



Universidade de Brasília
PROGRAMA DE MESTRADO

**Estudo detalhado das propriedades eletrônicas e dinâmicas
de adutos de gases nobres e molécula de oxigênio.**

CAIO VINICIUS SOUSA COSTA

Brasília,
novembro de 2022

Caio Vinicius Sousa Costa

**Estudo detalhado das propriedades eletrônicas e dinâmicas
de adutos de gases nobres e molécula de oxigênio**

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Ricardo Gargano

Co-orientador: Prof. Alan Leone de Araújo de Oliveira

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer a mulher da minha vida, que me ensinou como andar nos bons caminhos e saber dar valor a todas as coisas da vida, minha mãe! Ao homem que me ensinou o exemplo de bom trabalho, me ensinou a ter sabedoria em todos os momentos, meu pai.

Quero agradecer a toda minha família paterna pelo suporte emocional, me sustentando tanto nas horas boas como nas ruins, além de me incentivar em todos os meus sonhos, por mais árdua que foi a caminhada sempre contei com vocês para tudo. Aos meus irmãos Ramon Barbosa, Kessya Costa e Pedro Edson, que me proporcionaram momentos ímpares de alegria e felicidade, serenidade e orgulho.

Agradeço também a minha querida namorada, amante, esposa e amiga Maria Laura, por sempre estar ao meu lado nos momentos bons e ruins e oferecendo seu apoio incondicional na minha trajetória acadêmica, aos meus tios e tias da parte materna que mesmo longe contribuíram para meu êxito, torcendo por todas as minhas conquistas. Agradeço também aos professores da UnB pelo conhecimento proporcionado ao longo do programa de mestrado, especialmente ao Prof. Ricardo Gargano que me orientou e me ensinou com toda paciência e compreensão possível, agradeço imensamente por todas as conversas e risadas, e espero um dia ser tão bom docente quanto ele é.

E por fim agradeço as instituições de pesquisa que me ajudaram no desenvolvimento da pesquisa: CAPES, FAPDF e CNPq.

Resumo

Neste trabalho, as características da ligação dos adutos formados por um átomo de gás nobre ($\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn}$) e a molécula de oxigênio (O_2) em seu estado $^3\Sigma_g^-$, alvo de vários estudos experimentais, foram caracterizados sob diferentes pontos de vista teóricos para esclarecer aspectos básicos da ligação intermolecular. Para a configuração mais estável de todos os sistemas $\text{O}_2\text{-Ng}$, a distância de equilíbrio e a energia de ligação foram calculadas nos níveis de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, respectivamente, e comparadas com os resultados experimentais. Energias rovibracionais, constantes espectroscópicas e tempo de vida em função da temperatura também foram avaliados adotando-se curvas de energia potencial adequadamente formuladas. Usando análise de deslocamento de carga, teoria de perturbação adaptada à simetria (SAPT) e métodos de orbital de ligação natural (NBO), a natureza da interação envolvida foi profundamente investigada. Em todos os adutos, verificou-se que a transferência de carga desempenha um papel menor, embora a molécula O_2 seja uma espécie de camada aberta exibindo uma afinidade eletrônica positiva. Os resultados obtidos também indicam que a contribuição da atração por dispersão é a principal responsável pela estabilidade dos complexos.

Abstract

In this work, the binding characteristics of the adducts formed by a noble gas atom (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe and Rn) and the oxygen molecule (O_2) in its ground state $^3\Sigma_g^-$, subject of several experimental studies, were characterized from different theoretical points of view to clarify basic aspects of intermolecular bond. For the most stable configuration of all O_2 -Ng systems, equilibrium distance and binding energy were calculated at CCSD(T)/aug-cc-pVDZ and CCSD(T)/aug-cc-pVTZ levels, respectively, and compared with the experimental data. Rovibrational energies, spectroscopic constants and lifetime as a function of temperature were also evaluated by adopting properly formulated potential energy curves. Using charge displacement analysis, symmetry-adapted perturbation theory (SAPT) and natural bond orbital (NBO) methods, the nature of the interaction involved was thoroughly investigated. In all adducts, charge transfer was found to play a minor role, although the O_2 molecule is an open-shell specie exhibiting a positive electron affinity. The obtained results also indicate that the dispersion attraction contribution is the main responsible for the stability of the complexes.

Sumário

1	Introdução	9
2	Metodologias	12
2.1	O Problema Molecular	12
2.1.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer	14
2.2	Equação de Schrödinger Eletrônica	15
2.2.1	Método Coupled Cluster	17
2.2.2	Funções de Base	20
2.2.3	Correção Para o Erro de Superposição de Bases	21
2.2.4	Teoria da Pertubação da Simetria Adaptada (SAPT)	22
2.3	Deslocamento de Carga	23
2.4	A Equação de Schrödinger Nuclear	24
2.4.1	Formas Analíticas Lennard-Jones Melhoradas (ILJ)	24
2.4.2	Procedimento ECF	26
2.4.3	Problema de Dois Corpos	27
2.4.4	Método Variacional	29
2.4.5	Método da Representação da Variável Discreta (DVR)	29
2.4.6	Cálculo dos Elementos de Matriz da Energia Potencial	31
2.4.7	Cálculo dos Elementos da Matriz Energia Cinética	32
2.5	Cálculo das Constantes Espectroscópicas	33
2.5.1	Espectro Rotacional	33
2.5.2	Espectro Vibracional	34
2.5.3	Espectro Rovibracional	35
2.5.4	Método de Dunham	36
2.5.5	Tempo de Vida	39
2.6	Detalhes Computacionais	39
2.6.1	Cálculos de Estrutura Eletrônica	39
2.6.2	Cálculos das Propriedades Dinâmicas	40

3	Resultados e Discussões	42
4	Conclusão e Perspectivas	51
A	Cálculo dos Elementos de Matriz da Energia Cinética	59
B	Publicação Referente a esta Dissertação	64

Lista de Figuras

2.1	O problema molecular composto por N elétrons e M núcleos em coordenadas cartesianas. As letras minúsculas i e j representam os elétrons enquanto as letras maiúsculas A e B os núcleos.	13
2.2	Na figura (a) têm-se a representação geométrica dos adutos O_2 -Ng, em que o átomo de gás nobre encontra-se no mesmo plano de interação molecular e a molécula O_2 fixada na sua configuração de equilíbrio $R_{o-o} = 1,208\text{Å}$. Na figura (b) têm-se a representação geométrica dos adutos O_2 -Ng. O ângulo ϕ (que varia de 0 a 180°) é definido como o ângulo entre a distância de aproximação do gás nobre (Ng) ao centro da ligação R_{o-o} , fixado na sua configuração de equilíbrio $R_{o-o} = 1,208\text{Å}$	25
3.1	Curvas de energia potencial ILJ para os compostos O_2 -Ng obtidas no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ com correção BSSE.	44
3.2	Curvas de energia potencial ILJ para os compostos O_2 -Ng obtidas através da abordagem ECF.	44
3.3	Δq deslocamento de carga para a configuração mais estável dos complexos formados por Ng- O_2	48
3.4	Tempo de vida em função da temperatura para compostos O_2 -Ng obtidos no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	50
3.5	Tempo de vida em função da temperatura para os compostos O_2 -Ng obtidos através da abordagem ECF.	50

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros geométricos (R_e e φ) das configurações mais estáveis e energias correspondentes (D_e) dos complexos Ng-O ₂ . Os valores entre parênteses referem-se aos resultados disponíveis na literatura que foram determinados via procedimento ECF. As massas reduzidas μ de cada complexo também são mostradas.	43
3.2	Energias vibracionais puras ($j = 0$) e rovibracionais ($j = 1$) em cm ⁻¹ para os complexos Ng-O ₂ obtidos através da curva de energia potencial obtida com o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	45
3.3	Energias vibracionais puras ($j = 0$) e rovibracionais ($j = 1$) em cm ⁻¹ para os complexos Ng-O ₂ obtidos através da curva de energia potencial ECF.	46
3.4	Ng-O ₂ constantes espectroscópicas (cm ⁻¹) obtidas através da curva de energia potencial CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	47
3.5	Ng-O ₂ constantes espectroscópicas (cm ⁻¹) obtidas através da curva de energia potencial ECF.	47
3.6	Decomposição de energia de interação (dada em kcal/mol) dos complexos Ng-O ₂ calculado no nível SAPT2+3(ccd)/aug-cc-pVTZ.	48
3.7	Doação de população NBO através de energias de perturbação de segunda ordem (E^2) no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para os complexos Ng-O ₂ . Onde os termos vem do inglês, sendo LP (Lone Pair), RY (Estado de Rydberg), BD (Bond) e por fim o termo com RY^* remete ao estado de Rydberg antiligante.	49

Capítulo 1

Introdução

Atualmente, as interações moleculares desenvolvem um papel principal na compreensão de determinadas áreas do conhecimento. A crescente demanda por novas tecnologias impulsionam cada vez mais a ampliação do estudo envolvendo ligações moleculares, principalmente as que envolvem gases nobres ($Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe$ e Rn) [Roberto Cambi and Pirani, 1991]. Esses elementos são conhecidos pela relutância em formar ligações estáveis, pois as espécies com camadas eletrônicas fechadas podem formar agregados estequiométricos fracamente ligados (interações van der Waals) em regime de alta pressão. Vários grupos de pesquisa têm focado seus esforços na tentativa de entender a estabilidade e a natureza das interações interatômicas envolvidas nesses complexos Pirani et al. [2011, 2006, 2019]. Os sistemas não covalente, ou ainda, regidos por forças de van der Waals têm sido observados em suas fases metálicas densas, com intuito de explorar e avaliar o aparecimento de níveis eletrônicos entre as bandas de energias. Isso foi possível graças à dopagem com impurezas atômicas que favorecem mudanças nas propriedades eletrônicas em baixas pressões [Jørgensen and Frenking, 1990, M. Somayazulu et al., 2010]. Além de estudos revelarem que tais forças estão intimamente relacionadas com a aderência de patas de pequenos reptais a superfícies [Autumn et al., 2002] e presentes em compostos no DNA humano [Arulsamy, 2013] e no DNA de outros mamíferos [Chang and Cheng, 1996]. O estudo dos gases nobres revela grande serventia, em várias áreas do conhecimento, uma delas que vem se destacando é a área clínica e farmacológica, grandes pesquisas mostram o efeito do Xe ao reagir com os compostos presentes no sangue humano, se caracterizam por trazerem menos efeitos colaterais enquanto usados como anestésicos, em relação as técnicas comuns [Mendes and Gomes, 2003, Winkler et al., 2016]. A aplicabilidade dos gases nobres como fonte de estudo de suas características atômicas se mostram de extrema relevância na área de sintetização de novos materiais

moleculares, principalmente no que tange ao regime de alta pressão [Brião et al., 2017, Ramaschi et al., 1996]. Estudos experimentais revelam que as mudanças na cristalografia e na resistividade de filme finos de platina são aprimorados pelo uso de neônio como transportador de gás. Uma lenta taxa de decomposição de neônio possibilita a formação de substrato de óxidos [Aita and Tran, 1983]. Experimentos de alta pressão do diagrama de fase do O_2 com He, Ne, Ar e Xe foram realizados a temperatura de 296K. O conhecimento desses diagramas de fase fornece uma ótima referência, pois fornece um conjunto de dados para teste de cálculos teóricos em misturas contendo a molécula de oxigênio em meios de alta pressão para sintetização de novos materiais moleculares [Weck et al., 2010], assim como já observado, experimentalmente, em alguns compostos tais como $Ar(H_2)_2$ [Loubeyre et al., 1994], $Xe(H_2)_7$ [Somayazulu et al., 2010] e $He(N_2)_{11}$ [Vos et al., 1992].

Em seu estado eletrônico fundamental ${}^3\Sigma_g^-$, O_2 é uma molécula paramagnética de camada aberta, com afinidade eletrônica positiva e sua interação em diferentes fases com outros parceiros é de extrema relevância. Em seu estado fundamental singlete o dímero gasoso O_2-O_2 foi proposto por Lewis [Lewis, 1924] como um protótipo para descrever ligações fracas. Além disso, no estado sólido o dímero O_2 forma três fases com diferentes faixas de estabilidade e caráter magnético [Aquilanti et al., 1999].

Dessa maneira, torna-se indispensável o estudo de interações intermoleculares, dada sua aplicabilidade em várias áreas do conhecimento. A grande demanda de novas tecnologias tem dirigido o interesse em agregados regidos por ligações de longo alcance (não-covalentes). De fato, uma caracterização detalhada dos principais componentes em interações não-covalentes desempenha um papel de protagonista na identificação e modelagem de possíveis termos que compõem sistemas regidos pelas forças do tipo van der Waals [Cappelletti et al., 2006, Pirani et al., 2006]. Este objetivo é muito útil para avaliar propriedades dinâmicas e estáticas desses tipos de agregados sob uma ampla variedade de possíveis aplicações.

Sistemas gasosos como Ng- O_2 têm sido alvo de várias investigações explorando experimentos, essencialmente, de espalhamento de feixe molecular, os quais forneceram detalhes importantes sobre o alcance, força e anisotropia da interação [Pirani et al., 2011]. Além disso, em alguns casos particulares, como Ar- O_2 , estes experimentos trazem características importantes do sistema, principalmente no que tange a espectroscopia infravermelha (IR), como por exemplos a desenvolvida no estudo de Henderson e Ewing [Henderson and Ewing, 1973] e o realizado para o espectro Zeeman do complexo formado por Ne- O_2 [Beneventi et al., 1991]. Em geral, a caracterização das propriedades espectroscópicas e de equilíbrio dos componentes principais de interação dos complexos Ng- O_2 , tais como o alcance e a força de ligação intermolecular, ainda não estão completamente disponíveis para a família completa

destes sistemas fracamente ligados. Além disso, vários achados experimentais sugerem que os complexos Ng-O₂ representam um protótipo de interação anisotrópica de van der Waals [Pirani et al., 2011, 2006], mas ainda falta uma confirmação teórica desse achado, devido à dificuldade de avaliar interações fracas em sistemas envolvendo espécies de camada aberta.

Com base nestes relatos, o presente trabalho apresenta um amplo estudo envolvendo a molécula de O₂ e os gases nobres. Detalhadamente, explorando uma série de metodologias diferentes, as curvas de energia potencial dos complexos Ng-O₂, o deslocamento de carga, a decomposição da energia eletrônica, as energias rovibracionais, as constantes espectroscópicas e o tempo de vida (em função de temperatura) foram avaliados. Com a determinação destas importantes propriedades, foi possível investigar o papel e a natureza da interação fraca do tipo van der Waals em tais compostos. A presente investigação representa uma continuação de um estudo anterior sobre estrutura e reatividade de compostos de gases nobres [Nunzi et al., 2020].

Capítulo 2

Metodologias

O presente trabalho foi desenvolvido em três etapas. A primeira leva em consideração o procedimento ECF (do inglês, "Empirical Correlation Formulas"). Este método permite determinar a distância de equilíbrio (R_e) e a energia de dissociação (D_e) de complexos a partir de uma conexão generalizada entre os parâmetros dos potenciais envolvidos em uma interação do tipo van der Waals, tais como polarizabilidades e o número de elétrons de valência (dos fragmentos dos complexos) que são efetivamente perturbados pela interação. A segunda envolveu o cálculo das propriedades eletrônicas dos complexos O_2 -Ng, tais como, geometria de equilíbrio, deslocamento de carga e a decomposição da energia eletrônica. A terceira envolveu o cálculo das propriedades dinâmicas destes complexos, ou seja, as energias rovibracionais, constantes espectroscópicas rovibracionais e o tempo de vida em função da temperatura.

2.1 O Problema Molecular

Para avaliar de forma apropriada a natureza das ligações entre os complexos formados pela molécula de O_2 e os gases nobres é preciso recorrer à mecânica quântica. Esta teoria consiste basicamente na solução da equação de Schrödinger independente do tempo, pois o potencial externo aos elétrons não depende do tempo, e sem correções relativísticas (os átomos que compõem os complexos em estudo não são considerados elementos super pesados). Feita esta escolha, representamos na Figura 2.1 um sistema molecular qualquer constituído por N elétrons (representados genericamente, pelas letras minúsculas i e j) e M núcleos (representados genericamente pelas letras maiúsculas A e B). Nesta figura estão também representadas as distâncias entre pares elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

Com base na Figura 2.1, pode-se escrever a equação de Schrödinger independente

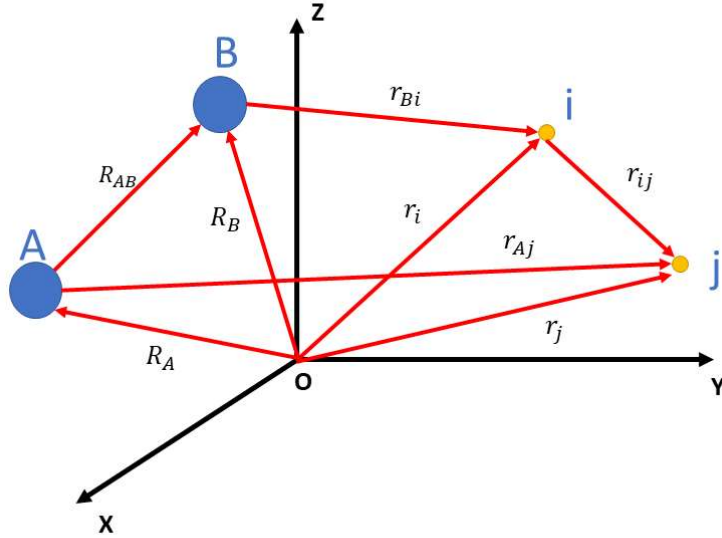


Figura 2.1: O problema molecular composto por N elétrons e M núcleos em coordenadas cartesianas. As letras minúsculas i e j representam os elétrons enquanto as letras maiúsculas A e B os núcleos.

do tempo, da seguinte forma, em unidades atômicas ($\hbar = e = c = m_e = k = 1$):

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right] \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons, o segundo à operador energia cinética dos núcleos, o terceiro à interação elétron-núcleo, o quarto à interação elétron-elétron e o quinto à interação núcleo-núcleo. No qual o termo M_A refere-se a massa do núcleo A e o termo Z_A refere-se ao número atômica associado ao núcleo A , o raciocínio pode ser propagado para os demais elementos.

Além disso, $\psi(r, R)$ representa a função de onda total do sistema e as coordenadas r e R indicam todas as eletrônicas e nucleares, respectivamente.

2.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger 2.1 é muito complicada de ser resolvida tanto analiticamente como numericamente, mesmo para sistemas com poucos elétrons e núcleos. Este fato requer o uso de aproximações, como por exemplo a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

Para se chegar na ABO é necessário expandir a função de onda original $\psi(r, R)$ como o produto de duas funções, uma eletrônica (ψ_e) que depende das coordenadas eletrônicas r e parametricamente das coordenadas nucleares R e outra nuclear (ψ_N) que depende somente das coordenadas nucleares R . Esta descrição é conhecida como expansão adiabática [KOLOS, 1970] e pode ser, explicitamente, escrita como:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r; R)\psi_N(R). \quad (2.2)$$

A expansão adiabática é justificada devido a grande diferença entre as massas do elétron e núcleo de um sistema molecular. De fato, com esta diferença pode-se considerar que os núcleos estão fixos, momentaneamente, em relação ao movimento eletrônico. Portanto, substituindo a expressão 2.2 na Equação 2.1, pode-se desacoplar a Equação 2.1 em duas outras, uma eletrônica e outra nuclear. A equação eletrônica é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^{N-1} \frac{1}{r_{i,j}} \right] \psi_e(r; R) = \epsilon(R)\psi_e(r; R), \quad (2.3)$$

enquanto a nuclear é dada por:

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + V(R) \right] \psi_N(R) = E\psi_N(R), \quad (2.4)$$

onde $V(R)$ é dado por:

$$V(R) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \epsilon(R). \quad (2.5)$$

Através da solução da equação de Schrödinger da parte eletrônica, pode-se calcular todas as propriedades eletrônicas do sistema, tais como transferência de carga, energia de dissociação, geometria de equilíbrio, entre outras. Por outro lado, a solução da equação de Schrödinger Nuclear permite determinar as propriedades dinâmicas (energia de vibração, rotação, etc), a partir da determinação de $V(R)$ que representa as

curvas de energia potencial (para um sistema composto por dois corpos) ou superfície de energia potencial (para um sistema com mais de dois corpos).

2.2 Equação de Schrödinger Eletrônica

Um dos primeiros métodos criados para resolver problemas multi-eletrônicos foi desenvolvido por D. Hartree e V. Fock [Sherrill, 2000]. O primeiro passo para a formulação desta teoria, foi aquele de escolher uma função de onda multieletrônica (partículas fermiônicas) antisimétrica, ou seja, que levasse em consideração o princípio de exclusão de Pauli [Lewis, 1916]. Uma possível forma de contemplar este requisito é escrever a função onda como um determinante, conhecido como determinante de Slater, dado por:

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{pmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

onde o termo $(N!)^{-1/2}$ é o fator de normalização com N sendo o número de elétrons. Na Equação 2.6, χ_i representa o spin-orbital, k o número de spin-orbitais ocupados e x simboliza a coordenada espacial \mathbf{r} e de spin ω . Usualmente, denota-se um determinante de Slater composto por N elétrons e k spin-orbitais por:

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_k(x_N)\rangle \quad (2.7)$$

Em seguida, busca-se de uma descrição aproximada da equação de Schrödinger eletrônica usando como função onda teste o determinante de Slater, ou seja:

$$\hat{H} |\phi_0\rangle = E_0 |\phi_0\rangle. \quad (2.8)$$

Aplicando $\langle\phi_0|$ em ambos os lados da Equação 2.8 tem-se o seguinte valor esperado da energia:

$$E_0 = \langle\phi_0| \hat{H} |\phi_0\rangle. \quad (2.9)$$

Para determinar os elementos da matriz $\langle\phi_0| \hat{H} |\phi_0\rangle$ é comum escrever a hamiltoniana eletrônica em termos dos operadores de um (\hat{O}_1) e dois (\hat{O}_2) elétrons:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2. \quad (2.10)$$

Usando as regras de cálculos de elementos de matrizes de Slater-condon [Szabo and Ostlund, 2012], temos

$$E_0 = \sum_a^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (2.11)$$

Minimizando o funcional obtido a partir da Equação 2.11, sujeita ao vínculo imposto pela relação de ortonormalidade dos spin-orbitais,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (2.12)$$

pode-se encontrar a seguinte equação de Hartree-Fock na forma canônica [Szabo and Ostlund, 2012],

$$f(1) |\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle \quad (2.13)$$

em que:

$$f(1) = h(1) + \sum_b (J_b(1) - K_b(1)) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + v^{HF}(1) \quad (2.14)$$

é chamado de operador de Fock e o termo $v^{HF}(1) = \sum_b J_b(1) - K_b(1)$ é o potencial médio sentido pelo *i-ésimo* elétron, chamado de potencial de Hartree-Fock. O termo $J_b(1)$ é conhecido como operador de Coulomb e sua forma integral é dado por:

$$J_b(1) = \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2), \quad (2.15)$$

e o operador $K_b(1)$ é o operador de troca, descrito por:

$$K_b(1) = \int dx_2 \chi_b^*(2) \hat{P}_{12} r_{12}^{-1} \chi_a(2), \quad (2.16)$$

em que \hat{P}_{12} é o operador de permutação responsável pela troca da coordenada x_1 do elétron 1 com a coordenada x_2 do elétron 2. A aproximação Hartree-Fock possibilita substituir a equação de Schrödinger de N elétrons, por N equações de um elétron.

Integrando a parte de spin da Equação 2.13 e, em seguida, expandindo a função de onda espacial em termos de um número finito de funções de base conhecidas $\phi_\nu(r)$, chega-se na seguinte equação matricial:

$$\sum_{\mu}^K F_{\nu\mu} c_{\nu\mu} = \epsilon \sum_{\mu}^K S_{\nu\mu} c_{\nu\mu}. \quad (2.17)$$

que ainda podemos escrever como:

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC}, \quad (2.18)$$

em que \mathbf{F} é a representação matricial do operador de Fock, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes e \mathbf{S} é a matriz de sobreposição. A Equação 2.17 é conhecida como a equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Esta equação é não linear e ela é resolvida através do método iterativo SCF (do inglês, "Self Consistent Field") [Szabo and Ostlund, 2012]. Quando resolvida a equação de HFR, pode-se exprimir informações importantes do sistema, como as suas propriedades eletrônicas, tal como a energia eletrônica para várias configurações nucleares. A partir destas energias é possível determinar as curvas de energia potencial (CEP) e superfícies de energia potencial (SEP) necessárias para a dinâmica molecular.

Usando uma base mais extensa possível, o conceito de bases será introduzida no presente trabalho nas próximas seções, pode-se chegar no limite do método Hartree-Fock. Mesmo neste limite consegue-se obter de 98% a 99 [Szabo and Ostlund, 2012] da energia total de uma sistema. Sendo assim, define-se a diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia encontrada por HF como a energia de correlação eletrônica, a qual é calculada através de outros métodos conhecidos como pós-Hartree Fock.

2.2.1 Método Coupled Cluster

O método Coupled Cluster (CC), é um procedimento numérico empregado para a resolução da equação de Schrödinger eletrônica para sistemas de muitos corpos. Esse método é capaz de contemplar a correlação eletrônica e é um dos métodos mais acurados para resoluções de problemas moleculares contendo moléculas pequenas e médias [Mattson et al., 2008, Cramer and Bickelhaupt, 2003]. Esse método foi desenvolvido na década de 1950 por F. Coester e H. Kümmel, mas foi amplamente popularizado, principalmente, na última década [Čížek, 1966]. Em essência, o método CC consiste em tratar sistemas multi-eletrônicos separando-os em vários pequenos

aglomerados de elétrons, os quais são chamados de clusters. Assim pode-se calcular as interações de forma mais simplificada entre os elétrons de um mesmo cluster e, em seguida, os elétrons de outros clusters. Dentro desta metodologia, a função de onda é escrita da seguinte forma:

$$|\psi_e\rangle = e^T |\phi_0\rangle \quad (2.19)$$

em que, $|\phi_0\rangle$ é a função de onda do método Hartree-Fock e T é o operador de cluster dado por:

$$T = \sum_{i=1}^p T_i \quad (2.20)$$

sendo:

$$\begin{aligned} T_1 &= \sum_{ar} t_a^r a_r^\dagger a_a, \\ T_2 &= \frac{1}{4} \sum_{abrs} t_a b^r s a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a, \\ T_p &= \frac{1}{(p!)^2} \sum_{ab\dots rs\dots} t_a b^r s a_r^\dagger a_s^\dagger \dots a_b a_a. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Os índices \mathbf{a} , \mathbf{b} ,... representam os orbitais ocupados e \mathbf{r} , \mathbf{s} ,... os orbitais virtuais no determinante de Slater. Os operadores a^\dagger e a são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação. Os coeficientes T representam números reais denominados amplitudes de cluster, os operadores T_1 geram as configurações com substituições simples, T_2 duplas e assim por diante. Desta forma, pode-se expandir a exponencial do operador cluster em uma série de Taylor tal como:

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \dots = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2!}(T_1 + T_2)^2 + \dots \quad (2.22)$$

Embora na prática essa série seja finita, pois os orbitais moleculares são finitos, bem como o número de excitações, ainda assim é um procedimento complicado mesmo computacionalmente contabilizar todas essas excitações, exceto para problemas com poucos elétrons e um conjunto de bases pouco extensos.

Geralmente, a expansão (2.22) é uma aproximação razoável. Neste caso, o termo que mais contribui para a energia é o termo T_1^2 e é conhecido como aproximação CCSD, onde o termo S vem de determinante com simples excitação e o termo D de determinante com dupla excitação. Desta forma, a equação de Schrödinger eletrônica pode ser escrita como:

$$H |\psi_e\rangle = E |\psi_e\rangle \quad \rightarrow \quad He^T |\phi_0\rangle = Ee^T |\phi_0\rangle. \quad (2.23)$$

A autofunção de cluster $|\phi_0\rangle$ abrange todas as configurações possíveis e considera todos os q spin orbitais ocupados. Para obter tais q equações, levando em conta todas as excitações possíveis incluídas em T , multiplica-se a Equação 2.23 por e^{-T} e $\langle\phi_{ec}|$, ou seja:

$$\langle\phi_0| e^{-T} He^T |\phi_0\rangle = E, \quad (2.24)$$

note que $e^{-T}e^T = 1$, isto é, os spin orbitais são ortogonais. Dessa forma, obtêm-se as seguintes equações dentro da formulação CCSD:

$$\begin{aligned} \langle\phi_0| e^{-(T_1+T_2)} He^T |\phi_0\rangle &= E \\ \langle\phi_i^a| e^{-(T_1+T_2)} He^T |\phi_0\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Nota-se que as energias de ordem superior a duas excitações não contribuem diretamente para a energia do sistema, mas sim de forma indireta na equação da energia do método CC, através das amplitudes de cluster,

$$E_{CCSD} - E_0 = \sum_{ia} f_i a t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{iabj} \langle ij|ab\rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{aibj} \langle ij|ab\rangle t_i^a t_j^b \quad (2.26)$$

onde $f_i a$ é o operador de Fock em termos dos operadores da segunda quantização [Crawford and III, 2007]

A equação (2.26) não é restrita a aproximação CCSD, de modo que os operadores T_3 e T_4 têm contribuição de cluster acoplado iguais a zero, ou seja, não contribuem diretamente para a energia do sistema. Portanto a equação referida é válida para métodos mais elaborados, como o CCSDT e o CCSDTQ.

Uma das maiores dificuldades desse método é obter expressões analíticas para as amplitudes de cluster, pois todos os orbitais devem ser levados em consideração fazendo com que a dificuldade da expressão cresça de forma exponencial.

Este método é mais recomendado para sistemas com poucos elétrons, pois neste caso pode-se acrescentar operadores contendo triplas e quádruplas excitações e obter resultados muito acurados, com um custo computacional razoável. Para viabilizar o método para tratar sistemas maiores, foi desenvolvido uma abordagem alternativa, o CCSD(T) [Šulka et al., 2008], onde o termo com triplas excitações é obtido através da teoria da perturbação de Møller-Plesset [Schlegel, 1988].

2.2.2 Funções de Base

As funções de base podem ser consideradas como representações de orbitais atômicos dos átomos. Elas foram introduzidas em cálculos químicos quânticos para auxiliar na resolução de problemas contendo vários corpos dada a complexidade das equações envolvendo vários orbitais moleculares. Na literatura existe uma gama de funções de base, que quando combinadas linearmente conseguem modelar com precisão os orbitais atômicos e moleculares [Nagy and Jensen, 2017]. Dentro do cálculo de estrutura eletrônica é muito comum o uso de dois conjuntos de funções de bases específicas, os Orbitais do tipo Slater (do inglês, Slater Type Orbital - (STO)) e as do tipo Gaussianico (do inglês Gaussian Type Orbital- (GTO)) .De maneira geral, um STO é obtido através da combinação de várias GTO e, matematicamente, defini-se um orbital de Slater como: STO-LG, onde L é o número de orbitais gaussianos ϕ_0 utilizados na expansão da autofunção do problema. As funções do tipo Slater, modelam os orbitais atômicos com grande acurácia, porém ocasiona um alto custo computacional para solucionar as integrais de dois corpos, fazendo com que sua aplicação se torne restrita a moléculas simples. Para contornar este problema, utiliza-se combinações de funções gaussianas contraídas (CGF), que tornam as integrais de dois corpos mais simples.

Na literatura, os dois conjuntos de bases mais utilizados são as funções de base de Pople [Hehre et al., 1969] e as de Dunning [Westbrook et al., 2021]. A base de Pople considera somente uma CGF para descrever orbitais das camadas internas e duas ou mais CGF para a descrição das camadas mais externas ou a própria camada de valência. Sua representação geral é: X-YZG em que X é o número de gaussianas contraídas utilizadas para os elétrons mais internos, que não estão na valência, Y e Z os números de gaussianas utilizados no orbitais de valência.

O conjunto de bases de Dunning são muito eficientes, pelo fato de adicionar uma quantidade maior de orbitais atômicos que caracterizam bem os termos de dispersão e difusão. Por este motivo, ela foi escolhida para ser utilizada no presente trabalho. As bases de Dunning possuem a forma geral cc-pVNZ, no qual o termo cc indica o termo de correlação estabelecido, p é a polarização, V é a valência e o termo NZ indica a quantidade de excitações (DZ=double-zeta, TZ=triple-zeta, QZ=quadruple-zeta, 5Z= 5-zeta, ...). O número ou letra que precede "zeta" indica o número de CGF que estão sendo utilizadas no sistema.

2.2.3 Correção Para o Erro de Superposição de Bases

Para se calcular a energia eletrônica de um sistema, recorre-se a um determinado conjunto de funções da base, estas funções são usualmente centrada na distribuição espacial de cada átomo ou molécula. Note-se que cada átomo pode ter seu próprio número de funções de base, já que são independentes entre si. No caso do presente trabalho, o átomo de Ng (Fragmento A) interage com a molécula de O_2 (Fragmento B). Quando o átomo se aproxima da molécula surge um fenômeno de "empréstimo" de funções de base de um complexo para o outro, melhorando, efetivamente, seu número de funções de base e, conseqüentemente, sua energia. O nome desse fenômeno vem de um termo em inglês, Basis Set Superposition Error (BSSE). A interação desses dois fragmentos A e B é dado por:

$$\Delta E^{AB} = E^{AB} - (E^A + E^B) \quad (2.27)$$

onde E^{AB} é a energia do complexo, E^A e E^B são as energias de cada fragmento. A energia de cada átomo separadamente, não depende da distância intermolecular, enquanto o erro de superposição de bases é dependente da distância nuclear. Melhor dizendo, quando os dois fragmentos são afastados o número de funções de bases se altera, fazendo com que haja uma descrição matemática mais empobrecida, devido a falta de funções de base, isso faz com que a equação (2.27) seja menos negativa quando o átomo e a molécula estão separados, do que com relação ao complexo.

Boys e Bernardi foram os pioneiros ao contornarem o problema, trazendo uma correção para o BSSE [Boys and Bernardi, 1970], a correção de *counterpoise*. Nesta correção, para corrigir a pseudo estabilização adquirida pelo complexo é posto um conjunto de funções de bases vazias, uma espécie de átomo fantasma que possui carga nuclear igual a zero. Dessa forma, a energia ΔE^{AB} passa a ser definida na forma de um fragmento fantasma. Este processo é executado tanto para o átomo quanto para a molécula, corrigindo assim a expressão da energia entre o entes do sistema, dada agora pela expressão:

$$\Delta E_{CP}^{AB} = E^{AB} - [E^A(AB) + E^B(AB)] \quad (2.28)$$

em que agora a notação entre parênteses (AB) significa um conjunto de bases do complexo.

2.2.4 Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT)

Forças de interações intermoleculares determinam as configurações e todas as propriedades dos complexos. Interações como as de van der Waals, são regidas por forças de longo alcance, excelentes para descrição da fenomenologia de gases ou líquidos a pressão constante [Van der Waals, 1910].

As interações do tipo van der Waals são naturalmente menores do que as ligações químicas mais comuns apresentadas na natureza, por exemplo a covalente, que é pelo menos 4 vezes maior em ordem de magnitude, quando comparada com as do tipo Van der Waals [Szalewicz, 2012]. Portanto pode-se investigar de forma correta estas interações a partir de monômeros isolados e tratar as interações como pequenas perturbações no sistema. Diante disso, é razoável abordar tais sistemas com o uso da Teoria de Perturbação da Simetria Adaptada SAPT (do inglês, "Symmetry Adapted Theory"), cujo desenvolvimento inicial foi proposto em 1930 por Eisenschitz [Ortmann et al., 2006] e popularizado somente nesse século por Szalewicz [Szalewicz and Jezierski, 1979, Rybak et al., 1991] .

No método SAPT a energia de interação é contabilizada a partir dos monômeros isolados, que compõem o sistema molecular na forma não perturbada. No momento em que os monômeros são minimamente perturbados adquirem uma nova configuração formando dímeros que são regidos por interações coulombianas. A metodologia permite analisar as contribuições das energias de interações que incluem a energia eletrostática de natureza coulombiana (E_{elect}), repulsão de troca ou de *exchange* (E_{exch}), indução (E_{ind}) e dispersão (E_{disp}), tal como:

$$E_{int}^{SAPT} = E_{elect}^1 + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} + \dots \quad (2.29)$$

Todos os termos com índice são termos associados a ordem de perturbação molecular. A estrutura SAPT, fornece vários níveis de cálculos da dispersão eletrônica. A qualidade da descrição do sistema depende de quais níveis serão utilizados, entre eles destaca-se:

$$\begin{aligned}
E_{SAPT0} &= E_{HF} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch-ind}^{(20)} \\
E_{SAPT2} &= E_{SAPT0} + E_{elest,resp}^{(12)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)} \\
E_{SAPT2+} &= E_{SAPT2} + E_{exch}^{(21)} + E_{disp}^{(12)} + E_{disp'}^{(22)} \\
E_{SAPT2+(3)} &= E_{SAPT2+} + E_{disp,resp}^{(13)} + E_{disp'}^{(30)} \\
E_{SAPT2+3} &= E_{SAPT2+} + E_{disp,resp}^{(13)} + E_{disp}^{(30)} + E_{exch-disp}^{(30)} + E_{ind-disp}^{(30)} + E_{exch-ind-disp}^{(30)}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

em que o índice *resp* representa as contribuições associadas ao relaxamento ocasionada pelas forças de polarização entre os monômeros. Em síntese, o método SAPT pode ser utilizado para a análise da composição da energia total do sistema em termos das componentes E_{elest} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} .

2.3 Deslocamento de Carga

O deslocamento de carga a nível molecular desempenha um papel fundamental em muitas áreas, química, física, biologia e outras ciências afins, sendo estendido para campos da astrofísica, nas últimas décadas [Pequignot, 1980]. Através deste procedimento é possível prever o comportamento dos elétrons, já que o deslocamento de carga é uma associação de duas ou mais moléculas, nas quais uma fração da carga eletrônica é transferida entre as moléculas, formando uma atração eletrostática que serve como estabilizador da ligação [Bender, 1986]. Em geral, métodos que se baseiam na decomposição de cargas podem apresentar erros, principalmente quando o deslocamento de carga entre as entidades são muito pequenas. Por isso, para o presente trabalho foi empregado o método que busca trabalhar com a definição de deslocamento de carga em um determinado eixo [Pirani et al., 2012, Belpassi et al., 2009, 2008]. Escolhendo-se o eixo-z, então pode-se obter o deslocamento de carga entre dois fragmentos que se unem para formar um aduto pela seguinte equação:

$$\Delta q(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^z \Delta \rho(x, y, z') dz' \tag{2.31}$$

em que ρ é a diferença da densidade eletrônica entre o complexo e os fragmentos isolados A e B, colocados em suas posições de equilíbrio. $\Delta q(z)$ determina, em cada ponto do eixo z , a carga do elétron que é transferida de um fragmento para a outro do complexo. Portanto, quando o valor de $\Delta q(z)$ for negativo, então o deslocamento de carga ocorre do fragmento A para outro B do complexo. Em caso contrário, quando

$\Delta q(z)$ for positivo significa que a carga do elétron é transferida do fragmento B para o A. Por meio desta equação é possível mapear a direção e a magnitude da nuvem eletrônica e com isso obter um melhor resultado na análise do complexo formado. No presente trabalho, o cálculo da densidade de carga foi determinada por meio do método pós-Hartree Fock chamado Coupled Cluster (CC), enquanto que a Equação 2.31 foi resolvida pelo software Multiwfn [Lu and Chen, 2012].

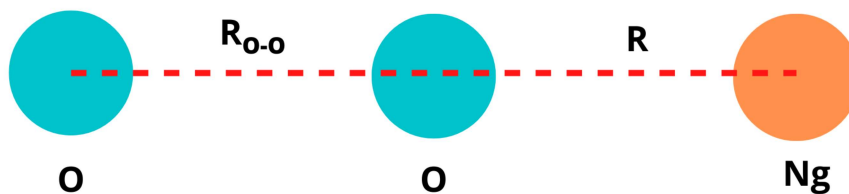
2.4 A Equação de Schrödinger Nuclear

Com o conhecimento dos parâmetros geométricos e energético da configuração de equilíbrio dos complexos O_2-Ng ($Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe$ e Rn) é possível montar a curva de energia potencial destes adutos e resolver a equação de Schrödinger nuclear e, assim, determinar as propriedades dinâmicas destes sistemas. Os parâmetros geométricos necessários para determinar o mínimo da energia estão destacados na Figura 2.2 juntamente com o ângulo ϕ , ângulo de aproximação do gás nobre Ng em relação ao centro da ligação R_{O-O} (considerado fixo e igual a $1,208\text{\AA}$) e R (distância do gás nobre ao centro da ligação R_{O-O}). Sendo assim, o processo de otimização é obtido variando o ângulo ϕ e R até que configuração de mais baixa energia seja atingida, ou seja, quando $R = R_e$ (distância de equilíbrio) temos $E(R_e) = D_e$ (energia de dissociação). É importante salientar que, dentro desta estratégia, a molécula O_2 é vista como um único corpo, o motivo da escolha será expresso mais adiante no trabalho. Em outras palavras, os complexos O_2-Ng são vistos como sistemas formados por dois corpos.

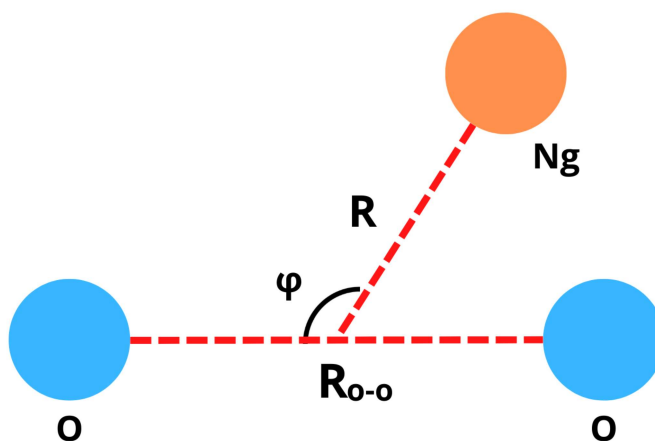
De posse dos valores de R_e e D_e de cada sistema em estudo O_2-Ng , é possível determinar as curvas de energia potencial (CEP) de cada um deles. Para tanto, neste trabalho se utilizará a forma analítica ILJ (do inglês "Improved Leonard-Jones") [Pirani et al., 2008].

2.4.1 Formas Analíticas Lennard-Jones Melhoradas (ILJ)

Através do estudo de experimentos de feixes moleculares, foi constatado que existe uma forma analítica que modela muito bem potenciais de longo alcance. Para estes sistemas onde o termo dispersivo domina, com relação ao termo Coulombiano. Para sistemas dominados por forças de van der Waals, assim como no presente trabalho a expressão a seguir descreve o potencial de interação dos adutos [Pirani et al., 2008] a qual é dada por:



(a) Sistema Molecular 1



(b) Sistema Molecular 2

Figura 2.2: Na figura (a) têm-se a representação geométrica dos adutos O_2 -Ng, em que o átomo de gás nobre encontra-se no mesmo plano de interação molecular e a molécula O_2 fixada na sua configuração de equilíbrio $R_{O-O} = 1,208\text{\AA}$. Na figura (b) têm-se a representação geométrica dos adutos O_2 -Ng. O ângulo ϕ (que varia de 0 a 180°) é definido como o ângulo entre a distância de aproximação do gás nobre (Ng) ao centro da ligação R_{O-O} , fixado na sua configuração de equilíbrio $R_{O-O} = 1,208\text{\AA}$.

$$V_{LLJ}(R) = D_e \left[\frac{m}{n(R) - m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^m \right] \quad (2.32)$$

com $n(R) = \beta + 4 \left(\frac{R}{R_e} \right)^2$ e β é um parâmetro relacionado a dureza dos elementos envolvidos na ligação. O primeiro e o segundo termos entre os colchetes representam, respectivamente, o termo de repulsão e atração global. O parâmetro m assume valores dependendo das características dos elementos que formam o complexo. Para o caso dos dois elementos que formam o complexo serem neutros, tem-se que $m = 6$, para o caso íon-neutro m recebe o valor 4 e, para o caso íon-íon, m assume o valor 1. Para o presente estudo, tanto o O_2 com os gases nobres são neutros, então devemos utilizar a Equação 2.32 como $m = 6$.

2.4.2 Procedimento ECF

O procedimento ECF (do inglês, "Empirical Correlation Formulas", surgiu das análises de sistemas moleculares simples regidos por atrações do tipo van der Waals, são muitas das vezes feitas utilizando uma técnica de feixe molecular, com átomos de Ng, onde este feixe de átomos colide com uma superfície cristalina, produzindo padrões oscilatórios sobrepostos, que por sua vez conseguem determinar a localização do mínimo da energia potencial e a profundidade do poço [Estermann, 1946, Pirani et al., 2006, Brunetti et al., 1986]. Como resultado se consegue medir a distância intermolecular de equilíbrio e a energia de dissociação por fórmulas correlacionadas às polarizabilidades (α) dos elementos que interagem. Especificamente, pode-se definir [Roberto Cambi and Pirani, 1991].

$$R_e = 1,767 \frac{\alpha_1^{\frac{1}{3}} + \alpha_2^{\frac{1}{3}}}{\alpha_1 \alpha^\gamma} \quad (2.33)$$

em que R_e é a distância de equilíbrio (em Å), α (em Å³) e $\gamma = 0,095$. Dentro do procedimento ECF, a energia de dissociação é dada por [Roberto Cambi and Pirani, 1991]:

$$D_e = 0,72 \frac{C_{LR}}{R_m^6} \quad (2.34)$$

em que C_{LR} (conhecido como o coeficiente de atração entre os elementos que formam o complexo) pode ser escrito como [Roberto Cambi and Pirani, 1991]:

$$C_{LR}(meV.\text{\AA}^6) = 15,4x10^3 \frac{\alpha_1\alpha_2}{\left(\frac{\alpha_1}{N_{e1}}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha_2}{N_{e2}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.35)$$

em que N_e sendo o número de elétron efetivo contido em cada elemento da ligação. Através das Equações (2.33), (2.34) e (2.35), pode-se fazer uma boa estimativa Através das grandezas R_e e D_e levando em consideração a polarizabilidade α dos elementos envolvidos (O_2 e Ng) nos adutos do presente estudo é possível compará-las com os cálculos teóricos computacionais. As polarizabilidade usadas para a molécula O_2 e dos gases nobres foram $O_2 = 1,208\text{\AA}^3$, $He = 0,20\text{\AA}^3$, $Ne = 0,39\text{\AA}^3$, $Ar = 1,64\text{\AA}^3$, $Kr = 2,48\text{\AA}^3$, $Xe = 4,03\text{\AA}^3$ e $Rn = 5,3\text{\AA}^3$ [Hirschfelder et al., 1964, Olney et al., 1997, Lallemand and Vidal, 1977, Lide, 2004].

2.4.3 Problema de Dois Corpos

Como já mencionado os complexos O_2 -Ng podem ser tratados, com uma boa aproximação, como sendo um sistema constituído de dois corpos. O ponto de partida será considerar a molécula O_2 como um único corpo na sua configuração de equilíbrio. Com isso, podemos deslocar o nosso sistema de referência para o centro de massa do sistema e trabalhar com duas equações de Schrödinger da parte nuclear, uma do centro de massa e outra para a coordenada relativa. A solução da equação de translação é conhecida e não temos que nos preocupar com a mesma. Sendo assim, temos a seguinte equação para coordenada relativa:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla^2\Phi_{rel}(R) + V(R)\Phi_{rel}(R) = E_{rov}\Phi_{rel}(R) \quad (2.36)$$

em que E_{rov} a energia interna ou rovibracional, μ a massa reduzida do sistema e $V(R)$ é a curva de energia potencial do sistema. Como $V(R)$ depende somente de R , então há uma simetria esférica e pode-se aproveitar deste fato expressando o laplaciano da Equação 2.36 em coordenadas esféricas, ou seja:

$$-\frac{1}{2\mu}\left[\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{R^2\sin^2\phi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\Phi_{rel}(R) + V(R)\Phi_{rel}(R) = E_{rov}\Phi_{rel}(R) \quad (2.37)$$

Usando a definição do operador momento angular em coordenadas esféricas (em unidades atômicas):

$$\hat{j}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{R^2 \sin^2\phi} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (2.38)$$

e da equação de autovalor e autovetor

$$\hat{j}^2 \Phi_{rel}(R) = j(j+1) \Phi_{rel}(R), \quad (2.39)$$

podemos escrever:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \left(2R \frac{\partial}{\partial R} + R^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) - \frac{1}{R^2} \hat{j}^2 - 2\mu V(R) \right] \Phi_{rel}(R) = E_{rov} \Phi_{rel}(R), \quad (2.40)$$

Como o potencial $V(R)$ depende somente das coordenadas radial, então pode-se separar a função $\Phi_{rel}(R)$ em duas partes, uma $\Phi_{rel}(R)$ que depende de R e outra Y_j^m que depende das coordenadas angulares θ e ϕ , ou seja:

$$\Phi_{rel}(R) = \eta(R) Y_j^m. \quad (2.41)$$

Substituindo a Equação 2.41 na Equação 2.40, temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[Y_j^m \frac{\partial^2 \eta(R)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} Y_j^m \frac{\partial \eta(R)}{\partial R} - \frac{\eta(R)}{R^2} j(j+1) Y_j^m - 2\mu V(R) \eta(R) Y_j^m \right] = E_{rov} \eta(R) Y_j^m. \quad (2.42)$$

Dividindo toda equação acima por Y_j^m , temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \eta(R)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \eta(R)}{\partial R} - \frac{\eta(R)}{R^2} j(j+1) - 2\mu V(R) \eta(R) \right] = E_{rov} \eta(R). \quad (2.43)$$

A equação de Schrödinger nuclear, que depende somente da coordenada radial, pode ser colocada numa forma canônica usando a seguinte transformação $\kappa(R) = R\eta(R)$, ou seja:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2 \kappa(R)}{\partial R^2} + V_{ef}(R) \kappa(R) = E_{rov} \kappa(R) \quad (2.44)$$

em que $V_{ef} = \frac{j(j+1)}{2\mu R^2} + V(R)$ é conhecido como potencial efetivo.

2.4.4 Método Variacional

O método variacional pode ser usado para transformar a equação diferencial de segunda ordem, Equação 2.44, numa equação matricial. Para tanto, expande-se a função de onda $\kappa(R)$ em termos de um conjunto de funções de base conhecidas $\psi_i(R)$

$$\kappa(R) = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i(R). \quad (2.45)$$

Substituindo a Equação 2.45 na Equação (2.44), obtém-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \left(\sum_i^N c_i \psi_i(R) \right) + V_{ef} \left(\sum_i^N c_i \psi_i(R) \right) = E \left(\sum_i^N c_i \psi_i(R) \right) \quad (2.46)$$

Multiplicando por um $\phi_j^*(R)$ e integrando em dR , tem-se:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left(\sum_i^N \int_a^b dR \phi_j^*(R) \frac{d^2}{dR^2} \psi_i(R) \right) c_i + \left(\sum_i^N \int_a^b dR \phi_j^*(R) V_{ef} \psi_i(R) \right) c_i \\ = E \left(\sum_i^N \int_a^b dR \phi_j^*(R) \psi_i(R) \right) c_i \end{aligned} \quad (2.47)$$

A Equação 2.47 pode-se reescrita numa forma matricial explícita da seguinte maneira:

$$\sum_i^N T_{ji} c_i + \sum_i^N V_{ji} c_i = E \sum_i^N S_{ji} c_i. \quad (2.48)$$

O próximo passo, será calcular os elementos das matrizes acima através da metodologia DVR.

2.4.5 Método da Representação da Variável Discreta (DVR)

O método DVR trás uma grande simplificação nos cálculos dos elementos de matrizes cinética e potencial [Light and Carrington Jr, 2000]. Nesse método a solução para a função $\kappa(R)$ é expandida em termos de uma base finita, onde os coeficientes de expansão da série podem ser obtidos por meio de um processo de diagonalização [DeCarlo, 1989]. Para tanto, expande-se a função de onda nuclear radial da seguinte forma:

$$\kappa(R) \cong \sum_j c_j \Phi_j(R) \quad (2.49)$$

em que os c_j são os coeficientes de expansão.

As funções de base (2.49) tem a seguinte propriedade:

$$\Phi_i(R_j) = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.50)$$

em que j representa o número de quadraturas e o i o índice que mapeia os pontos da quadraturas. Esse conjunto de funções com valores discretos espalhados em uma grade de pontos, no espaço de coordenadas R , são os pontos das quadraturas gaussianas. Pode-se ainda inserir um novo conjunto de funções primitivas contínuas conhecidas, as quais se associam as quadraturas e tem sua forma:

$$\Phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle \quad (2.51)$$

Tais funções possuem relação de fechamento,

$$\sum_i |f_i\rangle \langle f_i|. \quad (2.52)$$

Assim, pode-se escrever,

$$\Phi_j(R) = \sum_i \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \phi_j \rangle = \sum_i f_i(R) \langle f_i | \phi_j \rangle \quad (2.53)$$

os elementos de matriz $\langle f_i | \phi_j \rangle$ são calculados utilizando quadraturas gaussianas e pesos:

$$\langle f_i | \phi_j \rangle \approx \sum_l \omega_l f_i^*(R_l) \Phi_j(R_l) \quad (2.54)$$

Substituindo (2.54) em (2.53), obtém-se:

$$\Phi_j(R) = \sum_i \sum_l \omega_l f_i(R) f_i^*(R_l) \Phi_j(R_l). \quad (2.55)$$

Como as funções de base são consideradas ortogonais, podemos reescrever a expressão acima, como simplesmente,

$$\Phi_j(R_j) = \omega_j \sum_i f_i(R) f_i^*(R_l) = \delta_{ij}. \quad (2.56)$$

Desta forma, para um determinado ponto da quadratura, o peso é obtido através de:

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_i f_i(R) f_i^*(R)}, \quad (2.57)$$

normalizando a função ψ_j , tem-se:

$$\psi'(R_j) = \lambda_i \psi_j(R_j), \quad (2.58)$$

Finalmente pode-se expressar:

$$\phi'(R_j) = \sqrt{w_i} \sum_i f_i(R) f_i^*(R) \quad (2.59)$$

2.4.6 Cálculo dos Elementos de Matriz da Energia Potencial

Como já mencionado, os elementos de matrizes da energia potencial são dados pela expressão:

$$V_{ji} = \int_a^b dR \phi'(R_j)^* V_e f(R) \phi'(R_j) \quad (2.60)$$

Dessa maneira, a representação matricial da energia potencial da equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdots & V_{1n} \\ V_{21} & V_{22} & \cdots & V_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1} & V_{n2} & \cdots & V_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

Analisando em V_{11} , temos:

$$\begin{aligned} V_{11} &= \int_a^b dR \phi'_1(R_j)^* V_e f(R) \phi'_1(R_j) \\ V_{11} &\equiv \sum_{k=1}^{N-1} \omega_k \phi'_1(R_j)^* V_e f(R) \phi'_1(R_j) \\ V_{11} &\equiv \omega_1 \phi'_1(R_1)^* V_e f(R_1) \phi'_1(R_1) \end{aligned} \quad (2.62)$$

generalizando o resultado, chega-se a expressão:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & V_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & V_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.63)$$

2.4.7 Cálculo dos Elementos da Matriz Energia Cinética

Após os cálculos dos elementos de matrizes da energia potencial, pode-se enfim calcular os elementos de matriz da energia cinética, com auxílio do método das quadraturas gaussianas. O desenvolvimento de cada passo explicitamente está contido no apêndice A do presente trabalho. O ponto de partida para a obtenção dos elementos de matriz da energia cinética será considerar um intervalo dividido em quadraturas igualmente espaçadas, de maneira que o método aplicado seja válido:

$$R_k = a + \frac{b-a}{N}k \quad (k = 1, 2, 3, \dots, N-1) \quad (2.64)$$

onde N é o número total de quadraturas.

Ao analisar este tipo de problema de dois corpos governado por uma energia potencial $V(R)$, percebe-se que ele apresenta condições análogas ao de um problema conhecido da partícula em um poço de potencial infinito, cujas soluções são conhecidas:

$$\Phi_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.65)$$

em que $b-a$ corresponde à largura do poço infinito e $\Phi_n(R)$ obedece às seguintes condições do contorno:

$$\Phi_n(R=a) = \Phi_n(R=b) = 0. \quad (2.66)$$

Os elementos da matriz energia cinética são obtidos encontrando o valor esperado:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle. \quad (2.67)$$

Inserindo a relação de fechamento do espaço expandido pelas funções de base, obtém-se:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \sum_n^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle \\ T_{ij} &= \sum_n^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle f_n(R_j). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Resolvendo as expressões (2.68) por método das quadraturas, chega-se a seguinte expressão:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{b-a}{N} \right] \sum_n^{N-1} \frac{d^2}{dR^2} [f_n(R_i)] f_n(R_i). \quad (2.69)$$

Substituindo a Equação (2.65) na Equação (2.68) e resolvendo as derivadas, encontra-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_n^{N-1} n^2 \sin \frac{n\pi i}{N} \sin \frac{n\pi j}{N} \quad (2.70)$$

Como resultado final, tem-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{2} \frac{(-1)^{i-j}}{(b-a)^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \frac{\pi(i-j)}{N}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi(i+j)}{N}} \right] \quad \text{parai} \neq j \quad (2.71)$$

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{2N^2 + 1}{3} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi i}{N}} \right] \quad \text{parai} = j$$

pode-se encontrar os elementos de matriz da energia cinética da diagonal ($i = j$) e fora diagonal ($i \neq j$).

2.5 Cálculo das Constantes Espectroscópicas

Neste tópico, vamos descrever as duas formas usadas para o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais. Os núcleos de uma molécula possuem dois movimentos internos (rotação e vibração) e eles possuem escalas de tempo distintos. Desta forma, pode-se estudá-los separadamente produzindo assim espectros rotacional e vibracional.

2.5.1 Espectro Rotacional

O modelo de rotor rígido linear pode ser usado na mecânica quântica para prever a energia rotacional de uma molécula diatômica. A energia rotacional depende do momento de inércia do sistema. Em relação ao centro de massa do diátomo, o momento de inércia é igual a:

$$I = \mu R^2 \quad (2.72)$$

em que μ é a massa reduzida do sistema e R é a distância intermolecular. Para o rotor rígido em um espaço livre de forças externas, o operador Hamiltoniano, pode ser descrito por:

$$\hat{H} = -\hbar^2 \frac{1}{2\mu} \nabla^2. \quad (2.73)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger considerando o operador dado pela Equação (2.73), obtém-se a seguinte expressão:

$$E_j = \hbar^2 \frac{1}{2I} j(j+1) \quad (2.74)$$

em que $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ é o número quântico rotacional.

Sabendo as regras de seleção ($= \pm 1$) para transições induzidas por dipolo elétrico, temos a seguinte diferença de dois níveis rotacionais:

$$\Delta j = E_{j+1} - E_j = \frac{\hbar^2}{2I} (j+1)(j+2) - \frac{\hbar^2}{2I} (j+1) = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1). \quad (2.75)$$

Assim, pode-se definir a constante rotacional através da expressão:

$$B_e = \frac{\hbar}{2\nu R_e^2 h c} \quad (2.76)$$

em que h é a constante de Planck, c é velocidade da luz no vácuo e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

2.5.2 Espectro Vibracional

Sistemas compostos por átomos ligados entre si, tais como moléculas materiais cristalinas, possuem movimento de vibração. No caso de movimento vibracional puro em torno de uma posição de equilíbrio, pode-se aproximá-lo para o caso da energia de um oscilador harmônico quântico:

$$E_\nu = hc\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2.77)$$

com $\mu = 0, 1, 2, \dots$, sendo o número quântico vibracional e e a frequência vibracional fundamental. Dentro das transições induzidas por dipolo elétrico para um oscilador harmônico ($\Delta\nu = \pm 1$), a diferença entre dois níveis vibracionais adjacentes é dado por:

$$\Delta\mu = E_{\mu+1} - E_\mu = hc\omega_e \left(\nu + \frac{3}{2} \right) - hc\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = hc\omega_e \quad (2.78)$$

Note que o espaçamento entre dois níveis quânticos adjacentes é sempre constante e independe do valor de ν . Porém essa aproximação só é eficiente para os estados vibracionais mais baixos produzidos por oscilações em torno da posição de equilíbrio.

Para amplitudes de oscilações mais amplas (parte anarmônica de uma curva ou superfície de energia potencial), a diferença entre os níveis vibracionais tornam-se menores. Para uma descrição que envolva tanto a parte harmônica como a anarmônica, pode-se por exemplo utilizar o potencial de Morse, ou seja:

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\beta(R-R_e)} \right]^2 \quad (2.79)$$

em que D_e e β é a energia de dissociação da molécula e β é um parâmetro relacionado ao alcance da interação, ou seja, para grande temos um potencial de curto alcance e para β pequeno um potencial de longo alcance. Expandindo a exponencial da equação (2.79) em série de Taylor centrada em $R = R_e$ e truncando no termo quadrático, têm-se um potencial da forma do oscilador harmônico:

$$V(R) = D_e \beta^2 (R - R_e)^2. \quad (2.80)$$

Usando a expressão do potencial acima na equação de Schrödinger nuclear tem-se os seguintes valores de energia:

$$E(\nu) = hc\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.81)$$

onde $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são as correções anarmônicas de primeira e segunda ordem da vibração, respectivamente. Em geral, os espectroscopistas utilizam a unidade de cm^{-1} para expressar os espectros de sistemas moleculares. Para tanto, basta dividir a equação (2.81) por hc , ou seja:

$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (2.82)$$

2.5.3 Espectro Rovibracional

Sabe-se que numa molécula real, os movimentos de vibração e rotação acontecem de forma simultânea, ou seja, eles estão acoplados. Para levar este acoplamento em consideração, pode-se unir o modelo do oscilador harmônico com o rotor rígido e escrever o hamiltoniano do sistema como:

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} \quad (2.83)$$

cujo autovalor é dados pela soma da parte rotacional e vibracional:

$$E_{rov}(\nu, j) = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \omega_e + B_e j(j+1) \quad (2.84)$$

em que $B_e = \frac{B}{hc}$ é a constante rotacional de equilíbrio. Pode-se estabelecer uma correção da constante rotacional com a vibracional, ou seja:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.85)$$

em que α_e e γ_e são as constantes de acoplamento rovibracionais. Portanto a energia rovibracional de um nível (ν, j) é obtida por meio de todas as contribuições, rotacionais, vibracionais harmônicas e não harmônicas, resultando em:

$$\begin{aligned} E(\nu, j) = & \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e y_e + \dots \\ & B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + j(j+1) + \dots \end{aligned} \quad (2.86)$$

Deste modo, as constantes espectroscópicas rovibracionais podem ser obtidas substituindo os valores das energias $E(\nu, j)$ (para $\nu = 0, 1, 2, 3$, e com $j = 0$ e 1) advindas da resolução da equação de Schrödinger nuclear. Assim, encontram-se as seguintes expressões para as constantes espectroscópicas rovibracionais:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [141 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 93 (E_{2,0} - E_{0,0}) + 23 (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 11 (E_{2,0} - E_{0,0}) + 3 (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 3 (E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12 (E_{1,1} - E_{0,1}) + 4 (E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e x_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2 (E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,0}) + 2\omega_e - 9\omega_e x_e]. \end{aligned} \quad (2.87)$$

O conjunto de equações descritas acima constitui a primeira metodologia descrita no presente trabalho para a determinação das constantes espectroscópicas rovibracionais. A segunda metodologia utilizada foi o método de Dunham [Dunham, 1932].

2.5.4 Método de Dunham

Ainda dentro da equação de Schrödinger nuclear, Dunham a resolveu utilizando o método Wentzel-Brillouin-Kramers (WKB) considerando a solução para a parte radial da equação. Todavia em seu trabalho, Dunham não utilizou o potencial de morse,

mas sim uma função analítica que governasse o movimento do sistema [Dunham, 1932]:

$$V(R) = c_0 \left(\frac{R - R_e}{R_e} \right)^2 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left(\frac{R - R_e}{R_e} \right)^n \right] \quad (2.88)$$

em que $c_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}$. Desse modo é possível expressar os níveis energéticos em função dos números quânticos vibracionais e rotacionais, da seguinte forma:

$$E_{\nu,j} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} T_{kl} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^k [j(j+1)]^l \quad (2.89)$$

no qual T_{kl} são conhecidos como os parâmetros de Dunham.

Portanto, comparando com a expressão relacionada ao espectro rovibracional (2.86), nota-se a semelhança entre os coeficientes de Dunham e as constantes espectroscópicas, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} Y_{1,0} &\approx \omega_e & Y_{2,0} &\approx -\omega_e x_e & Y_{3,0} &= \omega_e y_e \\ Y_{0,1} &\approx B_e & Y_{1,1} &\approx \alpha_e & Y_{2,1} &= \gamma_e. \end{aligned} \quad (2.90)$$

Dessa forma, tais coeficientes podem ser expressos em termos dos parâmetros c_n , que por sua vez, os seis primeiros coeficientes podem ser expressados pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
Y_{1,0} &= \omega_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \right) \left(25c_4 - \frac{95}{2}c_1c_3 - \frac{67}{4}c_2^2 + \frac{459}{8}c_1^2c_2 - \frac{1155}{64}c_1^4 \right) \right] \\
Y_{2,0} &= \left(\frac{B_e}{2} \right) \left[3 \left(c_2 - \frac{5}{4}c_1^2 \right) + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left(245c_6 - \frac{1365}{2}c_1c_5 - \frac{885}{2}c_2c_4 - \frac{1085}{4}c_3^2 + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \frac{8535}{8}c_1^2c_4 + \frac{1707}{8}c_2^3 + \frac{7335}{4}c_1c_2c_3 - \frac{23865}{16}c_1^3c_3 - \frac{62013}{32}c_1^2c_2^2 + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \frac{239985}{128}c_1^4c_2 - \frac{209055}{512}c_1^6 \right) \right] \\
Y_{3,0} &= \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e} \right) \left(10c_4 - 35c_1c_3 - \frac{17}{2}c_2^2 - \frac{225}{4}c_1^2c_2 - \frac{705}{32}c_1^4 \right) \\
Y_{0,1} &= B_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e} \right) \left(15 + 14c_1 - 9c_2 + 15c_3 - 23c_1c_2 + \frac{21}{2}(c_1^2 + c_1^3) \right) \right] \\
Y_{1,1} &= \left(\frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left[6(1 + c_1) + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left(175 + 285c_1 - \frac{335}{2}c_2 + 175c_3 + \frac{2295}{8}c_1^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 459c_1c_2 - \frac{1425}{4}c_1c_3 - \frac{7955}{2}c_1c_4 + \frac{1005}{8}c_2^2 - \frac{715}{2}c_2c_3 + \frac{1155}{4}c_1^3 - \frac{9639}{16}c_1^2c_2 + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{5145}{8}c_1^2c_3 + \frac{4677}{8}c_1c_2^2 - \frac{14249}{16}c_1^3c_2 + \frac{31185}{128}(c_1^4 + c_1^3) \right) \right] \\
Y_{2,1} &= \left(\frac{6B_e^2}{\omega_e^2} \right) \left(5 + 10c_1 - 3c_2 + 5c_3 - 13c_1c_2 + \frac{15}{2}(c_1^2 + c_1^3) \right)
\end{aligned} \tag{2.91}$$

Assim, dentro do método de Dunham é possível determinar as curvas de energia potencial do sistema, uma vez que basta encontrar os parâmetros c_n que estão presentes na equação do potencial $V(R)$ (2.88) e pode ainda relacionados com os coeficientes Y_{kl} por meio da equação (2.91).

Por fim, o problema se reduz a determinar os parâmetros c_n por meio das derivadas na configuração de equilíbrio do potencial que reje o problema. Dessa forma, pode-se obter:

$$c_0 = \frac{R_e}{2} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right) \tag{2.92}$$

$$c_n = \frac{R_e^{n+1}}{c_0(n+2)!} \left(\frac{d^{n+2}V(R)}{dR^{n+2}} \right). \tag{2.93}$$

O cálculo das derivadas nesse espaço de configurações infinitamente derivável, portanto pode-se obter um conjunto de pontos *ab initio*, na função potencial, que para o presente trabalho é ajustada pela equação de IPJ.

2.5.5 Tempo de Vida

É possível determinar o tempo de vida, em função da temperatura, dos adutos em estudo, através dessa análise presente nesta seção é possível investigar sobre um aspecto quantitativo a estabilidade de um sistema molecular, das expressões apresentadas a seguir pode se extrair informações sobre os adutos a fim de observar a facilidade desses elementos se apresentarem de forma estável na natureza, em outras palavras o tempo de vida em função da temperatura pode ser pensado como, a probabilidade de se encontrar um elemento na natureza. A partir do conhecimento da constante harmônica ω_e , da energia do ponto zero (energia vibracional pura fundamental) e da energia de dissociação D_e . Ela pode ser definida a partir da taxa térmica da teoria de Slater [Slater, 1929], ou seja:

$$k(T) = \omega_e e^{\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}} \quad (2.94)$$

Invertendo a taxa térmica acima chega-se na seguinte expressão do tempo de vida:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega_e} \exp\left(\frac{D_e - E_{0,0}}{R_g T}\right) \quad (2.95)$$

em que R_g é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Desta expressão deve-se considerar alguns fatores moderadores, por exemplo a taxa da energia de dissociação, D_e , pela própria formulação matemática do tempo de vida, é uma descrição puramente dinâmica, considerando o espectro rovibracional do sistema. De acordo com a teoria de Wolfgang [Wolfgang, 1970], para o sistema ser considerado estável, o tempo de vida deve ser maior que um picosegundo, para toda a faixa de temperatura considerada. Em outras palavras, o poço de potencial deve ser profundo o suficiente para excluir o complexo intermediário (ou estrutura de transição ou complexo ativado) e, assim, formar um complexo estável.

2.6 Detalhes Computacionais

2.6.1 Cálculos de Estrutura Eletrônica

No presente trabalho foram realizados cálculos computacionais teóricas afim de otimizar o sistema molecular e assim obter a geometria de equilíbrio do composto

Ng-O₂ (R_e, D_e, φ).

A função de base utilizadas neste trabalho foi *aug-cc-pVTZ*, com o termo *aug* indicando o uso de funções de base difusas, atuando juntamente com o nível de cálculo CCSD(T) que fornecem resultados muito acurados. Com isso, o nível de cálculo e base utilizado no presente trabalho foi: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ e com correção BSSE. Do ponto de vista do cálculo das propriedades eletrônicas, foi utilizado o nível de cálculo e base para obter a configuração mais estável para o composto abordado neste trabalho, também abordará a análise do orbital de ligação natural (NBO) [Glendening et al., 2012]. Basicamente, um NBO é determinado considerando a densidade eletrônica do sistema e ele é muito importante para a individualização dos doadores e receptores de carga na formação de um complexo. No presente trabalho a análise NBO é feita através do nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ como implementado no pacote computacional Gaussian09 Frisch et al. [2016]. Já em posse do sistema molecular em sua configuração mais estável, pode ser obtido o deslocamento de carga em um distribuição espacial, no caso do presente trabalho, para os cálculos do deslocamento de carga, foi implementado o pacote computacional Multiwfn para resolução efetiva da integral relacionada a equação (2.31). No procedimento computacional foi feito o cálculo de densidade de carga de cada composto separadamente, ou seja, para o complexo Ng-O₂, para o dímero de oxigênio e para o gás nobre, todos utilizando o Gaussian 09, com o mesmo nível de cálculo de base citadas no processo de otimização e por fim realizada a diferença das densidades eletrônicas de todos os entes envolvidos. Assim pode-se efetivar os cálculos da metodologia SAPT, foi empregado o nível de cálculo SAPT₂₊₃(CCD)/aug-cc-pVTZ, onde realizou-se na análise empregada cálculos até a segunda ordem de perturbação dos compostos envolvidos, separando-os em dois fragmentos, o fragmento A contendo o gás nobre e o fragmento B, contendo o dímero de O₂. Tais cálculos foram realizados utilizando o pacote computacional psi4 [Turney et al., 2012]. Por fim, em posse das geometrias de equilíbrio foi possível construir as CEPs de todos os sistemas através da equação (2.32) (IPJ) variando a distância entre o gás nobre e a molécula foi sistematicamente realizando um cálculo single point em cada iteração, de modo a obter a curva de energia potencial.

2.6.2 Cálculos das Propriedades Dinâmicas

No presente trabalho os cálculos das propriedades dinâmicas foi feita utilizando um programa desenvolvido na linguagem Fortran 90, desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa.

Para resolver a Equação (2.44) faz-se necessário o uso de aproximações para sua completa resolução. Neste trabalho, empregaremos os métodos variacional e DVR (do

inglês "Discrete Variable Representation"), com o auxílio dessas metodologias pode-se obter um conjunto de energias vibracionais puras ($j=0$) e energias rovibracionais ($j=1$), obtendo assim os níveis energéticos dentro do poço de potencial, diante disso, realizar a análise do espectro molecular e obter as equações (2.87) e a partir da solução do problema linear obter as constantes espectroscópicas. Assim, para garantir maior confiabilidade dos resultados aplicou-se o método de Dunham. Por fim o tempo de vida implementada na linguagem fortran foi calculado utilizando a constante harmônica ω_e dentro da metodologia Dunham, os níveis de ponto zero e a energia de dissociação advinda da parte eletrônica.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

A Tabela 3.1 mostra os parâmetros geométricos otimizados via CCSD/aug-cc-pVDZ (R_e and φ) e a energia correspondente (D_e) via CCSD(T)/aug-cc-pVTZ que descreve a energia mais estável na configuração de equilíbrio dos adutos formados pela molécula de oxigênio O_2 e o Ng. Esses resultados foram comparados com os obtidos com o procedimento ECF, o qual faz uso de uma conexão generalizada entre os parâmetros potenciais envolvidos em uma interação do tipo van der Waals, com polarizabilidades e a quantidade de elétrons presentes na camada de valência (dos fragmentos dos complexos) que são efetivamente perturbados pela interação. Comparando os dois resultados, nota-se que a maior (menor) diferença encontrada para R_e e D_e foi de $0,28\text{\AA}(0,08\text{\AA})$ para He- O_2 (Xe- O_2) e $1,62\text{ meV} \approx 0,037\text{ kcal/mol}$ ($0,00\text{ meV}$) para Rn- O_2 (Xe- O_2), respectivamente. Essa comparação indica que há uma boa concordância entre os resultados de R_e e D_e obtidos pelas duas metodologias, além de ser um excelente indicativo que as curvas de energia potencial (CEP), para cada complexo, construída a partir dos valores de R_e e D_e são adequadas para a descrição tanto das propriedades eletrônicas e dinâmicas dos compostos Ng- O_2 , figuras (2.2) e (3.2). Outro dado essencial que merece destaque é o excelente acordo entre o ângulo de aproximação experimental ($\varphi = 90^\circ$) e teórico ($\varphi = 88,8^\circ$) do átomo de Ar em relação ao centro de ligação da molécula de O_2 [Pirani et al., 2019, Nunzi et al., 2019].

Complexos	R_e (Å)	D_e (meV)	φ (°)	μ (a.u)
He-O ₂	3,17 (3,45)	3,75 (2,91)	89,9	6309,80486
Ne-O ₂	3,36 (3,52)	5,11 (5,88)	80,0	22558,61103
Ar-O ₂	3,67 (3,79)	10,84 (11,78)	88,8	32374,47312
Kr-O ₂	3,78 (3,91)	14,56 (14,26)	81,0	42210,71200
Xe-O ₂	4,01 (4,09)	16,04 (16,04)	81,0	46896,81884
Rn-O ₂	4,06 (4,19)	16,84 (18,46)	81,0	52658,65576

Tabela 3.1: Parâmetros geométricos (R_e e φ) das configurações mais estáveis e energias correspondentes (D_e) dos complexos Ng-O₂. Os valores entre parênteses referem-se aos resultados disponíveis na literatura que foram determinados via procedimento ECF. As massas reduzidas μ de cada complexo também são mostradas.

Por meio das CEPs contidas nas figuras (3.1) e (3.2), as massas reduzidas da Tabela (3.1), e o procedimento descrito na seção 2.5, foi possível determinar as energias rovibracionais dos adutos Ng-O₂ conforme apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3. A partir destas tabelas, é importante notar que ambas as CEPs do He-O₂ admitem apenas um nível vibracional confinado dentro de seu poço potencial. Isso ocorre, provavelmente, devido aos pequenos valores da energia de dissociação (D_e) e massa reduzida do composto He-O₂. O número de níveis obtidos com os diferentes tipos de curvas de energia potencial é o mesmo, exceto para o Ne-O₂, Ar-O₂ e Rn-O₂, onde o poço de potencial de CEP obtida via ECF contém um nível a mais que a CEP obtida via CCSD(T).

As Tabelas, 3.4 e 3.5 mostram as constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas tanto pelo método de Dunham quanto pela Equação 2.87. A partir destas tabelas, pode-se ver uma boa concordância entre as duas metodologias. Esta concordância é importante porque traz mais confiança nos resultados obtidos, uma vez que, até onde sabemos, não há dados da literatura para comparação. Observe que para os compostos He-O₂ (que possui apenas um nível vibracional dentro de seu poço de potencial) e o Ne-O₂ (que possui apenas três níveis vibracionais dentro de seu poço de potencial) não foi possível calcular as constantes espectroscópicas pela Equação 2.87, pois para utilizá-la são necessários pelo menos quatro níveis vibracionais dentro do poço da CEP.

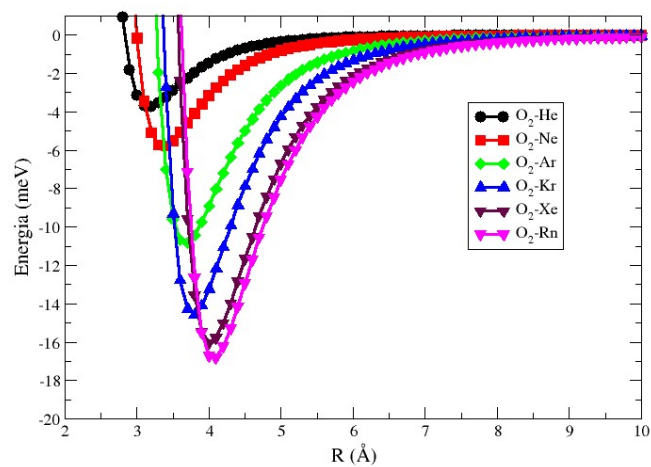


Figura 3.1: Curvas de energia potencial ILJ para os compostos O_2 -Ng obtidas no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ com correção BSSE.

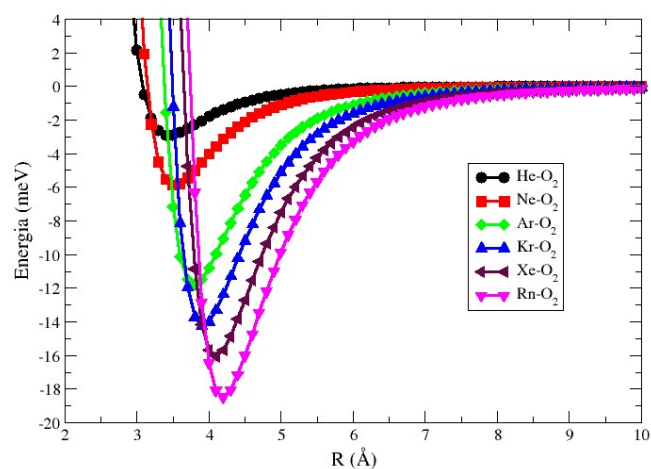


Figura 3.2: Curvas de energia potencial ILJ para os compostos O_2 -Ng obtidas através da abordagem ECF.

v	j	He-O ₂	Ne-O ₂	Ar-O ₂	Kr-O ₂	Xe-O ₂	Rn-O ₂
0	0	22,1442	14,6883	14,7518	14,7760	13,9053	13,1906
1	0	-	34,3353	39,6642	40,9710	39,0413	37,2882
2	0	-	43,9615	58,7146	62,8270	60,7079	58,4153
3	0	-	-	72,2600	80,4929	78,9954	76,6389
4	0	-	-	80,8756	94,1757	94,0188	92,0430
5	0	-	-	85,4532	104,1713	105,9337	104,7365
6	0	-	-	-	110,8968	114,9556	114,8629
7	0	-	-	-	114,9043	121,3763	122,6109
8	0	-	-	-	116,9982	125,5685	128,2225
9	0	-	-	-	-	128,0389	131,9935
10	0	-	-	-	-	-	134,3359
0	1	22,8197	14,9063	14,8871	14,8755	13,9848	13,2584
1	1	-	34,5081	39,7872	41,0641	39,1165	37,3528
2	1	-	44,0795	58,8237	62,9132	60,7786	58,4765
3	1	-	-	72,3531	80,5714	79,0611	76,6964
4	1	-	-	80,9502	94,2457	94,0791	92,0965
5	1	-	-	85,5065	104,2319	105,9881	104,7857
6	1	-	-	-	110,9469	115,0035	114,9074
7	1	-	-	-	114,9428	121,4171	122,6504
8	1	-	-	-	117,0276	125,6016	128,2564
9	1	-	-	-	-	128,0651	132,0214
10	1	-	-	-	-	-	134,3587

Tabela 3.2: Energias vibracionais puras ($j = 0$) e rovibracionais ($j = 1$) em cm^{-1} para os complexos Ng-O₂ obtidos através da curva de energia potencial obtida com o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Nesse momento, serão abordados resultados referentes ao deslocamento de carga presente na figura 3.3, onde foi calculado (Δq) para as ligações Ng-O₂ para a configuração mais estável. Pode-se ver nesta figura que Δq ocorre apenas quando o gás nobre está muito próximo do dímero de oxigênio O₂. Além disso, o Δq acontece inicialmente de O₂ para Ng e depois há uma retro-doação de Ng para O₂ que conclui o processo. No entanto, em todos os casos (com exceção do complexo Ar-O₂, em que o Δq é muito pequeno), Δq muda de sinal dentro da distância intermolecular e isso representa uma clara indicação de que a transferência de carga desempenha um papel nulo na determinação da ligação intermolecular fraca [Cappelletti et al., 2012].

ν	j	He-O ₂	Ne-O ₂	Ar-O ₂	Kr-O ₂	Xe-O ₂	Rn-O ₂
0	0	16,3256	13,2053	14,9984	14,1616	13,7354	13,5522
1	0	-	32,4364	40,6903	39,4002	38,7055	38,4954
2	0	-	43,0391	60,8492	60,4329	60,4329	60,6434
3	0	-	-	75,6980	77,9447	78,8623	80,0360
4	0	-	-	85,6768	91,4188	93,9997	96,7044
5	0	-	-	-	101,3207	105,9614	110,6995
6	0	-	-	-	108,0481	114,9739	122,1167
7	0	-	-	-	112,1338	121,3614	131,1067
8	0	-	-	-	-	-	137,8789
9	0	-	-	-	-	-	142,6965
10	0	-	-	-	-	-	145,8738
11	0	-	-	-	-	-	148,0358
0	1	16,9263	13,4091	15,1255	14,2540	13,8117	13,6172
1	1	-	32,6041	40,8065	39,4867	38,7775	38,5575
2	1	-	43,1614	60,9532	60,7260	60,5003	60,7023
3	1	-	-	75,7882	78,9246	78,9246	80,0916
4	1	-	-	85,7514	91,4836	94,0567	96,7562
5	1	-	-	-	101,3770	106,0127	110,7475
6	1	-	-	-	108,0950	115,0191	122,1605
7	1	-	-	-	-	121,4000	131,1461
8	1	-	-	-	-	-	137,9135
9	1	-	-	-	-	-	142,7260
10	1	-	-	-	-	-	145,8980
11	1	-	-	-	-	-	148,0574

Tabela 3.3: Energias vibracionais puras ($j = 0$) e rovibracionais ($j = 1$) em cm^{-1} para os complexos Ng-O₂ obtidos através da curva de energia potencial ECF.

A Tabela 3.6 mostra a decomposição de energia de interação dos complexos Ng-O₂ calculado no nível SAPT2+3(ccd)/aug-cc-pVTZ. A partir desta tabela é possível observar que o termo de dispersão (E_{disp}) domina em todos os adutos Ng-O₂, com maior/menor contribuição de 82,2%/75,6% para o Xe-O₂/He-O₂ complexos. Este fato sugere que todos os complexos Ng-O₂ são basicamente governados por uma interação não-covalente ou do tipo van der Waals, onde a repulsão de troca e a atração de dispersão representam os componentes principais.

A Tabela 3.7 relata as energias de perturbação de segunda ordem (E^2) obtidas

Constantes	He-O ₂	Ne-O ₂	Ar-O ₂	Kr-O ₂	Xe-O ₂	Rn-O ₂
ω_e (Eq. 2.87)	-	-	31,11	30,67	28,69	27,13
ω_e (Dunham)	47,81	29,69	31,00	30,56	28,67	27,38
$\omega_e x_e$ (Eq. 2.87)	-	-	3,19	2,28	1,80	1,53
$\omega_e x_e$ (Dunham)	21,90	5,32	3,10	2,23	1,79	1,55
$\omega_e y_e$ (Eq. 2.87)	-	-	$5,95 \times 10^{-2}$	$2,47 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$
$\omega_e y_e$ (Dunham)	0,84	$8,46 \times 10^{-2}$	$2,76 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$7,90 \times 10^{-3}$
α_e (Eq. 2.87)	-	-	$5,31 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-3}$
α_e (Dunham)	0,16	$1,68 \times 10^{-2}$	$5,49 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-3}$
γ_e (Eq. 2.87)	-	-	$4,08 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-5}$	$7,59 \times 10^{-5}$
γ_e (Dunham)	$3,72 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$6,15 \times 10^{-5}$	$4,42 \times 10^{-5}$

Tabela 3.4: Ng-O₂ constantes espectroscópicas (cm⁻¹) obtidas através da curva de energia potencial CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Constantes	O ₂ -He	O ₂ -Ne	O ₂ -Ar	O ₂ -Kr	O ₂ -Xe	O ₂ -Rn
ω_e (Eq. 2.87)	-	-	31,43	29,27	28,15	27,77
ω_e (Dunham)	38,70	28,52	31,29	29,23	28,11	27,78
$\omega_e x_e$ (Eq. 2.87)	-	-	2,93	2,03	1,57	1,42
$\omega_e x_e$ (Dunham)	18,54	4,84	2,90	2,09	172	1,46
$\omega_e y_e$ (Eq. 2.87)	-	-	$3,71 \times 10^{-2}$	$7,54 \times 10^{-3}$	$9,24 \times 10^{-3}$	$6,64 \times 10^{-3}$
$\omega_e y_e$ (Dunham)	0,74	7,31	$2,40 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$9,42 \times 10^{-3}$	$6,86 \times 10^{-3}$
α_e (Eq. 2.87)	-	-	$4,77 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$
α_e (Dunham)	0,14	$1,45 \times 10^{-2}$	$4,78 \times 10^{-3}$	$2,66 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$
γ_e (Eq. 2.87)	-	-	$3,34 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-4}$	$5,84 \times 10^{-5}$
γ_e (Dunham)	$3,41 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$5,68 \times 10^{-5}$	$3,55 \times 10^{-5}$

Tabela 3.5: Ng-O₂ constantes espectroscópicas (cm⁻¹) obtidas através da curva de energia potencial ECF.

através da análise NBO para os complexos Ng-O₂. Inicialmente os resultados apresentados nesta tabela revelam que a doação eletrônica entre o átomo de Ne e o dímero de oxigênio O₂ é praticamente desprezível com E² menor que 0,05kcal/mol. Além disso, uma doação eletrônica muito pequena ocorre do orbital de pares isolados de valência de 1 centro do oxigênio (LP) para o orbital antiligante de 1 centro de Rydberg (RY*) dos gases nobres He, Kr, Xe e Rn. Para o Ar-O₂ ocorre também uma pequena doação eletrônica do orbital de ligação O-O (BD), localizado no dímero O₂, para o orbital antiligante de 1 centro de Rydberg (RY*) do átomo de Ar. Em todos caso, esses

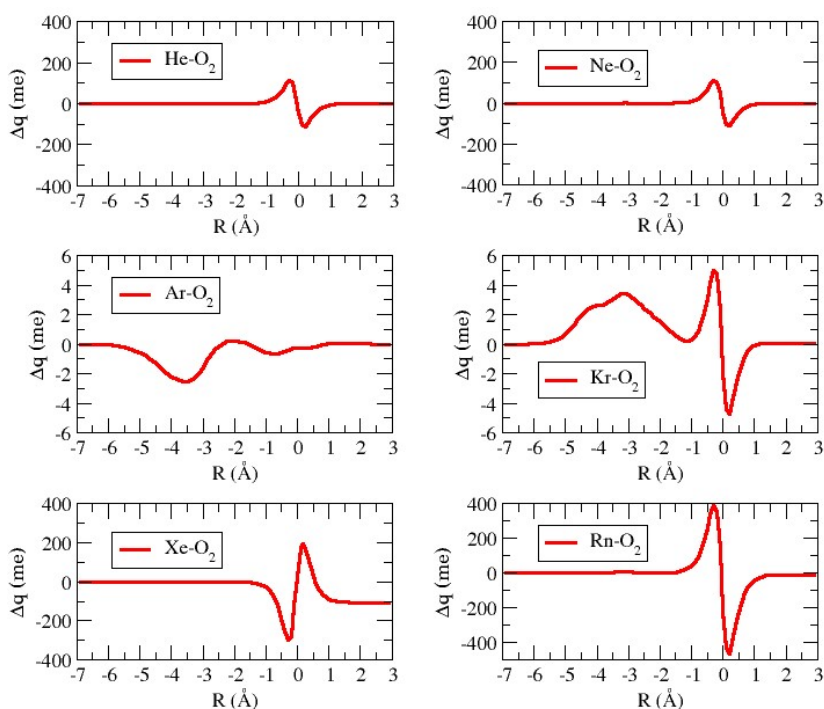


Figura 3.3: Δq deslocamento de carga para a configuração mais estável dos complexos formados por Ng-O₂.

Terms	He-O ₂	Ne-O ₂	Ar-O ₂	Kr-O ₂	Xe-O ₂	Rn-O ₂
E_{elect}	-0,0062	-0,035	-0,1141	-0,1571	-0,0776	-0,1022
E_{exch}	0,0342	0,1449	0,3539	0,4578	0,2543	0,3224
E_{ind}	-0,0014	-0,0024	-0,015	-0,0229	-0,0176	-0,0231
E_{disp}	-0,0900	-0,2457	-0,5407	-0,6381	-0,4416	-0,4977
% E_{elect}	13,8%	13,7%	17,0%	19,2%	13,6%	16,4%
% E_{ind}	10,6%	9,5%	2,3%	2,8%	3,2%	3,7%
% E_{disp}	75,6%	76,8%	80,7%	78,0%	82,2%	79,9%

Tabela 3.6: Decomposição de energia de interação (dada em kcal/mol) dos complexos Ng-O₂ calculado no nível SAPT2+3(ccd)/aug-cc-pVTZ.

valores são muito pequenos e consistentes com os resultados de deslocamento de carga da Figura 3.3. Esta análise combinada confirma a natureza da interação de van der Waals para todos esses sistemas.

As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam o tempo de vida em função da temperatura para todos os complexos obtidos através das CEPs obtidas via CCSD(T)/aug-cc-pVTZ e

Complexos	Doadores	Receptores	E^2 (kcal/mol)
He-O ₂	LP(2) O2	RY*(1) He	0,06
Ne-O ₂	-	-	-
Ar-O ₂	BD(2) O1-O2	RY*(1) Ar	0,12
Kr-O ₂	LP(2) O1	RY*(1) Kr	0,05
	LP(2) O2	RY*(1) Kr	0,06
Xe-O ₂	LP(2) O1	RY*(1) Xe	0,06
	LP(2) O2	RY*(1) Xe	0,06
Rn-O ₂	LP(2) O1	RY*(2) Rn	0,06
	LP(2) O2	RY*(1) Rn	0,06

Tabela 3.7: Doação de população NBO através de energias de perturbação de segunda ordem (E^2) no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para os complexos Ng-O₂. Onde os termos vem do inglês, sendo LP (Lone Pair), RY (Estado de Rydberg), BD (Bond) e por fim o termo com RY^* remete ao estado de Rydberg antiligante.

ECF, respectivamente. Uma primeira indicação destas figuras é que o complexo He-O₂ tem um tempo de vida inferior a um picosegundo para toda a faixa de temperatura de 200 a 500K. Neste caso, de acordo com Wolfgang [Wolfgang, 1970], o poço de energia potencial não é profundo o suficiente para excluir o complexo intermediário e, assim, a ligação é considerado instável. Para os demais complexos, o tempo de vida foi ligeiramente superior a 1 picosegundo para toda a faixa de temperatura considerada, indicando que estes sistemas estão fracamente ligados. Estes fatos estão de acordo com os resultados obtidos com o deslocamento de carga, análise NBO e cálculos SAPT.

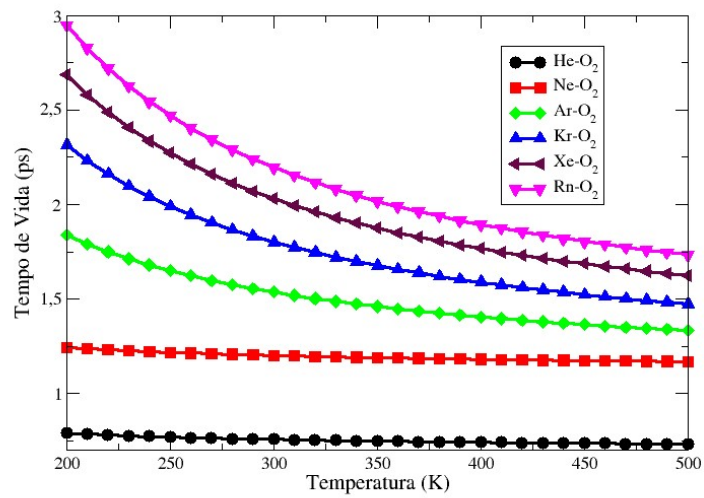


Figura 3.4: Tempo de vida em função da temperatura para compostos O₂-Ng obtidos no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

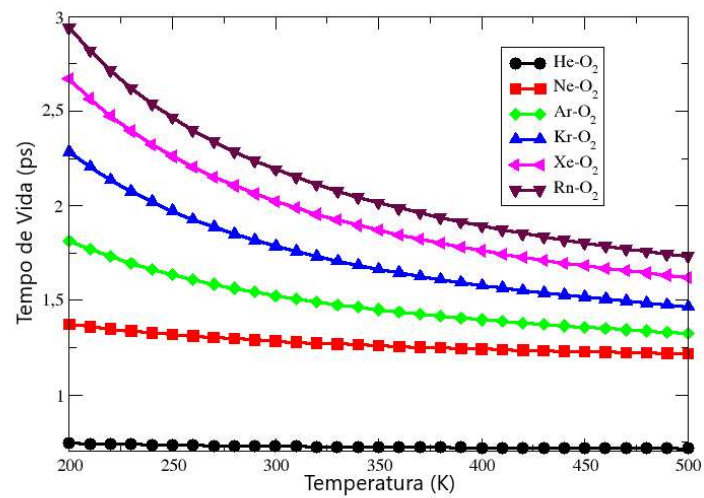


Figura 3.5: Tempo de vida em função da temperatura para os compostos O₂-Ng obtidos através da abordagem ECF.

Capítulo 4

Conclusão e Perspectivas

A presente investigação teórica sugere que os agregados Ng-O₂ são efetivamente ligados por interações de van der Waals. Embora O₂ em seu estado eletrônico fundamental ($^3\Sigma_g^-$) seja uma espécie de camada aberta com afinidade eletrônica positiva, a presente análise confirma a verificação experimental de que a interação dos átomos de Ng não é afetada pelo componente de transferência de carga mesmo em adutos formados por O₂ com os Ng mais pesado.

Os potenciais fenomenológicos, que reproduzem corretamente os efeitos de interferência no espalhamento que dependem de características específicas do poço de potencial, são aqui utilizados para avaliar as características espectroscópicas rovibracionais dos complexos Ng-O₂ na faixa de temperaturas de 200-500K. Verificou-se também que apenas He-O₂ é instável sob as condições selecionadas. Confirmou-se também que, em todos os sistemas, a configuração mais estável é a forma T (perpendicular), ou seja, quando os gases nobres se aproximam perpendicularmente ao centro da ligação da molécula O-O. O conhecimento adquirido no presente estudo sobre o caráter não-covalente (van der Waals) da mistura de O₂ e gás nobre, pode ser útil na síntese de novos materiais moleculares por pressão.

Como perspectivas, deseja-se determinar os orbitais HOMO e LUMO dos complexos estudados com o objetivo de verificar o aspecto reativo destes sistemas. Além disso, pretende-se realizar um estudo similar com o complexo O₂ e o elemento superpesado Oganéssio - Og ($Z = 118$), utilizando correções relativísticas, com o interesse de verificar se a dispersão (van der Waals) continua sendo o principal termo envolvido na estabilidade de complexos formados por elementos superpesados.

Referências Bibliográficas

aaaa.

CR Aita and Ngoc C Tran. Rare gas-oxygen effects on the rf sputter deposition of platinum. *Journal of applied physics*, 54(10):6051–6052, 1983.

V. Aquilanti, D. Ascenzi, M. Bartolomei, D. Cappelletti, S. Cavalli, M. C. Vitores, and F. Pirani. Molecular beam scattering of aligned oxygen molecules. the nature of the bond in the o_2o_2 dimer. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(46):10794–10802, 1999.

Andrew Das Arulsamy. Nucleotide insertion initiated by van der waals interaction during polymerase beta dna replication. *Journal of Chemical Sciences*, 125(5):1223–1235, 2013.

Kellar Autumn, Metin Sitti, Yiching A Liang, Anne M Peattie, Wendy R Hansen, Simon Sponberg, Thomas W Kenny, Ronald Fearing, Jacob N Israelachvili, and Robert J Full. Evidence for van der waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(19):12252–12256, 2002.

Leonardo Belpassi, Ivan Infante, Francesco Tarantelli, and Lucas Visscher. The chemical bond between au (i) and the noble gases. comparative study of ngau and ngau^+ ($\text{ng} = \text{ar, kr, xe}$) by density functional and coupled cluster methods. *Journal of the American Chemical Society*, 130(3):1048–1060, 2008.

Leonardo Belpassi, Francesco Tarantelli, Fernando Pirani, Pietro Candori, and David Cappelletti. Experimental and theoretical evidence of charge transfer in weakly bound complexes of water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(43):9970–9975, 2009.

Christopher J Bender. Theoretical models of charge-transfer complexes. *Chemical Society Reviews*, 15(4):475–502, 1986.

- L. Beneventi, P. Casavecchia, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, and G. G. Volpi. The ne-O_2 potential energy surface from high-resolution diffraction and glory scattering experiments and from the zeeman spectrum. *J. Chem. Phys.*, 95:195–204, 1991.
- Samuel F Boys and FJMP Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970.
- GV Brião, SL Jahn, EL Foletto, and GL Dotto. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous zsm-5 zeolite synthesized using chitin as template. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508:313–322, 2017.
- B Brunetti, F Vecchiocattivi, A Aguilar-Navarro, and A Solé. Potential energy curves for the He^+ and Ne^+ ions. *Chemical physics letters*, 126(3-4):245–250, 1986.
- David Cappelletti, Alessandra FA Vilela, Patricia RP Barreto, Ricardo Gargano, Fernando Pirani, and Vincenzo Aquilanti. Intermolecular interactions of H_2S with rare gases from molecular beam scattering in the glory regime and from ab initio calculations. *The Journal of chemical physics*, 125(13):133111, 2006.
- David Cappelletti, Enrico Ronca, Leonardo Belpassi, Francesco Tarantelli, and Fernando Pirani. Revealing charge-transfer effects in gas-phase water chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 45(9):1571–1580, 2012.
- Ding-Kwo Chang and Shu-Fang Cheng. On the importance of van der waals interaction in the groove binding of dna with ligands: restrained molecular dynamics study. *International journal of biological macromolecules*, 19(4):279–285, 1996.
- Jiří Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, 45(11):4256–4266, 1966.
- Christopher J Cramer and FM Bickelhaupt. Essentials of computational chemistry. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH-*, 42(4):381–381, 2003.
- T. Crawford and Henry III. *An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists*, volume 14, pages 33 – 136. 01 2007. ISBN 9780470125915. doi: <10.1002/9780470125915.ch2>.
- Raymond A DeCarlo. *Linear systems: A state variable approach with numerical implementation*. Prentice-Hall, Inc., 1989.

- JL Dunham. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, 41(6):721, 1932.
- I Estermann. Molecular beam technique. *Reviews of modern physics*, 18(3):300, 1946.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Eric D Glendening, Clark R Landis, and Frank Weinhold. Natural bond orbital methods. *Wiley interdisciplinary reviews: computational molecular science*, 2(1): 1–42, 2012.
- W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. , 51(6): 2657–2664, September 1969. doi: <10.1063/1.1672392>.
- G Henderson and G. E. Ewing. Infrared spectrum, structure, and properties of the $\text{o}_2\text{-ar}$ van der waals molecule. *J. Chem. Phys.*, 59:2280–2293, 1973.
- Joseph Oakland Hirschfelder, Charles F Curtiss, and R Byron Bird. Molecular theory of gases and liquids. *Molecular theory of gases and liquids*, 1964.
- Christian K Jørgensen and Gernot Frenking. Historical, spectroscopic and chemical comparison of noble gases. In *Noble Gas and High Temperature Chemistry*, pages 1–15. Springer, 1990.
- WLODZIMIERZ KOLOS. Adiabatic approximation and its accuracy. *Advances in Quantum Chemistry*, 1970.
- M Lallemand and D Vidal. Variation of the polarizability of noble gases with density. *The Journal of Chemical Physics*, 66(11):4776–4780, 1977.

- G. N. Lewis. The magnetism of oxygen and the molecule O_4 . *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (9):2027–2032, 1924.
- Gilbert Lewis. The atom and the molecule». *Journal of the American Chemical Society*, apr 1916. doi:10.1021/ja02261a002.
- David R Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press, 2004.
- John C Light and Tucker Carrington Jr. Discrete-variable representations and their utilization. *Advances in Chemical Physics*, 114(263-310):42, 2000.
- Paul Loubeyre, René Letoullec, and Jean-Pierre Pinceaux. Compression of ar (h 2) 2 up to 175 gpa: A new path for the dissociation of molecular hydrogen? *Physical Review Letters*, 72(9):1360, 1994.
- Tian Lu and Feiwu Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5):580–592, 2012. doi: <<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>>.
- M. M. Somayazulu, P. Dera, A. F. Goncharov, S. A. Gramsch, P. Liermann, W. Yang, Z. Liu, H. Mao, Hemley, and R. J. Pressure-induced bonding and compound formation in xenon-hydrogen solids. *Nature Chemistry*, 2(1):50–53, 2010.
- William Mattson, Radhakrishnan Balu, and Betsy Rice. Direct quantum mechanical simulations of shocked energetic materials. page 6, 12 2008.
- Florentino Fernandes Mendes and Marcos Emanuel Wortmann Gomes. Xenônio: farmacologia e uso clínico. *Revista Brasileira de Anestesiologia*, 53:535–542, 2003.
- Balazs Nagy and Frank Jensen. Basis sets in quantum chemistry. *Reviews in Computational Chemistry*, 2017.
- F. Nunzi, G. Pannacci, F. Tarantelli, L. Belpassi, D. Cappelletti, S. Falcinelli, and F. Pirani. Leading interaction components in the structure and reactivity of noble gases compounds. *Molecules*, 25:2367, 2020.
- Francesca Nunzi, Diego Cesario, Leonardo Belpassi, Francesco Tarantelli, Luiz F Roncaratti, Stefano Falcinelli, David Cappelletti, and Fernando Pirani. Insight into the halogen-bond nature of noble gas-chlorine systems by molecular beam scattering experiments, ab initio calculations and charge displacement analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(14):7330–7340, 2019.

- Terry N Olney, NM Cann, Glyn Cooper, and CE Brion. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chemical physics*, 223(1):59–98, 1997.
- F Ortmann, F Bechstedt, and WG Schmidt. Semiempirical van der waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. *Physical Review B*, 73(20):205101, 2006.
- D Pequignot. Charge transfer reactions in some astrophysical situations. *Astronomy and Astrophysics*, 81:356–358, 1980.
- F. Pirani, L. F. Roncaratti, L. Belpassi, F. Tarantelli, and D. Cappelletti. Molecular-beam study of the ammonia–noble gas systems: Characterization of the isotropic interaction and insights into the nature of the intermolecular potential. *J. Chem. Phys.*, 135(19):194301, 2011.
- F Pirani, Pietro Candori, MS Pedrosa Mundim, L Belpassi, F Tarantelli, and D Cappelletti. On the role of charge transfer in the stabilization of weakly bound complexes involving water and hydrogen sulphide molecules. *Chemical Physics*, 398:176–185, 2012.
- Fernando Pirani, Glauciete S Maciel, David Cappelletti, and Vincenzo Aquilanti. Experimental benchmarks and phenomenology of interatomic forces: open-shell and electronic anisotropy effects. *International Reviews in Physical Chemistry*, 25(1-2):165–199, 2006.
- Fernando Pirani, Simona Brizi, Luiz F Roncaratti, Piergiorgio Casavecchia, David Cappelletti, and Franco Vecchiocattivi. Beyond the lennard-jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(36):5489–5503, 2008.
- Fernando Pirani, David Cappelletti, Stefano Falcinelli, Diego Cesario, Francesca Nunzi, Leonardo Belpassi, and Francesco Tarantelli. Selective emergence of the halogen bond in ground and excited states of noble-gas–chlorine systems. *Angewandte Chemie*, 131(13):4239–4243, 2019.
- Giuseppe Ramaschi, Mauro Torti, E Tolnai Festetics, Fabiola Sinigaglia, Fabio Malavasi, and Cesare Balduini. Expression of cyclic adp-ribose-synthetizing cd38 molecule on human platelet membrane. 1996.

- Giorgio Liuti Roberto Cambi, David Cappelletti and Fernando Pirani. Generalized correlations in terms of polarizability for van der waals interaction potential parameter calculations. *Chemical Physics*, (10.1063/1.461035), 1991.
- Stanisław Rybak, Bogumił Jeziorski, and Krzysztof Szalewicz. Many-body symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular interactions. h₂o and hf dimers. *The Journal of chemical physics*, 95(9):6576–6601, 1991.
- H Bernhard Schlegel. Møller-plesset perturbation theory with spin projection. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(11):3075–3078, 1988.
- C. David Sherrill. An introduction to hartree-fock molecular orbital theory. *School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology*, jun 2000.
- John C Slater. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10):1293, 1929.
- Maddury Somayazulu, Przemysław Dera, Alexander F Goncharov, Stephen A Gramsch, Peter Liermann, Wenge Yang, Zhenxian Liu, Ho-kwang Mao, and Russell J Hemley. Pressure-induced bonding and compound formation in xenon-hydrogen solids. *Nature chemistry*, 2(1):50–53, 2010.
- Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- Krzysztof Szalewicz. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. *Wiley interdisciplinary reviews: computational molecular science*, 2(2):254–272, 2012.
- Krzysztof Szalewicz and Bogumił Jeziorski. Symmetry-adapted double-perturbation analysis of intramolecular correlation effects in weak intermolecular interactions: the he-he interaction. *Molecular Physics*, 38(1):191–208, 1979.
- Justin M Turney, Andrew C Simmonett, Robert M Parrish, Edward G Hohenstein, Francesco A Evangelista, Justin T Fermann, Benjamin J Mintz, Lori A Burns, Jeremiah J Wilke, Micah L Abrams, et al. Psi4: an open-source ab initio electronic structure program. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(4):556–565, 2012.
- Johannes D Van der Waals. The equation of state for gases and liquids. *Nobel lectures in Physics*, 1:254–265, 1910.

- WL Vos, LW Finger, RJ Hemley, JZ Hu, HK Mao, and JA Schouten. A high-pressure van der waals compound in solid nitrogen-helium mixtures. *Nature*, 358(6381): 46–48, 1992.
- Gunnar Weck, Agnès Dewaele, and Paul Loubeyre. Oxygen/noble gas binary phase diagrams at 296 k and high pressures. *Physical Review B*, 82(1):014112, 2010.
- Brent R Westbrook, E Michael Valencia, Spencer C Rushing, Gregory S Tschumper, and Ryan C Fortenberry. Anharmonic vibrational frequencies of ammonia borane (bh₃nh₃). *The Journal of Chemical Physics*, 154(4):041104, 2021.
- David A Winkler, Aaron Thornton, Geraldine Farjot, and Ira Katz. The diverse biological properties of the chemically inert noble gases. *Pharmacology & therapeutics*, 160:44–64, 2016.
- Richard Wolfgang. Energy and chemical reaction. ii. intermediate complexes vs. direct mechanisms. *Accounts of Chemical Research*, 3(2):48–54, 1970.
- Martin Šulka, Michal Pitoňák, Pavel Neogrady, and Miroslav Urban. Electron affinity of the o₂ molecule: Ccsd(t) calculations using the optimized virtual orbitals space approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108:2159 – 2171, 05 2008. doi: <10.1002/qua.21743>.

Apêndice A

Cálculo dos Elementos de Matriz da Energia Cinética

Esta seção é destinada ao cálculo explícito dos elementos de matriz da energia cinética, contido no capítulo 4 deste presente trabalho. Diante disso, pode-se estabelecer como ponto de partida a expressão (2.70),

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_n^{N-1} \frac{d^2}{dR^2} \Phi_n(R_i) \Phi_n(R_j) \quad (\text{A.1})$$

O primeiro passo é realizar as derivadas de primeira e segunda ordem da função de base $\Phi_n(R)$,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dR} \Phi_n(R) &= \sqrt{\frac{2}{b-a}} \frac{n\pi}{b-a} \cos \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right] \\ \frac{d^2}{dR^2} \Phi_n(R) &= -\sqrt{\frac{2}{b-a}} \left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \sin \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Substituindo as derivadas, (A.2) obtêm-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} 2 \left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \sum_n^{N-1} n^2 \sin \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \sin \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a}. \quad (\text{A.3})$$

Fazendo:

$$\frac{R_i-a}{b-a} = \frac{i}{N} \quad \frac{R_j-a}{b-a} = \frac{j}{N}, \quad (\text{A.4})$$

como resultado obtêm-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} 2 \left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \sum_n^{N-1} n^2 \sin \frac{n\pi i}{N} \sin \frac{n\pi j}{N}. \quad (\text{A.5})$$

Ainda, aplicando-se a identidade trigonométrica

$$\begin{aligned} \sin \frac{n\pi i}{N} \sin \frac{n\pi j}{N} &= \frac{1}{2} \left[\cos \frac{n\pi(i-j)}{N} - \cos \frac{n\pi(i+j)}{N} \right] \\ \sin \frac{n\pi i}{N} \sin \frac{n\pi j}{N} &= \frac{1}{2} [\cos nA - \cos nB], \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

em que $A = \frac{n\pi(i-j)}{N}$ e $B = \frac{n\pi(i+j)}{N}$. Assim substituindo (A.6) em (A.5), temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \sum_n^{N-1} n^2 [\cos nA - \cos nB] \quad (\text{A.7})$$

Neste ponto pode-se fazer uma análise comparativa com a exponencial complexa de Euler, em que trás o seguinte aspecto:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A^2} \sum_n^{N-1} e^{inA} &= \sum_n^{N-1} -n^2 e^{inA} \\ \frac{\partial}{\partial A^2} \sum_n^{N-1} e^{inA} &= \sum_n^{N-1} -n^2 \cos nA - in^2 \sin nA, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

optando somente pela parte real da expressão acima:

$$\frac{\partial}{\partial A^2} \text{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = - \sum_n^{N-1} n^2 \cos nA, \quad (\text{A.9})$$

e analogamente:

$$\frac{\partial}{\partial B^2} \text{Re} \sum_n^{N-1} e^{inB} = - \sum_n^{N-1} n^2 \cos nB. \quad (\text{A.10})$$

Com isso, é possível provar que os somatórios da Equação (A.7) pode ser reescrito como o negativo da derivada segunda da exponencial de Euler tomando somente a parte real. A grande vantagem consiste no fato de que $\text{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA}$ é uma progressão geométrica e pode-se soma-la:

$$\operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = e^{iA} \frac{(e^{iA(N-1)} - 1)}{e^{iA} - 1}. \quad (\text{A.11})$$

Portanto, temos que:

$$\operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = (e^{iaN} - e^{iA}) \frac{e^{-iA/2}}{e^{iA/2} - e^{-iA/2}} = (e^{iaN} - e^{iA}) \frac{e^{-iA/2}}{2i \sin A/2}. \quad (\text{A.12})$$

Abrindo em termos de seno e cosseno e multiplicando pelo fator $\frac{-i}{-i}$:

$$\operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = \frac{1}{2 \sin A/2} - i \cos AN - A/2 + \sin AN - A/2 - i \cos A/2 - \sin A/2, \quad (\text{A.13})$$

assim, novamente tomando a parte real da expressão, encontra-se:

$$\operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = \frac{1 \sin AN - A/2}{2 \sin A/2} - \frac{1}{2} \quad (\text{A.14})$$

e claro, analogamente:

$$\operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inB} = \frac{1 \sin BN - A/2}{2 \sin B/2} - \frac{1}{2}. \quad (\text{A.15})$$

Como passo final antes de substituir na equação de T_{ij} , precisa-se calcular as derivadas de segunda ordem, ou seja:

$$-\frac{\partial^2}{\partial A^2} \operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = -\frac{\partial}{\partial A} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A} \left(\frac{\sin AN - A/2}{\sin A/2} \right) \right], \quad (\text{A.16})$$

aplicando a identidade trigonométrica da soma de arcos e obtêm-se:

$$-\frac{\partial^2}{\partial A^2} \operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = -\frac{\partial}{\partial A} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A} (\sin AN \cot A/2 - \cos AN) \right]. \quad (\text{A.17})$$

Realizando as derivadas, chega-se em:

$$-\frac{\partial^2}{\partial A^2} \operatorname{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = -\frac{1}{2} \left[-N^2 \sin AN \cot A/2 - N \cos AN \csc^2 A/2 \right. \\ \left. + \sin AN \csc^2 A/2 \cot A/2 + N^2 \cos AN \right]. \quad (\text{A.18})$$

Agora, note-se que ao se analisar o argumento das funções trigonométricas, percebe-se que:

$$\begin{aligned}\sin AN &= \sin \pi(i-j) = 0 \quad \text{pois } i \text{ e } j \text{ são inteiros} \\ \cos AN &= \cos \pi(i-j) = \pm 1 \quad \text{a depender se } i > j \text{ ou } i < j.\end{aligned}\tag{A.19}$$

Generalizando as ideias supra citadas, temos que:

$$-\frac{\partial^2}{\partial A^2} \text{Re} \sum_n^{N-1} e^{inA} = (-1)^{i-j} \left[\frac{N}{2} \csc^2(A/2) - \frac{N^2}{2} \right] = \frac{(-1)^{i-j}}{2} \left[N \csc^2 \frac{A}{2} - N^2 \right]\tag{A.20}$$

e analogamente

$$-\frac{\partial^2}{\partial B^2} \text{Re} = \frac{(-1)^{i-j}}{2} \left[N \csc^2 \frac{B}{2} - N^2 \right]\tag{A.21}$$

Por fim, substituindo na expressão (A.7), é possível obter os elementos fora da diagonal principal ($i \neq j$):

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{(-1)^{i-j}}{2} \left[\frac{1}{\sin^2 \left[\frac{\pi(i-j)}{2N} \right]} - \frac{1}{\sin^2 \left[\frac{\pi(i+j)}{2N} \right]} \right].\tag{A.22}$$

Como próximo e último passo, falta calcular os elementos da matriz energia cinética na diagonal principal, isto é, $i = j$:

$$T_{ii} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \sin^2 nA,\tag{A.23}$$

lembrando que:

$$\sin^2 x = \frac{1}{2} (1 - \cos 2x).\tag{A.24}$$

No presente caso:

$$T_{ii} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{N} \left[\sum_{n=1}^{N-1} n^2 - \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos 2nA \right].\tag{A.25}$$

A primeira série possui uma forma fechada e pode ser obtida através de uma soma de potência dos primeiros números naturais:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 = \frac{1}{6}N(N-1)(2N-1) \quad (\text{A.26})$$

Já a segunda série, pode ser obtida de maneira análoga a expressão (A.21), porém considerando o caso $i \neq j$, desse modo:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos 2nA = -\frac{N}{2} \left[\csc^2 A - N \right] \quad (\text{A.27})$$

Com isso pode-se montar finalmente a forma geral analítica para os elementos da matriz energia cinética na diagonal principal,

$$T_{ii} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{N} \left[\frac{1}{6}N(N-1)(2N-1) - \frac{N}{2} (\csc^2 A - N) \right] \quad (\text{A.28})$$




$$T_{ii} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[\frac{1}{3} (N^2 + 1) - \frac{1}{\sin \left(\frac{\pi i}{N} \right)} \right]$$

Apêndice B

Publicação Referente a esta Dissertação

Article

A Detailed Study of Electronic and Dynamic Properties of Noble Gas–Oxygen Molecule Adducts

Caio Vinícius Sousa Costa ¹, Guilherme Carlos Carvalho de Jesus ¹, Luiz Guilherme Machado de Macedo ² , Fernando Pirani ^{3,4}  and Ricardo Gargano ^{1,*} ¹ Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília 70297-400, DF, Brazil² Universidade Federal de São João del Rei, Divinópolis 35501-296, MG, Brazil³ Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy⁴ Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Chimiche (CNR-SCITEC), Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy

* Correspondence: gargano@unb.br

Abstract: In this work, the binding features of adducts formed by a noble gas (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn) atom and the oxygen molecule (O₂) in its ground $^3\Sigma_g^-$, in the past target of several experimental studies, have been characterized under different theoretical points of view to clarify fundamental aspects of the intermolecular bond. For the most stable configuration of all Ng–O₂ systems, binding energy has been calculated at the theory's CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level and compared with the experimental findings. Rovibrational energies, spectroscopic constants, and lifetime as a function of temperature were also evaluated by adopting properly formulated potential energy curves. The nature of the interaction involved was deeply investigated using charge displacement analysis, symmetry-adapted perturbation theory (SAPT), and natural bond orbital (NBO) methods. In all adducts, it was found that the charge transfer plays a minor role, although O₂ is an open shell species exhibiting a positive electron affinity. Obtained results also indicate that the dispersion attraction contribution is the main responsible for the complex stability.

Keywords: noble gas–O₂ adducts; spectroscopic constant; lifetime; charge transfer; energy decomposition



Citation: Costa, C.V.S.; de Jesus, G.C.C.; de Macedo, L.G.M.; Pirani, F.; Gargano, R. A Detailed Study of Electronic and Dynamic Properties of Noble Gas–Oxygen Molecule Adducts. *Molecules* **2022**, *27*, 7409. <https://doi.org/10.3390/molecules27217409>

Academic Editor: Felice Grandinetti

Received: 7 October 2022

Accepted: 21 October 2022

Published: 1 November 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Molecular interactions are essential in various areas of fundamental and applied research. The growing demand for new technologies has driven the study of weakly bound or long-range molecular complexes, controlled by non-covalent interactions, whose ubiquitous components are the van der Waals ones. Species with closed electronic shells, such as noble gas atoms, can form weakly bound stoichiometric aggregates (van der Waals) in the high-pressure regime. Several research groups have focused on understanding the stability and nature of the interatomic interactions involved in these complexes. Many phenomena have been observed in its dense metallic phases such as the appearance of electronic levels in the band gaps. This has been possible thanks to doping with atomic impurities that favor changes in electronic properties at low pressures [1]. In its ground electronic state $^3\Sigma_g^-$, O₂ is an open-shell paramagnetic molecule with a positive electron affinity and its interaction in different phases with other partners is of great relevance. In its singlet ground state, the gaseous dimer O₂–O₂ has been proposed by Lewis [2] as a prototype of the weak chemical bond (see also V. Aquilanti et al. [3]). Moreover, in the solid state, O₂ forms three phases with different ranges of stability and magnetic character (see V. Aquilanti et al. [3] and references therein). Experimental studies reveal that changes in crystallography and resistivity of platinum thin films (deposited by sputtering at increasing O₂ partial pressures) are enhanced by the use of Ne as a gas carrier. A slower deposition rate on Ne may allow more time for oxide formation in the substrate [4]. High-pressure experiments of the binary phase diagrams of O₂ with He, Ne, Ar, and Xe noble gas at 296 K