (2.71)$$

onde  $F$  é o operador de Fock, então as equações de projeções CISD podem ser escritas como

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | T_2 \Phi_0 \rangle = E_{corr}, \quad (2.72)$$

$$\langle \Phi_a^r | H | (T_1 + T_2) \Phi_0 \rangle = c_a^r E_{corr}, \quad (2.73)$$

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | \hat{H} | (1 + T_1 + T_2) \Phi_0 \rangle = c_{ab}^{rs} E_{corr}. \quad (2.74)$$

Para testar estas equações a partir das equações (2.62), (2.63) e (2.64), é só substituir  $\langle \Phi_a^r | H | \Phi_0 \rangle$  por zero para todos  $a$  e  $r$ .

A energia sugerida pelas equações acima ainda não é auto-consistente. Isto acontece devido ao fato de que só há termos quadráticos com  $a$  no lado direito das equações (2.73) e (2.74), enquanto que do lado esquerdo os termos são lineares. Para corrigir isto, temos que adicionar termos quadráticos a esquerda das equações (2.73) e (2.74), para eliminar o termo a direita das equações envolvendo a  $E_{corr}$ . Com este procedimento, temos

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | T_2 \Phi_0 \rangle = E_{corr}, \quad (2.75)$$

$$\langle \Phi_a^r | \hat{H} | (T_1 + T_2 + T_1 T_2) \Phi_0 \rangle = c_a^r E_{corr}, \quad (2.76)$$

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | \hat{H} | (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2) \Phi_0 \rangle = c_{ab}^{rs} E_{corr}, \quad (2.77)$$

onde estas equações agora são auto-consistentes. O procedimento empregado nas últimas equações pode ser empregado para o CI. Utilizando os termos quadráticos,

que foram somado para levar em conta a auto-consistência, (o método teórico implícito nas equações (2.73) e (2.74) pode ser descrito como um CI, com termos quadráticos adicionados para recuperar a auto consistência). O conceito formal de QCI pode ser obtido também para níveis mais altos de substituições [21].

### 2.2.3 Método *Coupled Cluster* (CC).

O método de agrupamento de Cluster, CC (do inglês “*Coupled cluster*”) foi inicialmente desenvolvido por Frits Coester e Hermann Kümmel em 1950<sup>2</sup>. Dez anos depois, e em 1960, o mesmo foi reformulado por Jiri Cizek e Josef Paldes para obter o termo de correlação eletrônica.

Dada a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.78)$$

o método CC fornece como resultado a equação de movimento e também soluções aproximadas de estados excitados do sistema. Dentro desta metodologia a função de onda eletrônica é dada por

$$|\Phi\rangle = e^T|\Phi_0\rangle, \quad (2.79)$$

onde  $\Phi_0$  é o determinante de Slater,  $\hat{T}$  é um operador de excitação, o qual atuando em  $\Phi_0$  produz os determinantes do tipo Slater excitados. Substituindo a equação (2.79) na equação (2.78), temos

$$He^T|\Phi_0\rangle = Ee^T|\Phi_0\rangle \quad (2.80)$$

o operador T de *cluster* pode ser escrito da seguinte forma

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4 + \dots + \hat{T}_N \quad (2.81)$$

---

<sup>2</sup>para estudar fenômeno físicos nucleares

onde  $\hat{T}_1$  é o operador para simples excitações,  $\hat{T}_2$  para duplas excitações e assim por diante. Dentro da segunda quantização estes operadores são expressos da seguinte forma

$$\hat{T}_1 = \sum_a \sum_r c_a^r \hat{a}_a a_r^T, \quad (2.82)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ab} \sum_{rs} c_{ab}^{rs} \hat{a}_a \hat{a}_b a_r^T a_s^T \quad (2.83)$$

ou ainda de forma geral como

$$\hat{T}_N = (N!)^{-2} \sum c_{ab\dots}^{rs\dots} r^\dagger s^\dagger \dots ba, \quad (2.84)$$

onde os operadores  $\hat{a}^\dagger$ ,  $\hat{a}$  denotam a criação e destruição dos spins orbitais do determinante, e  $ab$  e  $rs$  representam os spins orbitais ocupados e desocupados, respectivamente. O operador  $e^{\hat{T}}$  pode ser expandido em termos de uma série de Taylor do tipo

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2}, \quad (2.85)$$

neste caso temos que a série é finita uma vez que o número de orbitais moleculares também o é, o mesmo vale para o número de excitações. Os coeficientes  $c$ 's (amplitudes de *cluster*) devem ser obtidas de tal forma que a função de onda  $|\Phi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$  seja solução da equação de Schrödinger eletrônica (2.79). Multiplicando a equação (2.79) por  $e^{-T}$ , temos

$$e^{-T} H e^T |\Phi_0\rangle = e^{-T} E e^T |\Phi_0\rangle \quad (2.86)$$

a qual pode ser reescrita como:

$$[H + [H, T] + \frac{1}{2!} [[H, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H, T], T], T] + \frac{1}{4!} [[[[H, T], T], T], T]] |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle.$$

Dessa forma, a energia utilizando o método CC pode ser escrita como

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}.$$

Pelo teorema de Brillouin [1], somente as contribuições duplas podem interagir com o determinante de Hartree-Fock. No entanto, as substituições simples, triplas, etc; Contribuem para a energia de correlação eletrônica através das substituições duplas. Este fato mostra que as substituições duplas são as que mais contribuem para correlação, do método CC. Dentro desta metodologia os *clusters* que podemos formar são:

- CCS (Para simples excitação)
- CCD (Para dupla excitação)
- CCT (Para tripla excitação)
- CCQ (Para quádrupla excitação)

De maneira geral ainda poderíamos escrever CCSD(T) ou CCSDT(Q) de forma já englobaríamos as excitações mais baixas.

Se estivéssemos interessado em calcular um CCSD(T) o operador  $\hat{T}$  fica representado da seguinte forma

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3.$$

Neste caso a equação de Schrödinger eletrônica pode ser escrita como

$$\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}_2} H e^{\hat{T}_2} | \Phi_0 \rangle = E | \Phi_0 \rangle. \quad (2.87)$$

Usando a equação (2.83), a energia eletrônica corrigida CC pode ser escrita como

$$E = E_{scf} + \frac{1}{4} \sum_{r < s} \sum_{a < b} \langle rs || ab \rangle c_{rs}^{ab} \quad (2.88)$$

onde  $E_{scf}$  é a energia de Hartree-Fock obtida através do procedimento SCF.

### 2.2.4 O Método Møller-Plesset.

Este método visa melhorar o método HF adicionando o termo de correlação eletrônica utilizando a teoria da perturbação. Nesta Dissertação, foram feitos alguns cálculos utilizando termos de segunda, terceira e de quarta ordem. Essa teoria permite que façamos o seguinte: O método HF não perturbado dado pelo operador  $\hat{H}_0$  é somado a uma pequena perturbação de modo que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V \quad (2.89)$$

onde  $\lambda$  é uma constante arbitrária. A perturbação é a diferença entre o operador Hamiltoniano exato  $H$  e o operador  $H_0$ . Se tivermos uma perturbação suficientemente pequena, então

$$\Phi = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i^N \lambda^i \Phi^i \quad (2.90)$$

$$E = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i^N \lambda^i E^i \quad (2.91)$$

podem ser inseridas dentro da equação de Schrödinger eletrônica. Para a correção de primeira ordem ( $N=1$ ) temos a energia de HF. Para ir além do tratamento de Hartree-Fock é necessário termos de segunda ordem, terceira ordem, e quarta ordem.  $H_0$  é o operador de Fock, que é representado por;

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(i) = \sum_{i=1}^N [h(i) + \nu^{HF}(i)] \quad (2.92)$$

onde a diferença do termo de repulsão eletrônica e o potencial de Hartree-Fock é representado por  $V$ , ou seja,

$$V = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \nu^{HF}(i). \quad (2.93)$$

Para levarmos em conta a correlação eletrônica, dentro desta metodologia, as autofunções e autovalores de  $\hat{H}_0$  (Hamiltoniano não perturbado) devem ser conhecidos.

Deste modo queremos resolver um problema de autovalor do tipo:

$$H|\Phi_i\rangle = (H_0 + V)\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle. \quad (2.94)$$

Se a perturbação  $V$  for pequena, então espera-se que  $|\Phi_i\rangle$  e  $E_i$  sejam próximos de  $|\Phi_i^0\rangle$  e  $E_i$  respectivamente. Podemos fazer a expansão das autofunções e os autovalores em uma série de Taylor,

$$|\Phi_N\rangle = |\Phi_i^0\rangle + \lambda|\Phi_i^1\rangle + \lambda^2|\Phi_i^2\rangle + \dots \quad (2.95)$$

$$E_N = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots \quad (2.96)$$

Para o caso de  $E_N^1$ , determina-se a energia de primeira ordem e a correção de primeira ordem também da função de onda  $\Phi^1$ . Neste caso segue a expansão de modo a encontrar correções para a  $N$ -ésima ordem para energia e para a função de onda. O problema maior agora é encontrar a energia e os elementos de matriz da perturbação  $V$  entre a função de onda não perturbada,  $\langle\Phi_i|V|\Phi_j\rangle$ .

Estamos interessados que as equações (2.95) e (2.96) leve a convergência para  $\lambda = 1$ , de maneira que a pequena perturbação ocorrida com os primeiros termos da série, sejam considerados. É claro, entretanto, para que ocorra uma boa aproximação tem-se que estas se aproximem da solução exata. Exige-se é claro que a função de onda sejam normalizadas ( $\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle = 1$ ), de modo que tem-se também uma normalização do tipo

$$\langle\Phi_N^0|\Phi_N\rangle = 1. \quad (2.97)$$

Multiplicando a equação (2.95) por  $\langle\Phi_N^0|$  temos,

$$\langle\Phi_N^0|\Phi_N\rangle = \langle\Phi_N^0|\Phi_N^0\rangle + \lambda\langle\Phi_N^0|\Phi_N^1\rangle + \lambda^2\langle\Phi_N^0|\Phi_N^2\rangle + \dots = 1 \quad (2.98)$$

conseqüentemente, os coeficientes de  $\lambda^N$  devem ser iguais, então temos

$$\langle\Phi_i^0|\Phi_i^N\rangle = 0 \quad \text{para} \quad N=1, 2, 3, \dots \quad (2.99)$$



Substituindo as equações (2.97) e (2.98) em (2.95), temos

$$(H_0 + V)(|\Phi_i^0\rangle + \lambda|\Phi_i^1\rangle + \lambda^2|\Phi_i^2\rangle + \dots) = (E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots) (|\Phi_i^0\rangle + \lambda|\Phi_i^1\rangle + \lambda^2|\Phi_i^2\rangle + \dots) \quad (2.100)$$

equacionando os coeficientes de  $\lambda^N$ , temos

$$H_0|\Phi_i^0\rangle = E_i^0|\Phi_i^0\rangle \quad \text{para } N = 0 \quad (2.101)$$

$$H_0|\Phi_i^1\rangle + V|\Phi_i^0\rangle = E_i^0|\Phi_i^1\rangle + E_i^1|\Phi_i^1\rangle \quad \text{para } N = 1 \quad (2.102)$$

$$H_0|\Phi_i^2\rangle + V|\Phi_i^1\rangle = E_i^0|\Phi_i^2\rangle + E_i^1|\Phi_i^2\rangle + E_i^2|\Phi_i^2\rangle \quad \text{para } N = 2. \quad (2.103)$$

Multiplicando estas equações por  $\langle\Phi_i^0|$  e usando a relação de ortogonalidade, obtém-se as exponenciais para as energias da N-ésima ordem

$$E_i^0 = \langle\Psi_i^0|H_0|\Psi_i^0\rangle \quad (2.104)$$

$$E_i^1 = \langle\Psi_i^0|V|\Psi_i^0\rangle \quad (2.105)$$

$$E_i^2 = \langle\Psi_i^0|V|\Psi_i^1\rangle. \quad (2.106)$$

As correções superiores a segunda ordem podem ser utilizadas para resolver o conjunto de equações (2.100) para  $|\Phi_i^N\rangle$  e concomitantemente determinar a energia da N-ésima ordem. Reescrevendo a equação (2.102), podemos determinar a função de onda de primeira ordem,  $|\Phi_i^1\rangle$ , ou seja

$$(E_i^0 - H_0)|\Phi_i^1\rangle = (V - E_i^1)|\Phi_i^0\rangle = (V - \langle\Phi_i^0|V|\Phi_i^0\rangle)|\Phi_i^0\rangle. \quad (2.107)$$

Não é sempre possível obter a solução exata  $|\Phi_i^0\rangle$  das equações diferenciais não homogêneas (2.107). Se  $|\Phi_i^0\rangle$ , for a solução completa do problema não perturbado, podemos resolver as equações expandindo  $|\Phi_i^N\rangle$  num conjunto completo de funções de bases, desta forma temos

$$|\Phi_i^1\rangle = \sum_j c_j^1 |\Phi_j^0\rangle. \quad (2.108)$$

Multiplicando a esquerda por  $\langle\Phi_j^0|$ , obtemos os coeficientes da expansão

$$\langle\Phi_j^0|\Phi_i^1\rangle = \langle\Phi_j^0|\sum_j c_j^1|\Phi_j^0\rangle = c_j^1. \quad (2.109)$$

de modo que as autofunções de  $H_0$  são ortonormais. Entretanto temos da equação (2.109) que  $c_j^1 = 0$ , então podemos escrever

$$|\Phi_i^0\rangle = \sum_{j \neq N}' |\Phi_j^0\rangle \langle \Phi_j^0 | \Phi_i^1 \rangle. \quad (2.110)$$

O símbolo ' no somatório indica que o termo  $J=N$  é excluído. Se multiplicarmos a equação (2.110) por  $\langle \Phi_j^0 |$  e usando o fato de que as funções de onda de  $\hat{H}_0$  são ortogonais, temos

$$(E_i^0 - E_j^0) = \langle \Phi_j^0 | \Phi_i^0 \rangle = \langle \Phi_j^0 | V | \Phi_i^0 \rangle. \quad (2.111)$$

Se utilizarmos a equação (2.110) na expressão da energia de segunda-ordem, dada pela equação (2.106), temos

$$E_i^2 = \langle \Phi_i^0 | V | \Phi_i^1 \rangle = \sum_j' \langle \Phi_i^0 | V | \Phi_j^1 \rangle \langle \Phi_j^0 | \Phi_i^1 \rangle. \quad (2.112)$$

com a utilização da equação (2.112), nos podemos obter a correção de segunda-ordem, da energia, ou seja

$$\begin{aligned} E_i^2 &= \sum_j' \frac{\langle \Phi_i^0 | V | \Phi_j^0 \rangle \langle \Phi_j^0 | \Phi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_j^0} \\ &= \sum_j' \frac{|\langle \Phi_i^0 | V | \Phi_j^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0}. \end{aligned} \quad (2.113)$$

A correção da energia de primeira-ordem é conseguida com exatidão, uma vez que envolve apenas a integral  $\langle \Phi_i^0 | V | \Phi_i^0 \rangle$ . De acordo com as equações (2.104) e (2.106), para se obter a solução da energia de primeira-ordem é necessária o conhecimento de  $|\Phi_0^N\rangle$ , que implica na solução de  $N$  equações diferenciais não homogêneas.

É um tanto difícil se obter a solução exata sempre de  $|\Phi_0^N\rangle$ . Como temos  $\Phi_i^0$ , a solução completa do problema não perturbado e sabendo que ela forma um conjunto completo, é possível expandir  $|\Phi_0^N\rangle$  nesta base. Neste caso, podemos escrever a correção da energia de segunda ordem somente em termos de uma soma de duplas excitações. Em concordância com o teorema de Brillouin, somente as duplas

excitações podem interagir diretamente com o determinante de Hartree-Fock. Neste caso apenas o operador de duas partículas em  $V$  contribui e pode ser escrita por

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

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

## 2.3 Tipos de Funções de Base.

Para resolver tanto a equação de HF, como as equações advindas com os métodos pós-HF, devemos escolher alguns tipos de funções de base. Nessa dissertação será feita uma discussão mais qualitativa dessas funções. O cálculo de funções de base adequadas vem com advento de torná nossos cálculos mais simples e na maior parte das vezes muito mais eficientes, permitindo deste modo, uma melhor aproximação do que se espera como resultado. Entretanto, não há uma base “ótima” capaz de nos dar uma resposta exata para os nossos cálculos, muito pelo contrário, há sim a necessidade de fazer uma junção entre um “bom nível” de cálculo e uma “boa base”.

### 2.3.1 Orbital do tipo Slater e Orbital Gaussiano.

Existem dois tipos de funções de base para o cálculo de estrutura eletrônica: Orbital do tipo Slater (STO do inglês “*Slater type orbital*”) e orbital do tipo Gaussiano.

Para o cálculo de função de onda eletrônica a função de Slater é a que nos dá melhores resultados, no entanto torna as integrais de dois corpos mais difíceis de serem resolvidas, exigindo um esforço computacional muito grande. Já as integrais

das funções de base Gaussianas são relativamente mais fáceis de serem calculadas. Apesar de as funções Gaussianas não serem boas funções de base por ter o comportamento funcional diferente do comportamento do orbital atômico molecular. Um caminho encontrado para vencer este problema é usar funções de base como uma combinação linear de funções gaussianas primitivas  $\phi_p^{GF}$ . Esta combinação linear é chamada contrações, ou mais especificamente Funções Gaussianas Contraídas (FGC), de modo que essas funções podem ser representadas pela seguinte equação

$$\phi_\mu^{CGF}(r - R_A) = \sum_{P=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, r - R_A) \quad (2.114)$$

em que L é o número de Gaussianas contraídas e  $d_{p\mu}$  é o coeficiente de contração. A  $\phi_p^{GF}$  tem uma dependência funcional no expoente orbital Gaussiano  $\alpha_{p\mu}$ .

Um procedimento que é muito comum de ser realizado é ajustar um orbital do tipo Slater com uma combinação linear de  $L = 1, 2, 3...$  funções gaussianas primitivas. Podemos representar este conjunto de funções de base de maneira geral como sendo STO-LG.

O conjunto de base mínima mais comum é STO-LG onde L é um número inteiro. O valor de L representa o número de funções Gaussianas primitivas que incluem uma única função de base. Frequentemente o conjunto de base mínima usada é do tipo: STO-3G, STO-4G, STO-6G, 6-311++G. Nesta última tipo de base o “mais-mais” ++, representa o termo de difusão. Um sinal “+” significa que estamos considerando os orbitais do tipo “p” para os átomos mais pesados. Quando temos “++”, estamos simbolizando com esta sigla que além de termos uma função do tipo “P” para os átomos mais pesados estamos considerando também orbitais do tipo “P” e “S” para o átomo mais leve. Por exemplo, se tivermos uma base do tipo: 6-31G. O número 6 indica a quantidade de funções de gaussianas somadas para descrever o orbital de camada interna. Três (3) informa o número de funções gaussianas que incluem o primeiro orbital do tipo STO. O número 1, indica as funções gaussianas somadas pelo segundo orbital do tipo STO. Isto significa que estamos somando 6 gaussianas para o orbital de camada interna, três gaussianas

---

para o primeiro orbital de valência do tipo STO e 1 gaussiana para o segundo orbital do tipo STO. Nesta dissertação foi utilizado além de outros tipos de base, uma base do tipo: 6-311++G(2df,2pd). O termo (2df,2pd) significa que estamos considerando duas funções do tipo 2d e uma do tipo f, para levar em consideração a polarização nos átomos mais pesados. Além disso estamos considerando duas funções do tipo “P” e uma do tipo “d” para considerar a polarização para os átomos mais leves.

Outros conjuntos de bases também conhecidos e que dão bons resultados são as bases do tipo: dupla-zeta, tripla-zeta e quádrupla-zeta. Neste conjunto existe várias funções de base que correspondem a cada orbital atômico. Estes incluem orbitais de valência e orbitais de caroço ou só orbitais de valência. Dentro deste conjunto, as bases mais comumente usados são

- cc-pVDZ - Duplo-zeta
- cc-pVTZ - Triplo-zeta
- cc-pVQZ - Quádruplo-zeta
- aug-cc-pVDZ, etc. - Aumenta as versões do conjunto de base adicionando funções difusas

O termo “cc-pv” quer dizer (correlação consistente de bases polarizadas) o termo “V” diz respeito a valência das camadas de polarização maiores, combinando os orbitais do tipo d,f,g,etc [43].

### 2.3.2 Polinômios em Coordenadas Bond-Order.

Para analisar os ajustes das energias eletrônicas dos sistemas estudados neste trabalho, serão utilizadas duas formas analíticas diferentes. A primeira é descrita pelo polinômio no espaço Bond Order (BO) introduzido por Laganà e García [40]. O conceito BO foi introduzido por Pauling como um parâmetro de classificação

da força de ligação de uma molécula diatômica [18]. A ordem de ligação entre dois átomos A e B é definido como

$$\eta_{AB} = e^{-\beta_{AB}(R_{AB}-Re_{AB})} \quad (2.115)$$

em que  $R_{AB}$  é a distância internuclear entre os átomos A e B,  $Re_{AB}$  representa a distância de equilíbrio e  $\beta_{AB}$  é um parâmetro ligado à constante de ligação A-B. Quando a distância intermolecular é igual a distância de equilíbrio, a ordem de ligação é igual a 1. Com o aumento da distância entre os átomos, há uma diminuição da ordem de ligação até que se atinja o valor zero na situação onde a separação é infinita. Com a redução das distância, a ordem de ligação aumenta até atingir o valor  $e^{\beta_{AB}Re_{AB}}$ . Temos então, no espaço BO, que a interação átomo-diátomo é confinada no intervalo entre 0 e  $e^{\beta_{AB}Re_{AB}}$ . O termo  $V_i$  trazem consigo polinômios de grau N na relativa variável BO  $\eta_i$  dado por:

$$V(R_{AB}) = -D_e \sum_{j=1}^N a_j \eta_i^j = \sum_{j=1}^N c_j \eta_i^j \quad (2.116)$$

em que  $D_e$  é a energia de dissociação do diátomo e  $c_i$  são os coeficientes do polinômio (tem-se que para  $a_1 = 2$  e  $a_2 = -1$  obtém-se o potencial de Morse)[19]. Se tivermos um polinômios de quarta ordem (N=4) os coeficientes  $c_{ij}$  correspondentes a dois átomos podem ser determinados analiticamente resolvendo um sistema de equações que se obtém forçando esses parâmetros a reproduzir as constantes de força espectroscópicas.[16]-[20]

Para polinômios com grau superior a 4, os coeficientes  $c_{ij}$  são determinados por meio de métodos de otimização, entre os quais, o método de mínimos quadrados.

### 2.3.3 Forma Analítica de Rydberg.

Uma outra forma analítica utilizada neste trabalho foi a Rydberg generalizada [41]

Esta forma é representada por:

$$V_R = -D_e \left( 1 + \sum_i^N a_i \rho^i \right) e^{(-a_i \rho)} \quad (2.117)$$

ou mais explicitamente

$$V_\rho = -D_e (1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + a_4 \rho^4 + \dots) e^{a_1 \rho} \quad (2.118)$$

sendo que  $\rho = R - R_{eq}$  é o deslocamento da posição de equilíbrio  $R_{eq}$ ,  $D_e$  é a energia de dissociação e os  $a_i$  ( $i=1$  até  $N$ =grau do polinômio) são os coeficientes a serem ajustados.

Neste trabalho usamos o método de Powell [38] para obtenção destes coeficientes.

### 2.3.4 Equação de Schrödinger Nuclear e Energias Ro-vibracionais.

Como já mencionado a CEP é obtida via resolução da equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações nucleares  $\vec{R}_a$ . Uma vez obtido estas soluções (Energias eletrônicas para várias configurações  $R_a$ ) as mesmas podem ser ajustadas para uma forma analítica (CEP).

De posse da CEP podemos resolver a equação de Schrödinger nuclear e assim descrever a dinâmica do sistema molecular em estudo. Um estudo detalhado para o cálculo da solução desta equação pode ser encontrado em [22].

Com um sistema de coordenadas apropriadas podemos resolver a equação de Schrödinger nuclear. Com intuito de tratar o sistema diatômico de forma mais simples usaremos coordenadas relativas ao centro de massa. Agora, temos o problema de apenas um corpo, uma vez que conhecemos a solução relativa ao centro de massa. Com relação a função de onda em termos das novas coordenadas, podemos escrever a seguinte equação

$$\xi(\vec{R}_{CM}, \vec{R}) = \xi_{CM}(\vec{R}_{CM}) \xi(\vec{R}) \quad (2.119)$$

em que  $\xi_{CM}(\vec{R}_{CM})$  descreve o movimento do centro de massa do sistema, onde a equação pode ser escrita como

$$H_{CM}\xi_{CM}(\vec{R}_{CM}) = E_{trans}\xi_{CM}(\vec{R}_{CM}) \quad (2.120)$$

$\vec{R}_{CM}$  representa a posição do centro de massa e  $\vec{R}$  a posição do núcleo B em relação a A. A equação de Schrödinger nuclear a ser resolvida é

$$\hat{H}_N\xi(\vec{R}) = E\xi(\vec{R}) \quad (2.121)$$

com

$$\hat{H}_N = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla^2 + V(\vec{R}) \quad (2.122)$$

onde  $\xi(\vec{R})$  é a função de onda nuclear e E é a energia total, ou seja, de rotação, vibração e translação da molécula e  $V(\vec{r})$  representa a CEP do sistema.

A equação (2.120) representa a equação de uma partícula livre, que possui uma solução conhecida. Expressando a equação (2.121) em termos das coordenadas esféricas, então podemos propor a seguinte expansão da função de onda nuclear.

$$\xi(\vec{R}) = \Psi(\vec{R})Y_j^m(\Theta, \varphi) \quad (2.123)$$

em que as funções  $Y_l^m(\Theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos [22]. Ao substituirmos a equação (2.123) em (2.121), e fazendo

$$\tilde{\Psi}_l(\vec{R}) = R\Psi(\vec{R}) \quad (2.124)$$

temos

$$-\frac{1}{2M} \frac{d^2\tilde{\Psi}(\vec{R})}{dR^2} + \tilde{V}(\vec{R})\tilde{\Psi}(\vec{R}) = E\tilde{\Psi}(\vec{R}) \quad (2.125)$$

onde

$$\tilde{V}(R_{AB}) = \frac{j(j+1)}{2\mu R^2} + V(\vec{R}) \quad (2.126)$$



Temos a necessidade de determinar a função de onda em sua totalidade, a qual descreve o movimento dos núcleos de uma molécula diatômica, a equação (2.125) pode ser resolvida, via o método variacional.

Para isso basta multiplicarmos a equação (2.125) por  $\tilde{\Psi}^*(\vec{R})$  e integrá-la por partes em termos de  $\vec{R}$ . Com este procedimento temos:

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \tilde{\Psi}^*(\vec{R}) \frac{d^2 \tilde{\Psi}(\vec{R})}{dR^2} d\vec{R} + \int_0^\infty \tilde{\Psi}^*(\vec{R}) \tilde{V}(\vec{R}) \tilde{\Psi}(\vec{R}) d\vec{R} \\ & = \int_0^\infty \tilde{\Psi}^*(\vec{R}) E_{int} \tilde{\Psi}(\vec{R}) d\vec{R}. \end{aligned} \quad (2.127)$$

Expandindo a função de onda nuclear  $\tilde{\Psi}(\vec{R})$  como

$$\tilde{\Psi}(\vec{R}) \approx \sum_{j=1}^N C_j f_j(\vec{R}) \quad (2.128)$$

onde  $C_j$  são coeficientes da expansão e  $f_j(\vec{R})$  são funções de base conhecidas, podemos desta forma transformar equação (2.125) em uma equação matricial

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC}. \quad (2.129)$$

Onde  $\mathbf{H}$  é a matriz hamiltoniana definida por  $H = F + V$ , sendo  $\mathbf{T}$  a matriz energia cinética,  $V$  a matriz energia potencial e  $\mathbf{C}$  a matriz dos autovetores, definida como  $C_{i\alpha} = c_i^\alpha (i, \alpha = 1, 2, \dots, n)$ , de modo que, o  $c^\alpha$  é o autovetor correspondente ao autovalor  $E_{int}$ , e  $\mathbf{E}$  é a matriz dos autovalores [22]. Neste trabalho, como já mencionado utilizamos o método DVR para resolver a equação de Schrödinger nuclear. Resolvendo a equação nuclear para os estados vibracionais  $\nu = 0, 1, 2$  e  $3$  e substituindo estes valores na equação espectroscópicas [41], dadas por

$$E_\nu = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3. \quad (2.130)$$

Podemos obter as constantes espectroscópicas vibracionais através das seguintes equações

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [141(E_1 - E_0) - 93(E_2 - E_0) + 23(E_3 - E_1)] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_1 - E_0) - 11(E_2 - E_0) + 3(E_3 - E_1)] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_1 - E_0) - 3(E_2 - E_0) + (E_3 - E_1)] \end{aligned} \quad (2.131)$$

Neste trabalho, as constantes espectroscópicas dos sistemas diatômicos estudados CH, CN e NH foram obtidas via equação (2.131).

## Capítulo 3

# Resultados e Discussões

A resolução da equação de Schrödinger nuclear é de fundamental importância para testar a CEP de um sistema molecular, além de fornecer a dinâmica molecular. Devemos empregar funções de base atômicas que sejam eficientes o máximo possível para gerar boas energias eletrônicas e contornar o problema de posicionamento dos núcleos nos sistemas moleculares. Deseja-se, em seguida, obter formas analíticas suficientemente boas para descrever com maior legitimidade as interações entre as partículas do sistema, que nesse trabalho são os diátomos, CH, CN e NH. Para avaliar estes ajustes é necessário utilizá-los no cálculo das constantes espectroscópica e, em seguida, compará-las com os resultados experimentais.

Para realizar os ajustes das energias eletrônicas obtidas, foram utilizadas as formas analíticas Rydberg generalizada e os polinômios em coordenada Bond-order com os graus variando de três a seis, como mencionado anteriormente. Todos os níveis de cálculos e bases utilizados para estudar os sistemas CH, CN e NH encontram-se no apêndice **A** da presente dissertação.

Com o objetivo de escolher o melhor nível de cálculo e base para descrever as energias eletrônicas dos sistemas estudados, utilizamos os métodos MP2, MP4, CCSD(T) e QCISD(T) e várias bases diferentes. O sistema NH foi o mais difícil de ser estudado, mas esta dificuldade foi superada com as várias bases e níveis de

cálculos utilizadas.

Todo esse esforço foi necessário para gerarmos constantes espectroscópicas vibracionais compatíveis com os dados experimentais que é o objetivo maior deste trabalho.

Os melhores níveis de cálculo encontrados neste trabalho, em sua maioria, foram o QCISD e QCISD(T) e, em alguns casos, estes mostravam-se equivalentes. A figura (3.1) mostra a concordância obtida para as CEPs do sistema CH usando os níveis de cálculo CCSD e QCISD, para a base 6-311++G(3d2f,3p2d). Esta figura mostra também uma equivalência dos métodos CCSD(T) e QCISD(T) na descrição das CEPs do sistema CH.

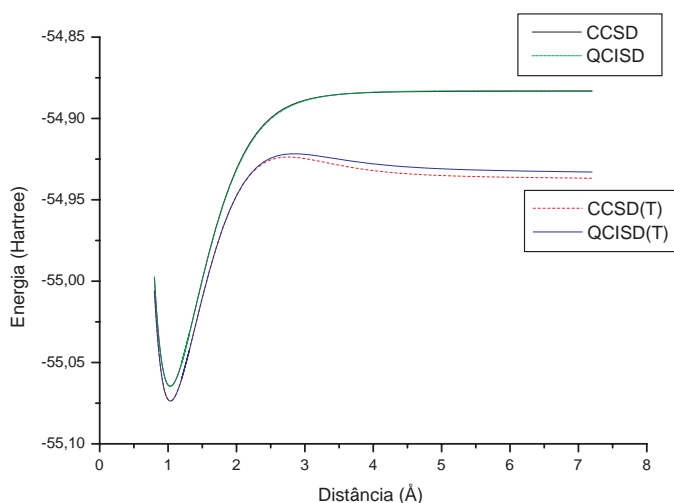


Figura 3.1: Comparação entre as energias eletrônicas obtidas com os métodos CC e QCI, para o sistema CH.

A figura (3.2) mostra as diferenças entre as CEPs obtidas por diferentes níveis de cálculos e base considerando várias configurações internucleares que vão da região de forte interação até a região assintótica.

Através da figura (3.2) nota-se que os resultados obtidos pelos métodos

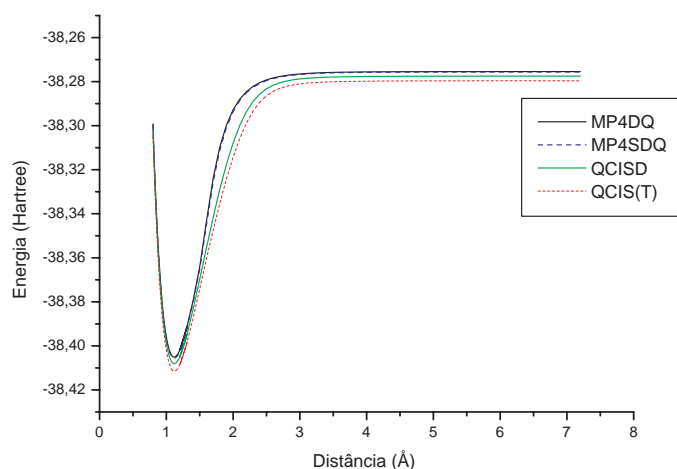


Figura 3.2: Comparação das curvas de energia potencial obtidas via método variacional e perturbativo.

perturbativos para o sistema analisado, mostram-se sempre inferiores aos outros métodos.

### 3.0.5 Sistema CH

As energias eletrônicas obtida para o diátomo CH foram calculadas usando os níveis de cálculos QCISD e o QCISD(T). Para os cálculos das constantes espectroscópicas deste sistema como um todo, o trabalho foi reduzido significativamente, uma vez que a quantidade de bases utilizadas com o mesmo foi consideravelmente menor, em comparação com o sistema NH. Para este sistema as bases utilizadas foram: 6-311++G(3d2f,3p2d), aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz.

Neste sistema, não foi necessário utilizar o método CC para o cálculo das energias eletrônicas. Neste caso, a utilização se restringiu única e exclusivamente ao método QCI. A partir do ajuste das energias *ab initio* foram determinadas as propriedades espectroscópicas deste sistema. As tabelas (3.2) e (3.1) mostram, res-

pectivamente, os ajustes usando as formas analíticas BO e Ryd.

Os coeficientes das CEPs ajustadas para os quais foram encontrados os valores da tabela (3.2), utilizando os níveis de cálculos QCISD(T)/6-311G++(3d2f,3p2d) e QCISD(T)/aug-d-cc-pvdz, encontram-se na tabela (3.1)

Coeficientes (BO5)	aug-d-cc-pvdz	Coeficientes (BO6)	6-311++G(3d2f,3p2d)
C1 ( <i>Hartree</i> )	$-0,5214 \cdot 10^{-1}$	C1 ( <i>Hartree</i> )	$0,6834 \cdot 10^{-1}$
C2 ( <i>Hartree</i> )	0,7081	C2 ( <i>Hartree</i> )	-0.7722
C3( <i>Hartree</i> )	-0,8034	C3 ( <i>Hartree</i> )	$0.2927 \cdot 10^{+1}$
C4 ( <i>Hartree</i> )	0,3453	C4 ( <i>Hartree</i> )	$-0.3685 \cdot 10^{+1}$
C5 ( <i>Hartree</i> )	$-0,7505 \cdot 10^{-1}$	C5 ( <i>Hartree</i> )	$0,2134 \cdot 10^{+1}$
$E_f$ ( <i>Hartree</i> )	$0,3826 \cdot 10^{+2}$	C6 ( <i>Hartree</i> )	-0.5401
$R_e(\text{Å})$	1,11	$E_f$ ( <i>Hartree</i> )	$0,3827 \cdot 10^{+2}$
$\beta_F(\text{Å}^{-1})$	1,2759	$R_e(\text{Å})$	1,12
—	—	$\beta_F(\text{Å}^{-1})$	0,7767

Tabela 3.1: Coeficientes encontrados para os ajustes BO5 aug-d-cc-pvdz e BO6 6-311++G(3d2f,3p2d) para o sistema CH.

A figura (3.3) mostra uma comparação do ajuste BO5 com as energias *ab initio* do sistema CH..

A figura (3.4) mostra uma comparação do ajuste BO5 com as energias eletrônicas obtidas com a aug-d-cc-pvdz. Desta figura, podemos notar também uma significativa melhora com relação a figura obtida com a base 6-311++G(3d2f,3p2d), sendo que ambos ajustes foram realizados com beta fixo.

A tabela (3.2) mostra que as constantes espectroscópicas são mais sensíveis a

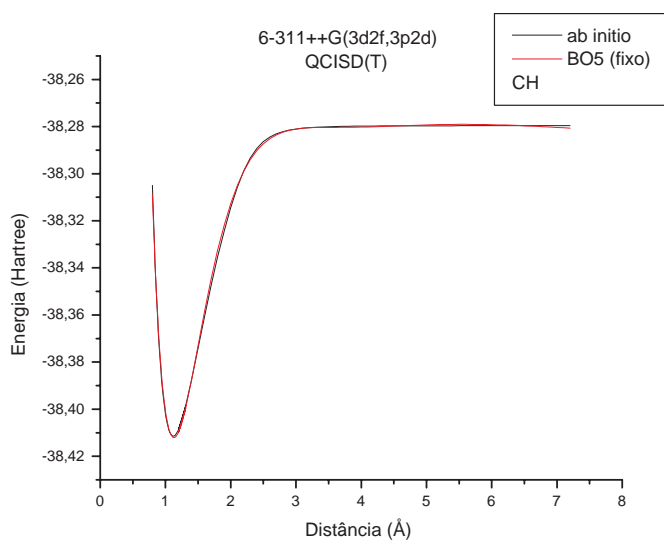


Figura 3.3: Ajuste de curva do sistema CH via BO6 valendo-se da base 6-311++(3d2f,3p2d) .

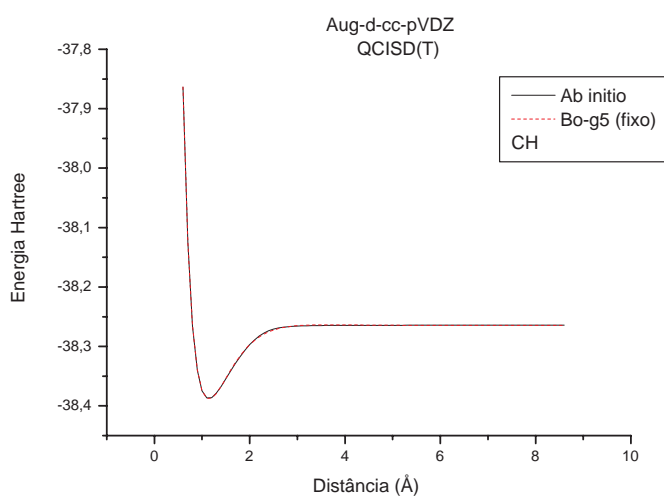


Figura 3.4: Ajuste de curva do sistema CH via BO5 valendo-se da base aug-d-cc-pvdz.

mudança de nível de cálculo. Os valores de  $\omega_e$  para as bases 6-311G++(3d2f,3p2d) (Base1) e forma analítica BO5 e aug-cc-pvdz com BO6 para o nível de cálculo QCISD(T) e com beta fixo, foram os que mais concordaram com o resultado experimental [16]. Para os demais casos os valores das constantes tendem a se aproximar um pouco do valor experimental de Herzberg [16]. A menor diferença encontrada para  $\omega_e$  e o resultado de Herzberg foi  $5.94(\text{cm}^{-1})$

Bases	Cálculo	$\beta$	Ajustes	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e y_e(\text{cm}^{-1})$
Base1	QCISD(T)	fixo	BO5	2858,2473	58,6529	-0,1207
aug-cc-pvdz	QCISD(T)	livre	BO5	2863,5558	59,0070	-0,6012
aug-cc-pvdz	QCISD(T)	livre	BO5	2859,5579	59,7220	-0,5392
aug-d-cc-pvdz	QCISD(T)	livre	BO5	2810,0555	56,7632	-0,5669
aug-d-cc-pvdz	QCISD(T)	fixo	BO5	2858,0823	59,5890	-0,5384
aug-cc-pvdz	QCISD	livre	BO6	2867,5718	56,3276	-0,6620
aug-cc-pvdz	QCISD	fixo	BO6	2867,5721	56,3276	-0,6620
aug-cc-pvdz	QCISD(T)	livre	BO6	2820,3480	57,0533	-0,4598
aug-cc-pvdz	QCISD(T)	fixo	BO6	2823,7387	55,5181	-0,5931
aug-d-cc-pvdz	QCISD	livre	BO6	2867,5718	56,3276	-0,6620
aug-d-cc-pvdz	QCISD	fixo	BO6	2867,5721	56,3276	-0,6620
Exp[16]	—	—	—	2861,6	64,3	—
Exp[42]	—	—	—	2858,5	63,0	—

Tabela 3.2: Valores das constantes espectroscópicas vibracionais obtidas para vários níveis de cálculos e bases diferentes.

Os coeficientes para os quais foram encontrados os valores da tabela (3.4)



encontram-se na tabela (3.3).

Coeficientes (3d2f,3p2d)	
(Ryd4)	
C1	( $\text{\AA}^{-1}$ ) -3,7625
C2	( $\text{\AA}^{-2}$ ) 3,1663
C3	( $\text{\AA}^{-3}$ ) 1,3592
C4	( $\text{\AA}^{-4}$ ) -2,0641
$D_e$	( <i>Hartree</i> ) 0,1302
$E_f$	( <i>Hartree</i> ) $0,3827 \cdot 10^{+2}$
$R_e$	( $\text{\AA}$ ) 1,1200

Tabela 3.3: Coeficientes encontrados via ajuste Ryd4 utilizando a base 6-311++(3d2f,3p2d) (base1).

A figura (3.5) mostra o ajuste obtido via base1 e forma analítica Ryd4.

A tabela (3.4) mostra os valores das constantes espectroscópicas obtidas via forma analítica Rydberg, que estão em boa concordância com o resultado experimental de Radzig [42].

Para este diátomo temos que as constantes espectroscópicas são sensíveis tanto para a mudança do nível de cálculo como da base. Podemos observar ainda que os mesmos são também sensíveis ao grau da forma analítica utilizada nos ajustes. Analisando as tabelas (3.2) e (3.4) vimos que os melhores valores obtidos para  $\omega_e$ , para a forma analítica BO, estão relacionados aos maiores graus. Já não ocorre o

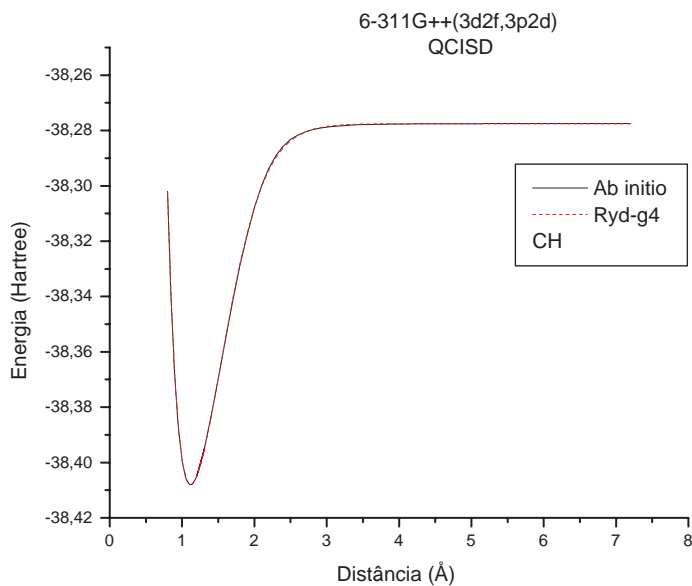


Figura 3.5: Ajuste de curva do sistema CH via Ryd4 e 6-311++G(3d2f,3p2d).

Bases	Ajustes	Cálculo	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$
Base1	Ryd3	QCISD(T)	2825,1868	46,6710	-0,9737
Base1	Ryd4	QCISD	2847,8864	47,1405	-0,5260
Base1	Ryd4	QCISD(T)	2824,1694	43,1686	-0,6563
Base1	Ryd5	QCISD	2841,2335	44,5835	$-8,1967 \cdot 10^{-2}$
Exp[16]	—	—	2861,6	64,3	—
Exp[42]	—	—	2858,5	63,0	—

Tabela 3.4: Constantes espectroscópicas vibracionais obtidas com a forma analítica Rydberg para o diátomo CH utilizando a base 6-311++G(3d2f,3p2d).

mesmo para a função analítica de Rydberg. Para este caso nós temos que os melhores valores de  $\omega_e$  estão vinculados com o menor grau da forma analítica. Os melhores

valores obtidos, para as constantes espectroscópicas, com relação aos resultados experimentais são os calculados via forma analítica BO. Para este sistema, verificamos que não havia necessidade de usar um nível de cálculo base que envolvesse termos de terceira e quarta excitações.

Os melhores resultados obtidos para o sistema CH, estão resumidos como segue:

- QCISD(T)/Base1, ajuste BO5(beta fixo) com  $\Delta we = 0.3cm^{-1}$  e  $\Delta wexe = 5.6cm^{-1}$  (Radzig)
- QCISD(T)/aug-cc-pvdz, ajuste BO5(beta livre) com  $\Delta we = 2.04cm^{-1}$  e  $\Delta wexe = 4.58cm^{-1}$  (Herzberg).
- Para as formas analíticas Ryd3, Ryd4 e Ryd5 as constantes espectroscópicas vibracionais não apresentaram bons resultados.

### 3.0.6 Sistema CN

Para este sistema assim como para o sistema CH, as energias eletrônicas foram obtidas utilizando os mesmos níveis de cálculos e bases utilizados no sistema CH. Inicialmente utilizamos os métodos QCISD e QCISD(T) com a base 6-311++G(3d2f,3p2d) e, depois de alguns resultados obtidos com a mesma, a base foi estendida para que tivéssemos resultados diferentes ou melhores do que os obtidos com a primeira base. A função analítica utilizada para ajustar estas energias foram as formas analíticas BO e Ryd. Os resultados encontrados para as constantes espectroscópicas vibracionais, estão na tabela (3.6).

Um fato interessante foi ter encontrado o melhor valor de  $\omega_e$  para o sistema CN, com uma base que nos dois casos anteriores, mostrou-se inadequada. Os coeficientes obtidos nos ajustes utilizados para o cálculo das constantes espectroscópicas da tabela (3.6) estão mostrados na tabela (3.5).

Coeficientes aug-cc-pvdz			Coeficientes 6-311++(3d2f,3p2d)		
	(Ryd5)			(Ryd5)	
C1	( $\text{\AA}^{-1}$ )	5,1509	C1	( $\text{\AA}^{-1}$ )	3,7325
C2	( $\text{\AA}^{-2}$ )	6,6552	C2	( $\text{\AA}^{-2}$ )	0,8047
C3	( $\text{\AA}^{-3}$ )	1,1674	C3	( $\text{\AA}^{-3}$ )	-1,8073
C4	( $\text{\AA}^{-4}$ )	5,4740	C4	( $\text{\AA}^{-4}$ )	-3,5735
C5	( $\text{\AA}^{-5}$ )	$0,5049 \cdot 10^{-1}$	C5	( $\text{\AA}^{-5}$ )	2,0443
$D_e$	( <i>Hartree</i> )	2,8019	$D_e$	( <i>Hartree</i> )	0,3026
$E_f$	( <i>Hartree</i> )	$0,9221 \cdot 10^{+2}$	$E_f$	( <i>Hartree</i> )	$0,9226 \cdot 10^{+2}$
$R_e$	( $\text{\AA}$ )	1,2000	$R_e$	( $\text{\AA}$ )	1,1799

Tabela 3.5: Coeficientes ajustados utilizando às energias obtidas no nível de cálculo QCISD utilizando a forma analítica Ryd5 para o sistema CN.

A figura (3.6) mostra o ajuste da CEP que produziu a melhor constante espectroscópica vibracional  $\omega_e$  do sistema CN utilizando a forma analítica Ryd5.

Os valores encontrados para  $\omega_e$  mostraram sensíveis mais à base do que o grau do polinômio e forma analítica utilizada. Neste caso, ao contrário dos demais sistema estudados, tivemos o melhor resultado para as constantes espectroscópicas vibracionais com a forma analítica Rydberg. Um outro fator marcante para o cálculo das constantes espectroscópicas desse sistema é que a medida que se aumenta o grau do polinômio, tanto para a forma analítica BO quanto para a Rydberg, não se conseguia bons resultados para as mesmas via método QCISD(T), independente da base utilizada.

Vale ressaltar ainda que para todos os casos analisados, ou seja, para os três sistemas em estudados, as bases aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz foram as que

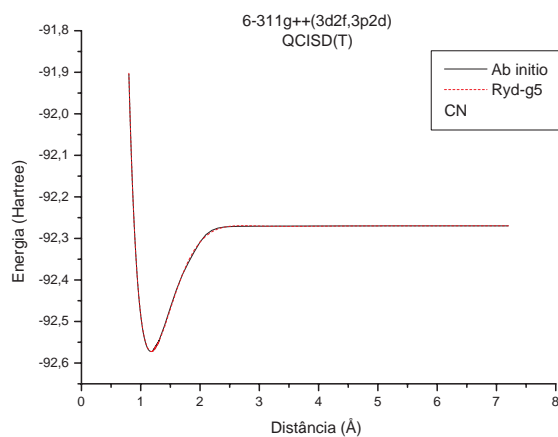


Figura 3.6: Comparação das energias *ab initio* com o ajuste Ryd5 para o sistema CN.

Bases	Cálculo	$\beta$	Ajustes	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_ex_e(cm^{-1})$	$\omega_ey_e(cm^{-1})$
Aug-cc-pvdz	QCISD	Livre	BO6	2009,7157	15,2922	$-3,3031 \cdot 10^{-2}$
Aug-d-cc-pvdz	QCISD	Livre	BO6	2006,5741	15,2746	$-3,2928 \cdot 10^{-2}$
Aug-d-cc-pvdz	QCISD	Fixo	BO6	2019,4386	15,2346	$-3,2373 \cdot 10^{-2}$
Aug-cc-pvdz	QCISD	—	Ryd5	2058,6401	10,6814	$-7,1998 \cdot 10^{-2}$
Aug-d-cc-pvdz	QCISD	—	Ryd5	2057,9500	10,6691	$-7,1830 \cdot 10^{-2}$
Aug-d-cc-pvdz	QCISD(T)	—	Ryd5	2002,9243	9,1025	$-8,8744 \cdot 10^{-2}$
Base1	QCISD(T)	—	Ryd5	2065,6749	10,3584	$-4,9189 \cdot 10^{-2}$
Exp[16]	—	—	—	2068,705	13,144	—
Exp[42]	—	—	—	2068,6	13,1	—

Tabela 3.6: Constantes espectroscópicas vibracionais para o sistema CN para várias funções de base.

produziram as melhores resultados para as constantes espectroscópicas vibracionais. Para o sistema CN obtivemos poucos resultados que se aproximaram dos valores experimentais, tanto de Herzberg [16] quanto de Radzig [42]. O emprego de novas funções de bases, com determinantes que envolvessem maiores graus de excitações, poderiam resolver ou minimizar o problema desse diátomo.

O resumo dos melhores resultados encontrados para o sistema CN, são:

- QCISD(T)/Base1, ajuste Ryd5 com  $\Delta we = 3.03cm^{-1}$  e  $\Delta wexe = 2.77cm^{-1}$  (Radzig)
- Para as formas analíticas BO3, BO4, BO5 e BO6 as constantes espectroscópicas vibracionais não apresentaram bons resultados.

### 3.0.7 Sistema NH.

Verificamos que todas as energias eletrônicas obtidas para este sistema via métodos perturbativos não tiveram comportamentos físicos ou químicos aceitáveis na região assintótica, ou seja, na região para distâncias internucleares muito grandes. Desta forma, as mesmas foram descartadas. Mais especificamente o método perturbativo (MP4SDQ), que foi um dos melhores, entre os demais métodos perturbativos divergiram completamente dos demais métodos, para várias bases consideradas neste trabalho. O que não foi observado para os outros dois sistemas tratados. A figura (3.7) mostra uma comparação entre CEPs obtidas via cálculos perturbativos e o método QCI.

Para os ajustes feitos para o sistema NH, utilizamos tanto a forma analítica BO como a de Rydberg de graus três, quatro e cinco para obtenção das constantes espectroscópicas. As melhores energias eletrônicas para este sistema foram obtidas usando o nível de cálculo QCISD e as funções de base aug-cc-pvdz.

Para o sistema NH utilizando o nível de cálculo QCISD, para todas as bases utilizadas, forneceu valores de  $\omega_e$  bem diferentes dos resultados experimen-

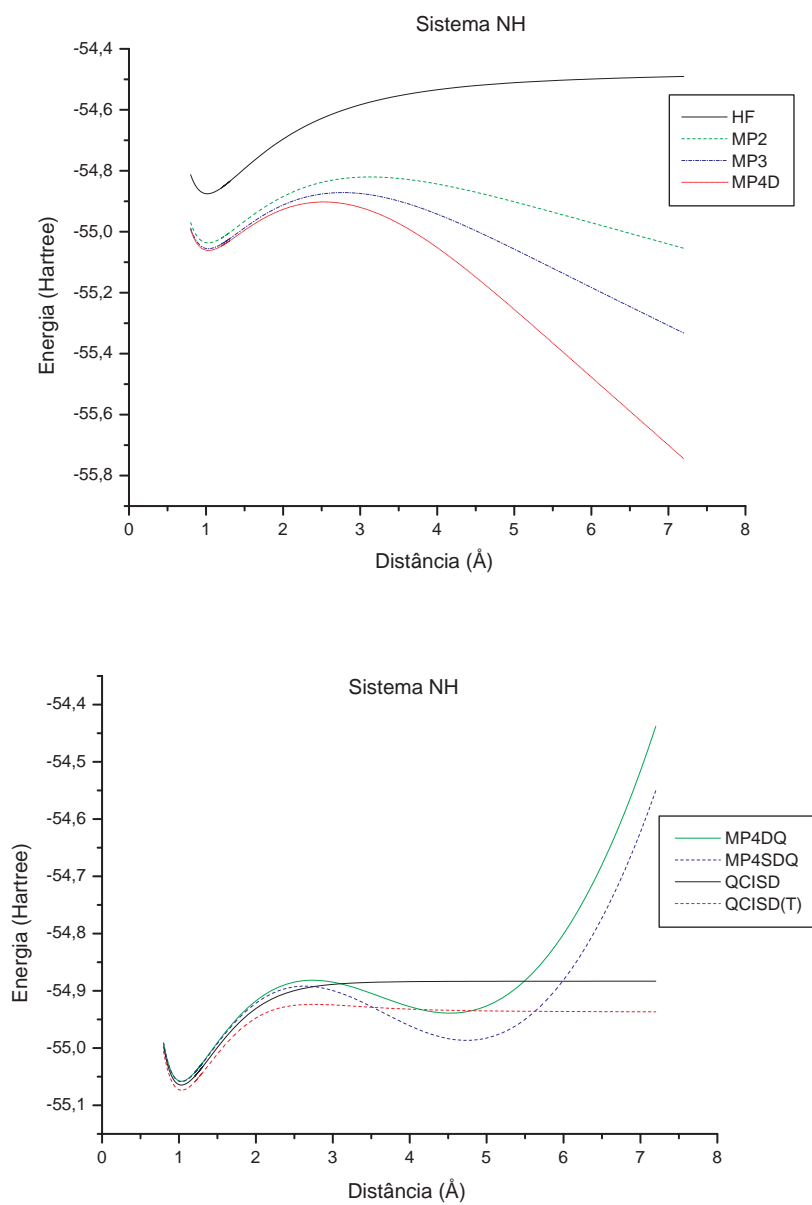


Figura 3.7: Distorções encontradas entre o método perturbativo e os outros métodos utilizados para o cálculo da CEP do sistema NH.

tais disponíveis na literatura [16] e [42]. Este fato ocorreu para o ajuste BO de grau 3 (BO3). No entanto, as constantes  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$  não se mostravam sensíveis as bases estudadas.

Os coeficientes ajustados para o melhor nível de cálculo e base via cálculo QCISD, para beta livre e fixo, são mostrados na tabela (3.7)

Constantes	aug-d-cc-pvdz	Constantes	aug-d-cc-pvdz
BO5		BO5	
C1 ( <i>Hartree</i> )	$0,3843 \cdot 10^{-2}$	C1 ( <i>Hartree</i> )	$0,7447 \cdot 10^{-2}$
C2 ( <i>Hartree</i> )	0,6904	C2 ( <i>Hartree</i> )	0,6940
C3 ( <i>Hartree</i> )	-0,8326	C3 ( <i>Hartree</i> )	-0,8537
C4 ( <i>Hartree</i> )	0,4246	C4 ( <i>Hartree</i> )	0,4416
C5 ( <i>Hartree</i> )	-0,1163	C5 ( <i>Hartree</i> )	-0,1194
$D_e$ ( <i>Hartree</i> )	$0,5485 \cdot 10^{+2}$	$D_e$ ( <i>Hartree</i> )	$0,5485 \cdot 10^{+2}$
$R_e$ (Å)	1,05	$R_e$ (Å)	1,05
$\beta_L$ (Å) <sup>-1</sup>	1,2611	$\beta_F$ (Å) <sup>-1</sup>	1,2759

Tabela 3.7: Coeficientes obtidos via cálculo QCISD para uma base Aug-cc-pvdz com beta livre e fixo.

A figura (3.8) mostra as CEPs ajustadas, via forma analítica BO5, utilizando as energias eletrônicas obtidas com o nível de cálculo QCISD, considerando  $\beta$  livre e fixo, respectivamente.



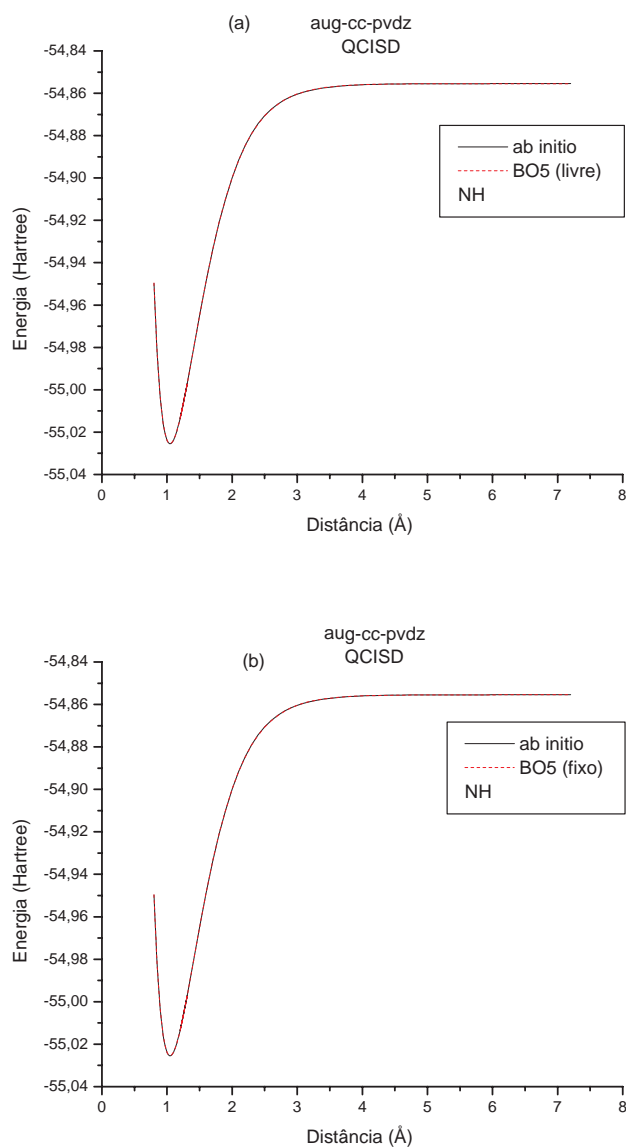


Figura 3.8: Ajuste da CEP do sistema NH via ajuste BO5 e nível de cálculo QCISD com beta livre (a) e beta fixo (b).

Os valores obtidos via ajuste BO de grau 4(BO4) não deram valores compatíveis aos resultados experimentais. No entanto, para os ajustes obtidos via BO de grau (BO5) os resultados foram compatíveis aos resultados experimentais. A tabela (3.8) apresenta os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas vi-

bracionais usando os níveis QCISD/aug-cc-pvdz e QCISD/aug-cc-pvdz.

QCISD	$\beta$	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$
aug-cc-pvdz	Livre	3283,6215	68,9625	$3,8780 \cdot 10^{-2}$
	Fixo	3278,1520	68,0404	$2,9999 \cdot 10^{-4}$
aug-d-cc-pvdz	Livre	3252,6158	77,7566	0,1458
	Fixo	3279,4871	68,0852	$6,0989 \cdot 10^{-3}$
Exp[16]	—	3300,0	—	—
Exp[42]	—	3282,0	78,3	—

Tabela 3.8: Constantes espectroscópicas vibracionais obtidas via ajuste BO5 e níveis de cálculos QCISD/aug-cc-pvcz e QCISD/ aug-d-cc-pvdz.

No caso do ajuste BO5 os intervalos de  $\omega_e$  mudaram consideravelmente, em relação aos ajustes BO3 e BO4, considerando tanto  $\beta$  fixo ( $\beta_F$ ) como  $\beta$  livre ( $\beta_L$ ). Os valores apresentados na tabela (3.8) foram obtidos usando as bases: aug-cc-pvdz, aug-d-cc-pvdz e (3d2f,3p2d). Neste caso, os intervalos obtidos para  $\omega_e$  foram de  $[3335.61, 3278, 15]cm^{-1}$  para ( $\beta_L$ ) e  $[3252.61, 3345, 43]cm^{-1}$  para ( $\beta_F$ ).

Os valores obtidos de  $\omega_e x_e$ , também neste caso não foram muito sensíveis aos graus das formas analítica utilizadas nos ajustes, bem como considerando  $\beta$  livre ou fixo. A base aug-cc-pvdz, com  $\beta_L$ , foi a que produziu o melhor  $\omega_e$  comparado ao dado experimental [42], com um desvio de  $1,6215cm^{-1}$  para  $\omega_e$  e  $9,34cm^{-1}$  para  $\omega_e x_e$ .

Esses ajustes também foram realizados utilizando a forma analítica de Rydberg generalizada. Da mesma maneira fizemos ajustes de grau 3 (Ryd3) a 6 (Ryd6),

para todos os conjuntos de bases já mencionados. Os melhores resultados obtidos para as constantes espectroscópicas vibracionais estão mostrados na tabela (3.10).

Os coeficientes encontrados para os ajustes Ryd3 e Ryd4, são apresentados na tabela (3.9).

Coeficientes (Ryd3)	aug-cc-pvdz	Coeficientes (Ryd4)	aug-d-cc-pvdz
C1 ( $\text{\AA}^{-1}$ )	3,4921	C1 ( $\text{\AA}^{-1}$ )	3,4653
C2 ( $\text{\AA}^{-2}$ )	2,0181	C2 ( $\text{\AA}^{-2}$ )	1,9303
C3 ( $\text{\AA}^{-3}$ )	1,2477	C3 ( $\text{\AA}^{-3}$ )	1,1698
$D_e$ (Hartree)	0,1699	C4 ( $\text{\AA}^{-4}$ )	$1,5988 \cdot 10^{-5}$
$E_f$ (Hartree)	$0,5485 \cdot 10^{+2}$	$D_e$ (Hartree)	0,1702
$R_e$ ( $\text{\AA}$ )	1,0499	$E_f$ (Hartree)	$0,5485 \cdot 10^{+2}$
—	—	$R_e$ ( $\text{\AA}$ )	1,0499

Tabela 3.9: Coeficientes encontrados via ajuste Ryd3 e Ryd4 utilizando as bases aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz para o nível de cálculo QCISD.

A figura (3.9) mostra uma comparação do ajuste Ryd3 com os pontos *ab initio* obtidos via método QCISD e base aug-cc-pvdz. A comparação do ajuste Ryd4 com as energias obtidas via método QCISD e base aug-d-cc-pvdz está mostrado na figura 3.9b).

As constantes espectroscópicas vibracionais obtidas via ajustes Ryd3 e Ryd4 são praticamente os mesmos para todas as bases consideradas. Os resultados obtidos

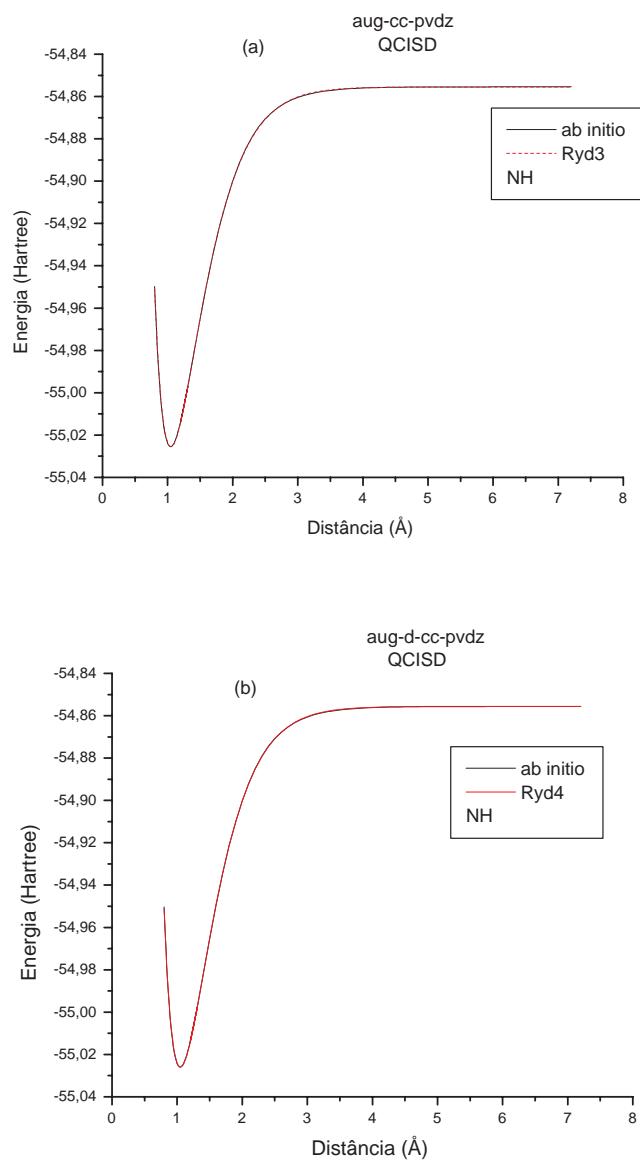


Figura 3.9: Ajuste da CEP do sistema NH via ajustes Ryd3 e base aug-cc-pvdz (a) e Ryd4 com a base aug-d-cc-pvdz (b) para o nível de cálculo QCISD.

para  $\omega_e$ , usando as bases aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz, foram as que mais concorram com os resultados experimentais de [16]. Para Ryd5, os valores de  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$  abaixaram como um todo em comparação aos ajustes Ryd3 e Ryd4. No entanto, nenhuma das bases utilizadas neste procedimento se aproximou dos resultados ex-

Ryd3	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_ex_e(cm^{-1})$	$\omega_ey_e(cm^{-1})$
Aaug-cc-pvdz	3304,2249	72,1550	0,1138
aug-d-cc-pvdz	3304,7841	71,9656	$9,9886 \cdot 10^{-2}$
Ryd4			
aug-cc-pvdz	3304,2247	72,1550	0,1138
aug-d-cc-pvdz	3304,7839	71,9656	$9,9886 \cdot 10^{-2}$
Ryd5			
aug-cc-pvdz	3261,2839	61,1646	-0,6400
aug-d-cc-pvdz	3258,3670	59,5613	-0,7832
exp[16]	3300,0	—	—
exp[42]	3282,0	78,3	—

Tabela 3.10: Constantes espectroscópicas vibracionais para os ajustes Ryd3, Ryd4 e Ryd5 para o nível de cálculo QCISD.

perimentais [42]. Os valores obtidos através do método QCISD, com as formas analíticas Ryd3 e Ryd4 usando as bases aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz, foram as que mais concordaram com os valores experimentais, com um desvio de  $4,22 \text{ cm}^{-1}$  para o menor valor encontrado da constante  $\omega_e$ .

Dada a dificuldade encontrada para se obter bons valores das constantes espectroscópicas do NH, utilizamos o método CC para calcular as energias eletrônicas deste sistema. Os resultados obtidos com este método e o ajuste BO3 em geral

ficaram abaixo dos valores encontrados via método QCISD, para o mesmo ajuste BO3 utilizado. Isso pode ser facilmente verificado olhando os valores abaixo:

- QCISD  $\rightarrow \omega_e = 3321,4601$  e  $3325,7445 (cm^{-1})$  (aug-cc-pvdz)
- QCISD  $\rightarrow \omega_e = 3322,5233$  e  $3315,0730 (cm^{-1})$  (aug-d-cc-pvdz)
- CCSD  $\rightarrow \omega_e = 3325,7444$  e  $3325,7445 (cm^{-1})$  (aug-cc-pvdz)
- CCSD  $\rightarrow \omega_e = 3352,4544$  e  $3376,3622 (cm^{-1})$  (aug-d-cc-pvdz)

onde o primeiro valor de  $\omega_e$  refere-se a beta livre e o segundo a beta fixo, respectivamente.

Para o cálculo das constantes espectroscópicas via ajustes BO3 e BO4, utilizando o método CCSD, tanto para beta livre como fixo, os valores de  $\omega_e$  divergem tanto dos resultados experimentais de [42] ( $3282 cm^{-1}$ ) como [16] ( $3300 cm^{-1}$ ). Os valores de  $\omega_e x_e$  não se mostram sensíveis às bases e a questão de beta ser livre ou fixo.

Para o ajuste BO5, os valores de  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$  foram sensíveis às bases e ao fato de considerarmos beta livre ou fixo no ajuste. Neste caso, obtivemos resultados que deram o mesmo valor para o caso de beta livre utilizando o nível de cálculo CCSD e a base aug-d-cc-pvdz. No caso de beta fixo, a diferença entre os valores divergem em apenas  $0,21 cm^{-1}$  quando comparado com valor experimental [42]. Estes valores estão mostrados na tabela (3.12).

Os coeficientes obtidos nos ajustes das energias eletrônicas obtidas via método CCSD e base aug-d-cc-pvdz, com beta livre e fixo, estão mostrados na tabela (3.11).

O resultado teórico para  $\omega_e$  que mais se aproximou de  $\omega_e$  experimental [42] foi com a base aug-d-cc-pvdz, não importando se o ajuste era com beta livre ou fixo. As figuras (3.10a) e (3.6b) mostram as CEPs ajustadas para beta livre e fixo, respectivamente, para o nível de cálculo CCSD.

Constantes	aug-d-cc-pvdz	Constantes	aug-d-cc-pvdz
BO5		BO5	
C1 ( <i>Hartree</i> )	0,7936.10 <sup>-2</sup>	C1 ( <i>Hartree</i> )	0,0167
C2 ( <i>Hartree</i> )	0.7638	C2 ( <i>Hartree</i> )	0,7701
C3 ( <i>Hartree</i> )	-0.9609	C3 ( <i>Hartree</i> )	-1,0081
C4 ( <i>Hartree</i> )	0,5164	C4 ( <i>Hartree</i> )	0,5564
C5 ( <i>Hartree</i> )	-0,1442	C5 ( <i>Hartree</i> )	-0,1521
$E_f$ ( <i>Hartree</i> )	0,5489.10 <sup>+2</sup>	$E_f$ ( <i>Hartree</i> )	0,5489.10 <sup>+2</sup>
$R_e(\text{\AA})$	1,03	$R_e(\text{\AA})$	1,03
$\beta_L(\text{\AA}^{-1})$	1,2443	$\beta_F(\text{\AA}^{-1})$	1.2759

Tabela 3.11: Coeficientes obtidos no ajuste das energias utilizando o cálculo CCSD e base aug-d-cc-pVDZ com beta livre e fixo.

CCSD	$\beta$	$\omega_e cm^{-1}$	$\omega_e x_e cm^{-1}$	$\omega_e y_e cm^{-1}$
aug-cc-pvdz	Livre	3280,4730	67,5275	-3,1162.10 <sup>-2</sup>
	Fixo	3280,4730	67,5275	-3,1162.10 <sup>-2</sup>
aug-d-cc-pvdz	Livre	3282,2100	67,6384	-2,2618.10 <sup>-2</sup>
	Fixo	3281,7942	67,5679	-2,5618.10 <sup>-2</sup>
Exp[16]	—	3300,0	—	—
Exp[42]	—	3282,0	78,3	—

Tabela 3.12: Constantes espectroscópicas vibracionais para os ajustes BO5 para o nível de cálculo CCSD.

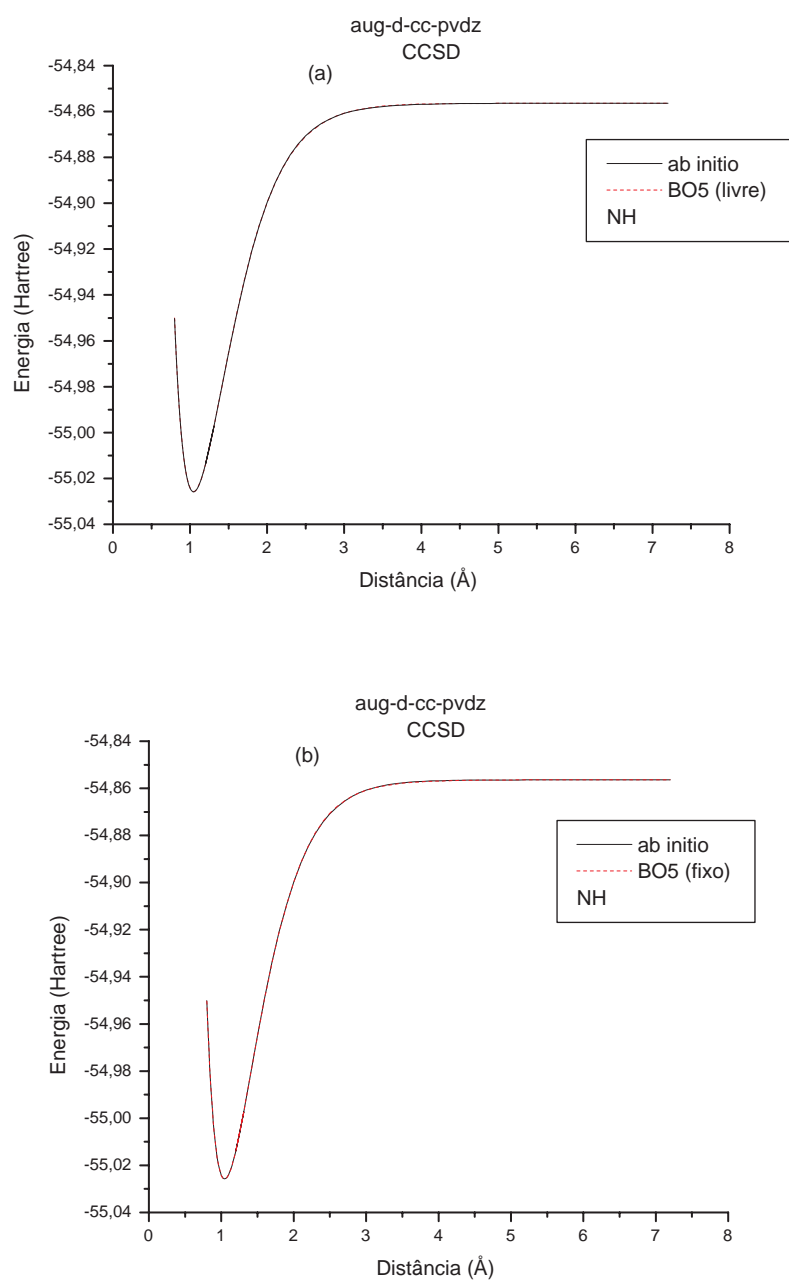


Figura 3.10: Ajuste da CEP do sistema NH via ajuste BO5 com beta livre (3.6a) e beta fixo (3.6b) para o nível de cálculo CCSD.



De forma análoga, as energias eletrônicas determinadas pelo método CCSD foram também ajustadas usando a forma analítica de Rydberg generalizada. Neste caso, os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas concordavam razoavelmente com os resultados experimentais. Tabela (3.14) mostra esses resultados.

Os coeficientes encontrados para o ajuste Ryd3 e Ryd4, são mostrados na tabela (3.13)

Coeficientes (Ryd3)	aug-d-cc-pvdz	Coeficientes (Ryd4)	aug-d-cc-pvdz
C1	( $\text{\AA}^{-1}$ ) 3,6019	C1	( $\text{\AA}^{-1}$ ) 3,6019
C2	( $\text{\AA}^{-2}$ ) 2,4038	C2	( $\text{\AA}^{-2}$ ) 2,4038
C3	( $\text{\AA}^{-3}$ ) 1,4395	C3	( $\text{\AA}^{-3}$ ) 1,4395
$D_e$ ( <i>Hartree</i> )	0.1693	C4	( $\text{\AA}^{-4}$ ) $-0,3416 \cdot 10^{-6}$
$E_f$ ( <i>Hartree</i> )	$0.5485 \cdot 10^{+2}$	$D_e$ ( <i>Hartree</i> )	0.1693
$R_e$ ( $\text{\AA}$ )	1,0499	$E_f$ ( <i>Hartree</i> )	$0.5485 \cdot 10^{+2}$
—	—	$R_e$ ( $\text{\AA}$ )	1,0499

Tabela 3.13: Coeficientes encontrados para os ajustes Ryd3 e Ryd4 utilizando as bases aug-d-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz para o nível de cálculo CCSD.

A figura (3.11) mostra os ajustes obtido para a base aug-d-cc-pvdz para o cálculo realizado via CCSD utilizando o polinômio Ryd3 e Ryd4.

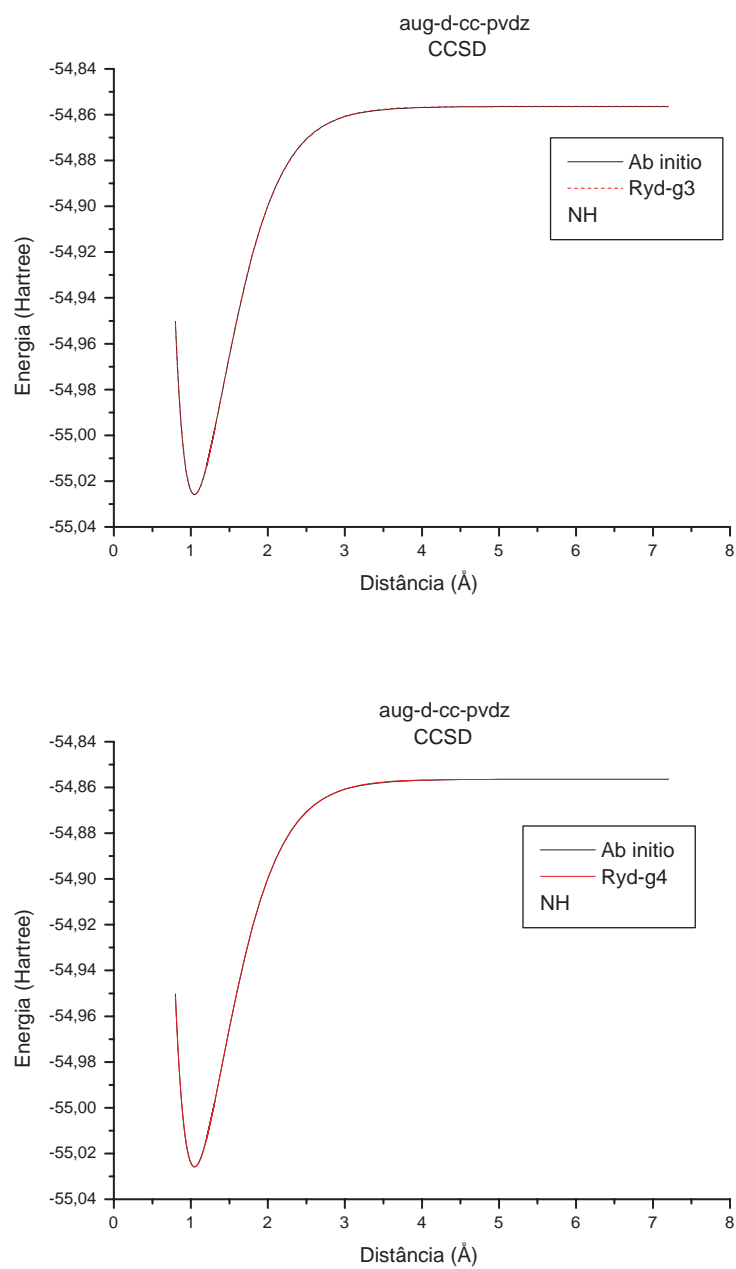


Figura 3.11: Ajustes da CEP do sistema NH via ajuste Ryd3 e Ryd4 e nível de cálculo CCSD.

Ryd3	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$
aug-cc-pvdz	3298,7660	70,8470	$8,2142 \cdot 10^{-2}$
aug-d-cc-pvdz	3299,6098	70,7099	$7,0256 \cdot 10^{-2}$
Ryd4			
aug-cc-pvdz	3298,7659	70,8470	$8,2141 \cdot 10^{-2}$
aug-d-cc-pvdz	3299,6096	70,7098	$7,0257 \cdot 10^{-2}$
Ryd5			
aug-cc-pvdz	3261,9145	59,3429	-0,8409
aug-d-cc-pvdz	3259,9097	58,0235	-0,9619

Tabela 3.14: Constantes espectroscópicas vibracionais obtidas via ajuste Rydberg para o sistema NH

Para os ajustes realizados com as formas funcionais de Rydberg, os valores de  $\omega_e x_e$  mostram-se mais sensíveis ao grau da forma analítica. No entanto, os ajustes Ryd3 e Ryd4 foram os que forneceram os valores de  $\omega_e$  que mais se aproximaram do resultado experimental [16]. Os ajustes Ryd3 e Ryd4 praticamente não diferem um do outro. No entanto, os valores de  $\omega_e$  para Ryd5 baixaram em comparação aos ajustes Ryd3 e Ryd4 e os resultados de  $\omega_e$  para os dois primeiros casos, aproximaram bastante dos resultado experimental [16]. A diferença entre os valores divergem em apenas  $0,4cm^{-1}$  quando comparado com valor experimental.

A base que produziu o melhor valor para  $\omega_e$ , em comparação ao resultado experimental [16], foi a aug-d-cc-pvdz, tanto para o ajuste Ryd3 quanto para o

ajuste Ryd4.

Abaixo estão relacionados os melhores resultados obtidos para o sistema NH:

- QCISD/aug-cc-pvdz, ajuste BO5(livre) com  $\Delta we = 1.6cm^{-1}$  e  $\Delta wexe = 9.34cm^{-1}$  (Radzig)
- QCISD/aug-cc-pvdz, ajuste Ryd4 com  $\Delta we = 4.22cm^{-1}$  e  $\Delta wexe = 6.34cm^{-1}$  (Herzberg)
- CCSD/aug-d-cc-pvdz, ajuste BO5(livre) com  $\Delta we = 0.21cm^{-1}$  e  $\Delta wexe = 10.67cm^{-1}$  (Radzig)
- CCSD/aug-d-cc-pvdz, ajustes Ryd3 e Ryd4 com  $\Delta we = 0.391cm^{-1}$  e  $\Delta wexe = 7.6cm^{-1}$  (Herzberg)

## Capítulo 4

# Conclusões e Perspectivas.

O principal objetivo, deste trabalho, foi o de calcular as constantes espectroscópicas vibracionais dos sistemas NH, CH e CN. O problema nasce primeiramente com a necessidade de se resolver a equação de Schrödinger para os sistemas diatômicos em estudo. Diante da dificuldade de resolver este problema, ou seja, de se obter resultados diretos através da equação de Schrödinger molecular, partimos para a A.B.O para a separação do nosso problema em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear.

Diversos métodos teóricos foram usados para obter a CEP dos sistemas tratados. Em princípio, uma CEP bem descrita é uma das formas para se verificar se ela expressa ou não, e em que grau ela concorda com comportamento das grandezas físicas envolvidas. Neste sentido, buscamos também a utilização de diversas bases com o objetivo de encontrar as melhores energias eletrônicas dos sistemas estudados. Os métodos CC e QCI foram os que melhores descreveram as energias eletrônicas e as constantes espectroscópicas vibracionais dos sistemas em questão. Isso pode ser verificado no capítulo 3 da presente dissertação.

As melhores bases utilizadas para os três sistemas como um todo foram aug-cc-pVDZ e a aug-d-cc-pVDZ. Vimos também que métodos perturbativos não produziu, para as bases utilizadas, nenhuma CEP aceitável para o sistema NH.

---

Para os demais diátomos, ou seja, tanto para o CH quanto para o CN, os valores encontrados das energias eletrônicas via cálculo perturbativo, apesar de uma descrição aceitável, não produziram constantes espectroscópicas comparáveis aos resultados experimentais. No tocante à forma analítica usada, fica um tanto difícil uma discussão conclusiva. No entanto, para os três sistemas tratados temos uma boa concordância dos ajustes realizados para os sistemas NH e CH com a forma analítica BO, dependendo do grau do polinômio.

Para o CN obtivemos resultados bastante satisfatórios com a forma analítica de Rydberg. A BO5 mostrou-se bastante eficiente para os três sistemas tratados e algumas disparidades foram encontradas com a utilização de uma BO6, por exemplo, com o método QCISD(T), tanto para o sistema CH quanto para o CN. O método CC mostrou-se bastante equivalente ao QCI no cálculo das energias eletrônicas do sistema NH. Sua utilização foi bastante expressiva para o estudo do sistema NH e ambos deram resultados que concordaram com os valores experimentais.

A redução das funções de base e do nível de cálculo para os sistema CH foi possível, pois as energias eletrônicas não variaram muito ao adicionarmos determinantes com excitações triplas e quádruplas, em comparação com o sistema NH. Com relação ao diátomo CN, talvez fosse necessário a utilização de funções de bases que envolvessem determinantes com excitações de ordens superiores.

A utilização do método DVR para resolver a equação de Schrödinger nuclear mostrou-se bastante eficaz para os sistemas tratados, uma vez que sua utilização foi importante para a obtenção das constantes espectroscópicas encontradas.

Como perspectivas para trabalhos futuros temos a intenção de obter as constantes vibracionais valendo-se de outros métodos, como por exemplo, o método de Dunham [41]. Poderíamos ainda ajustar as energias eletrônicas dos sistemas estudados via método GSA [44], para comparar diretamente com o método de Powers que foi utilizado neste trabalho. Outro ponto que poderia ser investigado futuramente são as formas analíticas qBO e qRyd [45] para ajustar as energias eletrônicas dos sistemas aqui estudados.

Por fim, pretendemos determinar as energias eletrônicas dos estados excitados dos sistemas estudados, com o objetivo de calcular as suas probabilidades de transições eletrônicas. Desta forma, acreditamos que os objetivos propostos deste trabalho foram alcançado com sucesso. Os resultados devem, assim, estimular pesquisas para outros sistemas físicos e em outros campos de estudo como a Química de Combustão por exemplo.

## Referências Bibliográficas

- [1] Szabo, A. e Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., New York.
- [2] Arfken, G.B. e Weber, H. J. (1995). *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, California.
- [3] Levine, I.N. (1970). *Quantum Chemistry. Volume I: Quantum Mechanics and Molecular Electronic Structure*. Allyn and Bacon, Boston.
- [4] Shankar, R. (1994). *Principles of Quantum Mechanics*. Plenum Press, New York.
- [5] Levine, I. N. (1970). *Quantum Chemistry. Volume II: Molecular Spectroscopy*. Allyn and Bacon, Boston.
- [6] Bultkov, E. (1988). *Física Matemática. Livros Técnicos e Científicos*. Editora S. A., Rio de Janeiro.
- [7] Slater, J. C. (1968). *Quantum Theory of Matter*. McGraw- Hill, New York.
- [8] Mcweeny, R. e Sutcliffe, B. T. (1978). *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London.
- [9] Colbert, D. T. e Miller, W. H. (1992). *J. Chem. Phys.*, 96 (3), 1982.
- [10] Corey, G. C. e Tromp, J. W. (1995). *J. Chem. Phys.*, 103 (5), 1812.



- 
- [11] Light, J. C.; Hamilton, I. P. e Lill, J. V. (1985). *J. Chem. Phys.*, 82 (3), 1400.
- [12] Muckerman, J. T. (1990). *Chem. Phys. Lett.*, 173, 200.
- [13] Soares Neto, J. J. e Costa, L. S. (1998). *Brazilian Journal of Physics*, 28, 1.
- [14] Whitnell, R. M. e Light, J. C. (1988). *J. Chem. Phys.*, 89 (6), 3674.
- [15] Light, J. C. e Carrington, T. (2000). *Adv. Chem. Phys.*, 114, 263.
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, second edition, 1950.
- [17] Janata, J.; Josowicz, M. *Nat Mater* (2003), 2, 19.
- [18] L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, 69:542, 1947.
- [19] P.M. Morse. *Phys. Rev.*, 34:57, (1929).
- [20] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand 1979.
- [21] John A. Pople and Martin Head-Gordon. 1987 *J. Chem. Phys.* 87 (10), 15 November 1987.
- [22] Salviano, L.R. (2004). *Geração de Representações da Variável Discreta Otimizadas para a Solução de Problemas Unidimensionais*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília.
- [23] Vilela, A.F.A (2005). *Dinâmica e Cinética de Sistemas Moleculares Reativos via Teoria das Estruturas de Transição e Superfície de Energia Potencial*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília.
- [24] A. Hinchliffe, *Modelling Molecular Structures*. New York, second edition, (2001)
- [25] Thom H. Dunning, Jr. *Journal of Chemical Physics* Volume 108, number 12 22 march (1998).

- 
- [26] Monika Musial, Stanislaw A. Kucharski, Rodney J. Bartlett. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 547 (2001) 269-278.
- [27] M. Musia and S. A. Kucharski. *Journal of Chemical Physics* Volume 116, Number 11 15 march 2002.
- [28] Jan M.L. Martin Spectroscopic quality ab initio potential curves for CH, NH, OH and HF. A convergence study. 14 August (1998). *Chemical Physics Letters* 292 1998 411-420.
- [29] Roberto Rivelino, Sylvio Canuto. 19 May (2000). *Chemical Physics Letters* 322 2000 207-212.
- [30] Angela K. Wilson, Tanja van Mourik, Thom H. Dunning, Jr. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 388 (1996) 339-349.
- [31] Aleksandr V. Marenich and James E. Boggs. *Molecular Spectroscopy beyond the Born-Oppenheimer Approximation: Institute for Theoretical Chemistry, Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, 1 University Station A5300, Austin, Texas 78712-0165.*
- [32] Tanja van Mourik and Gregory J. Harris, Oleg L. Polyansky and Jonathan Tenynson and Attila G. Csaszar and Peter J. Knowles. *VOLUME 115, NUMBER 8 22 AUGUST (2001).*
- [33] Angela K. Wilson, Tanja van Mourik and Thom H. Dunning, Jr. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 388 (1996) 339-349.
- [34] Thom H. Dunning, Jr. and Kirk A. Peterson. *VOLUME 108, NUMBER 12 22 MARCH (1998).*
- [35] M. Musia and S. A. Kucharski and R. J. Bartletta. *VOLUME 116, NUMBER 11 15 MARCH (2002).*

- 
- [36] Sirgeu Huzinaga. The journal of Chemical Physics Volume 42, Number 4 15 February (1965).
- [37] C.S. Esteves, H.C.B Oliveira, L.Ribeiro, R. Gargano, K.C. Mundim. Chemical Physics Letters 427 (2006) 10.
- [38] Numerical Recipes in FORTRAN 77: The art of scientific computing. second edition, volume 1. William H. Press, Saul A. Teukolsky, Willian T. Vetterling, Brian P. Flannery. Cambridge University Press, 1986.
- [39] Frangiotte, Iara Mantovani (2007). Probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e Tempos de vida radiativos de 9 espécies moleculares de interesse em meios astrofísicos. Universidade Estadual de Londrina.
- [40] E. Garcia and A. Laganà, Mol. Phys. 56, 621 (1985).
- [41] J.N. Murrell, S.Carter, S.C. Fernandes, P.Huxley, and A.J.C. Varandas; Molecular Potential Energy Functions, Wiley, 1984.
- [42] A.A. Radzig and B.M. Smirnov. Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions. Moscow (1980)
- [43] J. Frank. Introduction to Computational Chemistry. Editorial Offices October 1999, February 2001.
- [44] 23. Mundim, K.C. and Tsallis, C., Int. J. Quantum Chem. 58: (4) (1996) 373-381
- [45] Esteves, Cristiano De S; Oliveira, Heibbe C.B de; Ribeiro, Luciano; Gargano, R; Mundim, Kleber .C Chem. Phys. Lett. 427, 10-13 (2006).

# Apêndice

# Anexo A

## Níveis de Cálculo e Base

A tabela (A) mostra um resumo de todos os níveis de cálculos e bases utilizadas neste trabalho para estudar os sistemas CH, NH e CN.

Sistema	Níveis de Cálculo e Base	R(Å)	Energia (Hartree)
CH	CCSD(t)/6-311++G(d,p)	1.1283	-38.3914
CH	CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)	1.1205	-38.3999
CH	CCSD(T)/6-311++G(3d,3p)	1.1229	-38.4011
CH	CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)	1.1207	-38.4090
CH	CCSD(T)/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.1195	-38.4114
NH	CCSD(T)/6-311++G(d,p)	1.0408	-55.0390
NH	CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)	1.0348	-55.0526
NH	CCSD(T)/6-311++G(3d,3p)	1.0369	-55.0548
NH	CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)	1.0350	-55.0685
NH	CCSD(T)/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.0335	-55.0736
CN	CCSD(T)/6-311++G(d,p)	1.1801	-92.5187
CN	CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)	1.1741	-92.5366
CN	CCSD(T)/6-311++G(3d,3p)	1.1753	-92.5407
CN	CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)	1.1731	-92.5615
CN	CCSD(T)/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.1713	-92.5690
CH	QCISD(T)/6-311++G(d,p)	1.1284	-38.3914
CH	QCISD(T)/6-311++G(2d,2p)	1.1205	-38.4000
CH	QCISD(T)/6-311++G(3d,3p)	1.1230	-38.4012
CH	QCISD(T)/6-311++G(2dF,2pd)	1.1207	-38.4090
CH	QCISD(T)/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.1196	-38.4114

sistema	Níveis de Cálculo e Base	R(Å)	Energia (Hartree)
NH	QCISD(T)/6-311++G(d,p)	1.0409	-55.0390
NH	QCISD(T)/6-311++G(2d,2p)	1.0349	-55.0526
NH	QCISD(T)/6-311++G(3d,3p)	1.0370	-55.0548
NH	QCISD(T)/6-311++G(2dF,2pd)	1.0351	-55.0686
NH	QCISD(T)/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.0336	-55.0736
CN	QCISD(T)/6-311++G(d,p)	1.1843	-92.5219
CN	QCISD(T)/6-311++G(2d,2p)	1.1785	-92.5398
CN	QCISD(T)/6-311++G(3d,3p)	1.1796	-92.5440
CN	QCISD(T)/6-311++G(2dF,2pd)	1.1776	-92.5647
CN	QCISD(T)/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.1759	-92.5723
CH	Mp2/6-311++G(d,p)	1.1188	-38.3641
CH	Mp2/6-311++G(2d,2p)	1.1113	-38.3719
CH	Mp2/6-311++G(3d,3p)	1.1113	-38.3719
CH	Mp2/6-311++G(2df,2pd)	1.1113	-38.3719
CH	Mp2/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.1106	-38.3839
NH	Mp2/6-311++G(d,p)	1.0292	-55.0156
NH	Mp2/6-311++G(2d,2p)	1.0292	-55.0156
NH	Mp2/6-311++G(3d,3p)	1.0295	-55.0310
NH	Mp2/6-311++G(2df,2pd)	1.0295	-55.0310
NH	Mp2/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.0279	-55.0365
CN	Mp2/6-311++G(d,p)	1.1260	-92.4881
CN	Mp2/6-311++G(2d,2p)	1.1260	-92.4881
CN	Mp2/6-311++G(3d,3p)	1.1266	-92.4920
CN	Mp2/6-311++G(2df,2pd)	1.1257	-92.5123
CN	Mp2/6-311++G(3d2f,3p2d)	1.1241	-92.5207
CH	QCISD(T)/aug-cc-pvdz	1.1100	-38.3842
CH	QCISD(T)/aug-d-cc-pvdz	1.1200	-38.3845
NH	QCISD(T)/aug-cc-pvdz	1.0500	-55.0254
NH	QCISD(T)/aug-cc-pvtz	1.0300	-55.0664
NH	QCISD(T)/aug-cc-pvqz	1.0300	-55.0779
NH	QCISD(T)/aug-d-cc-pvdz	1.0500	-55.0258
NH	QCISD(T)/aug-d-cc-pvtz	1.0300	-55.0666
NH	QCISD(T)/aug-d-cc-pvqz	1.0300	-55.0780
NH	CCSD(T)/aug-cc-pvdz	1.0500	-55.0253
NH	CCSD(T)/aug-cc-pvtz	1.0300	-55.0663
NH	CCSD(T)/aug-cc-pvqz	1.0300	-55.0778
NH	CCSD(T)/aug-d-cc-pvdz	1.0500	-55.0258
NH	CCSD(T)/aug-d-cc-pvtz	1.0300	-55.0665
NH	CCSD(T)/aug-d-cc-pvqz	1.0300	-55.0779
CN	QCISD(T)/aug-cc-pvdz	1.2000	-92.4925
CN	QCISD(T)/aug-d-cc-pvdz	1.2000	-92.4935
Exp-CH		1.120	
Exp-NH		1.036	
Exp-CN		1.172	

## Anexo B

### Fatores de Conversão

Massa			
	u.a.	u.m.a	kg
u.a.	1	$5,487261 \cdot 10^{-4}$	$9,114341 \cdot 10^{-31}$
u.m.a.	1822,402954	1	$1,661 \cdot 10^{-27}$
kg	$1,097451 \cdot 10^{30}$	$6,0222 \cdot 10^{26}$	1

Comprimento			
	$a_0$	Å	m
$a_0$	1	0,529167	$5,29167 \cdot 10^{-11}$
Å	1,889763	1	$10^{-10}$
m	$1,889763 \cdot 10^{10}$	$10^{10}$	1

---

Energia

---

	$E_h$	$cm^{-1}$	eV	Kcal/mol	J
$E_h$	1	219474,63	27,2107	627,510	$4,359 \cdot 10^{-18}$
$cm^{-1}$	$4,5563 \cdot 10^{-6}$	1	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	$2,8591 \cdot 10^{-3}$	$1,986 \cdot 10^{-23}$
eV	$3,6750 \cdot 10^{-2}$	8065,6927	1	23,061	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Kcal/mol	$1,5936 \cdot 10^{-3}$	349,755	$4,3364 \cdot 10^{-2}$	1	$6,947 \cdot 10^{-21}$
J	$2,2940 \cdot 10^{17}$	$5,0348 \cdot 10^{22}$	$6,2422 \cdot 10^{18}$	$1,4395 \cdot 10^{20}$	1

---