



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS PARA A
DETERMINAÇÃO ACURADA DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS
ROVIBRACIONAIS: UM ESTUDO VIA MONTE CARLO QUÂNTICO E *COUPLED*
CLUSTER

CASSIUS MARCELLUS COSTA CARVALHO

ORIENTADOR: JOSÉ ROBERTO DOS SANTOS POLITI

Brasília, DF
(2022)



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS PARA A
DETERMINAÇÃO ACURADA DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS
ROVIBRACIONAIS: UM ESTUDO VIA MONTE CARLO QUÂNTICO E *COUPLED*
CLUSTER

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química (PPGQ), IQ-UnB,
como requisito parcial para a obtenção do título
de Doutor em Química.

CASSIUS MARCELLUS COSTA CARVALHO

ORIENTADOR: JOSÉ ROBERTO DOS SANTOS POLITI

Brasília, DF
(2022)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, em especial, aos meus pais por tudo que fizeram por mim, ajudando, aconselhando e apoiando em todas as minhas decisões, além do investimento feito na minha educação.

À Universidade de Brasília pela oportunidade de realização do doutorado.

A todos os colegas que de alguma forma me ajudaram no decorrer da pós.

A todos os professores pela disponibilidade e empenho em transmitir seus conhecimentos. Em especial ao meu orientador, Politi, pela paciência, disponibilidade e dedicação em atender as minhas necessidades acadêmicas para conclusão deste trabalho. Ao professor Gargano, pelos ensinamentos que foram essenciais para a realização deste trabalho, tendo uma grande contribuição na minha formação como pesquisador. Ao professor João, pela ajuda constante em relação aos recursos computacionais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Obs: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Este trabalho consistiu no desenvolvimento e avaliação de estratégias para a determinação acurada de propriedades espectroscópicas rovibracionais para sistemas de diferentes complexidades. Cada estratégia metodológica é baseada na aplicação de um método *benchmark* de cálculo de estrutura eletrônica, para produção de uma curva de energia potencial (PEC) de alta qualidade, associado a uma análise detalhada da função de ajuste a ser implementada, empregando-se ainda, abordagens confiáveis de determinação de propriedades espectroscópicas rovibracionais. A primeira estratégia foi utilizada para os sistemas diatômicos, em que se empregou o método Monte Carlo de Difusão (DMC) para produzir curvas de energia potencial (PECs) de alta qualidade. Os sistemas escolhidos foram: H_2^+ (1 elétron), HeH^+ (2 elétrons), LiH (4 elétrons), Li_2 (6 elétrons) e CO (14 elétrons). As funções de onda tentativa para o DMC foram obtidas dos métodos *Hartree-Fock* (HF) e MCSCF (com a utilização de determinantes do método CI). Para os sistemas com correlação, empregou-se o fator *Jastrow*, que insere a correlação eletrônica explicitamente. A segunda estratégia consistiu na geração de PECs via CCSD(T) (*all-electrons*) com correção *counterpoise* (CP) para erro de superposição de conjunto de bases (BSSE) e extrapolação para o limite do conjunto de base completo (CBS), a partir de funções de bases de *Dunning*: aug-cc-pVXZ, com X= D, T, Q e 5. Utilizaram-se os seguintes complexos de metano: $CH_4 \cdots CH_4$, (20 elétrons), $CH_4 \cdots N_2$ (24 elétrons) e $CH_4 \cdots Ar$ (28 elétrons). Não se encontraram na literatura cálculos para esses sistemas com abordagem *all-electrons*. Para as duas abordagens metodológicas, testaram-se diversas funções de ajustes de PECs, considerando as peculiaridades de cada sistema. Se implementou, também, uma nova função de ajuste de PEC, para o sistema CO, gerando resultados acurados para esse sistema. Para ambos os casos, utilizaram-se o método Dunham e a metodologia da Representação da Variável Discreta (DVR) para a determinação das constantes espectroscópicas rovibracionais. Para a primeira abordagem, os resultados gerados a partir do DMC foram superiores aos demais métodos comparativos (CCSD(T) e MCSCF), tanto se utilizando Dunham quanto DVR. A combinação DMC-DVR foi superior à combinação DMC-Dunham para a maioria dos casos, alcançando resultados no mesmo patamar de resultados experimentais. Em relação à segunda abordagem, produziram-se resultados inéditos na literatura (propriedades espectroscópicas e tempo de vida) para os complexos trabalhados. Para o sistema $CH_4 \cdots Ar$, considerando o ajuste via *Improved Lennard-Jones* (ILJ), conseguiu-se encontrar resultados satisfatórios em relação ao parâmetro de ajuste β , se comparado aos valores experimentais. Para todos os casos, a utilização adequada da função de ajuste, considerando cada sistema, foi relevante para qualidade dos resultados.

Palavras-chave: DMC, CCSD(T), DVR, Dunham, Constantes espectroscópicas

ABSTRACT

This work consisted in the development and evaluation of strategies for the accurate determination of rovibrational spectroscopic properties for systems of different complexities. Each methodological strategy is based on the application of a benchmark method of electronic structure calculation, to produce a high quality potential energy curve (PEC), associated with a detailed analysis of the fit function to be implemented, employing also reliable approaches for the determination of rovibrational spectroscopic properties. The first strategy was used for diatomic systems, where the Diffusion Monte Carlo (DMC) method was employed to produce high quality potential energy curves (PECs). The chosen systems were: H_2^+ (1 electron), HeH^+ (2 electrons), LiH (4 electrons), Li_2 (6 electrons) and CO (14 electrons). The trial wave functions for the DMC were obtained from the Hartree-Fock (HF) and MCSCF methods (using determinants from the CI method). For the systems with correlation, the Jastrow factor, which inserts the electronic correlation explicitly, was employed. The second strategy consisted in generating PECs via CCSD(T) (all-electrons) with counterpoise correction (CP) for basis set superposition error (BSSE) and extrapolation to the complete basis set (CBS) limit, from Dunning's basis sets: aug-cc-pVXZ, with $X = \text{D, T, Q}$ and 5. The following methane complexes were used: $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, (20 electrons), $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ (24 electrons) and $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (28 electrons). No calculations for these systems with an all-electron approach were found in the literature. For both methodological approaches, several PEC fitting functions were tested, considering the peculiarities of each system. A new PEC fitting function was also implemented for the CO system, generating accurate results for this system. For both cases, the Dunham method and the Discrete Variable Representation (DVR) methodology were used to determine the rovibrational spectroscopic constants. For the first approach, whether using Dunham or DVR, the results generated from the DMC were superior to the other comparative methods (CCSD(T) and MCSCF). The DMC-DVR combination was superior to the DMC-Dunham combination for most cases, achieving results at the same level as experimental results. Regarding the second approach, unprecedented results were produced in the literature (spectroscopic properties and lifetime) for the complexes used. For the $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ system, considering the fit via Improved Lennard-Jones (ILJ), it was possible to find satisfactory results in relation to the adjustment parameter β , when compared to the experimental values. For all cases, the appropriate use of the fitting function, considering each system, was relevant for the quality of the results.

Keywords: DMC, CCSD(T), DVR, Dunham, Spectroscopic constants

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	6
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
3.1 Química Computacional	7
3.2 Monte Carlo Quântico Variacional (VMC)	12
3.3 Monte Carlo Quântico de Difusão (DMC)	14
3.4 DMC com aproximação de nó fixo	15
3.5 Algoritmo de Metropolis	16
3.6 Função de onda tentativa	16
3.7 Ajustes de Curvas de Energia Potencial	18
3.7.1 Rydberg-estendida	18
3.7.2 Rydberg-generalizada	19
3.7.3 Bond Order	19
3.7.4 Polinomial	20
3.7.5 Improved Lennard-Jones (ILJ)	20
3.7.6 Função potencial Exp-PE	21
3.8 Propriedades espectroscópicas rovibracionais	21
3.9 Método Dunham	24
3.10 Método da Representação da Variável Discreta (DVR)	28
3.11 Tempo de vida	33
4 METODOLOGIA	35
4.1 Metodologia para os sistemas diatômicos (aplicações com o QMC)	35
4.1.1 Função de onda	35
4.1.2 Detalhes Computacionais	35
4.1.3 Íon H_2^+	39
4.1.4 Íon HeH^+	39
4.1.5 Molécula LiH	40
4.1.6 Molécula Li_2	41
4.1.7 Molécula CO	41
4.2 Metodologia para os complexos com CCSD(T)	42

4.2.1 Dímero CH ₄ ··CH ₄	43
4.2.2 Complexo CH ₄ ··N ₂	45
4.2.3 Complexo CH ₄ ··Ar.....	46
4.3 Ajustes das Curvas de Energia Potencial.....	48
4.3.1 Ajustes para os sistemas diatômicos (abordagem QMC).....	48
4.3.2 Ajustes para os complexos (abordagem <i>Coupled Cluster</i>).....	50
4.4 Abordagens Dunham e DVR.....	50
4.5 Tempo de vida de decomposição dos complexos.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 Abordagem QMC para os sistemas diatômicos.....	54
5.1.1 Curvas de energia potencial.....	54
5.1.1.1 Íon H ₂ ⁺	54
5.1.1.2 Íon HeH ⁺	56
5.1.1.3 Molécula LiH.....	59
5.1.1.4 Molécula Li ₂	62
5.1.1.5 Sistema CO.....	65
5.1.2 Ajustes das PECs.....	68
5.1.2.1 Ajustes para os sistemas H ₂ ⁺ , HeH ⁺ e LiH.....	68
5.1.2.2 Ajustes para o sistema Li ₂	70
5.1.2.3 Ajustes para o sistema CO.....	71
5.1.3 Propriedades espectroscópicas dos sistemas diatômicos.....	73
5.1.3.1 Íon H ₂ ⁺	73
5.1.3.2 Íon HeH ⁺	77
5.1.3.3 Sistema LiH.....	81
5.1.3.4 Sistema Li ₂	85
5.1.3.5 Sistema CO.....	91
5.2 Complexos de <i>van der Waals</i> (abordagem <i>Coupled Cluster</i>).....	101
5.2.1 Curvas de Energia Potencial.....	101
5.2.1.1 Dímero CH ₄ ··CH ₄	101
5.2.1.2 Complexo CH ₄ ··N ₂	107
5.2.1.3 Complexo CH ₄ ··Ar.....	112
5.2.2 Ajustes das PECs.....	119
5.2.2.1 Sistema CH ₄ ··CH ₄	119

5.2.2.2 Complexo CH ₄ ···N ₂	122
5.2.2.3 Sistema CH ₄ ···Ar.....	124
5.2.3 Propriedades espectroscópicas para os complexos	126
5.2.3.1 Dímero CH ₄ ···CH ₄	127
5.2.3.2 Complexo CH ₄ ···N ₂	131
5.2.3.3 Complexo CH ₄ ···Ar.....	136
5.2.4 Tempo de vida dos complexos.....	140
5.2.5 Custo Computacional e diferenças energéticas	146
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156
APÊNDICE A	162
APÊNDICE B.....	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de funcionamento do <i>software CASINO</i> (adaptado) ¹³⁸	38
Figura 2: (a) Orientação geométrica de equilíbrio para o dímero CH ₄ ···CH ₄ . Os carbonos de cada metano estão nas posições 1 e 2. (b) Visão frontal considerando a linearidade entre H-C···C-H.	45
Figura 3: Orientação geométrica de equilíbrio para o complexo CH ₄ ···N ₂	46
Figura 4: Orientação geométrica de equilíbrio para o complexo CH ₄ ···Ar.	47
Figura 5: Curvas de energia potencial, para o sistema HeH ⁺ , com os métodos <i>Hartree-Fock</i> , CCSD(T), DMC e comparativos da literatura (Kolos <i>et al.</i> ⁶⁹ e Pachucki ⁷⁵).	58
Figura 6: Curvas de energia potencial para os métodos MCSCF, CCSD(T), DMC e <i>benchmark</i> Tung (ECG).	61
Figura 7: PECs para o sistema Li ₂	64
Figura 8: PECs obtidas por métodos teóricos para a molécula CO.	67
Figura 9: Comparação da PEC DMC com PECs referenciais da literatura	67
Figura 10: Níveis vibracionais para o sistema H ₂ ⁺ com a abordagem DMC-DVR.	76
Figura 11: Níveis vibracionais para o sistema HeH ⁺ com a abordagem DMC-DVR.	80
Figura 12: Níveis vibracionais obtidos via DMC-DVR para o sistema LiH.	84
Figura 13: Níveis vibracionais obtidos via DMC-BO-DVR para o sistema Li ₂	91
Figura 14: Níveis vibracionais obtidos via DMC-poli-2-DVR para o sistema CO.	100
Figura 15: Gráfico com as curvas de energia potencial para o sistema CH ₄ ···CH ₄ , obtido com os dados da Tabela 42 (utilizando apenas as bases de <i>Dunning</i>) e Tabela 43 (extrapolação CBS).	105
Figura 16: Comparação entre as PECs fornecidas pelos trabalhos de Metz <i>et al.</i> e Hellmann <i>et al.</i> (Tabela 45) com a PEC mais estável, denominada CBS/Helgaker(Q,5), obtida para o sistema CH ₄ ···CH ₄	106
Figura 17: Gráfico com as curvas de energia potencial para o sistema CH ₄ ···N ₂ obtido com os dados da Tabela 46 (utilizando apenas as bases de <i>Dunning</i>) e Tabela 47 (extrapolação CBS)..	110
Figura 18: Comparação das PECs obtidas a partir do trabalho de Hellmann <i>et al.</i> (Tabela 48) com a PEC mais estável obtida no presente trabalho para o sistema CH ₄ ···N ₂ (CBS/Truhlar(D,Q,5)).	112
Figura 19: Gráfico com as curvas de energia potencial para o sistema CH ₄ ···Ar obtido com os dados da Tabela 49 (utilizando apenas as bases de <i>Dunning</i>) e Tabela 50 (extrapolação CBS)..	117
Figura 20: Comparação das PECs geradas a partir da função ILJ, com os dados disponíveis na Tabela 51. Utilizou-se a PEC mais estável obtida para o sistema CH ₄ ···Ar (CBS/Helgaker(Q,5)), com o valor de β ajustável, obtendo-se assim, $\beta = 8,12$. Para todos os demais casos, fixou-se $\beta=9$	119
Figura 21: Disposição dos níveis vibracionais para o sistema CH ₄ ···CH ₄ , utilizando como exemplo, as energias vibracionais obtidas a partir da PEC CBS/Helgaker, realizando o ajuste com a função ILJ (denominação ILJ-Helgaker na Tabela 63).	131

Figura 22: Disposição dos níveis vibracionais para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, utilizando como exemplo, as energias vibracionais obtidas a partir da PEC CBS/Truhlar, realizando o ajuste com a função Rydberg (denominação Ryd-Truhlar na Tabela 66).	135
Figura 23: Disposição dos níveis vibracionais para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, utilizando como exemplo, as energias vibracionais obtidas a partir da PEC CBS/Helgaker, realizando o ajuste com a função Rydberg (denominação Ryd-Helgaker na Tabela 69).....	140
Figura 24: Gráfico do tempo de vida de decomposição em função da temperatura para os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, obtidos com os dados das Tabelas 71, 72 e 73, respectivamente. A linha preta (na horizontal) mostra a faixa do critério de estabilidade, em que acima de 1 ps se tem uma condição de estabilidade.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros QMC para o íon H_2^+	39
Tabela 2: Parâmetros para simulação Monte Carlo Quântico (sistema HeH^+).....	40
Tabela 3: Termos do fator <i>Jastrow</i> para o íon HeH^+	40
Tabela 4: Termos do fator <i>Jastrow</i> para o sistema LiH.....	41
Tabela 5: Parâmetros QMC para o sistema LiH.....	41
Tabela 6: Termos <i>Jastrow</i> para o sistema Li_2	41
Tabela 7: Parâmetros QMC para o sistema Li_2	41
Tabela 8: Termos <i>Jastrow</i> para o sistema CO.....	42
Tabela 9: Parâmetros QMC para o sistema CO.....	42
Tabela 10: Parâmetros da geometria de equilíbrio do metano obtidos com CCSD(T)=full/aug-cc-pVTZ.....	44
Tabela 11: Valores de massa reduzida (μ) calculados para os sistemas diatômicos (abordagem QMC).....	50
Tabela 12: Valores de massa reduzida (μ) calculados para os complexos de <i>van der Waals</i> (abordagem <i>Coupled Cluster</i>).....	51
Tabela 13: Constante harmônica (ω_e), energia de dissociação (D_e) e energia no ponto zero ($E_{0,0}$) utilizadas para o cálculo do tempo de vida de decomposição em função da temperatura para os sistemas $CH_4 \cdots CH_4$, $CH_4 \cdots N_2$ e $CH_4 \cdots Ar$. Utilizou-se a faixa de temperatura variando entre 70 e 600 K para todos os casos.....	53
Tabela 14: PECs para o sistema H_2^+ com o método DMC e referenciais da literatura.....	55
Tabela 15: Energia para cada função de base.....	56
Tabela 16: Dados das curvas de energia potencial para o sistema HeH^+	57
Tabela 17: Valores comparativos para R_e (1,4632 bohr).....	58
Tabela 18: Dados de curvas de energia potencial para a molécula LiH, com R em bohr e energia em hartree.....	60
Tabela 19: Comparações entre metodologias teóricas e experimentais para os parâmetros das PECs.....	62
Tabela 20: Energias eletrônicas para as PECs do sistema Li_2 . Todos os valores estão em unidades atômicas.....	63
Tabela 21: Dados de curvas de energia potencial para o sistema CO. Os valores de energia estão em hartree e as distâncias R em Å.....	66
Tabela 22: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida (c_1 to c_{10}), energia de dissociação (D_e), distância de equilíbrio (R_e) e desvio quadrático médio (DQM) para as PECs dos sistemas H_2^+ , HeH^+ e LiH obtidas via DMC. D_e , R_e e DQM estão em unidades atômicas.....	69
Tabela 23: Parâmetros relacionados com o ajuste Rydberg para as PECs do íon HeH^+ , obtidas via <i>Hartree-Fock</i> (HF), CCSD(T) e ajuste realizado na PEC obtida por Pachucki. D_e , R_e e DQM estão em unidades atômicas.....	69
Tabela 24: Parâmetros relacionados ao ajuste Rydberg obtidos para a molécula LiH a partir das PECs obtidas via CCSD(T) e (MCSCF).....	70

Tabela 25: Parâmetros relacionados com os ajustes Rydberg (Ryd), q-Rydberg (qRyd), polinomial e <i>Bond Order</i> (BO) para as PECs da molécula Li ₂ , obtidas via DMC e CCSD(T). <i>D_e</i> , <i>R_e</i> e DQM estão em unidades atômicas.	71
Tabela 26: Parâmetros relacionados com os ajustes Rydberg (Ryd), <i>Bond Order</i> (BO) e polinomial-modificada para as PECs da molécula Li ₂ , obtidas via DMC, CCSD(T), MCSCF e com a PEC comparativa (MRCI). Com distância <i>R_e</i> em Å e DQM em hartree.	72
Tabela 27: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o íon H ₂ ⁺	74
Tabela 28: Energias vibracionais puras (<i>E_{v,0}</i>), para cada nível vibracional (<i>v</i>), obtidas via DMC-DVR para o sistema H ₂ ⁺ . Adicionalmente, para comparação, estão disponíveis outros resultados relatados na literatura.	75
Tabela 29: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos (<i>v</i> + 1 → <i>v</i>) e ZPE obtidos via DMC-DVR e por trabalhos da literatura. Todos os valores estão em cm ⁻¹	76
Tabela 30: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema HeH ⁺	77
Tabela 31: Energias vibracionais (<i>E_{v,0}</i>) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos comparativos da literatura para o íon HeH ⁺	79
Tabela 32: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos (<i>v</i> + 1 → <i>v</i>) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema HeH ⁺	80
Tabela 33: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema LiH.	82
Tabela 34: Energias vibracionais (<i>E_{v,0}</i>) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos comparativos da literatura para a molécula LiH.	83
Tabela 35: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos (<i>v</i> + 1 → <i>v</i>) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema LiH.	85
Tabela 36: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema Li ₂ . Todos os valores estão em cm ⁻¹	87
Tabela 37: Energias vibracionais (<i>E_{v,0}</i>) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos da literatura para a molécula Li ₂ . Todos os valores estão em cm ⁻¹	89
Tabela 38: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos (<i>v</i> + 1 → <i>v</i>) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema Li ₂ . Todos os valores estão em cm ⁻¹	90
Tabela 39: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema CO. Todos os valores estão em cm ⁻¹	96
Tabela 40: Energias vibracionais (<i>E_{v,0}</i>) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos da literatura para a molécula CO. Todos os valores estão em cm ⁻¹	98
Tabela 41: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos (<i>v</i> + 1 → <i>v</i>) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema CO. Todos os valores estão em cm ⁻¹	99
Tabela 42: Curvas de energia potencial para o dímero CH ₄ ···CH ₄ obtidas via <i>all-electrons</i> CCSD(T)/aug-cc-pVXZ, com X=D, T, Q e 5. Os valores das distâncias <i>R</i> estão em Å e a energia de interação (<i>ΔE</i>) em kcal/mol.	102
Tabela 43: Extrapolações CBS para o sistema CH ₄ ···CH ₄ , com as funções de Feller, Peterson, Martin, Truhlar e Helgaker, obtidas a partir das combinações das funções de base da Tabela 42. Todos os valores de <i>R</i> estão em Å e <i>ΔE</i> em kcal/mol.	104
Tabela 44: Comparações entre os valores mais estáveis de energias de interação (<i>ΔE</i>) com a respectiva distância de equilíbrio (<i>R_e</i>), encontrados na literatura para o sistema CH ₄ ···CH ₄ ,	

considerando curvas e superfícies de energia potencial. Os valores de R_e estão em Å e ΔE em kcal/mol.	106
Tabela 45: Dados das curvas de energia potencial para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ fornecidos pelos trabalhos de Metz <i>et al.</i> ³⁹ e Hellmann <i>et al.</i> ²⁴ Os valores das distâncias R estão em Å e ΔE em kcal/mol.	107
Tabela 46: Curvas de energia potencial para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ obtidas via CCSD(T,full)/aug-cc-pVXZ, com X=D, T, Q e 5. Os valores das distâncias R estão em Å e a energia de interação (ΔE) em kcal/mol.	108
Tabela 47: Extrapolações CBS para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, com as funções de Feller, Peterson, Martin, Helgaker e Truhlar, obtidas a partir das combinações das funções de base da Tabela 46. Todos os valores de R estão em Å e ΔE em kcal/mol.	109
Tabela 48: Dados de curvas de energia potencial obtidos a partir do trabalho de Hellmann <i>et al.</i> ²⁷ Todos os valores de distâncias R estão em Å e ΔE em kcal/mol.	111
Tabela 49: Dados de curvas de energia potencial para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ obtidos via <i>all-electrons</i> CCSD(T)/aug-cc-pVXZ, com X=T, Q e 5. Os valores das distâncias R estão em Å e a energia de interação (ΔE) em kcal/mol.	113
Tabela 50: Extrapolações CBS para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, com as funções de Feller, Peterson, Martin, Truhlar e Helgaker, obtidas a partir das combinações das funções de base da Tabela 49. Todos os valores de R estão em Å e ΔE em kcal/mol.	116
Tabela 51: PECs geradas a partir da função ILJ, com $\beta=9$, utilizando valores de D_e e R_e dos trabalhos de Heijmen <i>et al.</i> , ¹⁴⁵ Pirani <i>et al.</i> , ¹⁴⁶ Kalugina <i>et al.</i> ³⁴ e CBS/Helgaker (deste trabalho). Todos os valores de R estão em Å e ΔE em kcal/mol.	118
Tabela 52: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida ($c_1 - c_{10}$), distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Ryd-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já o DQM e D_e estão em kcal/mol.	120
Tabela 53: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada ILJ-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.	121
Tabela 54: Parâmetro ajustável α da função Exp-PE, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Exp-PE-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.	121
Tabela 55: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida ($c_1 - c_{10}$), distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Ryd-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já o DQM e D_e estão em kcal/mol.	122

Tabela 56: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada ILJ-pV5Z) mais 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.....	123
Tabela 57: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para as PECs comparativas fornecidas pelo trabalho de Hellmann <i>et al.</i> (Tabela 48). A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.	123
Tabela 58: Parâmetro ajustável α da função Exp-PE, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Exp-PE-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.....	124
Tabela 59: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida ($c_1 - c_{10}$), distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Ryd-pV5Z) mais 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já o DQM e D_e estão em kcal/mol.	125
Tabela 60: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada ILJ-pV5Z) mais 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.....	126
Tabela 61: Parâmetro ajustável α da função Exp-PE, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Exp-PE-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já D_e e DQM estão em kcal/mol.	126
Tabela 62: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, calculadas com as PECs ajustadas, aplicando as metodologias Dunham (Du) e DVR. Todos os valores estão em cm^{-1}	129
Tabela 63: Energias vibracionais ($E_{\nu,0}$) obtidas via DVR para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$. Todos os valores estão em cm^{-1}	130
Tabela 64: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu+1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR, considerando apenas as PECs mais estáveis (Truhlar, Helgaker e o comparativo Hellmann) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$. Todos os valores estão em cm^{-1}	131
Tabela 65: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ calculadas com as PECs ajustadas, aplicando as metodologias Dunham (Du) e DVR. Todos os valores estão em cm^{-1}	133
Tabela 66: Energias vibracionais ($E_{\nu,0}$) obtidas via DVR para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$. Todos os valores estão em cm^{-1}	134

Tabela 67: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu+1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR, considerando apenas as PECs mais estáveis (Helgaker, Truhlar e os comparativos Hellmann F1 e F2) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$. Todos os valores estão em cm^{-1} .	135
Tabela 68: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ calculadas com as PECs ajustadas, aplicando as metodologias Dunham (Du) e DVR. Todos os valores estão em cm^{-1} .	137
Tabela 69: Energias vibracionais ($E_{\nu,0}$) obtidas via DVR para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$. Todos os valores estão em cm^{-1} .	139
Tabela 70: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu+1 \rightarrow \nu$) obtidos via DVR, considerando apenas as PECs mais estáveis (Truhlar, Helgaker e os comparativos Pirani e Heijmen) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$. Todos os valores estão em cm^{-1} .	140
Tabela 71: Tempo de vida de decomposição (τ) em função da temperatura (T) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$.	144
Tabela 72: Tempo de vida de decomposição (τ) em função da temperatura (T) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$.	145
Tabela 73: Tempo de vida de decomposição (τ) em função da temperatura (T) para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$.	146
Tabela 74: Comparativo do custo computacional e diferenças energéticas sem a aplicação de correção CP, avaliando tempo de trabalho de CPU, energia de interação (ΔE), energia total (E_t) e diferenças energéticas entre as abordagens FC e AE para os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$.	147
Tabela 75: Comparativo do custo computacional e diferenças energéticas com aplicação de correção CP, avaliando tempo de trabalho de CPU, energia de interação (ΔE), energia total (E_t) e diferenças energéticas entre as abordagens FC e AE para os complexos $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$.	149

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

B_e	Constante Rotacional de Equilíbrio
CC	Método <i>Coupled Cluster</i>
CI	Método Interação de Configurações
D_e	Energia de Dissociação
DMC	Monte Carlo Quântico de Difusão
DQM	Desvio Quadrático Médio
DVR	Método da Representação da Variável Discreta
HF	Método <i>Hartree-Fock</i>
ILJ	Função <i>Improved Lennard-Jones</i>
J	Número Quântico Rotacional
MCSCF	Método SCF Multiconfiguracional
PEC	Curva de Energia Potencial
QMC	Método Monte Carlo Quântico
R_e	Distância de Equilíbrio
VMC	Método Monte Carlo Quântico Variacional
α_e	Constante Espectroscópica de Acoplamento Rovibracional
γ_e	Constante Espectroscópica de Acoplamento Rovibracional
μ	Massa Reduzida
v	Número Quântico Vibracional
ω_e	Constante Espectroscópica Harmônica
$\omega_e x_e$	Constante Espectroscópica Anarmônica de Primeira Ordem
$\omega_e y_e$	Constante Espectroscópica Anarmônica de Segunda Ordem

1 INTRODUÇÃO

Curvas de energia potencial (PECs) podem ser obtidas com os autovalores de um Hamiltoniano eletrônico, utilizando métodos da química computacional.¹ A partir dessas PECs é possível determinar diversos tipos de propriedades de sistemas moleculares, incluindo as propriedades espectroscópicas rovibracionais. A qualidade de uma PEC depende da combinação adequada entre a complexidade do sistema e o tipo de método de química computacional utilizado. Em relação a cálculo de energia, há métodos reconhecidamente sofisticados na química teórica, como o método Monte Carlo Quântico^{1,2} (menos usual) e o CCSD(T) (*Coupled Cluster with single, double and perturbative triple excitations*),³ que é um padrão de referência mais utilizado.

O método Monte Carlo é um método estocástico empregado para resoluções de integrais, utilizando para isso, uma sequência de números aleatórios. Dessa maneira, há uma associação entre uma integral que se deseja calcular e uma probabilidade que pode ser determinada a partir de uma população obtida por meio de um processo randômico. Quando o método Monte Carlo é usado para calcular propriedades quânticas de sistemas atômicos e moleculares, ele é chamado de Monte Carlo Quântico (QMC).¹ Os métodos Monte Carlo Quântico Variacional (VMC) e o Monte Carlo Quântico de Difusão (DMC) são os dois tipos mais utilizados.⁴

Em comparação com outros métodos sofisticados da química computacional, como exemplo o CI (Interação de Configurações) e o CC (*Coupled Cluster*), o QMC se destaca à medida que o sistema aumenta em relação ao número de elétrons, já que CC e CI tem escalonamento n^7 e o QMC tem escalonamento n^3 , em que n é o número de elétrons.⁵ Dessa forma, o QMC que tem o escalonamento menor, começa a ser competitivo com o aumento do sistema, tornando-se a melhor opção para casos mais complexos. Apesar dessa vantagem do QMC, para sistemas menores, o largo custo pré-fator o torna mais caro que o CI e CC.⁵ Mesmo assim, a utilização do QMC para sistemas menores pode ser justificada, levando em consideração que o custo computacional pode ser compensado pela qualidade dos resultados. O custo computacional, ainda pode ser amenizado pela grande eficiência de paralelização dos algoritmos QMC, com isso, se pode reduzir muito o custo computacional com o aumento do número de processadores por cálculo, pois há um escalonamento linear com o número de núcleos.⁵

Em relação a cálculos energéticos, o método QMC é bastante confiável.⁶ Por isso, há uma grande quantidade de trabalhos que visam o estudo de propriedades energéticas de átomos, moléculas e sistemas mais complexos.⁷⁻¹⁸ A crescente confiabilidade no método QMC estimulou a sua aplicação na determinação de curvas de energia potencial. Na literatura, há muitos trabalhos relacionados à construção de PEC.^{5,19-22} Dentre esses, pode-se destacar os trabalhos referentes aos sistemas N₂ e F₂, que produziram resultados satisfatórios para propriedades resultantes de PECs.

Já o CCSD(T) é um dos métodos sofisticados mais populares e como o QMC, ele é conhecido pelo seu alto custo computacional. Apesar dessa desvantagem, muitos sistemas, como complexos de *van der Waals*, só podem ser descritos de maneira satisfatória por métodos de alto nível (dentre eles, o CCSD(T)).²³ Diversos trabalhos²³⁻⁴⁰ mostraram a eficiência do método CCSD(T) em retratar interações de *van der Waals*, quando se aplicam correção *counterpoise* (CP)^{41,42} para erro de superposição de conjunto bases (BSSE)^{43,44} e extrapolação para o limite do conjunto de bases completo (CBS).⁴⁵⁻⁴⁹

A descrição de uma PEC tem impacto direto no cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais, já que estas propriedades são bem sensíveis à qualidade dessas curvas. Dessa forma, neste trabalho, foram implementadas estratégias metodológicas para cálculos de propriedades espectroscópicas rovibracionais, aliando a eficácia dos métodos DMC e CCSD(T) associados ao método Dunham⁵⁰ (mais usual) e ao método da representação da variável discreta (DVR),^{51,52} a fim de aproximar os valores calculados dessas propriedades aos melhores resultados teóricos e experimentais da literatura. De forma complementar, para cada caso, se realizou um procedimento de implementação e análise de funções de ajustes de PECs, pois o tratamento adequado dos ajustes é relevante para a qualidade dos resultados.

O método DVR vem se mostrando uma ferramenta adequada para cálculos de constantes espectroscópicas rovibracionais.⁵³⁻⁵⁵ Basicamente, esse método resolve a equação de *Schrödinger* nuclear, determinando as energias rovibracionais que serão substituídas em um sistema de cinco equações, resultando em cinco variáveis, que são as constantes rovibracionais. Na literatura, são raros os trabalhos que associam o método DVR ao DMC (DMC-DVR). Um desses raros trabalhos, produziu resultados satisfatórios, combinando DMC (abordagem com matriz densidade) com DVR para a molécula H₂.⁵⁶ De forma semelhante, não são comuns os trabalhos na literatura associando CCSD(T, *full*)/CBS e DVR (CCSD(T)-DVR) para complexos de *van der Waals*. Alguns trabalhos,^{57,58} utilizaram a metodologia *frozen core*-CCSD(T)-DVR para alguns sistemas de *van der Waals*, obtendo resultados confiáveis. Dessa forma, foi feita a

combinação desses métodos, que demonstram, separadamente, uma grande eficiência em produzir resultados compatíveis com dados experimentais.

Para realizar a abordagem com o DMC, selecionaram-se os seguintes sistemas: H_2^+ (1 elétron), HeH^+ (2 elétrons), LiH (4 elétrons), Li_2 (6 elétrons), CO (14 elétrons). O íon H_2^+ foi escolhido devido a sua simplicidade, logo, é possível determinar uma função de onda exata para essa molécula, o que torna possível realizar uma comparação muito precisa.⁵⁹ Além disso, para esse íon, há um grande interesse em estudos sobre propriedades espectroscópicas.⁵⁹⁻⁶⁴ Além disso, para o sistema H_2^+ no estado eletrônico fundamental, não foram encontrados estudos na literatura com a aplicação do método DMC associado a metodologia DVR para a obtenção de propriedades espectroscópicas rovibracionais. Adicionalmente, os procedimentos realizados para a parametrização do DMC, para esse sistema, podem ser estendidos para os outros sistemas maiores.

O íon HeH^+ foi escolhido para a avaliação inicial do efeito da correlação no DMC. Esse íon é de grande importância para a astrofísica,⁶⁵⁻⁶⁸ pois é considerado uma das bases para estudos relacionados ao espaço interestelar e, conseqüentemente, à evolução do Universo.^{67,68} A presença deste íon em ambientes interestelares foi prevista na década de 1970,⁶⁵ mas apenas em 2019, foi possível comprovar sua existência em tais ambientes.⁶⁷ Por tal importância, conseqüentemente, há muitos estudos espectroscópicos para o sistema HeH^+ .⁶⁹⁻⁷⁷ De forma adicional, para esse íon, não foram encontrados estudos na literatura relatando a aplicação do DMC com a utilização de função de onda multiconfiguracional. Outra novidade é o uso da associação DMC-DVR para determinação das propriedades espectroscópicas rovibracionais para esse íon.

Em relação às moléculas LiH e Li_2 , há também muito interesse no campo da espectroscopia, como pode ser confirmado pela grande quantidade de estudos experimentais e teóricos disponíveis.⁷⁸⁻⁹³ Dentre eles, em relação ao DMC, destacam-se: o trabalho de Trail *et al.*,⁸⁷ no qual se realizou um cálculo DMC multideterminantal com pseudopotencial para o sistema LiH , gerando resultados compatíveis com referenciais da literatura (em relação às constantes espectroscópicas rovibracionais). Nasiri *et al.*⁹² realizaram um cálculo DMC para os sistemas LiH e Li_2 , utilizando a abordagem *all-electrons* com um determinante de Slater (derivado de uma função *Hartree-Fock*), empregando a correlação *Jastrow*, produzindo resultados em consonância com outros referenciais. Não se encontrou na literatura, a aplicação da abordagem utilizada (aqui) no presente trabalho para esses dois sistemas, em que se realizou um cálculo DMC para ambos os sistemas (LiH e Li_2) com a abordagem *all-electrons* (sem o

uso de pseudopotencial), partindo de uma função de onda multideterminantal, aplicando um fator de correlação explícito, buscando uma aproximação do limite do método. Também de forma inédita, para ambos os sistemas, utilizou-se a combinação DMC-DVR para obter as propriedades espectroscópicas rovibracionais.

Aumentando a complexidade, escolheu-se o sistema CO, que é uma das moléculas mais abundantes no espaço interestelar.⁹⁴ Devido a tal importância na astrofísica, esse sistema é objeto de estudo (experimental e teórico) frequente na área espectroscópica.⁹⁴⁻¹⁰⁵ Alguns desses estudos espectroscópicos experimentais^{99,105} relataram uma série de problemas na interpretação dos espectros de absorção na região do VUV (*Vacuum Ultraviolet*), relacionados, principalmente, com o entendimento da dinâmica das pré-dissociações.^{102,105} Com isso, o estudo completo da curva de energia potencial por vias experimentais se torna complexo. O máximo de níveis vibracionais encontrados em trabalhos da literatura,¹⁰¹ baseados em dados experimentais, foi de 42 (0-41) níveis. Consequentemente, a curva obtida retrata apenas parte da PEC, estando bem distante do limite de dissociação, ou seja, ainda há muitos níveis vibracionais dentro do intervalo referente à energia de dissociação real do sistema. Dessa forma, estudos com métodos sofisticados da química teórica se fazem necessários para buscar o entendimento geral desse sistema, complementando os resultados experimentais, como já proposto por alguns trabalhos.^{94,102} De forma complementar, há um grande interesse ambiental relacionado ao CO, pois o monóxido de carbono é um gás tóxico e a queima de combustível a base de carbono é uma das suas principais fontes.

Em relação a aplicação do DMC para estudo do sistema CO, pode-se citar o trabalho de Powell *et al.*,⁵ os quais geraram uma PEC com 12 pontos, utilizando uma função multideterminantal e aplicando o fator *Jastrow*. Para um dos ajustes utilizados, os resultados obtidos em relação às constantes espectroscópicas foram satisfatórios em relação ao experimental. Já para o presente trabalho, explorou-se a parte inicial da curva (repulsão) e a parte de equilíbrio, utilizando uma maior quantidade de pontos com a finalidade de fazer uma melhor descrição da parte harmônica da PEC. Como novidade, determinaram-se as propriedades espectroscópicas para a molécula CO com a metodologia DMC-DVR, visando contribuir com os estudos ambientais e astrofísicos. Também foi implementada uma função de ajuste a partir da PEC DMC (ao menos não foi encontrada nenhuma função de ajuste de PECs similar na literatura).

Para a abordagem com o CCSD(T), utilizaram-se complexos de *van der Waals* com relevância na astrofísica, como é o caso dos seguintes sistemas a base de metano (molécula

onipresente no universo¹⁰⁶): CH₄···CH₄ (20 elétrons), CH₄···N₂ (24 elétrons) e CH₄···Ar (28 elétrons). Esses sistemas são bem comuns em atmosferas planetárias,^{106,107} como exemplo, pode-se citar a detecção das moléculas N₂ (mais abundante), CH₄ (segunda mais abundante) e Ar (pequenas frações) na atmosfera de *Titan* (satélite de Saturno).¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Afirma-se que a faixa de temperatura (entre 70 e 170 K, considerando desde a superfície até uma altitude de 200 km¹¹¹) desse satélite favorece a estabilidade desses complexos.¹⁰⁶ De forma geral, a química atmosférica de *Titan* é considerada bem complexa,¹¹⁰ pois ocorrem diversos processos, dentre eles o de fotodissociação (UV solar) dos sistemas N₂ e metano.^{110,112} Esse processo, aliado a diversas possibilidades de reações químicas tem como consequência a formação de diversos sistemas, dentre eles, vários tipos de hidrocarbonetos.^{109,110} Desse modo, a utilização de metodologias da química computacional com abordagens espectroscópicas pode facilitar ou servir de referência para estudos relacionados ao campo astrofísico.

Para os sistemas CH₄···CH₄, CH₄···N₂ e CH₄···Ar há alguns trabalhos^{24-27,34} na literatura relacionados a determinação de curvas e superfícies de energia potencial com a metodologia CCSD(T), mas apenas com a abordagem *frozen core*. Com isso, de forma inédita, para todos os sistemas aqui trabalhados, se aplicou a abordagem *all-electrons*, testando diferentes métodos CBS. Também são raros os trabalhos que abordam a determinação de propriedades espectroscópicas rovibracionais para tais sistemas. Um destes raros exemplos⁵⁵ é para o sistema CH₄···CH₄, em que foram determinadas as constantes espectroscópicas rovibracionais via DVR, mas a partir do método MP2, com uma geometria distinta e sem a utilização de extrapolação CBS. No geral, para todos esses sistemas, não foram encontrados trabalhos na literatura que abordaram a metodologia CCSD(T)-DVR na determinação de propriedades espectroscópicas. Também, pela primeira vez, determinou-se o tempo de vida para tais sistemas a partir de dados obtidos via DVR, pretendendo, dessa forma, colaborar com estudos astrofísicos. Além disso, a escassez de dados experimentais para os complexos analisados (em relação a dados espectroscópicos), pode ser parcialmente suprida, pois a metodologia aplicada se mostrou bastante confiável.

2 OBJETIVOS

Este projeto tem como finalidade principal desenvolver estratégias a partir de uma combinação apropriada de metodologias eficientes para determinação de propriedades espectroscópicas rovibracionais acuradas. É possível avaliar de forma secundária a capacidade dos métodos DMC e CCSD(T) em produzir PECs de alta qualidade. Analisa-se ainda, a eficiência de ajustes realizados pelas funções potenciais para a qualidade dos resultados. Outro objetivo importante é a análise da utilização dos métodos DVR e Dunham para obtenção das constantes espectroscópicas rovibracionais. Busca-se ainda, mostrar a eficiência do uso de funções de onda tentativa, derivadas de métodos *ab initio* que utilizam multideterminantes (MCSCF). Por fim, se avalia a aplicação de fatores de correlação na melhoria dos resultados, além do custo-benefício das abordagens FC e *all-electrons* para os sistemas mais complexos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Química Computacional

A química computacional abrange um conjunto de métodos utilizados para o estudo de problemas químicos por meio de cálculos computacionais, como por exemplo: a geometria molecular, energias de moléculas, reatividade química, entre outras propriedades de interesse químico. O crescimento dessa área da química está relacionado ao desenvolvimento de novas tecnologias no ramo computacional (*hardwares* e *softwares* de simulação).¹¹³

Pode-se dizer que a Química Computacional, considerando uma de suas diversas áreas, se fundamenta na solução aproximada da equação de *Schrödinger*. A forma dessa equação (independente do tempo) é dada pela Equação 1.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda (ou autofunção, se for solução da equação de *Schrödinger*) e E é a energia (autovalor do operador), desde que Ψ seja autofunção do operador \hat{H} , que é dado pela Equação 2, em unidades atômicas.

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

Para viabilizar a resolução desta equação, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer,¹ na qual o movimento nuclear é desacoplado do movimento eletrônico. Tal aproximação é fundamentada na ideia de que o núcleo tem uma massa muito maior que a massa do elétron, com isso o elétron se movimenta muito mais rápido em relação ao núcleo, que não sofre uma alteração significativa, podendo ser considerado fixo.¹ Com isso, a partir dessa aproximação, pode-se separar as contribuições nucleares e eletrônicas e, assim, se define o operador Hamiltoniano eletrônico, que agora depende apenas dos termos eletrônicos, de acordo com a Equação 3. Essa descrição é conhecida como Modelo Adiabático.¹

$$\hat{H}_{e\text{letr}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3)$$

o primeiro termo depois do sinal de igualdade representa a energia cinética de N elétrons; o segundo termo, representa a energia potencial de atração das combinações de N elétrons com M núcleos a uma distância r_{iA} ; o terceiro termo é a energia potencial de repulsão entre as combinações possíveis de elétrons a uma distância r_{ij} .

Para a maioria dos sistemas químicos, a Equação 3 não tem solução analítica.³⁹ Com isso, os métodos da química computacional são dados como alternativa para encontrar soluções aproximadas para a equação de *Schrödinger*.

A autofunção, solução da equação de *Schrödinger* eletrônica, como visto, depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares.¹ O último termo do Hamiltoniano eletrônico impede que o problema seja solucionado independentemente. A obtenção de N equações monoelétrônicas, em que N é o número de elétrons do sistema, é alcançada, integrando-se o termo de repulsão eletrônica nas coordenadas dos $N-1$ elétrons. O comportamento de cada elétron é determinado em cada uma das N equações e está sujeito ao campo médio gerado pelos demais elétrons. Cada solução de cada uma das equações monoelétrônicas interfere no campo médio das demais. Desse modo, os núcleos sentiriam um campo médio devido aos elétrons, como também, o potencial de repulsão entre os próprios núcleos, e, com isso, tais núcleos se moveriam em uma Curva de Energia Potencial (PEC).¹ A PEC é muito importante na química computacional, visto que a partir dela é possível encontrar muitas propriedades de interesse químico, como, por exemplo: as constantes espectroscópicas rovibracionais, sendo um dos objetos de estudo deste trabalho.

Como já abordado, os métodos da química computacional são empregados para encontrar soluções aproximadas da equação de *Schrödinger*. Tradicionalmente, tais métodos podem ser classificados em: *ab initio*, semiempíricos e mecânica molecular.¹ A mecânica molecular utiliza os fundamentos da mecânica clássica para descrever os sistemas químicos e são utilizados principalmente para sistemas muito grandes. Os métodos semiempíricos mesclam teoria com resultados experimentais. Os métodos de interesse neste projeto são os do tipo *ab initio*, que diferente dos semiempíricos, não possuem parâmetros experimentais, sendo derivados diretamente de princípios teóricos e utilizam a solução numérica da equação de *Schrödinger*, com base na aproximação de Born-Oppenheimer.¹ Lembrando que mesmo havendo essa classificação tradicional, há divergências em relação a alguns métodos, como os

DFTs (Teoria do Funcional da Densidade), em que sua classificação pode depender da forma de tratamento do potencial de troca-correlação. Neste projeto, foram utilizados os seguintes métodos *ab initio*:

- *Hartree-Fock-Roothaan*:¹ foi o primeiro método teórico para o cálculo de estrutura eletrônica e é um dos métodos mais populares da Química Computacional, servindo como base para muitos outros. Esse método segue o princípio variacional e a referência a *Roothaan* se deve ao fato da formalização matemática, por meio de uma formulação matricial do *Hartree-Fock*, partindo-se da expansão dos orbitais moleculares em termos de um conjunto finito de funções de base,¹ sendo assim, aplicável a qualquer sistema. A equação matricial de *Hartree-Fock-Roothaan* pode ser resolvida por um procedimento iterativo denominado campo autoconsistente ou SCF (*Self Consistent Field*).¹ Uma das desvantagens é que esse método não contabiliza a correlação eletrônica, com isso, sua precisão tende a diminuir com o aumento do número de elétrons do sistema. Como vantagem, pode-se citar o baixo custo computacional, sendo uma ferramenta, que mesmo não tendo uma grande precisão, serve para se obter uma estimativa de uma dada propriedade atômica ou molecular de forma rápida ou simplesmente, pode ser empregado para a geração de funções de onda tentativa para outros propósitos, como foi o caso deste trabalho;
- *Coupled Cluster*:¹ esse método tem um esquema que trata um sistema de muitos elétrons, como um conjunto de aglomerados com poucos elétrons, dessa maneira, se calculam as interações entre os elétrons do mesmo grupo e logo depois, entre os diferentes aglomerados.¹ Neste trabalho, para os complexos, será utilizado o CCSD(T),³ já comentado na introdução, que abrange as substituições simples, duplas e triplas no operador de cluster e é um dos métodos mais sofisticados da química computacional e apresentam bons resultados para muitas propriedades químicas de interesse. Por outro lado, a sua maior desvantagem é o alto custo computacional.
- MCSCF: o SCF multiconfiguracional¹ (*multi-configurational self-consistent field*) é um método que pode ser aplicado para várias categorias de estados eletrônicos. Dessa forma, o sistema é descrito como uma combinação linear de configurações, logo, se pode representar uma função de onda como uma combinação linear de todos os determinantes de Slater formados a partir de um conjunto de orbitais moleculares.⁵ Devido a essa combinação de vários determinantes de Slater, dependendo do sistema, o custo computacional pode se tornar inviável. Esse método, como o próprio nome indica,

aplica um procedimento semelhante ao SCF para otimizar os orbitais moleculares. No trabalho, utiliza-se o método CASSCF (*Complete Active Space*), o qual utiliza o mesmo formalismo MCSCF.¹ A parte mais importante da aplicação desse método com sucesso é a análise e a escolha do espaço ativo. Outra característica importante desse método é que ele descreve de maneira eficiente apenas os efeitos de correlação estática, que se refere a inclusão de termos muito próximos energeticamente na função de onda (como seria o caso da região assintótica de uma PEC). Dessa maneira, tal método foi utilizado como base para geração da função de onda de entrada nas simulações QMC;

- CI: O método interação de configurações¹ (CI), assim como os anteriores, é um método *ab initio* pós-*Hartree-Fock*. Tanto o CI quanto o MCSCF não estão limitados apenas ao estado fundamental, pois tais métodos podem tratar de maneira abrangente e eficaz um grande conjunto de estados excitados de um sistema molecular. Um dos seus principais problemas é em relação a expansão da função de onda, como comentado para o MCSCF, que pode atingir grandes dimensões, dependendo do número de elétrons ou do aumento da função de base. Com isso, se tem uma convergência lenta da função de onda, refletindo diretamente no seu alto custo computacional. De forma contrária ao MCSCF, o método CI consegue retratar de forma eficiente os efeitos de correlação dinâmica (referente a inclusão de termos que corrigem a interação média de um elétron com os outros do mesmo sistema), que no caso de uma PEC, tem maior contribuição para a região de mínimo. Neste trabalho, o CI teve a função de apenas gerar os determinantes para complemento do procedimento de montagem da função de onda teste para o QMC.

Como comentado, o MCSCF consegue ser eficaz para os efeitos de correlação estática e o CI para a correlação dinâmica.¹ Com isso, neste trabalho, se utilizou um procedimento (descrito na Metodologia) de geração de função de onda teste, que busca combinar essas características de ambos os métodos, buscando-se a melhor descrição possível da correlação.

Para os complexos de *van der Waals*, será necessário o cálculo das energias de interação para geração das PECs. Tal energia é determinada pela diferença entre a energia total do complexo e o somatório das energias referentes a cada monômero constituinte desse complexo. Assim, a energia de interação de um complexo A...B (ΔE) pode ser calculada de acordo com a Equação 4:

$$\Delta E = E_{AB}^{(AB)} - (E_A^{(A)} + E_B^{(B)}), \quad (4)$$

em que E_{AB} é a energia total do complexo $A \cdots B$, E_A : a energia do monômero A e E_B : a energia do monômero B. O sobrescrito (A) representa a função de base do monômero A, (B) é a função de base do monômero B, já (AB) é a função de base do complexo, dada pela combinação das funções de base de A e B.

A definição dada pela Equação 4 é afetada por um conhecido problema de erro de superposição de conjunto de bases (BSSE).^{43,44} Esse problema pode ser mais significativo para sistemas de *van der Waals*⁴⁴ e está diretamente relacionado com a utilização de conjunto de bases incompletos, logo, quanto mais extensa for a base, menor será a influência do BSSE no cálculo do ΔE (quanto mais extensa, maior a homogeneidade das funções).

Uma das formas usuais de corrigir o BSSE é aplicar a mesma função de base do complexo (AB) para cada um dos monômeros.⁴³ Um dos procedimentos mais utilizados para a correção do BSSE foi implementado por Boys *et al.*,⁴¹ que é a chamada correção *counterpoise* (CP), já mencionada anteriormente. Dessa forma, a energia de interação com a aplicação da correção CP pode ser determinada por meio da Equação 5:

$$\Delta E_{CP} = E_{AB}^{(AB)} - (E_A^{(AB)} + E_B^{(AB)}). \quad (5)$$

Como exemplo, para se determinar a energia do monômero A com a função de base do complexo (AB), deve-se apenas considerar a geometria do monômero B (mesma posição definida no complexo), sem utilizar sua função de base (B), descartando, desse modo, elétrons e cargas nucleares. Por isso, tais funções relativas à (B), no exemplo citado, são denominadas funções “fantasmas” e como apenas se utiliza como referência a posição geométrica do monômero B, os átomos, constituintes de B, são denominados átomos “fantasmas” (*ghost atoms*).⁴⁴

Se as funções de base utilizadas tiverem uma grande deficiência (devido a uma extensão insuficiente) para descrição do sistema, apenas a correção CP não será suficiente para retratação adequada da energia de interação, ou seja, o problema relacionado à deficiência resultará no erro de incompletude do conjunto de bases (BSIE).¹¹⁴ Desse modo, uma forma de superar o BSIE é aplicando esquemas que busquem representar um conjunto de bases completo. Na prática, se deve utilizar funções de extrapolação para o limite do conjunto de bases completo (CBS),¹¹⁴ partindo de combinações de bases menores, que sejam possíveis de utilizar na simulação dos cálculos. Dessa forma, no presente trabalho, buscando-se diminuir tais erros relacionados à incompletude das bases, empregaram-se as seguintes funções para a

extrapolação CBS: CBS/Feller⁴⁵ (Equação 6), CBS/Peterson⁴⁶ (Equação 7), CBS/Martin^{25,47} (Equação 8), CBS/Helgaker⁴⁸ (Equação 9) e CBS/Truhlar⁴⁹ (Equação 10).

$$E_X = E_{CBS} + Ae^{-bX} \text{ (3 variáveis determinadas: } E_{CBS}, A \text{ e } b). \quad (6)$$

$$E_X = E_{CBS} + Ce^{-(X-1)} + De^{-(X-1)^2} \text{ (3 variáveis determinadas: } E_{CBS}, C \text{ e } D). \quad (7)$$

$$E_{CBS} = \frac{\left(\frac{x+3}{2}\right)^4}{\left(\frac{x+3}{2}\right)^4 - \left(\frac{x+1}{2}\right)^4} E_{X+1} - \frac{\left(\frac{x+1}{2}\right)^4}{\left(\frac{x+3}{2}\right)^4 - \left(\frac{x+1}{2}\right)^4} E_X. \quad (8)$$

$$E_X = E_{CBS} + FX^{-3} \text{ (2 variáveis determinadas: } E_{CBS} \text{ e } F). \quad (9)$$

$$E_X = E_{CBS} + GX^{-h} \text{ (3 variáveis determinadas: } E_{CBS}, G \text{ e } h). \quad (10)$$

3.2 Monte Carlo Quântico Variacional (VMC)

O método mais simples dentre todos os métodos QMC é o VMC,^{1,2} que permite resolver integrais para calcular várias propriedades quânticas por meio de uma varredura sistemática do espaço de coordenadas, utilizando uma sequência de números aleatórios. Sua designação vem da aplicação do Monte Carlo no princípio variacional da mecânica quântica (uma função de onda tentativa produzirá valores esperados de energia que, na melhor das hipóteses, serão iguais ou superiores a energia exata do sistema).¹ De acordo com esse princípio, o valor médio da energia E , é dado por:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(q) \hat{H} \Psi(q) dq}{\int \Psi^*(q) \Psi(q) dq}, \quad (11)$$

em que Ψ é a função de onda, \hat{H} é o operador hamiltoniano e q é o conjunto de coordenadas eletrônicas. A Equação 11 pode ser reescrita como se segue:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(q) \Psi(q) \frac{\hat{H} \Psi(q)}{\Psi(q)} dq}{\int \Psi^*(q) \Psi(q) dq}, \quad (12)$$

o termo $\left(\frac{\hat{H}\Psi(q)}{\Psi(q)}\right)$ é chamado de Energia Local (E_{local}), que é o valor que a energia assume no ponto q .

Na Equação 12 é possível identificar uma densidade de probabilidade, dada pela equação 13:

$$\rho(q) = \frac{\Psi^*(q)\Psi(q)}{\int \Psi^*(q)\Psi(q)dq}. \quad (13)$$

Utilizando o teorema do valor médio, a energia média da Equação 12 pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\langle E \rangle = \left(\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_{local}(q_i) \right)_{\rho(q)}, \quad (14)$$

em que M é o número de coordenadas q obtidas ao longo da integração de Monte Carlo, sobre a densidade de probabilidade. O subíndice ρ indica que os pontos utilizados para o cálculo da média foram selecionados de acordo com a densidade de probabilidade (Equação 13), com base no algoritmo descrito no Tópico 3.5. Dessa maneira, se converteu o cálculo de uma integral em um cálculo de média aritmética.¹

Quando se trabalha com o cálculo de uma média, pode-se usar uma medida de dispersão para obter uma estimativa de erro. No caso, é usado o desvio-padrão (σ), dado pela equação 15:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle E_{local}^2 \rangle_{\rho} - \langle E_{local} \rangle_{\rho}^2}{M-1}}. \quad (15)$$

Desse modo, se controla o resultado da média pelo valor do desvio-padrão. Assim, se for utilizado o valor exato da função de onda tentativa, o valor do desvio padrão deverá ser igual a zero, ou seja, quanto menor o desvio padrão melhor é a função de onda tentativa.¹

3.3 Monte Carlo Quântico de Difusão (DMC)

O DMC foi desenvolvido por meio da associação fenomenológica da equação de *Schrödinger* com a equação clássica de difusão.^{1,2} A equação de *Schrödinger* dependente do tempo para N partículas com coordenadas q é dada por:

$$-\frac{\partial \Psi(q,t)}{i\partial t} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \Psi(q,t) + V\Psi(q,t), \quad (16)$$

em que V é o operador potencial e o ∇^2 o operador Laplaciano.

A equação clássica de difusão é escrita como:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C + kC, \quad (17)$$

C é a concentração da espécie durante o processo de difusão, D é a constante de difusão e k é a constante de velocidade.

O componente imaginário da equação de *Schrödinger* (i) pode ser rearranjado para se ter uma analogia matemática mais efetiva. Com isso, se transforma o tempo real (t) para tempo imaginário¹ (τ): $\tau=it$.

Com a Equação 16, pretende-se obter apenas estados estacionários. Para essa finalidade, se emprega um parâmetro arbitrário de referência E_R , para deslocar a energia de referência, garantindo dessa forma, encontrar estados estacionários com energias menores que zero. Após realizada a transformação da coordenada temporal, pode-se escrever a Equação 18:

$$-\frac{\partial \Psi(q,\tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \Psi(q,\tau) + [V - E_R]\Psi(q,\tau). \quad (18)$$

A equação de difusão pode ser separada e avaliada com respeito aos seus dois termos. Desconsiderando o segundo termo da direita, a equação de difusão assume a forma:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C. \quad (19)$$

Essa igualdade corresponde à representação do movimento browniano. A solução para essa equação diferencial é conhecida e ela corresponde a uma função de distribuição gaussiana:¹

$$C = (4\pi D\delta t)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D\delta t}\right], \quad (20)$$

em que δt é o intervalo de tempo.

Por sua vez, desconsiderando o primeiro termo da direita, a Equação 17 se torna:

$$-\frac{\partial C(q,t)}{\partial t} = kC(q,t). \quad (18)$$

É conhecida também, a solução analítica para a Equação 18, a qual descreve a cinética de uma reação de primeira ordem:¹

$$C(q, \delta t) = e^{(-k \delta t)}. \quad (19)$$

O fator estatístico que controla o processo em que partículas são criadas e destruídas é exatamente a exponencial apresentada na Equação 19.

Uma situação de equilíbrio pode ser estabelecida entre a combinação da simulação do movimento browniano com a cinética de primeira ordem, a partir de um formalismo matemático rigoroso. Dessa maneira o DMC pode resolver essas equações diferenciais a partir das funções de Green.¹

3.4 DMC com aproximação de nó fixo

O algoritmo do programa que realiza as simulações DMC utiliza uma abordagem denominada de aproximação de nó fixo^{115,116} para tratar o problema da troca de sinal da estatística de Fermi. Com essa aproximação, é possível resolver a equação de *Schrödinger* exatamente dentro de cada região que é delimitada pela superfície nodal. Nessa superfície, se aplica a condição de contorno de que a função de onda é zero.¹¹⁷ Tal condição é semelhante ao procedimento realizado com o modelo da partícula em uma caixa, só que ao invés de aplicar uma barreira de potencial infinita nas paredes da caixa, impondo que a função de onda seja zero na posição de cada parede, aplica-se na superfície nodal. Com esse procedimento, o tratamento

da estatística de Fermi é adequado, pois dentro de cada região é obtida uma amplitude de probabilidade eletrônica que não muda de sinal.¹¹⁵

A abordagem de nó fixo é variacional em relação à posição do nó. Com isso, quanto melhor for a descrição da superfície nodal da função, melhor será o resultado obtido pelo DMC, tendo-se a possibilidade teórica de se atingir o resultado exato, desde que se tenha a descrição exata do nó da função. Desse modo, a utilização de funções de onda de alta qualidade pode diminuir o erro relacionado à abordagem de nó fixo. Outra vantagem, é em relação a melhoria da energia, pois mesmo que uma dada função não retrate de forma adequada a energia eletrônica de um dado sistema, mas tenha uma boa descrição da superfície nodal, possivelmente, o DMC melhorará o valor dessa energia em termos de estabilidade.

3.5 Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis¹¹⁸ tem grande importância para o método Monte Carlo Quântico. Ele é fundamentado na técnica de aceitar ou rejeitar os pontos acessados na simulação no espaço de fase. O algoritmo é concebido de modo a se obter uma amostra que siga uma função de distribuição. No esquema QMC, essa função de distribuição é a própria função de densidade de probabilidade. Este algoritmo segue a seguinte sequência:¹

1. Inicia-se com um conjunto de coordenadas q , escolhidas de forma arbitrária.
2. Calcula-se a densidade de probabilidade para essas coordenadas escolhidas.
3. Buscam-se novas coordenadas q' .
4. Calcula-se novamente a densidade de probabilidade para essa nova coordenada.
5. Faz-se a razão entre a densidade de probabilidade da nova coordenada com a densidade de probabilidade da coordenada antiga.
6. Compara-se essa razão com um número aleatório no intervalo de 0 a 1. Analisa-se essa comparação: se essa razão for maior que esse número aleatório, aceita-se essa nova coordenada; se for menor, retorna ao passo 3.
7. Calculam-se, assim, as propriedades de interesse com as melhores configurações.

3.6 Função de onda tentativa

Os resultados no QMC são dependentes da qualidade da função de onda aproximada que é utilizada na simulação, sobretudo, no VMC. Tal função de onda deve satisfazer alguns

critérios, como: ter seu quadrado integrável; satisfazer condições de cúspide eletrônica e nuclear; possuir valores de energia local finito; apresentar comportamento assintótico com o aumento da distância do elétron em relação ao núcleo; deve ser antissimétrica em relação a permutação das coordenadas de dois elétrons.¹¹⁹

O princípio da antissimetria de Pauli é um dos aspectos mais importantes na construção de uma função de onda. Segundo esse princípio, a função de onda deve trocar de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são permutadas.¹¹⁹ Uma função de onda tentativa típica (Equação 20) é dada pelo produto entre determinantes de Slater (Ψ_α e Ψ_β) de spins opostos (spins α e β), permitindo desse modo, o cancelamento das coordenadas de spin:

$$\Psi(q) = \Psi_\alpha(q_\alpha)\Psi_\beta(q_\beta), \quad (20)$$

$$\Psi_\alpha = \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right) \begin{vmatrix} X_1^\alpha(1) & X_1^\alpha(2) & \dots & X_1^\alpha(N) \\ X_2^\alpha(1) & X_2^\alpha(2) & \dots & X_2^\alpha(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_N^\alpha(1) & X_N^\alpha(2) & \dots & X_N^\alpha(N) \end{vmatrix},$$

$$\Psi_\beta = \left(\frac{1}{\sqrt{(2N-N+1)!}}\right) \begin{vmatrix} X_1^\beta(N+1) & X_1^\beta(N+2) & \dots & X_1^\beta(2N) \\ X_2^\beta(N+1) & X_2^\beta(N+2) & \dots & X_2^\beta(2N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_N^\beta(N+1) & X_N^\beta(N+2) & \dots & X_N^\beta(2N) \end{vmatrix},$$

em que o termo $\left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)$ é a constante de normalização para α e $\left(\frac{1}{\sqrt{(2N-N+1)!}}\right)$ é a constante de normalização para β . Aqui, os N elétrons são combinados em N spin-orbitais $\chi_i(i)$.

A função de onda utilizada neste trabalho é uma função multideterminante¹¹⁷ e está representada pela Equação 21.

$$\Psi_T(R) = e^{J(R)} \sum_n c_n \det [\Psi_n(r_i \uparrow)] \det [\Psi_n(r_j \downarrow)], \quad (21)$$

em que $J(R)$ é o fator *Jastrow*,¹²⁰ c_n representa os coeficientes para expansão multideterminante, $\det[\Psi_n(r_i \uparrow)]$ e $\det[\Psi_n(r_j \downarrow)]$ representam, respectivamente, os determinantes de *Slater spin-up* e *spin-down*. Essa abordagem com multideterminantes, descreve em especial, a correlação estática (efeitos de quase degeneração).¹¹⁷

O fator *Jastrow*¹²⁰ foi definido utilizando os termos: “*u*” que representa os parâmetros da relação elétron-elétron isotrópicos, “*x*” os parâmetros da relação núcleo-elétron (centrado no núcleo) e “*f*” os parâmetros da relação elétron-elétron-núcleo, de acordo com a Equação 22:

$$J(\{r_i\}, \{r_I\}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij}) + \sum_{I=1}^{Nions} \sum_{i=1}^N x_I(r_{iI}) + \sum_{I=1}^{Nions} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_I(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij}), \quad (22)$$

em que *N* é o número de elétrons e *Nions* o número de íons. Dessa maneira, o fator *Jastrow* mantém a superfície nodal da função de onda. Lembrando que é necessário otimizar os parâmetros do fator *Jastrow* (Tópico 4.1.1), escolhendo-se o método de otimização adequado para cada caso. Assim, o fator *Jastrow* tem a finalidade de diminuir o custo computacional relativo a atingir a barra de erro estatístico, além de melhorar a estabilidade do algoritmo.

3.7 Ajustes de Curvas de Energia Potencial

As funções de ajuste são necessárias para a determinação das propriedades espectroscópicas rovibracionais. Com isso, as funções que conseguem retratar de forma efetiva a região de repulsão de curto alcance e a região assintótica, geralmente, conseguem descrever bem o sistema em questão e, provavelmente, gerará resultados satisfatórios em termos de propriedades espectroscópicas. Para a metodologia Dunham, a aplicação das formas analíticas potenciais será por meio das derivadas de segunda a sétima ordem de cada função de ajuste utilizada (como descrito no Tópico 4.4). Já para a metodologia DVR, a utilização da função potencial será na composição do potencial efetivo da parte radial da equação de *Schrödinger* nuclear. O potencial efetivo é composto pelo potencial relacionado ao estado rotacional e pelo potencial gerado pela distância internuclear (ou entre dois centros de massa do sistema), que é representado pela função de ajuste da PEC. Com isso, foram empregadas as principais funções de ajustes de PECs da literatura (relatadas para cada sistema no Tópico 4.3), tendo diferentes características.

3.7.1 Rydberg-estendida

Para a determinação de constantes espectroscópicas é necessário um ajuste prévio da PEC. Para tal finalidade, algumas funções analíticas de potencial $V(R)$ foram utilizadas. Para

este trabalho, uma das funções escolhidas foi a tradicional forma analítica Rydberg-estendida,¹²¹ que tem se mostrado uma opção satisfatória de ajuste para diversos tipos de sistemas.⁵³⁻⁵⁵ Pode-se descrever a função analítica Rydberg de acordo com a Equação 23.

$$V(R) = -D_e \left(1 + \sum_i c_i (R - R_e)^i\right) e^{-c_1 (R - R_e)}, \quad (23)$$

em que D_e é a energia de dissociação, R_e representa a distância de equilíbrio e c_i são os coeficientes ajustáveis. Nesse caso, 10 coeficientes (c_1 - c_{10}) foram utilizados.

3.7.2 Rydberg-generalizada

A generalização da função Rydberg foi proposta¹²² a partir da aplicação de uma função exponencial generalizada, denominada q-exponencial.¹²³ Essa função é fundamentada na estatística não-extensiva de Tsallis¹²⁴, em que foi possível se obter a equivalência fornecida pela Equação 24.

$$\exp_q(r) \equiv [1 + (1 - q)r]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (24)$$

Realizando a substituição da exponencial da Equação 23 (Rydberg-estendida), obtém-se a Equação 25.

$$e^{-c_1(R-R_e)} \equiv \{1 + [(1 - q) \times (-c_1(R - R_e))]\}^{\frac{1}{1-q}}. \quad (25)$$

Tal substituição gera a forma generalizada da função Rydberg, denominada agora como q-Rydberg (qRyd). Com isso, além dos 10 coeficientes ajustáveis originais da Rydberg, deve-se determinar, de forma adicional, o novo parâmetro ajustável q.

3.7.3 Bond Order

O potencial de coordenadas *Bond Order* (BO)¹²⁵ é outra função analítica tradicional para ajustes de PECs. A forma aplicada neste trabalho é dada pela Equação 26.

$$V(R) = \sum_{i=1}^n c_i(\eta)^i. \quad (26)$$

No total, foram determinados 11 coeficientes ajustáveis, sendo 10 coeficientes (c_1 - c_{10}) originários da expansão polinomial e 1 coeficiente (c_{11}) dado pela definição da coordenada *Bond Order* η , em que $\eta = e^{-c_{11}(R-R_e)}$.

3.7.4 Polinomial

Com base nos resultados satisfatórios obtidos pela expansão polinomial (em termos da exponencial) dada pela função BO, resolveu-se utilizar para alguns casos, uma função polinomial tradicional. Dessa forma, se escolheu a forma analítica representada pela Equação 27.

$$V(R) = c_1 + c_2x^2 + c_3x^3 + c_4x^4 + c_5x^5 + c_6x^6 + c_7x^7. \quad (27)$$

Nota-se que foram utilizados 7 coeficientes ajustáveis (c_1 - c_7), sabendo que $x = (R-R_e)/R_e$. Tal definição foi baseada no trabalho de Dunham.^{50,64}

3.7.5 Improved Lennard-Jones (ILJ)

Outro modelo analítico de ajuste bem conhecido é a chamado potencial *Lennard-Jones* (LJ),¹²⁶ que é muito utilizado para sistemas com interações de *van der Waals*. Para esses sistemas, tal modelo retrata bem o “poço” de potencial, mas tem limitações na retratação da repulsão de curto alcance e pode superestimar a atração de longo alcance.

Uma das modificações propostas para reduzir as limitações da função LJ foi dada por Maitland *et al.*,¹²⁷ que determinaram o formato geral dado pela Equação 28, considerando o termo $rn(R) = 13 + \gamma [(R/R_e) - 1]$ e fixando $m = 6$. Tal modificação, em muitos casos, melhorava a descrição da repulsão de curto alcance, mas falhava na retratação da atração de longo alcance e vice-versa (dependendo do parâmetro γ).

Com isso, outra modificação foi proposta por Pirani *et al.*,^{128,129} que mantiveram o formato geral (Equação 28), realizando uma nova definição: $rn(R) = \beta + 4 \left(\frac{R}{R_e}\right)^2$, em que β

é um fator (que varia em um intervalo limitado) que depende da natureza e “dureza” das partículas que interagem. Ainda, realizaram outra definição para o fator m , em que $m = 6$ para sistemas neutro-neutro; $m = 4$ para sistemas íon-neutro e $m = 1$ para sistemas íon-íon.

$$V(R) = D_e \left[\frac{m}{rn(R)-m} \times \left(\frac{R_e}{R}\right)^{rn(R)} - \frac{rn(R)}{rn(R)-m} \times \left(\frac{R_e}{R}\right)^m \right]. \quad (28)$$

Lembrando que o modelo ILJ foi apresentado inicialmente no primeiro trabalho de Pirani *et al.*¹²⁸ (mas ainda não nomeado como ILJ), em que se realizaram os ajustes comparativos para sistemas hidrocarbonetos-gases raros. Apenas no trabalho subsequente¹²⁹ é que denominaram tal função de *Improved Lennard-Jones* (ILJ), realizando definições mais precisas (fundamentadas em dados experimentais) para os parâmetros mencionados, reduzindo a maioria das inadequações de curto e longo alcance.

3.7.6 Função potencial Exp-PE

A função potencial Exp-PE foi proposta por Yang *et al.*¹³⁰ com a finalidade de descrever de forma confiável, componentes de dispersão e repulsão para interações de *van der Waals*. A ideia central foi a de adicionar correções que compensem a taxa de decaimento da exponencial, que não era compatível com sistemas de interações fracas. Com isso, foi possível deduzir a Equação 29, que representa o potencial denominado Exp-PE. Uma série de testes fundamentados em resultados teóricos (métodos *ab initio*, como o CCSD(T)) e experimentais, para sistemas de interação fracas, foram realizados, obtendo resultados satisfatórios para essa função (em comparação a outros referenciais).

$$V(R) = D_e \left\{ e^{\alpha\left(1 - \frac{R}{R_e}\right)} - \left[\left(\frac{R}{R_e}\right)^4 - 2\left(\frac{R}{R_e}\right)^2 + 3 \right] \times e^{\frac{\alpha}{2}\left(1 - \frac{R}{R_e}\right)} \right\}. \quad (29)$$

3.8 Propriedades espectroscópicas rovibracionais

Como descrito no Tópico 3.1, pode-se por meio da aproximação de Born-Oppenheimer, desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear da equação de *Schrödinger*, considerando para isso a abordagem de núcleo fixo. De forma oposta, em se tratando de

dinâmica molecular, os núcleos não ficam sem movimento. Com isso, os núcleos possuem dois tipos de movimentos internos, que são o de rotação e o de vibração.¹³¹

Em relação ao espectro rotacional, se aplica o modelo do rotor rígido¹³¹ para retratar a rotação de sistemas diatômicos. Dessa maneira, as energias resultantes da resolução da equação de *Schrödinger* para o rotor rígido são dadas pela Equação 30.

$$E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}, \quad (30)$$

em que \hbar é a constante de Planck reduzida ($h/2\pi$), J é o número quântico rotacional ($J = 0, 1, 2, \dots$) e I é o momento de inércia: $I = \mu R_e^2$ sendo que μ é a massa reduzida e R_e é o comprimento de equilíbrio internuclear.

Seguindo a condição do modelo do rotor rígido, em que só são permitidas transições para o estado estacionário adjacente¹³¹ ($\Delta J = \pm 1$), pode-se determinar a diferença entre dois níveis rotacionais (ΔE_{rot}) de acordo com a Equação 31.

$$\Delta E_{rot} = E_{j+1} - E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)(J+2)}{2I} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{I}. \quad (31)$$

Da Equação 31, retira-se uma propriedade importante que é a constante rotacional $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ ou $B = \frac{\hbar^2}{2Ihc}$ em cm^{-1} . Considerando o sistema em equilíbrio e substituindo o momento de inércia, determina-se a constante rotacional de equilíbrio (B_e), dada pela Equação 32.

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2 hc}, \quad (32)$$

sendo c a velocidade da luz.

Para se tratar do espectro vibracional, trabalha-se com a parte do movimento vibracional de uma molécula diatômica. Para descrever tal movimento, utiliza-se o modelo do oscilador harmônico quântico.¹³¹ As soluções da equação de *Schrödinger* para o oscilador são determinadas somente se a energia for restrita à valores discretos, de acordo com a Equação 33.

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (33)$$

em que ω_e é a frequência vibracional fundamental e ν o número quântico vibracional ($\nu = 0, 1, 2, \dots$).

O modelo do oscilador harmônico permite apenas transições entre estados adjacentes¹³¹ ($\Delta\nu = \pm 1$), dessa forma, a diferença entre dois níveis vibracionais adjacentes é dada pela Equação 34.

$$\Delta E_{vib} = E_{\nu+1} - E_{\nu} = \left(\nu + \frac{3}{2}\right) hc\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e = hc\omega_e. \quad (34)$$

Para se atingir uma boa descrição tanto da parte harmônica quanto da anarmônica de uma PEC, pode-se utilizar o potencial de Morse¹³² ($V(R) = D_e(1 - e^{\beta(R-R_e)})^2$), no qual se utiliza um parâmetro β , de acordo com o alcance do potencial. Aplicando esse potencial na equação de *Schrödinger* (oscilador harmônico), em cm^{-1} , gera-se a Equação 35.

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (35)$$

em que $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são as contribuições anarmônicas de vibração de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Anteriormente, os movimentos de rotação e de vibração foram descritos de maneira separada. Entretanto, na realidade da dinâmica molecular, tais movimentos devem ser tratados simultaneamente. Dessa maneira, se pode tratar agora do espectro rovibracional. A fundamentação rovibracional se baseia na junção dos dois movimentos (vibracional e rotacional), em que o vibracional está fundamentado na expansão das energias vibracionais próximo ao ponto $(\nu+1/2)$ e o rotacional baseia-se com a expansão das energias rotacionais próximo ao ponto $J(J+1)$.⁵⁵ Com isso, se aplica o modelo do oscilador harmônico em conjunto com o modelo do rotor rígido. A partir dessa relação, pode-se combinar as contribuições vibracional (\hat{H}_{vib}) e rotacional (\hat{H}_{rot}), dando origem ao hamiltoniano do sistema (\hat{H}_{rov}). Tal relação é dada pela Equação 36.

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (36)$$

Desse modo, se determinam os autovalores rovibracionais:

$$E_{rov}(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1). \quad (37)$$

A constante rotacional de equilíbrio (B_e) apresenta uma dependência do número quântico vibracional v , que pode ser descrita como uma perturbação.¹³¹ Tal correção é dada pela Equação 38.

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (38)$$

em que B_v representa a correção vibracional da constante rotacional, α_e e γ_e são as constantes espectroscópicas de acoplamento rovibracionais.

Dessa forma, a energia rovibracional de um nível (v, J) pode ser representada por todas as contribuições vibracionais harmônicas e anarmônicas, bem como as contribuições rotacionais rígidas e não rígidas.¹³¹ Essa representação é dada pela Equação 39.

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e y_e + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J + 1) + \dots \quad (39)$$

3.9 Método Dunham

Um dos métodos utilizados para o cálculo das constantes espectroscópicas foi elaborado por Dunham,⁵⁰ obtendo em seu trabalho a denominada expansão Dunham, representada pela Equação 40.

$$E_{v,J} = \sum_{ab} Y_{ab} \left(v + \frac{1}{2} \right)^a J^b (J + 1)^b. \quad (40)$$

Nota-se que tal expressão pode ser relacionada com a Equação 39, sendo compatível com um modelo de função potencial polinomial, dado pela Equação 41.

$$V(R) = hca_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots), \quad (41)$$

em que $a_0 = \omega_e^2/4B_e$, $B_e = h/8\pi^2\mu R_e^2 c$ e $\xi = (R - R_e)/R_e$. Com isso, a partir de uma série de procedimentos baseados na teoria da perturbação, foi possível se elaborar um conjunto de equações que correlacionam os termos Y_{ab} da Equação 40 com os coeficientes (a_1, a_2, \dots) da Equação 41. Fazendo-se uma analogia entre a Equação 40 da expansão Dunham com a Equação 39, mostrou-se que: $Y_{10} \approx \omega_e$; $Y_{20} \approx -\omega_e x_e$; $Y_{30} \approx \omega_e y_e$; $Y_{11} \approx -\alpha_e$ e $Y_{21} \approx \gamma_e$.

Toda função potencial pode ser escrita como uma série de Taylor. Dessa forma, as derivadas de $V(R)$ relacionadas com a expansão de Taylor centrada em R_e , podem ser dadas pela forma generalizada:⁵³

$$V(R) = \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{1}{i!} \left(\frac{d^i V}{dR^i} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^i \right]. \quad (42)$$

Para encontrar as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e é necessário se obter a expansão até a derivada de sétima ordem. Desse modo, a Equação 42, se torna:

$$\begin{aligned} V(R) = V(R_e) &+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 \right] + \left[\frac{1}{6} \left(\frac{d^3 V}{dR^3} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 \right] \\ &+ \left[\frac{1}{24} \left(\frac{d^4 V}{dR^4} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^4 \right] + \left[\frac{1}{120} \left(\frac{d^5 V}{dR^5} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^5 \right] \\ &+ \left[\frac{1}{720} \left(\frac{d^6 V}{dR^6} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^6 \right] + \left[\frac{1}{5040} \left(\frac{d^7 V}{dR^7} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^7 \right] + \dots \end{aligned} \quad (43)$$

Ao se fazer as comparações entre os termos análogos da Equação 41 com a Equação 43, determinam-se as formas analíticas de cada constante espectroscópica. Assim, efetuando-se a comparação por meio da segunda derivada (Equação 43) com o termo polinomial elevado ao quadrado (Equação 41), pode-se obter ω_e :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 = hca_0 \xi^2, \quad (44)$$

substituindo a_0 , B_e e ξ :

$$\left(\frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R=R_e} = 4\pi^2 \mu \omega_e^2 c^2. \quad (45)$$

Isolando ω_e e fazendo os rearranjos:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{\mu}}, \quad (46)$$

em que μ é a massa reduzida e $f_2 = \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_e}$.

Realizando-se a comparação entre o termo da terceira derivada $f_3 = \left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R=R_e}$ com o com o termo polinomial elevado ao cubo, pode-se obter o coeficiente a_1 :

$$\frac{1}{6}f_3(R - R_e)^3 = hc a_0 a_1 \xi^3. \quad (47)$$

Substituindo a_0 , B_e e ξ , rearranjando e isolando a_1 :

$$a_1 = \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (48)$$

Fazendo-se o mesmo procedimento comparativo, se determinam os demais coeficientes da

$$\text{Equação 41: } a_2 = \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}, a_3 = \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}, a_4 = \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \text{ e } a_5 = \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}.$$

Como comentado anteriormente, a partir de um procedimento fundamentado na teoria da perturbação, foi possível se elaborar uma série de equações que correlacionam as constantes espectroscópicas com os coeficientes da Equação 41. Como mostrado, cada coeficiente depende de uma derivada. Dessa maneira, se pode determinar a constante de acoplamento α_e de dois modos. No primeiro procedimento, utilizam-se três contribuições de acoplamento, em que são necessários os 5 coeficientes, ou seja, se utiliza desde a terceira até a sétima derivada e, por fim, a somatória das 3 contribuições determinará o valor de α_e . A outra forma simples (forma reduzida) de se calcular a constante α_e é por meio da derivada de terceira ordem:

$$\left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R=R_e} = -\frac{3}{R_e} \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2}\right). \quad (49)$$

Evidenciando α_e :

$$\alpha_e = -6B_e^2 \left(\frac{1}{\omega_e} + \frac{R_e f_3}{3\omega_e f_2}\right), \quad (50)$$

sendo que $f_3 = \left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R=R_e}$.

Normalmente, os dois modos são utilizados para a determinação de α_e , sendo uma maneira de se confirmar o valor dessa constante, pois ela servirá para o cálculo da próxima constante rovibracional.

Para realizar o cálculo de $\omega_e x_e$, aplicam-se as derivadas de segunda e quarta ordem, além de se utilizar a constante α_e (determinada anteriormente):

$$f_4 = \left(\frac{d^4V}{dR^4}\right)_{R=R_e} = \frac{1}{R_e^2} f_2 \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - 8 \frac{\omega_e x_e}{B_e} \right]. \quad (51)$$

Colocando $\omega_e x_e$ em evidência:

$$\omega_e x_e = \frac{B_e R_e}{8f_2} \left\{ \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 \right] - f_4 \right\}. \quad (52)$$

As constantes $\omega_e y_e$ e γ_e podem ser determinadas de acordo com as Equações 53 e 54, respectivamente. Essas equações mostram que é necessário o cálculo das derivadas de quinta e sexta ordem ($f_5 = \left(\frac{d^5V}{dR^5}\right)_{R=R_e}$, $f_6 = \left(\frac{d^6V}{dR^6}\right)_{R=R_e}$), para determinar tais constantes, além dos coeficientes (a_1 - a_4) já definidos anteriormente.

$$\omega_e y_e = \frac{B_e^2}{2\omega_e} \left(10a_4 - 35a_1 a_3 - \frac{17a_2^2}{2} + \frac{225a_1^2 a_2}{4} - \frac{705a_1^4}{32} \right). \quad (53)$$

$$\gamma_e = \frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \left[5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1 a_2 + \left(\frac{15(a_1^2 + a_1^3)}{2} \right) \right]. \quad (54)$$

Para este trabalho, se empregaram várias funções de ajuste de PEC (Tópico 3.7). Dessa forma, 6 derivadas (segunda a sétima) em relação à função potencial foram calculadas para cada forma analítica, considerando $R = R_e$. Com isso, foi possível calcular as cinco constantes espectroscópicas já indicadas para cada sistema.

3.10 Método da Representação da Variável Discreta (DVR)

A metodologia da Representação da Variável Discreta (DVR)^{51,52}, também, foi utilizada no trabalho com a finalidade de se determinar as constantes espectroscópicas harmônica (ω_e), anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$) e de acoplamento (γ_e e α_e). No caso da abordagem Dunham, as constantes espectroscópicas eram calculadas primeiramente, só depois, se fosse necessário, se definiam as energias por meio da Equação 40. Já a metodologia DVR tem um procedimento inverso, em que se determinam (primeiramente) as energias rovibracionais e, só depois, se calculam as constantes rovibracionais.

Para a utilização do DVR, inicia-se o procedimento a partir da Equação 39, realizando-se uma combinação entre os números quânticos vibracional (0, 1, 2 e 3) e rotacional (0 e 1), gerando-se o sistema de equações abaixo:

$$\begin{aligned}\omega_e &= \frac{1}{24} [141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{0,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{0,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{0,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e].\end{aligned}\tag{55}$$

Desse modo, utiliza-se o método DVR para resolver a parte radial da equação de *Schrödinger* nuclear, obtendo-se as energias rovibracionais $E_{v,J}$. A partir disso, já é possível se determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais (número de variáveis igual ao número de equações),¹³¹ de acordo com a Equação 55.

O DVR tem como base a expansão da função de onda em um conjunto de bases ortonormais e a utilização de regra de quadratura para resolução de integrais.⁵² Pode-se descrever tais funções de base de acordo com a Equação 56.

$$f_i(R_l) = \delta_{il}(i, l = 1, 2, \dots, N),\tag{56}$$

em que R_l representa os pontos de quadratura gaussiana, no qual as funções de base contínuas são analisadas. Expandindo a função $\psi(R)$ em um conjunto de funções de base $f_i(R)$, pode-se escrever:

$$\psi(R) = \sum_{i=1}^N c_i f_i(R), \quad (57)$$

em que c_i são os coeficientes da expansão e as funções retratam a discretização da variável R . Pode-se escrever $f_i(R)$ na seguinte notação de Dirac:

$$f_i(R) = \langle R | f_i \rangle. \quad (58)$$

Aplicando a relação de fechamento ($\sum_{j=1}^n |\phi_j\rangle\langle\phi_j| = I$) e reescrevendo a equação resultante, gera-se a Equação 59.

$$f_i(R) = \sum_{j=1}^n \phi_j(R) \langle\phi_j | f_i\rangle. \quad (59)$$

Pode-se calcular os elementos de matriz $\langle\phi_j | f_i\rangle$, através da utilização de quadraturas gaussianas:

$$\langle\phi_j | f_i\rangle \approx \sum_{l=1}^n w_l \phi_j^*(R_l) f_i(R_l), \quad (60)$$

em que w_l são os pesos relacionados aos pontos R_l (quadratura gaussiana). Fazendo-se a substituição da Equação 60 na Equação 59 e considerando que as funções de base $f_i(R_l)$ são ortogonais, obtém-se a Equação 61.

$$f_i(R) = w_i \sum_{j=1}^n \phi_j(R) \phi_j^*(R_l). \quad (61)$$

Dessa forma, para um ponto qualquer da quadratura R_i , tem-se:

$$f_i(R_i) = w_i \sum_{j=1}^n \phi_j(R_i) \phi_j^*(R_i). \quad (62)$$

Se for considerado que as funções de base são normalizadas, tem-se que:

$$1 = w_i \sum_{j=1}^n \phi_j(R_i) \phi_j^*(R_i). \quad (63)$$

Com isso, se determina o peso w_i :

$$w_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \phi_j(R_i) \phi_j^*(R_i)}. \quad (64)$$

No geral, as funções de base $f_i(R)$ (Equação 61) não são normalizadas.¹³¹ Desse modo, para normalizá-las, se realiza a seguinte substituição:

$$\overline{f_i(R)} = \lambda_i f_i(R), \quad (65)$$

em que λ_i é a constante de normalização. Substituindo a Equação 65 na expressão $\langle \overline{f_i} | \overline{f_i} \rangle = 1$, já que $f_i(R)$ deve satisfazer tal condição, obtém-se:

$$\lambda_i^2 \langle \overline{f_i} | \overline{f_i} \rangle = 1. \quad (66)$$

Aplicando a regra de quadratura na Equação 66, gera-se a Equação 67.

$$\lambda_i^2 \sum_{l=1}^n w_l f_i^*(R_l) f_i(R_l) = 1. \quad (67)$$

Seguindo a condição dada pela Equação 56, pode-se obter:

$$\lambda_i^2 w_i = 1. \quad (68)$$

Assim, se determina a expressão para a constante de normalização:

$$\lambda_i = \frac{1}{\sqrt{w_i}}. \quad (69)$$

Substituindo a Equação 69 e a Equação 61 na Equação 65, gera-se a representação da variável discreta normalizada $\overline{f_i(R)}$:

$$\overline{f_i(R_i)} = \sqrt{w_i} \sum_{j=1}^n \Phi_j(R_i) \Phi_j^*(R_i). \quad (70)$$

Com a representação da variável discreta já normalizada ($\overline{f_i(R)}$), pode-se realizar uma nova expansão da função, de acordo com a Equação 71.

$$\psi(R) = \sum_{i=1}^N c_i \overline{f_i(R)}. \quad (71)$$

A expressão final do operador energia potencial,¹³¹ componente do operador Hamiltoniano que é utilizado na equação de *Schrödinger* nuclear, pode ser dada pela Equação 72.

$$V_{ji} = \int_0^\infty \Phi_j^*(R) V_{ef}(R) \Phi_i(R) dR, \quad (72)$$

em que $V_{ef}(R)$ é o potencial efetivo. Dessa maneira, substituindo a Equação 71 na Equação 72, tem-se:

$$V_{ji} = \int_0^\infty \overline{f_i^*(R)} V_{ef}(R) \overline{f_j(R)} dR. \quad (73)$$

Fazendo o uso das quadraturas gaussianas na Equação 73, obtém-se:

$$V_{ji} = \sum_{l=1}^n \overline{f_i^*(R_l)} V_{ef}(R_l) \overline{f_j(R_l)} w_l, \quad (74)$$

em que $\overline{f_i^*(R_l)} = \delta_{il}$. Dessa forma, a matriz energia potencial torna-se diagonal, sendo essa condição, um dos fundamentos do método DVR.¹³¹ Os pontos R_l da quadratura gaussiana são os autovalores da matriz, que tem a composição dos seguintes elementos:

$$R_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{R} | \Phi_j \rangle. \quad (75)$$

Com a matriz do operador energia potencial calculada, resta obter a matriz do operador energia cinética T. Para isso, inicialmente, se utiliza o procedimento da quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados.¹³¹ Dessa forma, considerando um intervalo (a,b), pode-se descrever cada ponto da quadratura gaussiana como:

$$R_j = a + \frac{(b-a)}{N}j, \quad (76)$$

em que $j = 1, 2, \dots, N - 1$. Nesse caso, se pode fazer a aplicação do modelo de uma partícula na caixa nas funções de base, visto que, se considera que a função é nula nas extremidades. Desse modo, tem-se:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (77)$$

sendo que $n = 1, 2, \dots, N - 1$

Com isso, é possível encontrar os elementos da matriz do operador de energia cinética de acordo com a Equação 78.

$$T_{ji} = \langle R_j | \hat{T} | R_i \rangle, \quad (78)$$

em que \hat{T} é o operador diferencial energia cinética ($\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$). Aplicando a relação de fechamento na Equação 78 e substituindo \hat{T} , determina-se a representação da variável discreta do operador em questão, dada pela Equação 79.

$$T_{ji} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_j)}{dR^2} f_n(R_i). \quad (79)$$

Substituindo a Equação 77 na Equação 79 e fazendo outra série de substituição e arranjos com as relações trigonométricas em questão, encontra-se a expressão dada pela Equação 80.

$$T_{ji} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi i}{N} \right). \quad (80)$$

Para realizar a soma analítica sobre o índice n da Equação 80, deve-se considerar dois casos. umb for considerado que $i \neq j$ e realizando-se uma série de substituições trigonométricas e de termos relativos a números imaginários,¹³¹ gera-se a Equação 81.

$$T_{ji} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi(i-j)}{2N}\right)} - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi(i+j)}{2N}\right)} \right]. \quad (81)$$

Já para a situação em que $i = j$, tem-se:

$$T_{ji} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2+1)}{3} 2N - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi j}{N}\right)} \right]. \quad (82)$$

Resumidamente, como foi descrito, o DVR diagonaliza a matriz do operador energia potencial e determina os elementos da matriz do operador energia cinética de forma analítica,¹³¹ de acordo com as Equações 81 e 82.

3.11 Tempo de vida

No presente trabalho, se calculou o tempo de vida (em função da temperatura) dos complexos estudados. Para isso, se empregou uma definição de tempo de vida relacionada à decomposição unimolecular dos complexos com base na teoria de Slater.^{133,134} A teoria em questão é fundamentada em uma descrição puramente dinâmica (em que se realiza uma análise vibracional completa dos complexos), na qual se considera que a decomposição de um complexo deve ocorrer quando a coordenada de interação atinge o limite de dissociação. Dessa maneira, quando um complexo atinge o valor dessa energia de dissociação, basicamente, a frequência de decomposição será dada pela própria frequência de vibração.¹³⁵ A partir disso, é possível calcular a constante de decomposição térmica em termos de frequência pela Equação 83:

$$k(T) = \omega_e e^{-\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}}, \quad (83)$$

em que ω_e é a constante espectroscópica harmônica (vibracional), D_e representa a energia de dissociação, $E_{0,0}$: a energia no ponto zero (ZPE), R é a constante dos gases e T representa a temperatura absoluta. Finalmente é possível determinar o tempo de vida de decomposição em função da temperatura ($\tau(T)$) aplicando-se o inverso de $k(T)$:

$$\tau(T) = \frac{1}{k(T)} = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}}. \quad (84)$$

Dessa forma, é possível obter uma relação entre tempo de vida de decomposição e temperatura para um dado complexo, considerando que as fundamentações da teoria de Slater (com base no comportamento cinético) são aplicáveis de forma confiável apenas para regiões de pressão alta e intermediária. Já para regiões de baixa pressão, normalmente, se obtêm valores bem abaixo dos valores experimentais.¹³⁵

A partir de todas as observações relatadas, se torna possível analisar a estabilidade de um dado sistema, considerando um dado intervalo de temperatura. De modo geral, se considera estável um sistema que possua um tempo de vida maior que 1 picossegundo (ps). Segundo Wolfgang,¹³⁶ um tempo superior a 1 ps seria suficiente para haver uma redistribuição interna de energia. De forma prática, quando $\tau(T) > 1$ ps, normalmente, essa condição seria suficiente para garantir que o “poço” de energia potencial tivesse uma profundidade suficiente para reduzir o risco de haver algum intermediário (instável), dessa forma, tal definição se torna um bom ponto de referência para análise de estabilidade de um complexo.

4 METODOLOGIA

4.1 Metodologia para os sistemas diatômicos (aplicações com o QMC)

4.1.1 Função de onda

A maioria das funções (na realidade, a única exceção é para o sistema H_2^+ , na qual se utilizou uma função de onda de determinante único, proveniente do método *Hartree-Fock*) de onda utilizadas foram construídas a partir de funções multideterminantes (SCF multideterminantes), representadas pelas Equação 21. Mais detalhes desse procedimento estão descritos no Tópico 4.1.2. A Equação 21 foi utilizada apenas para os sistemas nos quais se utilizou o fator *Jastrow*, com a finalidade de diminuir tanto o custo computacional como a barra de erro estatístico. O fator *Jastrow* foi definido utilizando os termos: “*u*” que representa os parâmetros da relação elétron-elétron isotrópicos, “*x*” os parâmetros da relação núcleo-elétron (centrado no núcleo) e “*f*” os parâmetros da relação elétron-elétron-núcleo (de acordo com a Equação 22). Também é importante definir o parâmetro de ordem de truncamento *C*, que determina o comportamento em relação aos comprimentos de corte (*cutoff*). Sugere-se que o valor mínimo a se utilizar é $C=2$ e, normalmente, com $C=3$ se garante que a energia local seja contínua no espaço de configuração, contribuindo com a otimização numérica dos *cutoff*.⁵

A otimização dos parâmetros do fator *Jastrow* foi realizada via Monte Carlo Quântico Variacional, utilizando a opção de análise “minimização de variância”. Após isso, se escolheu a melhor otimização para cada caso, baseando-se tanto na energia gerada quanto na variância atingida.

4.1.2 Detalhes Computacionais

A geração da função de onda teste, no caso multideterminantal, foi realizada a partir do estudo inicial dos orbitais moleculares dos sistemas, feitos inicialmente com o método *Hartree-Fock*, utilizando a função de base de forma explícita no *input* do pacote computacional *GAMESS*. Entrando com a função explícita, realizou-se a retirada das funções momento angular maiores que *d*, visto que, há uma limitação para a conversão dessas funções para o programa *CASINO*¹³⁷(simulações Monte Carlo).

Com os orbitais gerados pelo *Hartree-Fock*, realizou-se a montagem do *input* para o método *Multi-configurational self-consistent field* (MCSCF) com a mesma função de base. Uma das principais informações desse método está na parametrização em relação ao espaço ativo dos orbitais. Informações como orbitais ativos e orbitais de *core* foram analisadas caso a caso e dessa forma, realizaram-se testes para observar se as opções propostas retratavam fielmente as configurações do sistema em questão. Como visto, a análise e escolha desses parâmetros referentes ao espaço ativo é a etapa de maior importância para efetividade do MCSCF, pois essa escolha está diretamente relacionada com as configurações que são utilizadas no cálculo e, destarte, se o espaço ativo definido não for adequado, provavelmente, as configurações mais representativas podem não estar presentes.

A partir disso, para a análise e definição dos espaços ativos para os sistemas diatômicos, adotou-se a seguinte estratégia para os sistemas com até 6 elétrons (como é o caso dos sistemas HeH^+ , LiH e Li_2): inicialmente, utilizava-se a quantidade total de elétrons do sistema como referencial para escolha do número de orbitais ativos. Dessa forma, como partida, se igualava o número de elétrons com o número de orbitais ativos e realizava-se o cálculo com essa primeira definição. Depois, se aumentava, gradativamente (de um em um), o número de orbitais ativos e realizava-se o cálculo. Após adicionar entre dois ou três orbitais ativos, se iniciava a avaliação da inclusão dos orbitais de *core*. Para esses sistemas menores, a utilização de apenas um orbital de caroço, já seria suficiente para realizar a comparação. Com isso, para cada orbital de *core* utilizado, reduzia-se dois elétrons referentes aos orbitais ativos, podendo manter o número máximo de orbitais ativos utilizados no primeiro caso ou reduzir para a mesma quantidade de elétrons que restou para o espaço ativo. Com isso, realiza-se uma comparação com todas as configurações adotadas, verificando a estabilidade energética para cada caso e o custo computacional para se obter uma função tentativa. Para esses sistemas menores, uma configuração com espaço ativo pequeno já seria suficiente, como aconteceu no caso do HeH^+ (dois orbitais ativos e dois elétrons presentes), LiH (um orbital de *core* e dois orbitais ativos com dois elétrons presentes) e Li_2 (oito orbitais ativos com seis elétrons).

No caso do Li_2 , a configuração adotada retratou de maneira adequada a região de mínimo da PEC, mas não foi suficiente para descrever a região de atração de longo alcance, dessa forma, o correto seria realizar o estudo inicial nessa região assintótica e, provavelmente, para esse sistema, dever-se-ia adicionar mais orbitais de caroço para solucionar esse problema. De qualquer forma, tal problema foi resolvido com a associação com o DMC (fato comentado no Tópico 5.1.1.4) e não foi necessária a modificação.

Para sistemas maiores que seis elétrons, a estratégia inicial utilizada para os três sistemas relatados pode servir de base e para o caso de uma PEC completa, deve-se iniciar o estudo sempre pela região assintótica. Normalmente, será necessário a utilização de orbitais de *core*, sendo uma das principais definições para geração de bons resultados. Uma forma de realizar uma escolha adequada é realizando uma análise NBO (*Natural Bond Orbital*) e avaliar as energias dos orbitais mais internos. Destarte, os orbitais com energias bem maiores, que estão se destoando com uma grande diferença em relação aos demais orbitais mais externos, devem ser utilizados como orbitais de *core* e, assim, para cada orbital utilizado, retira-se dois elétrons do espaço ativo. Definidos os orbitais de caroço, pode-se aumentar, gradualmente, os orbitais ativos e analisar o custo-benefício entre a estabilidade energética obtida com o custo computacional de geração de uma função tentativa. No caso do sistema CO, em que se retrataram apenas a parte de atração de médio e curto alcance, a parte de mínimo e a parte de repulsão de longo e médio alcance, a configuração com a utilização de todos os elétrons foi satisfatória (Tópico 5.1.1.5), mas para a geração de uma curva completa, o espaço ativo deveria ser modificado.

A partir dos orbitais otimizados pelo MCSCF, gerava-se um novo *input* com o método *configuration interaction* (CI), utilizando a mesma função de base. A finalidade do *single point* no CI foi de apenas utilizar os determinantes gerados no *input* para o programa *CASINO*.

Após finalizar o *input* (retratando a função de onda), buscou-se otimizar os parâmetros componentes do fator *Jastrow* (correlação). Como descrito, anteriormente (Tópico 4.1.1), o procedimento foi realizado via Monte Carlo Quântico Variacional, utilizando a opção de análise “minimização de variância”. Após isso, escolheu-se a melhor otimização para cada caso, avaliando a energia e a variância.

Com a finalidade de determinar as curvas de energia potencial, para cada comprimento de ligação, foi realizado tal procedimento para os sistemas HeH⁺ (2 elétrons), LiH (4 elétrons), Li₂ (6 elétrons), HF (10 elétrons) e CO (14 elétrons). Já para o H₂⁺ (1 elétron), devido a simplicidade do sistema, converteu-se a função de onda gerada pelo método *Hartree-Fock* no pacote computacional *Gaussian09* para o programa *CASINO*. Como o sistema tem apenas um elétron, não foi necessária a utilização de fatores de correlação, como nos demais casos.

Com as funções de onda testes preparadas (arquivo “*gwfn.data*”), iniciou-se o cálculo com o programa *CASINO*, preparando-se os parâmetros do fator *Jastrow* no arquivo “*correlation.data*”. No arquivo “*input*”, se definiram diversos parâmetros relativos aos cálculos, como o tipo de método utilizado, que basicamente foi o método monte carlo quântico

variacional, em que se gerava uma distribuição de pontos compatível com a função de onda teste, servindo de entrada para o método Monte Carlo Quântico de Difusão, que é o método mais preciso. Outros parâmetros importantes que foram definidos no *input*: número de configurações, passo de tempo, número de passos da fase inicial e da fase estatística do DMC, entre outros. Para cada sistema, foram analisados todos esses parâmetros.

Ainda, foi realizado um estudo mais detalhado em relação à escolha do passo de tempo, do número de configurações e do número de passos que deveriam ser utilizados. Como a intenção do trabalho era calcular constantes espectroscópicas a partir de curvas de energia potencial construídas via QMC, buscou-se a melhor relação entre o custo computacional e a precisão dos resultados. Dessa forma, tanto o passo de tempo quanto o número de configurações e de passos influenciavam diretamente no resultado. Com isso, resolveu-se começar com passos de tempo maiores e se o resultado do ajuste não fosse satisfatório, diminuía-se o passo de tempo e aumentava-se, gradativamente, o número de passos ou de configurações. Além disso, a escolha do passo de tempo deveria fornecer uma taxa de aceitação acima de 99% para o DMC (critério recomendado para geração de resultados mais precisos). Lembrando que para o VMC, recomenda-se trabalhar com uma taxa de aceitação na faixa dos 50%. Dessa maneira, se realizava tal procedimento até encontrar um bom ajuste. A Figura 1 mostra um esquema geral de como foi realizado todo o procedimento descrito. Para cada sistema, detalhou-se os principais parâmetros utilizados, a partir do Tópico 4.1.3.

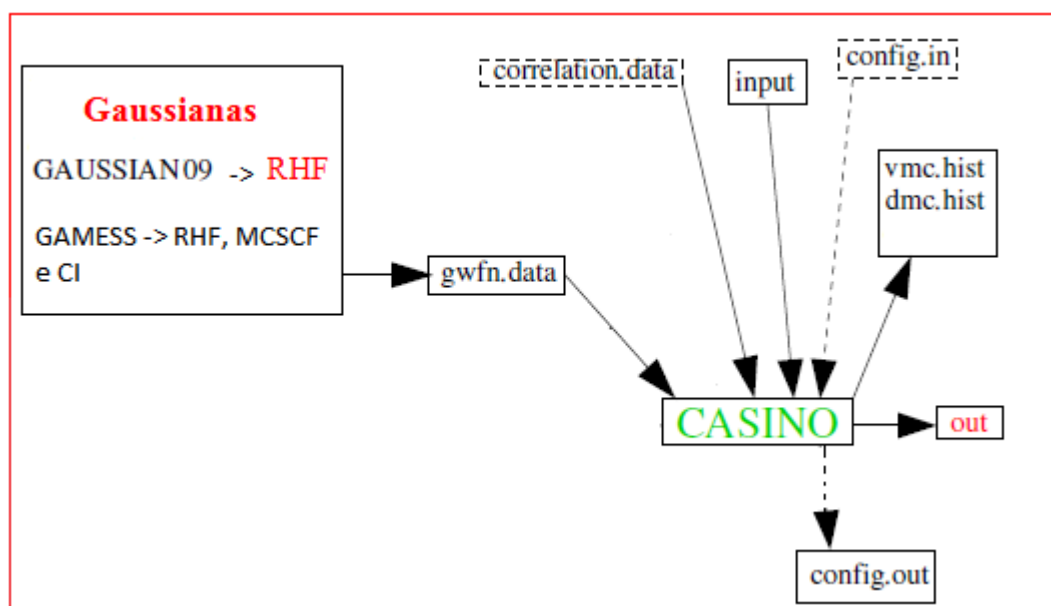


Figura 1: Esquema de funcionamento do *software CASINO* (adaptado).¹³⁸

Lembrando que em todos os cálculos DMC, o esquema padrão de Ma *et al.*¹³⁹ para correção de cuspide elétron-núcleo para orbitais gaussianos foi usada. Nesse esquema, o orbital molecular gaussiano é modificado para que obedeça à condição de cuspide para cada núcleo.

4.1.3 Íon H₂⁺

Para mostrar a eficácia e o custo-benefício do QMC, buscou-se diversos sistemas com diferentes complexidades. O sistema mais simples escolhido foi o H₂⁺, que possui 1 elétron. Dessa forma, foi possível calcular suas propriedades de forma analítica e, destarte, fazer uma comparação efetiva em relação às energias calculadas para cada comprimento de ligação. Nesse caso, utilizou-se o pacote computacional *Gaussian09* para executar o método *Hartree-Fock*, na base cc-pV5Z (*Dunning*), para comprimentos de ligação variando entre 0,40 e 10,00 bohr. Após a obtenção dos orbitais otimizados e o determinante de *Slater*, realizou-se a conversão para o formato do programa *CASINO*, para iniciar as simulações QMC. Em relação ao cálculo QMC, os parâmetros principais estão presentes na Tabela 1. Foram utilizados 30000000 de passos para atingir uma precisão entre 10⁻⁶ e 10⁻⁷ hartree. O passo de tempo (DMC) foi 0,008. Essa parametrização foi suficiente para reproduzir uma curva de energia potencial condizente com as PECs comparativas.

Tabela 1: Parâmetros QMC para o íon H₂⁺.

Parâmetros	VMC	DMC
Número de passos	10000000	30000000
Número de configurações	1024	1024

4.1.4 Íon HeH⁺

O íon HeH⁺ foi escolhido para representar o sistema de dois elétrons. Esse sistema foi o primeiro a utilizar a função multideterminantal descrita no Tópico 4.1.2, utilizando-se a função de base de *Dunning* aug-cc-pV5Z (truncamento em *6s5p4d*) e quatro determinantes CI. Após isso, realizou-se a conversão para o formato do *CASINO*. Para construção da PEC, foram utilizados comprimentos de ligação que variavam entre 1 e 8 bohr. Para as simulações QMC, foram realizados alguns testes, variando tanto o passo de tempo quanto o número de passos e configurações (normalmente, aumentando-se, gradativamente, o número de configurações ou passos e diminuindo o passo de tempo na mesma proporção), buscando-se uma descrição

satisfatória para todas as regiões da PEC. Com isso, a melhor combinação de parâmetros QMC encontradas (para descrição do sistema HeH^+) estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros para simulação Monte Carlo Quântico (sistema HeH^+).

Parâmetros	VMC	DMC
Número de passos	5000000	10000000
Número-configurações	2048	2048
Passo de tempo	-	0,001

Para o íon HeH^+ , optou-se por utilizar o fator *Jastrow*. Para todos os testes de otimização desse fator, utilizaram-se 3000000 de passos (VMC) e 15000 configurações. Ainda em relação à otimização, foram definidos os seguintes termos: a ordem de truncamento *C* foi 2, a ordem de expansão para os termos *u e x* foi 4, para o termo *f* utilizou-se 3 como ordem de expansão (mesma ordem para interação elétron-núcleo e interação elétron-elétron, $f(\text{e-n}) = f(\text{e-e})$). Todos os termos relativos à otimização do fator *Jastrow* estão disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3: Termos do fator *Jastrow* para o íon HeH^+ .

<i>C</i>	<i>u</i>	<i>x</i>	<i>f</i> (e-n)	<i>f</i> (e-e)
2	4	4	3	3

Com os termos *Jastrow* definidos na Tabela 4, chegou-se a um total de 69 parâmetros otimizados.

4.1.5 Molécula LiH

Em relação ao sistema LiH (quatro elétrons), trabalhou-se com os comprimentos de ligação variando entre 1,7 e 12 bohr, para geração da PEC. Todo o procedimento de geração da função de onda multideterminantal foi com a função aug-cc-pV5Z (truncamento Li: $7s6p5d$ e H: $6s5p4d$), utilizando-se quatro determinantes CI. Para o primeiro teste, os termos *Jastrow* dados pela Tabela 4 foram utilizados, gerando 61 parâmetros otimizados (foram utilizadas 15000 configurações na otimização dos parâmetros *Jastrow*). Iniciaram-se os testes com um passo de tempo de 0,009, buscando um menor custo computacional. Apesar de utilizar um passo de tempo não tão pequeno, o primeiro teste já foi suficiente para um ótimo ajuste da curva.

Tabela 4: Termos do fator *Jastrow* para o sistema LiH.

C	u	x	f(e-n)	f(e-e)
2	4	4	2	2

Os parâmetros utilizados nas simulações QMC estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros QMC para o sistema LiH.

Parâmetros	VMC	DMC
Número de passos	2000000	3000000
Número de configurações	2048	2048
Passo de tempo	-	0,009

4.1.6 Molécula Li₂

Para o sistema Li₂ (seis elétrons), a função multideterminante foi gerada com a função de base aug-cc-pV5Z (truncamento *7s6p5d*), utilizando-se 8 determinantes CI. Definiu-se o intervalo variando entre 3,42 e 21,0 bohr (para determinação da PEC). Os termos utilizados na otimização dos parâmetros *Jastrow* estão representados na Tabela 6. Na otimização (*Jastrow*) foram utilizadas 30000 configurações com 1000000 de passos (VMC), para cada comprimento de ligação. Com isso, 73 parâmetros otimizados foram gerados para o sistema Li₂.

Tabela 6: Termos *Jastrow* para o sistema Li₂.

C	u	x	f(e-n)	f(e-e)
3	6	6	3	3

Foram realizados alguns testes para o sistema Li₂, a melhor combinação de parâmetros QMC para descrição do sistema estão disponíveis na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros QMC para o sistema Li₂.

Parâmetros	VMC	DMC
Número de passos	3000000	3000000
Número de configurações	4096	4096
Passo de tempo	-	0,007

4.1.7 Molécula CO

Em relação ao CO, que é o maior sistema utilizado, com 14 elétrons, utilizou-se para a geração da função multideterminantal a base aug-cc-pwCV5Z¹⁴⁰ (truncamento *11s10p8d*), com

50 determinantes CI. A PEC foi gerada, variando-se o comprimento de ligação na faixa entre 0,85 e 1,80 Å.

Para otimização dos parâmetros do fator *Jastrow* (VMC) foram utilizados 200000 passos e 50000 configurações. Todos os termos utilizados para esse fator estão disponíveis na Tabela 8, em que se produziram 145 parâmetros otimizados.

Tabela 8: Termos *Jastrow* para o sistema CO.

C	u	x	f(e-n)	f(e-e)
3	6	6	3	3

A melhor combinação de parâmetros QMC encontrada, para um ajuste satisfatório da PEC, está presente na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros QMC para o sistema CO.

Parâmetros	VMC	DMC
Número de passos	800000	800000
Número de configurações	3500	3500
Passo de tempo	-	0,003

4.2 Metodologia para os complexos com CCSD(T)

As curvas de energia potencial para os três sistemas trabalhados ($\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$) foram construídas a partir da determinação da energia de interação para cada valor de distância R (distância entre dois centros de massa). Tais valores foram definidos para englobar desde a parte de repulsão de curto alcance da PEC até a parte final de atração de longo alcance (sempre considerando um valor de R grande o suficiente para obter uma região assintótica considerável).

Assim, para gerar tais PECs, foram seguidas as seguintes etapas metodológicas: a etapa 1 é dada pela definição da geometria das moléculas individuais (monômeros), a partir do método CCSD(T)=full/aug-cc-pVTZ; na etapa 2 buscou-se definir a orientação geométrica do dímero ou complexo, fundamentados em trabalhos da literatura; na etapa 3 (Construção das PECs), com as configurações definidas, foram efetuados os cálculos, utilizando as geometrias rígidas em relação aos monômeros, pois alguns trabalhos^{25,36} mostraram que a diferença entre a utilização da geometria rígida e a aplicação da abordagem com a geometria relaxada, gerava uma diferença pouco significativa (em torno de 0,01 kcal/mol) para o propósito deste trabalho.

Dessa forma, o melhor custo-benefício (relação entre precisão e tempo computacional) seria com a abordagem de geometria rígida. Além disso, os principais trabalhos comparativos aplicaram essa mesma metodologia com os monômeros rígidos.

Para cada distância foram determinadas as energias de interação a partir do cálculo *Coupled Cluster* com abordagem *all-electrons* (CCSD(T,full)), realizando um *single point* com quatro funções de base de *Dunning* (aug-cc-pVXZ, X = D, T, Q e 5). Para o erro de superposição de bases (BSSE), empregou-se a correção *counterpoise* (CP), com abordagem iniciada por Boys *et al.*⁴¹ e desenvolvida por Simon *et al.*⁴² Todos esses cálculos CCSD(T) foram executados no pacote computacional *Gaussian09*, inclusive a correção CP (que já está implementada nesse pacote computacional).

Por fim, se realizou a extrapolação para o limite do conjunto de bases completo (CBS), utilizando cinco funções diferentes (gerando cinco PECs): Helgaker (Equação 9) e Martin (Equação 8) com dois parâmetros; Feller (Equação 6), Peterson (Equação 7) e Truhlar (Equação 10) com três parâmetros. Para as funções de dois parâmetros, as funções de base aug-cc-pVXZ, X= Q e 5, foram utilizadas. Já para as funções de três parâmetros, utilizou-se aug-cc-pVXZ com X= D, Q e 5 ou X= T, Q e 5. Essa escolha (da combinação de funções para extrapolação) dependia basicamente do melhor ajuste, considerando todas as regiões das PECs.

4.2.1 Dímero CH₄⋯CH₄

Para o sistema CH₄⋯CH₄, calculou-se a energia de interação (ΔE_{int}) pela diferença entre a energia total do dímero ($E_{\text{CH}_4\cdots\text{CH}_4}$) e a soma das energias dos monômeros (E_{CH_4}): $\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{CH}_4\cdots\text{CH}_4} - (E_{\text{CH}_4} + E_{\text{CH}_4})$. Esses valores foram calculados para cada distância R (distância entre dois centros de massa) entre os carbonos de cada molécula de metano. Para R , valores entre 3,10 Å e 30 Å foram utilizados.

A etapa 1 da metodologia descrita anteriormente, foi realizada a partir da otimização da geometria do monômero CH₄, utilizando CCSD(T)=full/aug-cc-pVTZ. Os valores dos parâmetros de otimização da geometria estão presentes na Tabela 10. Lembrando que esses resultados servem para todas as combinações de ligações C-H, H-H e ângulos H-C-H da molécula de metano.

Tabela 10: Parâmetros da geometria de equilíbrio do metano obtidos com CCSD(T)=full/aug-cc-pVTZ.

Ligações C-H	Distâncias H-H	Ângulos H-C-H
1,08767 Å	1,77616 Å	109,471°

Com a geometria do monômero definida, partiu-se para a definição da orientação geométrica do dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ (etapa 2). Como base, se utilizaram as orientações de mínimo definidas e comprovadas por diversos trabalhos,^{24,25,40,106,141-143} com diferentes abordagens, inclusive com métodos sofisticados (Hellmann *et al.*²⁴ estudaram 17 orientações geométricas, com a abordagem *frozen core* CCSD(T), obtendo a configuração de mínimo utilizada neste trabalho). Dessa forma, obteve-se a geometria de equilíbrio que pode ser visualizada na Figura 2. A matriz-Z desse sistema (considerando a geometria de equilíbrio com a base aug-cc-pV5Z) está disponível no APÊNDICE A. Dessa maneira, partiu-se para construção das PECs (etapa 3), mantendo as geometrias dos monômeros rígidas e apenas variando o valor da distância entre os carbonos (um de cada monômero). Utilizaram-se valores de distâncias que pudessem incluir as regiões de repulsão, de mínimo e de atração até um ponto em que o potencial entre os monômeros fosse o menor possível (região assintótica prolongada).

Dessa forma, para cada valor de R selecionado, realizou-se um cálculo *single point* no pacote computacional *Gaussian09*, adicionando a opção para efetuar correção *counterpoise* (CP). Com isso, foi possível se obter os valores da energia de interação já com correção CP. Após finalizar a construção das quatro curvas com as quatro bases de *Dunning* (aug-cc-pVXZ, X= D, T, Q e 5), partiu-se para a extrapolação com os métodos CBS. No caso do $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir das quatro primeiras PECs, geraram-se cinco novas PECs com as funções: Helgaker (Q,5) e Martin (Q,5) com dois parâmetros; Feller (D,Q,5), Peterson (D,Q,5) e Truhlar (D,Q,5), com três parâmetros. Assim, para os métodos com três parâmetros, os melhores ajustes foram com a combinação (D,Q,5), considerando todas as regiões da PEC.

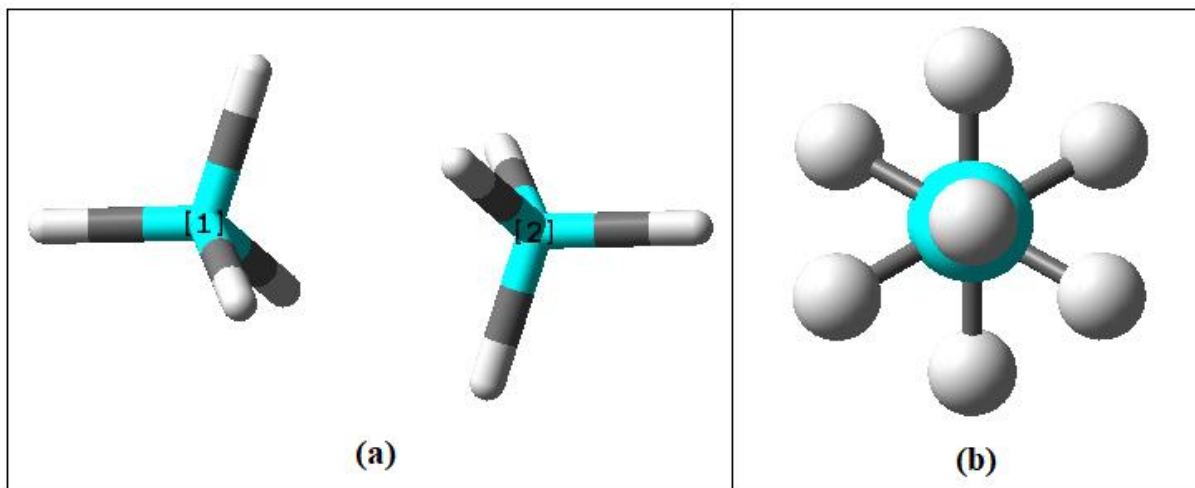


Figura 2: (a) Orientação geométrica de equilíbrio para o dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$. Os carbonos de cada metano estão nas posições 1 e 2. (b) Visão frontal considerando a linearidade entre $\text{H-C} \cdots \text{C-H}$.

4.2.2 Complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$

A energia de interação para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ foi calculada pela diferença entre a energia total do sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e a soma das energias das moléculas isoladas (CH_4 e N_2), ou seja, $\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2} - (E_{\text{CH}_4} + E_{\text{N}_2})$. Para esse sistema, os centros de massa (considerados para definir R) foram dados pela posição central do átomo de carbono do metano e pelo ponto médio da ligação do N_2 . Dessa forma, foram utilizados valores de R que variavam entre 3,15 Å e 13 Å, abrangendo dessa forma, uma curva completa para o sistema.

Seguindo a mesma metodologia já descrita para o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a etapa 1 foi realizada otimizando-se as moléculas CH_4 e N_2 com o método $\text{CCSD(T)=full/aug-cc-pVTZ}$. Os parâmetros de geometria para o metano já foram apresentados anteriormente (Tabela 10). Para o N_2 encontrou-se a distância de equilíbrio de 1,10 Å.

Com isso, já foi possível seguir para a etapa 2, em que buscou-se definir a orientação geométrica de mínimo. Os trabalhos de Kalugina *et al.*²³ e Hellmann *et al.*²⁷ serviram como base para essa definição. Hellmann *et al.* geraram uma superfície de energia potencial utilizando o método *frozen core* CCSD(T) com correção CP e extrapolação CBS com as bases aug-cc-pVXZ , com $X = \text{T}$ e Q , adicionando funções de ligação, considerando 43 orientações geométricas, obtendo um total de 743 pontos. Dessa forma, se obteve a mesma orientação geométrica de mínimo encontrada por Kalugina *et al.*, que também realizou um estudo com o método *frozen core* $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$ (700 pontos) com correção CP. A partir dessas informações, determinou-se a orientação de equilíbrio que pode ser visualizada na Figura 3. A

matriz-Z para o $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, na posição de equilíbrio (aug-cc-pV5Z), está disponível no APÊNDICE A.

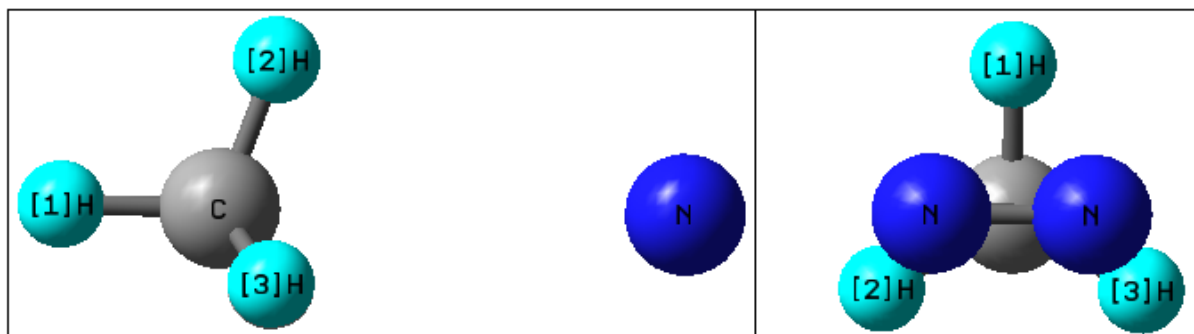


Figura 3: Orientação geométrica de equilíbrio para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$.

Avançando para a etapa 3 (construção das PECs), calculou-se o *single point* com a mesma metodologia já descrita para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, com o CCSD(T,full) + CP, determinando a energia de interação para cada valor de R utilizado. Utilizaram-se os seguintes esquemas de extrapolação CBS: Helgaker (Q,5) e Martin (Q,5) com dois parâmetros; Feller (D,Q,5), Peterson (D,Q,5) e Truhlar (D,Q,5), com três parâmetros. Da mesma forma como no sistema anterior, o ajuste com D, Q e 5 para três parâmetros foi o melhor, considerando todas as regiões da PEC.

4.2.3 Complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$

Da mesma forma como relatado anteriormente para os demais sistemas, calculou-se a energia de interação pela seguinte fórmula: $\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}} - (E_{\text{CH}_4} + E_{\text{Ar}})$. Os seguintes centros de massa foram considerados: posição central do átomo de carbono para o CH_4 e o centro do átomo de Argônio. Assim, essa foi a distância R variada (utilizou-se valores entre 3,2 e 30 Å) para o cálculo da curva de energia potencial completa (principalmente para região de longo alcance de atração).

Seguindo o mesmo protocolo metodológico, a etapa 1, que é dada pela otimização das moléculas participantes do complexo, basicamente, já estava pronta, pois um dos componentes é um átomo (Ar) e o outro (CH_4) já tinha sido otimizado para os sistemas anteriores (com CCSD(T)=full/aug-cc-pVTZ).

Desse modo, necessariamente, se iniciou pela etapa 2, que é dada pela definição da orientação geométrica, na qual está inserida a geometria de equilíbrio. Como nos demais casos,

para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, se utilizaram informações de outros trabalhos confiáveis da literatura, sendo os principais: Szcześniak *et al.*,¹⁴⁴ que utilizaram *Møller-Plesset* com funções de bases denominadas *spdf* (implementadas de outros trabalhos) em três orientações geométricas (*Face*, *Edge* e *Vertex*), obtendo o mínimo global com o método MP4 para a geometria *Face*. Heijmen *et al.*¹⁴⁵ que realizaram o estudo com a abordagem SAPT (*Symmetry-adapted perturbation theory*) a partir de funções de bases *spdfg* (para o Ar) e *spdf* (para o CH_4), retiradas de outros trabalhos, empregando, de forma adicional, correção CP, gerando assim, uma superfície de energia potencial. A partir dessa superfície foi possível implementar uma função analítica, da qual se obteve o valor mais estável de energia para a orientação *Face* (no trabalho foi denominada como *Facial*, testando-se, de forma suplementar, as orientações menos estáveis *Vertex* e *Edge*). Pirani *et al.*¹⁴⁶ encontraram a mesma orientação geométrica mais estável *Face* (testando a *Edge* e *Vertex*), a partir de um método (inicialmente utilizado para casos mais simples de interação átomo-átomo) fundamentado em fórmulas de correlação que consideram a polarizabilidade de ambos os componentes de um dado complexo de *van der Waals* (para esse tipo de interação, na região do “poço”, admite-se que a polarizabilidade é a grande responsável pela força de atração de dispersão e pelo alcance da repulsão). Por fim, Kalugina *et al.*³⁴ determinaram um PES a partir do método CCSD(T), com correção CP e extrapolação CBS com a função aug-cc-pVXZ, com X = D, T e Q. Também realizaram um ajuste com a PES a partir de uma função analítica, determinando-se os valores mais estáveis para a mesma orientação geométrica relatada nos demais casos. A orientação geométrica denominada anteriormente como *Face* está representada na Figura 4, em que a matriz-Z da geometria de equilíbrio obtida no presente trabalho (com a base aug-cc-pV5Z) está disponível no APÊNDICE A.

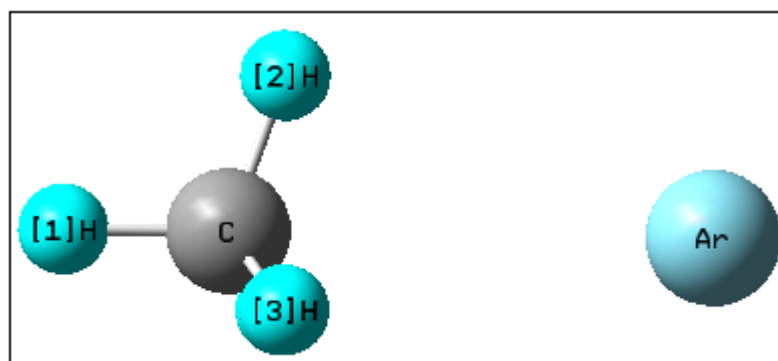


Figura 4: Orientação geométrica de equilíbrio para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$.

Definida a orientação geométrica, seguiu-se para a etapa 3 (geração das PECs), em que se calculou a energia de interação (*single point*) para cada valor de R definido, da mesma forma

como relatado nos demais complexos (utilizando full CCSD(T) + CP). Para a extrapolação CBS, têm-se as seguintes combinações: Helgaker (Q,5) e Martin (Q,5) com dois parâmetros e Feller (T,Q,5), Peterson (T,Q,5) e Truhlar (T,Q,5), com três parâmetros. Lembrando que para esse sistema só foram geradas as PECs com aug-cc-pVXZ, com X= T, Q e 5, não calculando com aug-cc-pVDZ, pois para tal função, para a região de atração de longo alcance (mais precisamente $R > 21 \text{ \AA}$), essa função não conseguiu realizar uma boa descrição, não sendo compatível com os ajustes utilizados.

4.3 Ajustes das Curvas de Energia Potencial

Para a geração das PECs, se testaram diferentes valores de distâncias internucleares, analisando o espaçamento adequado para a região de repulsão de curto alcance. Depois, se fazia um estudo detalhado da região de mínimo, em que se realizava um maior preenchimento em termos de pontos, para uma melhor retratação da parte harmônica da curva. Por fim, buscava-se descrever de forma satisfatória a região assintótica (atração de longo alcance). Com isso, definiu-se o intervalo de distâncias que representou de forma satisfatória todas as regiões das PECs. Com as PECs definidas, iniciou-se a etapa de ajustes dessas curvas. No geral, realizou-se o estudo e implementação de diversas funções de ajustes, observando as peculiaridades de cada sistema.

A principal estratégia para definição do intervalo de distâncias internucleares para realizar o ajuste, era utilizar como referência a linha assintótica de finalização da PEC (região de atração de longo alcance). Normalmente, se definia o último ponto dessa região, quando a diferença entre os três últimos pontos se fixava na terceira casa decimal (quando já se visualizava uma definição clara dessa finalização). Com essa definição, para a maioria dos casos, os melhores ajustes eram alcançados, selecionando-se pontos para a região de repulsão de curto alcance, um pouco acima dessa linha assintótica, testando-se diferentes pontos de início com pequenos intervalos entre eles, buscando-se a combinação que gerasse o menor valor de desvio quadrático médio (DQM).

4.3.1 Ajustes para os sistemas diatômicos (abordagem QMC)

Para os sistemas H_2^+ , HeH^+ e LiH , os ajustes das curvas de energia potencial foram feitos, utilizando a fórmula analítica de Rydberg-estendida, representada pela Equação 23, com

10 coeficientes. Nota-se pela Equação 23, que a energia de dissociação (D_e) e a distância de equilíbrio (R_e) devem ser fornecidas para a determinação dos coeficientes ajustáveis (c_1 - c_{10}). Tais coeficientes foram calculados pelo método iterativo de *Powell*.¹⁴⁷ Os ajustes foram analisados de acordo com o Desvio Quadrático Médio (DQM).

Em relação ao sistema Li_2 , além da função de ajuste Rydberg-estendida, já comentada para os sistemas anteriores, utilizaram-se, de forma adicional: a função qRyd, dada pela Equação 25, que é uma forma generalizada da função Rydberg-estendida, dessa maneira, entrando com D_e e R_e , determinaram-se 11 coeficientes ajustáveis, sendo 10 da função Rydberg-estendida (c_1 - c_{10}) e um parâmetro ajustável adicional (q). Todos esses parâmetros foram determinados pelo método GSA (*Generalized Simulated Annealing*),¹⁴⁸ com base na análise do DQM; a função *Bond Order* (Equação 26), em que fornecendo apenas R_e , determinaram-se 11 coeficientes ajustáveis (c_1 - c_{11}) com o método *Powell* (analisando o DQM); a função polinomial (Equação 27), em que foram determinados 7 coeficientes ajustáveis (c_1 - c_7), apenas com o fornecimento da distância de equilíbrio. O método *Powell*, também, foi utilizado para esse caso, utilizando-se a análise do DQM.

Para o sistema CO, das funções implementadas, apenas a *Bond Order* conseguiu retratar de forma satisfatória a PEC gerada pelo DMC, já que as demais funções tinham grande dependência da região de atração de longo alcance, pois necessitavam dessa finalização para definição da energia de dissociação (D_e). Dessa maneira, para a função BO foram determinados 11 coeficientes ajustáveis (c_1 - c_{11}), com o mesmo procedimento descrito para o sistema Li_2 . Inicialmente, uma função polinomial poderia ser adequada para a forma de curva obtida, mas a utilização de expoentes inteiros não se mostrou eficiente para realizar um ajuste satisfatório. Dessa forma, foram testadas diversas combinações de ajustes nos moldes da função polinomial, modificando a quantidade de termos, com a possibilidade de variação ou não dos expoentes. Com isso, a partir da PEC DMC obtida para o CO, conseguiu-se o melhor ajuste com a função analítica representada pela Equação 85, denominada neste trabalho como função Polinomial-modificada.

$$V(R) = c_1 \cdot R^{c_2} + c_3 \cdot R^{c_4} + c_5 \cdot R^{c_6} + c_7 \cdot R^{c_8} + c_9 \cdot R^{c_{10}}. \quad (85)$$

Com essa função no molde polinomial e com expoentes variáveis, determinaram-se 10 coeficientes ajustáveis (c_1 - c_{10}), utilizando o método de *Powell*. Apesar de ser um formato de função conhecida na matemática, não foi encontrada nenhuma aplicação direta dessa função

em PECs, na literatura. De modo geral, essa função se mostrou promissora em descrever de forma eficiente a parte harmônica de PECs.

4.3.2 Ajustes para os complexos (abordagem *Coupled Cluster*)

Para os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, em relação aos ajustes das curvas, três funções foram utilizadas (quanto mais testes com funções diferentes, mais confiáveis se tornam as comparações). A primeira é a tradicional Rydberg-estendida, que é bem utilizada para ajustes de PECs em geral. As outras duas são ILJ e Exp-PE. A ILJ é uma função tradicional muito utilizada para sistemas de *van der Waals*. A denominada Exp-PE é uma função mais recente, que tem como proposta, uma boa descrição para sistemas de *van der Waals*.

Para a fórmula analítica Rydberg-estendida (Equação 23), com 10 coeficientes, utilizou-se o mesmo procedimento relatado para os sistemas diatômicos com o DMC.

Para a função ILJ (Equação 28), necessitou-se definir m ($m=6$ para sistemas neutro-neutro), a energia de dissociação (D_e) e a distância de equilíbrio (R_e). A partir disso, foi possível determinar apenas um coeficiente ajustável (β), utilizando o método de *Powell*. Para essa função, os ajustes foram analisados de acordo com o Desvio Quadrático Médio (DQM).

Em relação à função Exp-PE (Equação 29), após definir D_e e R_e , necessitava-se determinar apenas um coeficiente ajustável (α). Tal coeficiente foi determinado, também, por meio do método de *Powell*, analisando os ajustes com base no DQM.

4.4 Abordagens Dunham e DVR

Com os coeficientes resultantes dos ajustes, foi possível realizar os cálculos das constantes espectroscópicas rovibracionais através dos métodos Dunham e DVR. Além da utilização de alguns parâmetros já usados nos ajustes como R_e e D_e , para cada sistema, se calculou a massa reduzida (μ). Tais massas estão indicadas para cada sistema, nas Tabelas 11 e 12. Com o R_e e μ definidos, já era possível calcular a constante rotacional de equilíbrio (B_e).

Tabela 11: Valores de massa reduzida (μ) calculados para os sistemas diatômicos (abordagem QMC).

Sistemas	H_2^+	HeH^+	LiH	Li_2	CO
μ (u.a.)	918,491088	1467,750136	1604,38005	6326,32933	12505,9620

Tabela 12: Valores de massa reduzida (μ) calculados para os complexos de *van der Waals* (abordagem *Coupled Cluster*).

Sistemas	CH ₄ ...CH ₄	CH ₄ ...N ₂	CH ₄ ...Ar
μ (u.a.)	14621,79589	18594,85739	20864,67953

Para definição das constantes rovibracionais, com o método Dunham, como descrito na fundamentação teórica, era necessário realizar o cálculo das derivadas de segunda até sétima ordem. Definindo-se a função de ajuste, para o cálculo da constante harmônica ω_e , a derivada de segunda ordem (f_2) da função potencial era necessária (Equação 46). Para a constante de acoplamento rovibracional α_e , além de f_2 , necessitava-se da derivada de terceira ordem (f_3), de acordo com a Equação 50. De forma complementar, utilizava-se a derivada de sétima ordem (f_7) para calcular essa mesma constante de forma alternativa. As derivadas f_2 e f_4 (de quarta ordem) foram necessárias para determinar a constante anarmônica de primeira ordem $\omega_e x_e$ (Equação 52). As derivadas f_3 , f_4 e f_5 (de quinta ordem) foram necessárias para o cálculo da outra constante de acoplamento γ_e (Equação 54) e por fim, para determinação da constante anarmônica de segunda ordem $\omega_e y_e$ foram necessárias as derivadas f_3 , f_4 , f_5 e f_6 , como pode ser verificado pela Equação 53 (cada coeficiente a tem a dependência de uma das derivadas).

Já o método DVR, como descrito na fundamentação teórica, é aplicado para resolução da equação de *Schrödinger* nuclear, determinando as energias rovibracionais necessárias para resolução da Equação 55. Para utilização do método, deve-se realizar alguns procedimentos, como definir o R inicial e o R final (utilizado na PEC), bem como o número de níveis vibracionais que devem ser calculados. Dessa forma, inicialmente, se calculou apenas a contribuição vibracional ($J=0$), definindo-se os valores de ω_e (contribuição harmônica), $\omega_e x_e$ (contribuição anarmônica de primeira ordem) e $\omega_e y_e$ (contribuição anarmônica de segunda ordem) e, logo após, calcularam-se as constantes de acoplamento rovibracional γ_e e α_e , inserindo assim, a parte rotacional ($J=1$). Desse modo, se utilizando $J=0$ e $J=1$, já se podia calcular todas as constantes apresentadas na Equação 55.

Para todos os sistemas, 600 quadraturas gaussianas foram utilizadas, sendo esse número, suficiente para representar com qualidade os sistemas. Outro fator importante em relação ao DVR é que sua aplicação está condicionada a existência de no mínimo quatro níveis vibracionais ($\nu = 0, 1, 2$ e 3) dentro do “poço” de potencial. Tal condição é necessária para satisfazer o sistema de equações, pois necessita-se da energia rovibracional $E_{3,0}$, referente ao quarto nível, a qual é necessária para determinar todas as constantes definidas na Equação 55. Todos os métodos aqui relacionados estavam organizados em linguagem *Fortran*.

4.5 Tempo de vida de decomposição dos complexos

O cálculo do tempo de vida de decomposição dos complexos em função da temperatura $\tau(T)$ foi realizado a partir da Equação 84, utilizando os dados provenientes das três curvas mais estáveis (duas oriundas das PECs obtidas por extrapolação CBS e uma PEC comparativa) para cada sistema. Para geração da curva $\tau \times T$ foram necessárias para cada caso: a constante espectroscópica harmônica (ω_e), a energia de dissociação (D_e), a energia no ponto zero ($E_{0,0}$ ou ZPE), a constante dos gases (R) e a definição de um intervalo de interesse para a temperatura absoluta (T).

Todos os dados utilizados para cada PEC estão presentes na Tabela 13. Para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, escolheram-se os dados provenientes das duas PECs/CBS mais estáveis (Truhlar com função de ajuste Exp-PE e Helgaker com a função Rydberg, os dois ajustes estão presentes na Tabelas 54 e 52, respectivamente) mais os dados oriundos da PEC comparativa de Hellmann com a função ILJ (Hellmann-ILJ). Para o $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ as duas PECs mais estáveis foram a Helgaker-Exp-PE (Tabela 58) e a Truhlar-Rydberg (Tabela 55), utilizando a PEC comparativa Hellmann-F2-ILJ (Tabela 57). Em relação ao sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, as duas PECs escolhidas (com o mesmo critério de estabilidade) foram Truhlar-Exp-PE (Tabela 61) e Helgaker-Rydberg (Tabela 59), com a PEC comparativa denominada Heijmen-ILJ.

Definiu-se um intervalo de temperatura entre 70 e 600 K para todos os casos. Utilizou-se esse intervalo a partir de 70 K, pois abrange uma das faixas de interesse de estudo da atmosfera de *Titan* (atmosfera utilizada como exemplo), que varia entre 70-170 K (incluindo desde a superfície até uma altitude de $\cong 200$ km).¹¹¹ Com isso, resolveu-se realizar o estudo nessa faixa bem abrangente, incluindo temperaturas bem baixas e bem altas, podendo, desse modo, servir de referência para outros estudos de outras atmosferas planetárias.

Tabela 13: Constante harmônica (ω_e), energia de dissociação (D_e) e energia no ponto zero ($E_{0,0}$) utilizadas para o cálculo do tempo de vida de decomposição em função da temperatura para os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$. Utilizou-se a faixa de temperatura variando entre 70 e 600 K para todos os casos.

PECs	ω_e (cm^{-1})	D_e (cm^{-1})	$E_{0,0}$ (cm^{-1})
$\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ -Truhlar-Exp-PE	63,977	185,462	30,249
$\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ -Helgaker-Rydberg	65,457	185,702	30,751
$\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ -Hellmann-ILJ	65,112	187,818	30,976
$\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ -Helgaker-Exp-PE	54,133	162,360	25,666
$\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ -Truhlar-Rydberg	54,634	162,938	25,952
$\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ -Hellmann-F2-ILJ	53,972	171,995	25,849
$\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Truhlar-Exp-PE	48,040	142,640	22,772
$\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Helgaker-Rydberg	48,234	142,932	22,940
$\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Heijmen-ILJ	49,109	144,373	23,347

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Abordagem QMC para os sistemas diatômicos

5.1.1 Curvas de energia potencial

5.1.1.1 Íon H_2^+

Realizados os procedimentos descritos na metodologia, determinaram-se os resultados referentes às PECs. Para o sistema H_2^+ , além do método DMC calculado com os parâmetros dados pela Tabela 1, utilizou-se dois outros referenciais comparativos da literatura: o primeiro é dado pela PEC obtida por Alexander *et al.*,⁶⁴ em que se utilizou uma função de onda estendida, com a aplicação do método monte carlo quântico variacional. A outra PEC comparativa foi gerada no trabalho de Bishop *et al.*,⁶² em que se utilizaram cálculos analíticos que levaram em conta efeitos relativísticos e não adiabáticos, sendo o *benchmark* para o sistema H_2^+ . Todas as PECs relatadas estão presentes na Tabela 14. Lembrando que os intervalos de distâncias selecionados nos ajustes foram definidos utilizando a estratégia descrita no Tópico 4.3.

Percebe-se que todos os métodos obtiveram a mesma distância de equilíbrio ($R_e = 2$ bohr), que está destacada em negrito na Tabela 14, além de uma energia de dissociação aproximadamente igual, para os três casos ($D_e = 0,10206$ u.a.). Com os parâmetros descritos na Tabela 1, o DMC produziu erros padrão entre 10^{-6} e 10^{-7} para todos os comprimentos. Em termos de comparação, se constata que a diferença do DMC para os referenciais ficou entre a quinta e a sexta casa de precisão, sendo um resultado comparativo satisfatório.

Em relação à PEC de Alexander *et al.*, que utilizou o método VMC, a qualidade dos resultados não foi devido ao método e sim, devido a função de onda utilizada (próximo da função exata). Com isso, o erro ficou entre 10^{-8} - 10^{-9} , sendo que foram utilizados mais de 65000000 de passos para atingir tal precisão. Dessa maneira, tal método é tão confiável quanto a PEC *benchmark* de Bishop *et al.* (precisão de 10^{-9}).

Tabela 14: PECs para o sistema H_2^+ com o método DMC e referenciais da literatura.

R (bohr)	DMC (hartree)	Alexander^a (hartree)	Bishop^b (hartree)
0,40	0,699248	0,699246016	0,699245941
0,60	-0,004816	-0,004817997	-0,004818048
0,80	-0,304478	-0,304480005	-0,304480094
1,00	-0,451785	-0,451786273	-0,451786313
1,40	-0,569983	-0,569983491	-0,569983528
1,50	-0,582323	-0,582323174	-0,582323205
1,60	-0,590936	-0,590937199	-0,590937225
1,70	-0,596695	-0,596696250	-0,596696270
1,80	-0,600253	-0,600253616	-0,600253634
1,90	-0,602105	-0,602105768	-0,602105783
2,00	-0,602633	-0,602634202	-0,602634214
2,10	-0,602134	-0,602134935	-0,602134946
2,20	-0,600839	-0,600839617	-0,600839627
2,30	-0,598930	-0,598930879	-0,598930886
2,40	-0,596553	-0,596553632	-0,596553639
2,50	-0,593823	-0,593823505	-0,593823511
2,60	-0,590833	-0,590833192	-0,590833196
3,00	-0,577562	-0,577562861	-0,577562864
4,00	-0,546085	-0,546084882	-0,546084884
5,00	-0,524417	-0,524420295	-0,524420295
6,00	-0,511971	-0,511969049	-0,511969048
7,00	-0,505593	-0,505594004	-0,505594004
8,00	-0,502569	-0,502570388	-0,502570389
9,00	-0,501195	-0,501195452	-0,501195453
10,00	-0,500576	-0,500578728	-0,500578729

a- Alexander *et al.*⁶⁴; b- Bishop *et al.*⁶²

Para o DMC, se utilizou a função de base cc-pV5Z (decorrente do HF), como já descrito no Tópico 4.1.3, pois com tal base era possível ter bons resultados para todas as regiões da PEC (desde as repulsivas até as atrativas). A utilização de uma base maior, como a difusa aug-cc-pV5Z, melhoraria a precisão do resultado acima da sexta casa. Porém, a utilização dessa função nos extremos da PEC, impossibilitava a conversão para a simulação QMC. Mesmo assim, para determinação das constantes espectroscópicas, a função utilizada (cc-pV5Z) já foi mais que suficiente. Na Tabela 15, tem-se o comparativo para o R_e , utilizando-se as duas funções de base citadas.

De acordo com a Tabela 15, em relação ao DMC, constata-se uma melhoria na precisão dos resultados com o aumento da função de base, porém, o custo computacional é afetado. Outra maneira de aumentar a precisão dos resultados via DMC é diminuindo o passo de tempo

e aumentando o número de passos e configurações, mas isso aumenta o custo computacional, consideravelmente.

Tabela 15: Energia para cada função de base.

Função	Energia (u.a.) para R_e
cc-pV5Z	-0,6026332
aug-cc-pV5Z	-0,6026341
Bishop	-0,602634214

De forma geral, a utilização do DMC se mostrou viável e eficiente para produzir uma representação confiável para a PEC do H_2^+ . Além disso, mesmo sabendo-se do alto custo computacional, a utilização do DMC se justificou, pois a parametrização QMC, para esse íon, serviu de base para os demais sistemas, em que se possibilitou a realização de muitos testes com diferentes combinações de parâmetros, podendo-se realizar, rapidamente, todas as etapas da metodologia, facilitando a implementação para os sistemas maiores.

5.1.1.2 Íon HeH^+

O íon HeH^+ (dois elétrons), como descrito na metodologia, foi o primeiro sistema que se utilizou a função multideterminantal com aplicação do fator *Jastrow*. Apesar de ser um sistema simples, a utilização dessa abordagem se justificou pelo fato de que os procedimentos realizados para esse sistema serviram de referência para os sistemas mais complexos. Dessa maneira, a parametrização do método MCSCF e CI (geração dos determinantes) para otimização dos orbitais, a forma de conversão para as simulações QMC e os testes de otimização dos parâmetros do fator *Jastrow* (via VMC) foram aproveitados para os demais casos.

Desse modo, se aplicando a metodologia, determinou-se a PEC via DMC (erro padrão 10^{-5}). Além dessa PEC, de forma adicional, empregaram-se os métodos *Hartree-Fock* e CCSD(T), ambos no *Gaussian09*, com a base aug-cc-pV5Z. Todos os dados referentes as três PECs estão disponíveis na Tabela 16. Nota-se que todos os métodos geraram a sua energia mínima para a mesma distância ($R_e = 1,4632$ bohr).

Para complementar a comparação, utilizaram-se duas PECs de trabalhos da literatura, sendo uma PEC gerada por Kolos *et al.*,⁶⁹ a partir da aproximação *Born-Oppenheimer*, com uma função de onda de 83 termos, utilizando coordenadas elípticas. A outra PEC foi gerada por Pachucki,⁷⁵ a partir da utilização de fórmulas analíticas para integrais de dois centros com

funções exponenciais, empregando o potencial *Born-Oppenheimer*, finalizando com extrapolação CBS. Tal procedimento produziu os valores de energia mais estáveis encontrados na literatura para o sistema HeH⁺. Todas as PECs relatadas para esse sistema podem ser visualizadas na Figura 5.

Tabela 16: Dados das curvas de energia potencial para o sistema HeH⁺.

R (bohr)	HF (hartree)	CCSD(T) (hartree)	DMC (hartree)
1,00	-2,861030	-2,904236	-2,90461
1,05	-2,881138	-2,924612	-2,92505
1,10	-2,896661	-2,940398	-2,94060
1,20	-2,917296	-2,961529	-2,96182
1,30	-2,928109	-2,972775	-2,97320
1,40	-2,932502	-2,977519	-2,97798
1,42	-2,932825	-2,977901	-2,97835
1,44	-2,932998	-2,978130	-2,97841
1,4632	-2,933029	-2,978221	-2,97869
1,48	-2,932948	-2,978179	-2,97860
1,50	-2,932747	-2,978022	-2,97844
1,60	-2,930379	-2,975811	-2,97626
1,70	-2,926438	-2,971930	-2,97230
1,80	-2,921631	-2,967091	-2,96761
1,90	-2,916436	-2,961783	-2,96212
2,00	-2,911170	-2,956339	-2,95674
2,20	-2,901175	-2,945856	-2,94606
2,40	-2,892510	-2,936624	-2,93717
2,60	-2,885395	-2,928959	-2,92956
2,80	-2,879755	-2,922839	-2,92341
3,00	-2,875393	-2,918087	-2,91860
3,20	-2,872075	-2,914472	-2,91507
3,40	-2,869580	-2,911757	-2,91220
3,60	-2,867718	-2,909734	-2,91027
3,80	-2,866330	-2,908232	-2,90862
4,00	-2,865296	-2,907115	-2,90767
4,50	-2,863701	-2,905401	-2,90589
5,00	-2,862888	-2,904532	-2,90504
5,50	-2,862444	-2,904061	-2,90431
6,00	-2,862184	-2,903787	-2,90439
7,00	-2,861918	-2,903506	-2,90370
8,00	-2,861795	-2,903376	-2,90396

Constata-se que o método HF não alcançou o mesmo patamar dos outros métodos comparativos, como esperado, já que o *Hartree-Fock* não leva em consideração o efeito da correlação eletrônica. Apesar do CCSD(T) seguir o mesmo comportamento do DMC (em todas as regiões da PEC), o DMC conseguiu gerar valores de energias um pouco mais estáveis, como

pode ser observado na comparação dos dados da Tabela 16 e pela comparação do valor de R_e , com os trabalhos referencias, na Tabela 17.

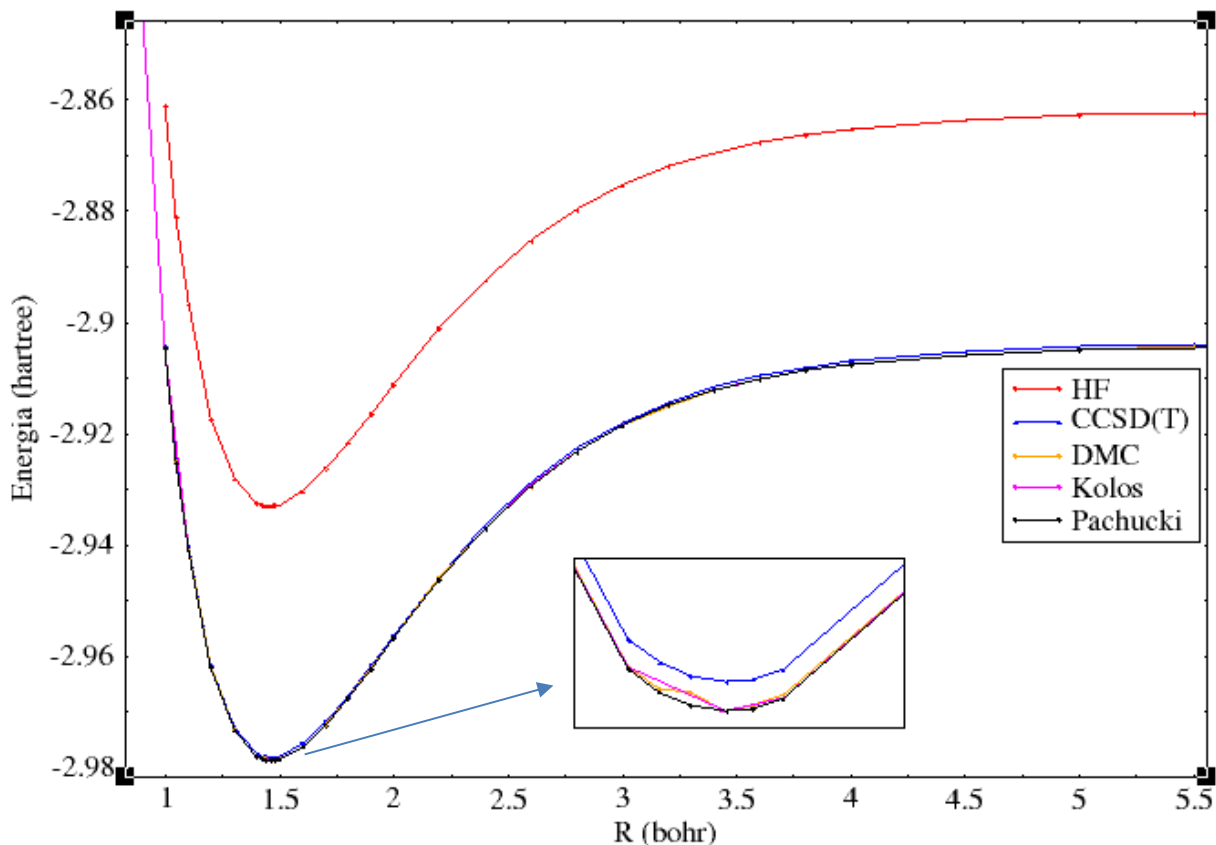


Figura 5: Curvas de energia potencial para o sistema HeH^+ com os métodos *Hartree-Fock*, CCSD(T), DMC e comparativos da literatura (Kolos *et al.*⁶⁹ e Pachucki⁷⁵).

Tabela 17: Valores comparativos de R_e (1,4632 bohr).

Métodos	Energia (u.a.)
CCSD(T)	-2,978221
DMC	-2,97869
Kolos	-2,978691
Pachucki	-2,978708

Além das energias eletrônicas que ficaram compatíveis entre si (com diferenciações, para a maioria das distâncias, apenas na quarta casa decimal), as energias de dissociação tiveram uma boa concordância, em especial, entre as PECs DMC ($D_e = 0,07473$ u.a.) e Pachucki ($D_e = 0,074807$ u.a.). De modo geral, o DMC conseguiu reproduzir uma PEC para o sistema HeH^+ confiável e em consonância com as melhores metodologias da literatura.

5.1.1.3 Molécula LiH

Para o sistema LiH, que possui 4 elétrons, se utilizou a função multideterminantal para geração da PEC DMC (como descrito na metodologia). O fator *Jastrow* se mostrou eficiente em retratar a correlação, além de ajudar na diminuição do erro padrão, que no caso do DMC foi próximo de 10^{-5} u.a. (média de ordem de grandeza para todos os pontos). Para comparação, se utilizaram as PECs obtidas pelo método MCSCF (que serviu de função de onda de entrada para o DMC) e pelo método CCSD(T), no *Gaussian09*, ambos com a base aug-cc-pV5Z. Os dados dessas três PECs estão presentes na Tabela 18.

Em negrito, na Tabela 18, estão os valores de R_e para cada método. Para o DMC, $R_e = 3,015$ bohr, coincidindo com o valor encontrado experimentalmente.¹⁴⁹ Em relação ao CCSD(T) e ao MCSCF, determinaram-se, respectivamente, $R_e = 3,040$ bohr e $R_e = 3,090$ bohr. Auxiliariamente, para comparação, se utilizaram as PECs geradas por Jonsson *et al.*⁸¹ com o método MCSCF (quatro configurações) e por Tung *et al.*,⁹⁰ em que se utilizaram funções gaussianas explicitamente correlacionadas (ECGs), com abordagem *all-electrons* e centros deslocados, utilizando para construção da PEC, um método numérico, fundamentado no método variacional, capaz de realizar a otimização simultânea de todas as gaussianas envolvidas, além disso, aplicaram correções adiabáticas, sendo assim, uma das principais referências da literatura para o sistema LiH. Dessa maneira, todas as PECs relatadas podem ser visualizadas na Figura 6.

Nota-se (Figura 6) o excelente resultado produzido pelo DMC, estando no mesmo nível do cálculo *benchmark* Tung (ECG). As energias geradas pelo CCSD(T) foram mais estáveis que as do MCSCF, desde a região de repulsão de curto alcance até o final da região anarmônica da PEC. Já na parte de aproximação da região assintótica, os métodos CCSD(T) e MCSCF tenderam a se igualar, diferentemente do método DMC, que finalizou em outra região assintótica, coincidindo, mais uma vez, com Tung (ECG).

Como visto, há duas regiões assintóticas (regiões de atração de longo alcance) bem diferentes, com CCSD(T) e MCSCF convergindo em $\cong -7,9327$ hartree e DMC (coincidindo com Tung) finalizando em $-7,9780$ hartree, considerando $R = 12$ bohr. Desse modo, essa discordância foi investigada, fazendo-se uma estimativa do valor final, considerando a situação de R tender ao infinito. Quando $R \rightarrow \infty$, a energia potencial tende a zero, ou seja, nenhum dos átomos do sistema (diatômico) sente o potencial um do outro. Dessa forma, não há forças de repulsão e nem de atração, basicamente, não há nenhum tipo de interação interatômica. Assim,

a energia final para o sistema, considerando um valor de R grande o suficiente, pode ser calculada pela soma da energia de cada átomo componente do sistema. No caso, seria a energia total (0 K) do Li mais a energia do H. Utilizando-se valores experimentais¹⁵⁰ para o Li (-7,4779753 hartree) e para o H (-0,4997330 hartree), tal soma foi de $\cong -7,9777083$ hartree, concordando com o valor fornecido pelo DMC.

Tabela 18: Dados de curvas de energia potencial para a molécula LiH, com R em bohr e energia em hartree.

DMC		CCSD(T)		MCSCF	
R	Energia	R	Energia	R	Energia
1,700	-7,92022	1,700	-7,869372	1,700	-7,847502
1,800	-7,95225	1,800	-7,902572	1,800	-7,880595
1,900	-7,97813	1,900	-7,929716	1,900	-7,907664
2,000	-7,99983	2,000	-7,951800	2,000	-7,929707
2,150	-8,02474	2,150	-7,977219	2,150	-7,955123
2,300	-8,04245	2,300	-7,995343	2,300	-7,973318
2,500	-8,05769	2,500	-8,011077	2,500	-7,989253
2,750	-8,06737	2,750	-8,021226	2,750	-7,999833
2,850	-8,06912	2,850	-8,023166	2,850	-8,002000
2,950	-8,07000	2,950	-8,024191	2,950	-8,003280
3,005	-8,07016	3,005	-8,024420	3,005	-8,003661
3,015	-8,07018	3,015	-8,024439	3,015	-8,003708
3,025	-8,07016	3,025	-8,024451	3,025	-8,003749
3,050	-8,07006	3,030	-8,024454	3,030	-8,003767
3,080	-8,07005	3,035	-8,024456	3,040	-8,003798
3,125	-8,06984	3,040	-8,024457	3,050	-8,003823
3,250	-8,06866	3,050	-8,024452	3,060	-8,003842
3,500	-8,06445	3,080	-8,024402	3,070	-8,003855
4,000	-8,05203	3,125	-8,024227	3,080	-8,003863
4,500	-8,03789	3,250	-8,023188	3,090	-8,003864
5,000	-8,02426	3,500	-8,019237	3,095	-8,003863
5,500	-8,01212	4,000	-8,007166	3,100	-8,003860
6,000	-8,00188	4,500	-7,993238	3,125	-8,003825
6,500	-7,99385	5,000	-7,979691	3,250	-8,003190
7,000	-7,98800	5,500	-7,967536	3,500	-8,000124
8,000	-7,98067	6,000	-7,957257	4,000	-7,989992
9,000	-7,97849	6,500	-7,949093	4,500	-7,978106
10,000	-7,97817	7,000	-7,943086	5,000	-7,966681
12,000	-7,97807	8,000	-7,936454	5,500	-7,956762
		9,000	-7,934004	6,000	-7,948828
		10,000	-7,933166	6,500	-7,942982
		12,000	-7,932778	7,000	-7,939007
				8,000	-7,934928
				9,000	-7,933466
				10,000	-7,932967
				12,000	-7,932744

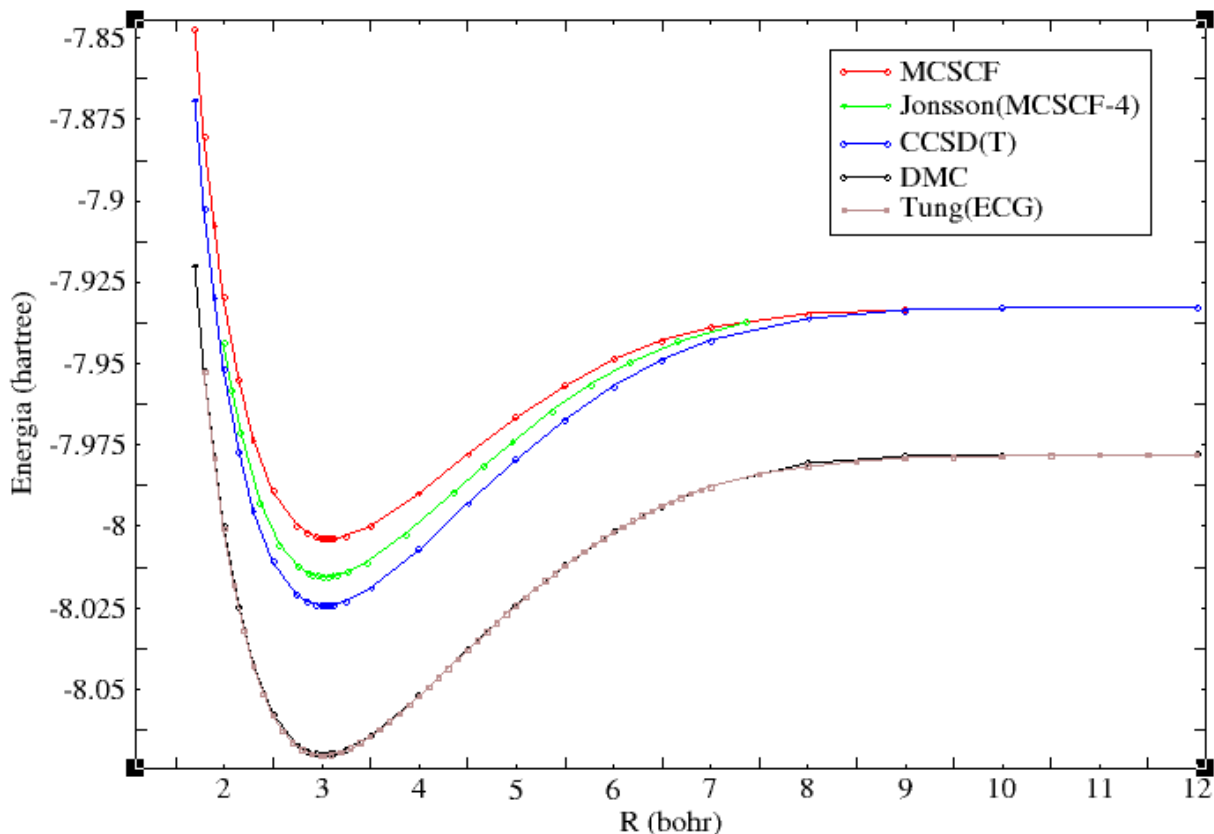


Figura 6: Curvas de energia potencial para os métodos MCSCF, CCSD(T), DMC e *benchmark* Tung (ECG).

Outra observação importante é em relação à função de onda de entrada para as simulações QMC. Como já descrito, a função de onda de entrada do DMC foi decorrente da função MCSCF. Desse modo, pode-se afirmar que o DMC conseguiu uma melhoria significativa da função de onda do MCSCF (vide Figura 6), atingindo, dessa maneira, valores comparáveis a dados experimentais.

Na Tabela 19 estão alguns parâmetros de curva, com metodologias teóricas e experimentais da literatura para o sistema LiH. Realizando-se as comparações, mais uma vez, o DMC se mostrou eficiente em gerar PECs confiáveis, concordando com os principais trabalhos da literatura, estando de acordo com o referencial teórico (Tung) e com o referencial experimental (Orth *et al.*⁸⁰).

Tabela 19: Comparações entre metodologias teóricas e experimentais para os parâmetros das PECs.

Métodos	R_e (u.a.)	D_e (u.a.)	ZPE (cm⁻¹)
MCSCF	3,090	0,071120	644,91
Jonsson (MCSCF-4)	3,065	0,08419	645,00
CCSD(T)	3,040	0,091679	690,83
DMC	3,015	0,09211	698,43
Tung (ECG)	3,015	0,092439	698,00
Orth (EXP) ^a	3,015	0,092	698,12

a- Orth *et al.*⁸⁰

5.1.1.4 Molécula Li₂

Para o sistema Li₂ (6 elétrons), calcularam-se as energias (erro na ordem de grandeza de 10⁻⁵ u.a.) via DMC (função multideterminantal MCSCF) e por meio do método CCSD(T)/aug-cc-pV5Z (*Gaussian09*). Todos os dados energéticos estão presentes na Tabela 20 (lembrando que se definiram os valores de R utilizando a estratégia descrita no Tópico 4.3). Os valores destacados, na Tabela 20 (em negrito), mostram as distâncias de equilíbrio e as energias mínimas correspondentes para cada método. Encontrou-se 5,10 bohr para o MCSCF e CCSD(T). Já para o DMC, obteve-se 5,05 bohr, concordando com o valor experimental¹⁴⁹ de $\cong 5,05$ bohr (2,673 Å).

A Figura 7 mostra um comparativo de PECs geradas com diferentes métodos. Nota-se que o DMC gerou os melhores resultados, se comparado com MCSCF (ambos) e CCSD(T), produzindo as energias eletrônicas mais estáveis, ficando no mesmo nível da PEC obtida via procedimento RKR (Rydberg-Klein-Rees), realizado a partir de dados experimentais.⁸³ Lembrando que a PEC designada como MCSCF_Jonsson, foi retirada do trabalho de Jonsson *et al.*,⁸¹ o qual utilizou o método MCSCF com quatro configurações.

Percebe-se, novamente, duas regiões assintóticas diferentes: os métodos MCSCF e CCSD(T) estão convergindo em $\cong -14,8654$ u.a. Já o DMC está convergindo em $-14,9561$ u.a., seguindo a curva referencial (RKR) e mostrando-se mais efetivo que os demais métodos. Além da comprovação pela comparação com a PEC RKR, pode-se realizar o mesmo procedimento realizado para o LiH, considerando a situação em que $R \rightarrow \infty$. Dessa forma, soma-se as energias de cada um dos átomos do sistema. No caso do Li₂, multiplicando-se por dois a energia do Li ($-7,4779753$ u.a.),¹⁵⁰ obtém-se o valor de $-14,9559506$ u.a., sendo assim, compatível com o resultado obtido pelo DMC e demonstra, mais uma vez, a eficiência desse método.

Adicionalmente, o valor da energia de dissociação para o DMC ($D_e = 0,03779$ u.a.) está em consonância com o referencial RKR ($D_e = 0,0387962$ u.a.).

Tabela 20: Energias eletrônicas para as PECs do sistema Li_2 . Todos os valores estão em unidades atômicas.

DMC		MCSCF		CCSD(T)	
<u>R</u>	<u>Energia</u>	<u>R</u>	<u>Energia</u>	<u>R</u>	<u>Energia</u>
3,42	-14,95556	3,45	-14,888760	3,45	-14,863639020
3,44	-14,95673	3,50	-14,891641	3,50	-14,866656292
3,50	-14,96035	3,55	-14,894374	3,55	-14,869519212
3,55	-14,96367	3,60	-14,896962	3,60	-14,872231249
3,60	-14,96650	3,70	-14,901719	3,70	-14,877217597
3,70	-14,96870	3,80	-14,905944	3,80	-14,881646741
3,80	-14,97287	4,00	-14,912932	4,00	-14,888967950
4,00	-14,98005	4,20	-14,918193	4,20	-14,894469876
4,20	-14,98548	4,40	-14,921985	4,40	-14,898422367
4,40	-14,98927	4,60	-14,924546	4,60	-14,901075876
4,60	-14,99162	4,80	-14,926087	4,80	-14,902654554
4,80	-14,99327	4,90	-14,926535	4,90	-14,903103121
4,90	-14,99368	5,00	-14,926796	5,00	-14,903354220
5,00	-14,99381	5,05	-14,926863	5,05	-14,903412091
5,05	-14,99390	5,10	-14,926890	5,10	-14,903428044
5,10	-14,99388	5,20	-14,926833	5,20	-14,903343219
5,20	-14,99375	5,30	-14,926642	5,30	-14,903116894
5,30	-14,99349	5,40	-14,926333	5,40	-14,902764844
5,40	-14,99315	5,60	-14,925413	5,60	-14,901740410
5,60	-14,99201	5,80	-14,924170	5,80	-14,900372438
5,80	-14,99012	6,00	-14,922688	6,00	-14,898747512
6,00	-14,98851	6,20	-14,921036	6,20	-14,896938654
6,20	-14,98706	6,50	-14,918365	6,50	-14,894011936
6,50	-14,98407	7,00	-14,913775	7,00	-14,888948988
7,00	-14,97905	7,50	-14,909440	7,50	-14,884097909
7,50	-14,97418	8,00	-14,886185	8,00	-14,879782314
8,00	-14,97026	8,50	-14,882607	8,50	-14,876164209
8,50	-14,96664	9,00	-14,879751	9,00	-14,873279860
9,00	-14,96378	9,50	-14,876274	9,50	-14,871076114
9,50	-14,96136	10,00	-14,868138	10,00	-14,869448934
10,00	-14,95977	11,00	-14,866795	11,00	-14,867448882
11,00	-14,95792	12,00	-14,866120	12,00	-14,866463285
12,00	-14,95708	13,00	-14,865787	13,00	-14,865982843
13,00	-14,95659	15,00	-14,872016	15,00	-14,865620591
15,00	-14,95624	18,00	-14,865446	18,00	-14,865491434
18,00	-14,95614	21,00	-14,865445	21,00	-14,865460012
21,00	-14,95611				

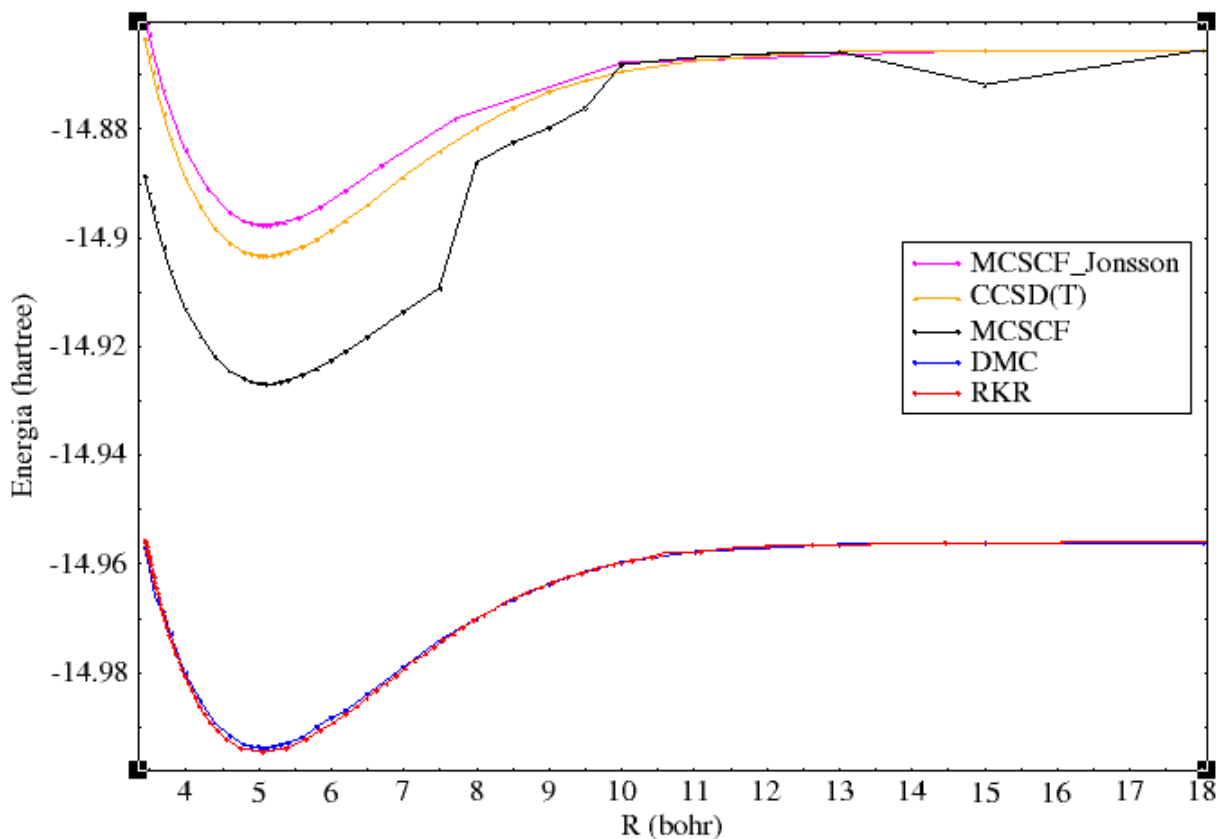


Figura 7: PECs para o sistema Li_2 .

Outra observação importante é sobre a função de onda de entrada para as simulações QMC. Como descrito, para o DMC, utilizou-se uma função de onda derivada do método MCSCF (PEC está designada como MCSCF na Figura 7). Percebe-se que há um comportamento regular da PEC desde a região de repulsão, passando pela região harmônica de mínimo até a parte anarmônica inicial de atração. Acima de 7,5 bohr até a região assintótica final (atração de longo alcance), nota-se uma irregularidade nas energias eletrônicas, gerando um comportamento atípico se comparado aos demais casos (inclusive ao outro MCSCF gerado por Jonsson *et al.*).

Esse comportamento irregular do MCSCF está relacionado com as configurações utilizadas para o espaço ativo. Utilizou-se uma configuração definida com base na estratégia relatada no Tópico 4.1.2. Todavia, não foi suficiente para retratar toda a PEC e, especificamente, a configuração de espaço ativo utilizada para a região de atração citada, não foi suficiente para reproduzir de forma confiável a energia eletrônica para esse sistema. Destarte, um procedimento adequado para solucionar esse problema (como comentado no Tópico 4.1.2) seria realizar um estudo, iniciando pela região assintótica, aumentando,

gradativamente, o número de orbitais ativos, modificando a quantidade de orbitais de *core* e, por fim, deve-se analisar o melhor custo-benefício.

Mesmo com o problema relatado com a PEC MCSCF, todas as funções decorrentes de cada distância foram utilizadas (inclusive as maiores que 7,5 bohr) como entrada para o QMC, sem nenhuma modificação e, mesmo assim, verifica-se pela Figura 7 que a PEC DMC gerou os melhores resultados, estando compatível com o *benchmark* RKR. Com isso, mais uma vez, o DMC conseguiu uma melhoria significativa da função MCSCF, corrigindo problemas decorrentes de espaços ativos insuficientes para descrever o sistema, mostrando, novamente, a sofisticação desse método.

A explicação dessa melhoria significativa realizada pelo DMC (mesmo com a insuficiência do espaço ativo) decorre da abordagem utilizada no algoritmo das simulações DMC, que é a aproximação de nó fixo (Tópico 3.4), destarte, se o nó da função estiver bem definido e for representativo para o sistema, o DMC consegue estimar um resultado preciso, mesmo que a função não esteja reproduzindo energias eletrônicas acuradas.

Posto isso, no caso do Li_2 , a função MCSCF conseguiu definir de forma satisfatória o nó da função, pois o sistema não é complexo, com isso, houve a possibilidade de melhoria da função de entrada. Para sistemas mais complexos, há a possibilidade de o nó não ser devidamente retratado e com isso, o DMC não seria capaz de realizar a melhoria na função. Dessa forma, como descrito no Tópico 4.1.2, recomenda-se que para sistemas maiores que 6 elétrons, deve-se realizar um estudo detalhado do espaço ativo, testando, inicialmente, a região de atração de longo alcance e obtendo-se êxito nessa região, pode-se ampliar o procedimento para as demais regiões da curva.

5.1.1.5 Sistema CO

Utilizando a mesma metodologia dos sistemas anteriores (com função multideterminantal), geraram-se PECs para a molécula CO, que possui 14 elétrons, sendo o sistema mais complexo trabalhado com o DMC. Na Tabela 21 estão presentes os dados referentes às curvas geradas pelos métodos DMC, MCSCF (função de entrada para o DMC) e CCSD(T)/aug-cc-pV5Z (*Gaussian09*). Nota-se que todos os valores para a distância de equilíbrio estão na mesma faixa (1,12 Å-1,14 Å), entretanto, o método DMC (erro na ordem de grandeza de 10^{-4} u.a.) produziu os valores mais estáveis para todos os valores de distâncias R .

Tabela 21: Dados de curvas de energia potencial para o sistema CO. Os valores de energia estão em hartree e as distâncias R em Å.

DMC		CCSD(T)		MCSCF	
R	Energia	R	Energia	R	Energia
0,85	-112,946428	0,85	-112,8444960	0,85	-112,6136186
0,89	-113,066845	0,89	-112,9660080	0,89	-112,7354741
0,90	-113,092034	0,90	-112,9907962	0,90	-112,7617275
0,95	-113,186672	0,95	-113,0874785	0,95	-112,8605541
1,00	-113,245395	1,00	-113,1479174	1,00	-112,9182535
1,05	-113,277502	1,05	-113,1819979	1,05	-112,9587164
1,10	-113,292189	1,10	-113,1970491	1,10	-112,9752401
1,11	-113,293330	1,11	-113,1982822	1,11	-112,9767385
1,12	-113,294279	1,12	-113,1990125	1,12	-112,9777242
1,13	-113,293522	1,13	-113,1992740	1,13	-112,9782311
1,14	-113,292675	1,14	-113,1990989	1,14	-112,9782915
1,17	-113,288823	1,17	-113,1962471	1,17	-112,9760871
1,20	-113,282353	1,20	-113,1904545	1,20	-112,9708542
1,30	-113,248106	1,30	-113,1570067	1,30	-112,9386857
1,40	-113,203014	1,40	-113,1125624	1,40	-112,8947796
1,50	-113,155844	1,50	-113,0656283	1,50	-112,8478782
1,60	-113,109673	1,60	-113,0206366	1,60	-112,8025386
1,70	-113,068515	1,70	-112,9803039	1,70	-112,7609312
1,80	-113,032716	1,80	-112,9488693	1,80	-112,7239131

Os dados da Tabela 21 podem ser analisados graficamente pela Figura 8 e percebe-se uma maior estabilidade energética gerada pelo DMC, que se destaca mais uma vez, como um método referencial. Já o CCSD(T) conseguiu gerar energias mais estáveis que o MCSCF.

Já a Figura 9 mostra a comparação da PEC gerada pelo método DMC com PECs determinadas a partir de dados experimentais, com a utilização do procedimento RKR (Rydberg-Klein-Rees). Vale destacar, que não foi feita a curva completa para o sistema CO, pois a proposta era apenas utilizar a mesma faixa de pontos das curvas experimentais e fazer uma comparação com os dados disponíveis para aquela faixa trabalhada. No caso, uma das curvas experimentais foi determinada por Krupenie *et al.*,¹⁵¹ em que se gerou uma PEC a partir de níveis de energias observados, utilizando uma modificação da abordagem RKR. Para faixa trabalhada, obtiveram-se 26 níveis vibracionais (0-25), sendo os dois últimos (24 e 25) obtidos por extrapolação. Já Kirschner *et al.*⁹⁶ geraram uma PEC a partir de dados experimentais, aplicando outra modificação no procedimento RKR (*second-order* RKR). Nesse caso, determinaram-se 38 níveis vibracionais (0-37) para o intervalo trabalhado.

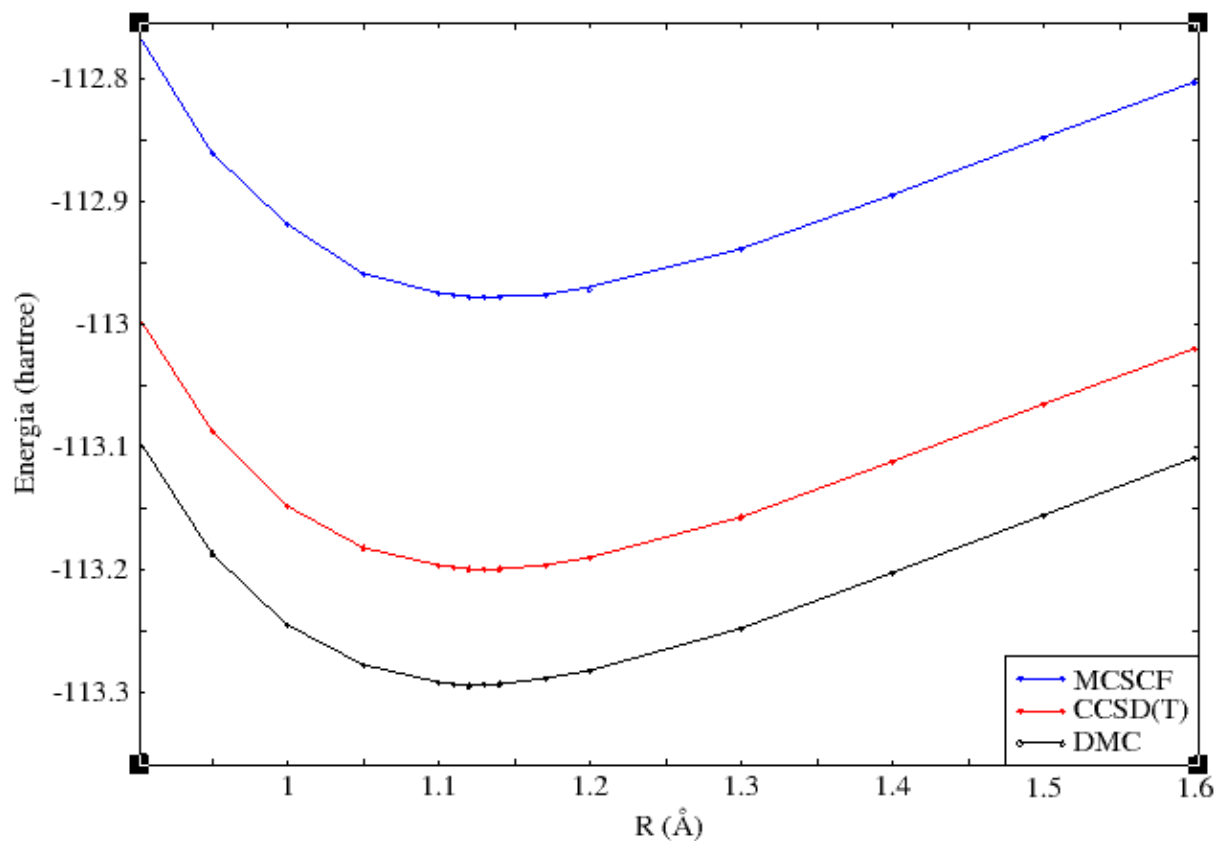


Figura 8: PECs obtidas por métodos teóricos para a molécula CO.

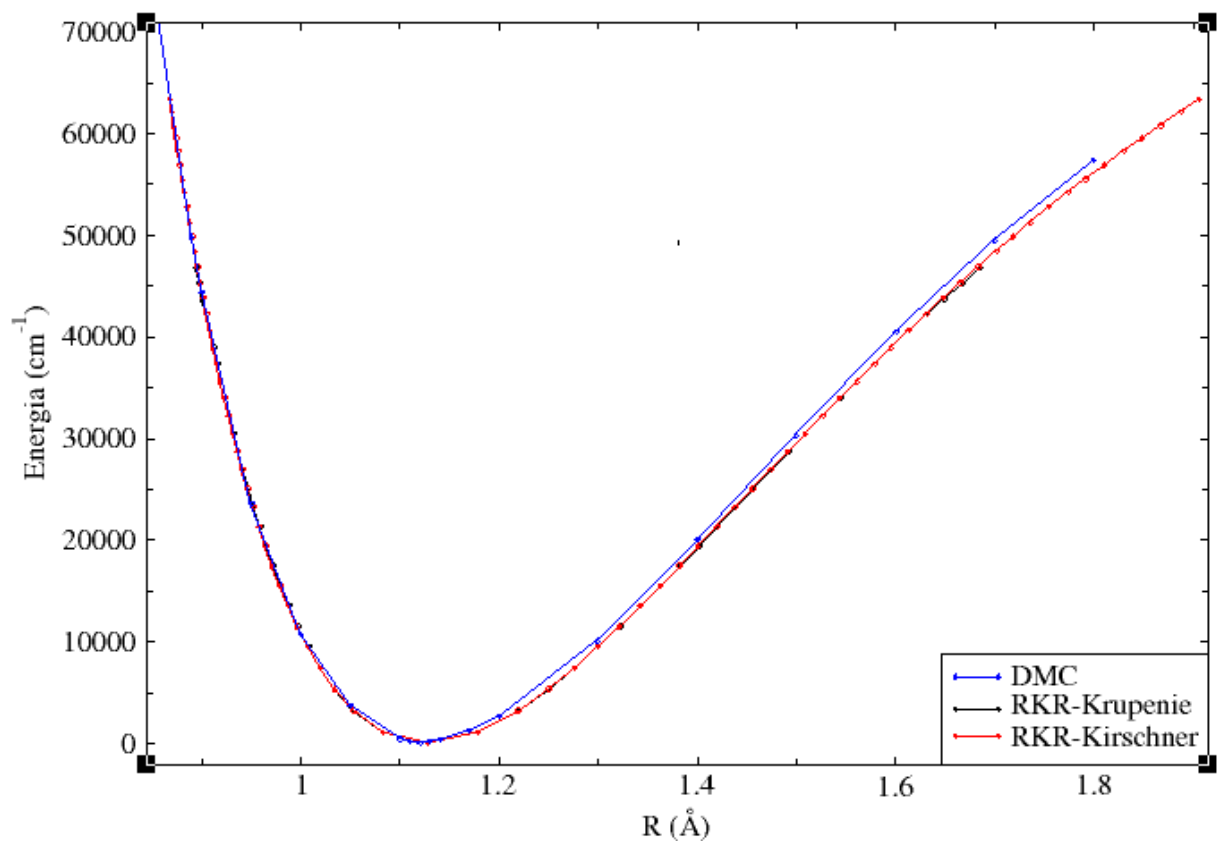


Figura 9: Comparação da PEC DMC com PECs referenciais da literatura.

Observa-se que o DMC produziu resultados satisfatórios se comparado com as PECs RKR, especialmente, para a parte harmônica da curva, se mostrando eficiente para sistemas mais complexos.

Cabe destacar, que a configuração de espaço ativo utilizada foi suficiente apenas em retratar a PEC DMC dada pela Figura 9, servindo, dessa maneira, para o propósito do trabalho com esse sistema. Entretanto, essa configuração não foi suficiente para descrever a região assintótica. Uma das soluções para a geração de uma PEC completa para o sistema CO seria a modificação adequada do espaço ativo (como já descrito no Tópico 4.1.2), provavelmente, adicionando-se orbitais de *core*, realizando-se os testes iniciais na região de atração de longo alcance.

5.1.2 Ajustes das PECs

5.1.2.1 Ajustes para os sistemas H_2^+ , HeH^+ e LiH

Seguindo a ordem metodológica, após a geração das PECs, seguiu-se para os ajustes das curvas de energia potencial. Para os sistemas H_2^+ , HeH^+ e LiH , como descrito na metodologia, realizaram-se os ajustes com a função Rydberg-estendida (Equação 23), com 10 coeficientes ajustáveis determinados pelo método de *Powell*. Os principais parâmetros determinados para as PECs DMC (para os três sistemas) estão presentes na Tabela 22. Na Tabela 23 estão os parâmetros de ajuste para as PECs comparativas do íon HeH^+ , que foram utilizados de base para a determinação das propriedades espectroscópicas. Na Tabela 24 estão os dados de ajustes das PECs comparativas do sistema LiH .

Nota-se pelas Tabelas 22, 23 e 24, que os ajustes foram satisfatórios, tendo desvios (DQM) com ordem de grandeza variando entre 10^{-5} e 10^{-6} u.a., mostrando que todo o procedimento realizado com função Rydberg foi eficiente em retratar as PECs geradas para os sistemas citados.

Tabela 22: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida (c_1 to c_{10}), energia de dissociação (D_e), distância de equilíbrio (R_e) e desvio quadrático médio (DQM) para as PECs dos sistemas H_2^+ , HeH^+ e LiH obtidas via DMC. D_e , R_e e DQM estão em unidades atômicas.

Parâmetros	H_2^+	HeH^+	LiH
c_1	$0,240172055538 \times 10$	$0,126581740849 \times 10$	$0,838498688110 \times 10^0$
c_2	$0,238036755761 \times 10$	$-0,133439874803 \times 10$	$-0,620348843851 \times 10^{-2}$
c_3	$0,151131665331 \times 10$	$0,867004210634 \times 10^0$	$0,282212610095 \times 10^{-1}$
c_4	$0,679906667258 \times 10^0$	$-0,586770450955 \times 10^0$	$-0,137016011189 \times 10^{-1}$
c_5	$0,256783289165 \times 10^0$	$0,343357529742 \times 10^0$	$-0,103807954791 \times 10^{-2}$
c_6	$0,811899698864 \times 10^{-1}$	$-0,132011036312 \times 10^0$	$0,847742105913 \times 10^{-3}$
c_7	$0,141274350016 \times 10^{-1}$	$0,299803239112 \times 10^{-1}$	$-0,215380268944 \times 10^{-3}$
c_8	$0,233486604990 \times 10^{-3}$	$-0,361749043901 \times 10^{-2}$	$0,285378807766 \times 10^{-4}$
c_9	$0,125637486273 \times 10^{-2}$	$0,176553416621 \times 10^{-3}$	$-0,107221864422 \times 10^{-5}$
c_{10}	$0,167239786964 \times 10^{-3}$	$0,954601167818 \times 10^{-9}$	$-0,318673842259 \times 10^{-7}$
D_e	0,102057	0,07473	0,09211
R_e	2,00	1,4632	3,015
DQM	$5,35 \times 10^{-5}$	$9,38 \times 10^{-5}$	$7,34 \times 10^{-5}$

Tabela 23: Parâmetros relacionados com o ajuste Rydberg para as PECs do íon HeH^+ , obtidas via *Hartree-Fock* (HF), CCSD(T) e ajuste realizado na PEC obtida por Pachucki. D_e , R_e e DQM estão em unidades atômicas.

Parâmetros	HF	CCSD(T)	Pachucki ^a
c_1	$0,374595401947 \times 10$	$0,210473198975 \times 10$	$0,209747216383 \times 10$
c_2	$0,481838631329 \times 10$	$0,104934424724 \times 10^0$	$0,890471190092 \times 10^{-1}$
c_3	$0,332386764521 \times 10$	$0,293907733546 \times 10^0$	$0,284152739625 \times 10^0$
c_4	$0,148190022782 \times 10$	$-0,241068309133 \times 10^0$	$-0,240013970190 \times 10^0$
c_5	$0,345424056009 \times 10$	$0,118395709258 \times 10^0$	$0,138829432856 \times 10^0$
c_6	$0,494391999522 \times 10^0$	$-0,319252773243 \times 10^{-1}$	$-0,569340696338 \times 10^{-1}$
c_7	$-0,437098040036 \times 10$	$0,173546767211 \times 10^{-1}$	$0,300085000631 \times 10^{-1}$
c_8	$0,416959004806 \times 10$	$-0,703478225231 \times 10^{-2}$	$-0,102395629134 \times 10^{-1}$
c_9	$-0,146657002980 \times 10$	$0,140591723774 \times 10^{-2}$	$0,180149618215 \times 10^{-2}$
c_{10}	$0,198206826170 \times 10^0$	$-0,102409456194 \times 10^{-3}$	$-0,121324625093 \times 10^{-3}$
D_e	0,071234	0,074845	0,0748077
R_e	1,4632	1,4632	1,4632
DQM	$8,12 \times 10^{-5}$	$5,86 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-6}$

a- Ajuste realizado os dados de PEC obtido pelo Trabalho de Pachucki.⁷⁵

Tabela 24: Parâmetros relacionados ao ajuste Rydberg obtidos para a molécula LiH a partir das PECs obtidas via CCSD(T) e (MCSCF).

Parâmetros	CCSD(T)	MCSCF
c_1	$0,697614684116 \times 10^0$	$0,847714284572 \times 10^0$
c_2	$-0,108340703495 \times 10^0$	$-0,359066315121 \times 10^{-1}$
c_3	$0,306135777404 \times 10^{-1}$	$0,177247856262 \times 10^{-1}$
c_4	$-0,145873893133 \times 10^{-1}$	$-0,182015128233 \times 10^{-1}$
c_5	$0,265055825618 \times 10^{-2}$	$0,974973881805 \times 10^{-3}$
c_6	$-0,118664263059 \times 10^{-2}$	$0,115349196232 \times 10^{-3}$
c_7	$0,375117948429 \times 10^{-3}$	$0,116532890384 \times 10^{-3}$
c_8	$-0,450653262867 \times 10^{-4}$	$-0,235879290081 \times 10^{-4}$
c_9	$0,156785157030 \times 10^{-5}$	$0,865423315056 \times 10^{-6}$
c_{10}	$0,251138356033 \times 10^{-7}$	$0,301924149479 \times 10^{-7}$
D_e (hartree)	0,091679	0,071120
R_e (bohr)	3,040	3,090
DQM (hartree)	$2,99 \times 10^{-5}$	$2,65 \times 10^{-5}$

5.1.2.2 Ajustes para o sistema Li₂

Para o sistema Li₂ foram analisadas e implementadas as funções Rydberg-estendida com 10 coeficientes (Equação 23), Rydberg-generalizada com 11 parâmetros ajustáveis (modificação realizada a partir da Equação 25), polinomial com 7 coeficientes (Equação 27) e *Bond Order* com 11 parâmetros ajustáveis (Equação 26). Todos os parâmetros ajustáveis estão disponíveis na Tabela 25. Percebe-se que todos os valores obtidos pelo desvio quadrático médio ficaram dentro de um intervalo de grandeza entre 10^{-4} e 10^{-5} unidades atômicas.

Para o DMC, os ajustes das curvas denominadas DMC-Ryd, DMC-polinomial e DMC-BO2 foram realizados no intervalo entre 3,44 e 21 bohr. Todas as demais foram utilizando todos os pontos (das PECs) apresentados na Tabela 20. Com isso, observa-se que todos os ajustes foram satisfatórios e conseguiram descrever bem o sistema em questão.

Tabela 25: Parâmetros relacionados com os ajustes Rydberg (Ryd), q-Rydberg (qRyd), polinomial e *Bond Order* (BO) para as PECs da molécula Li₂, obtidas via DMC e CCSD(T). D_e , R_e e DQM estão em unidades atômicas.

Parâmetros	DMC-Ryd ^a	DMC-qRyd ^b	DMC-polinomial ^c
c_1	$-0,625685573968 \times 10^0$	$0,166853 \times 10^0$	$-0,376843382433 \times 10^{-1}$
c_2	$-0,280731590007 \times 10^{-1}$	$-0,197256 \times 10^0$	$0,207446779906 \times 10^0$
c_3	$-0,103937513487 \times 10^{-1}$	$0,442600 \times 10^{-1}$	$-0,375797246612 \times 10^0$
c_4	$0,343512845054 \times 10^{-2}$	$-0,354005 \times 10^{-2}$	$0,311284040052 \times 10^0$
c_5	$-0,193924364029 \times 10^{-2}$	$-0,135015 \times 10^{-3}$	$-0,137275642842 \times 10^0$
c_6	$0,337510756191 \times 10^{-3}$	$0,301521 \times 10^{-4}$	$0,310516573638 \times 10^{-1}$
c_7	$-0,145903932794 \times 10^{-4}$	$0,835837 \times 10^{-6}$	$-0,282168635583 \times 10^{-2}$
c_8	$-0,660076755250 \times 10^{-6}$	$-0,165275 \times 10^{-6}$	-
c_9	$0,432014929476 \times 10^{-7}$	$-0,772623 \times 10^{-8}$	-
c_{10}	$0,000000000000 \times 10^0$	$0,747855 \times 10^{-9}$	-
q	-	$0,624245 \times 10^0$	-
D_e	0,03779	0,03779	0,03779
R_e	5,05	5,05	5,05
DQM	$3,58 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-4}$	$4,49 \times 10^{-4}$
Parâmetros	DMC-BO ^d	DMC-BO2 ^e	CCSD(T)-BO ^f
c_1	$-0,743880678124 \times 10^{-1}$	$0,295946753760 \times 10^{-2}$	$-0,496494390745 \times 10^{-2}$
c_2	$0,216340873889 \times 10^{-1}$	$-0,199888594264 \times 10^0$	$0,731599414864 \times 10^{-1}$
c_3	$-0,212027969876 \times 10^{-2}$	$0,179656319559 \times 10^0$	$-0,482155438252 \times 10^0$
c_4	$0,711774761604 \times 10^{-1}$	$0,155068012636 \times 10^0$	$0,577716824356 \times 10^0$
c_5	$-0,786258633399 \times 10^{-1}$	$-0,289814102815 \times 10^0$	$-0,158191471374 \times 10^0$
c_6	$0,210030890521 \times 10^{-1}$	$0,938988432590 \times 10^{-1}$	$-0,852381865218 \times 10^{-1}$
c_7	$0,636936665423 \times 10^{-2}$	$0,271313366735 \times 10^{-1}$	$0,377282824582 \times 10^{-1}$
c_8	$-0,218657399993 \times 10^{-2}$	$0,149250886554 \times 10^{-1}$	$-0,220489269571 \times 10^{-2}$
c_9	$-0,837032926296 \times 10^{-3}$	$-0,294952011351 \times 10^{-1}$	$0,116076897738 \times 10^{-1}$
c_{10}	$0,262153298377 \times 10^{-3}$	$0,782006174833 \times 10^{-2}$	$-0,541543468104 \times 10^{-2}$
c_{11}	$0,554324021468 \times 10^0$	$0,369356741690 \times 10^0$	$0,239383932715 \times 10^0$
D_e	0,03779	0,03779	0,037968
R_e	5,05	5,05	5,10
DQM	$4,71 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-4}$	$4,35 \times 10^{-5}$

a- PEC DMC ajustada com função Rydberg; b- PEC DMC + ajuste qRyd; c- PEC DMC + ajuste com função polinomial; d- PEC DMC + ajuste *Bond Order*; e- ajuste com *Bond Order*, mas utilizando outro intervalo de distância; f- PEC CCSD(T) + ajuste *Bond Order*.

5.1.2.3 Ajustes para o sistema CO

Para o sistema CO, os melhores ajustes encontrados foram com as funções: *Bond Order* (Equação 26) para o DMC, CCSD(T) e MCSCF; Polinomial-modificada (Equação 85) para o DMC e Rydberg-estendida (Equação 23) para o MRCI (referente ao trabalho de Shi *et al.*¹⁰⁴). Lembrando que a função Polinomial-modificada foi implementada neste trabalho, a partir do ajuste da PEC DMC.

A Tabela 26 mostra todos os parâmetros dos ajustes realizados com a função *Bond Order* (BO), além dos parâmetros determinados para a função Polinomial-modificada (poli) e para a função Rydberg-estendida (Ryd). A diferença entre as denominações poli-1 e poli-2 está no intervalo de R que foi utilizado no ajuste, dessa maneira, para o DMC-poli-1, foram utilizados pontos mais próximos da região harmônica (0,89 Å -1,7 Å). Para DMC-poli-2 e para os outros métodos da Tabela 26, utilizou-se o intervalo dado pela Tabela 21. Em relação ao MRCI-Ryd-Shi, o melhor ajuste encontrado foi para o intervalo entre 0,85 Å e 4,55 Å.

Para os ajustes das PECs DMC, todos os desvios (DQM) ficaram na mesma ordem de grandeza do erro do método (10^{-4} u.a.).

Tabela 26: Parâmetros relacionados com os ajustes Rydberg (Ryd), *Bond Order* (BO) e polinomial-modificada para as PECs da molécula Li_2 , obtidas via DMC, CCSD(T), MCSCF e com a PEC comparativa (MRCI). Com distância R_e em Å e DQM em hartree.

Parâmetros	DMC-BO	CCSD(T)-BO	MSCSF-BO
c_1	$0,879601346481 \times 10^0$	$-0,924230202628 \times 10^2$	$0,795969987076 \times 10^0$
c_2	$-0,998439465509 \times 10^0$	$0,321084217723 \times 10^3$	$-0,939082975420 \times 10^0$
c_3	$-0,516681235108 \times 10^1$	$-0,220326431538 \times 10^3$	$-0,919929347212 \times 10^0$
c_4	$0,126780614801 \times 10^2$	$-0,356061864137 \times 10^3$	$0,111327072596 \times 10^1$
c_5	$-0,132681977782 \times 10^2$	$0,465100035085 \times 10^3$	$-0,602665437791 \times 10^0$
c_6	$0,696197509246 \times 10^1$	$0,324803716276 \times 10^2$	$-0,556540829266 \times 10^0$
c_7	$-0,113846181044 \times 10^1$	$-0,169041753178 \times 10^3$	$0,123691201200 \times 10^1$
c_8	$-0,362189121423 \times 10^0$	$-0,226223865191 \times 10^2$	$-0,356031402335 \times 10^0$
c_9	$0,171781232133 \times 10^0$	$0,362259671558 \times 10^2$	$-0,179339782902 \times 10^0$
c_{10}	$-0,178708754811 \times 10^{-1}$	$0,533450675786 \times 10^1$	$0,153222874096 \times 10^0$
c_{11}	$0,929081493116 \times 10^0$	$0,308289021098 \times 10^0$	$0,644989816367 \times 10^0$
R_e	1,12	1,13	1,14
DQM	$4,27 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-4}$	$9,29 \times 10^{-4}$
Parâmetros	DMC-poli-1	DMC-poli-2	MRCI-Ryd-Shi
c_1	$0,333266707186 \times 10^1$	$0,139383400862 \times 10^1$	$0,351253388181 \times 10^1$
c_2	$-0,259074497548 \times 10^1$	$-0,225900170009 \times 10^1$	$0,882834594826 \times 10^0$
c_3	$0,179195891090 \times 10^1$	$-0,488518997348 \times 10^0$	$0,932655811101 \times 10^0$
c_4	$0,799825104574 \times 10^{-1}$	$0,113693914412 \times 10^1$	$-0,137510753345 \times 10^0$
c_5	$-0,215546700882 \times 10^0$	$0,267572056027 \times 10^1$	$0,194171259412 \times 10^1$
c_6	$0,159443455631 \times 10^1$	$-0,690447953938 \times 10^{-2}$	$-0,669128564082 \times 10^1$
c_7	$-0,542746589579 \times 10^1$	$-0,883793367459 \times 10^1$	$0,774856704994 \times 10^1$
c_8	$-0,160606214852 \times 10^1$	$-0,162672228085 \times 10^1$	$-0,446665437475 \times 10^1$
c_9	$0,341168068083 \times 10^0$	$0,504414268027 \times 10^1$	$0,126311874035 \times 10^1$
c_{10}	$-0,223362542867 \times 10^1$	$-0,228662187572 \times 10^1$	$-0,137091666721 \times 10^0$
R_e	1,12	1,12	1,13
DQM	$5,10 \times 10^{-4}$	$5,26 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^{-4}$

Como relatado, os ajustes para o CO e os demais sistemas foram satisfatórios, ou seja, as funções indicadas foram representativas para as respectivas PECs. Dessa forma, a estratégia

adotada (descrita no Tópico 4.3) teve uma contribuição importante para precisão dos resultados determinados, como será visto a partir do Tópico 5.

5.1.3 Propriedades espectroscópicas dos sistemas diatômicos

Após os ajustes das funções, o próximo passo foi a determinação das propriedades espectroscópicas rovibracionais com os procedimentos Dunham e DVR (como descrito no Tópico 4.4). Como relatado, necessitaram-se dos coeficientes ajustáveis de cada função, da energia de dissociação (D_e), distância de equilíbrio (R_e) e da massa reduzida calculada para cada sistema (Tabela 11). Com isso, para todos os sistemas, foram determinados: as constantes espectroscópicas rovibracionais, os níveis vibracionais com suas respectivas energias vibracionais puras dentro do limite de dissociação e as transições vibracionais entre dois níveis consecutivos.

5.1.3.1 Íon H_2^+

Para o cálculo das propriedades espectroscópicas para o sistema H_2^+ , necessitaram-se dos parâmetros gerados com a função Rydberg-estendida, além da massa reduzida calculada para o sistema H_2^+ (918,491088 u.a.). Com isso, inicialmente, determinaram-se as constantes espectroscópicas rovibracionais com as abordagens Dunham e DVR. Todos os resultados estão disponíveis na Tabela 27.

De modo suplementar, para comparação, adicionaram-se resultados de três trabalho teóricos da literatura. Alexander *et al.*⁶⁴ geraram uma PEC via VMC, que foi ajustada por uma função polinomial e, por fim, calcularam as constantes espectroscópicas via método Dunham. Já as energias eletrônicas de Beckel *et al.*⁶¹ foram calculadas por meio de uma combinação de técnicas numéricas de *Runge-Kutta* e *Adams-Moulton* com a utilização de um potencial com correções adiabáticas, realizando o cálculo das propriedades espectroscópicas via Dunham. Ishikawa *et al.*⁵⁹ obtiveram soluções precisas para a equação de *Schrödinger* e equações de *Dirac* pela metodologia denominada FC (*free-complement*), desenvolvida pelos autores. Para os ajustes, os autores utilizaram a função Rydberg-estendida (ER). Para todos os casos relatados, os resultados obtidos foram satisfatórios, estando compatíveis com os valores referenciais.

Utilizando os valores obtidos por vias experimentais¹⁴⁹ como base comparativa, percebe-se que as combinações DMC-Dunham e DMC-DVR, se destacaram em relação às demais abordagens teóricas, se considerados os resultados para a constante harmônica (ω_e). Já para a constante anarmônica de primeira ordem ($\omega_e x_e$), a metodologia DMC-DVR gerou o resultado mais próximo ao experimental e apesar de a combinação DMC-Dunham gerar um resultado satisfatório para essa constante, o valor determinado foi o que mais se distanciou do experimental (dentre as abordagens teóricas). Os resultados obtidos para a constante rotacional de equilíbrio (B_e), também, estão de acordo com o experimental. Lembrando que essa constante apenas depende da distância de equilíbrio e da massa reduzida (Equação 32). De modo geral, os resultados mostram que houve uma descrição satisfatória de todas as regiões da PEC, atingindo uma precisão no mesmo patamar da experimental, sobretudo, para a combinação DMC-DVR.

Tabela 27: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o íon H_2^+ .

Métodos	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	a_e (cm^{-1})	γ_e (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})
Alexander ^a	2323,98	67,30	-	1,60	-	29,96
Beckel ^b	2323,55	67,51	0,94	1,59	$3,23 \times 10^{-2}$	29,97
Ishikawa (ER) ^c	2324,38	68,61	-	1,60	-	29,95
DMC-Dunham	2321,92	62,59	0,82	1,46	$2,15 \times 10^{-2}$	29,86
DMC-DVR	2321,95	66,35	0,50	1,49	$3,19 \times 10^{-3}$	29,86
Radzig (Exp) ^d	2322	66	-	1,68	-	30,2

a- Alexander *et al.*⁶⁴; b- Beckel *et al.*⁶¹; c- Ishikawa *et al.*⁵⁹; d- Experimental¹⁴⁹.

Outras propriedades foram calculadas resolvendo-se a equação nuclear de *Schrödinger* via DVR. Inicialmente, calcularam-se as energias vibracionais ($E_{v,0}$). Os valores obtidos pela combinação DMC-DVR estão disponíveis na Tabela 28. Além desses resultados, utilizaram-se como comparativos, resultados de dois trabalhos da literatura. Beckel *et al.*⁶¹ realizaram dois procedimentos. No primeiro (denominado Beckel-B-O), utilizou-se um potencial *Born-Oppenheimer* expandido em uma série Dunham. Já no segundo (Beckel-Adiab), utilizou-se um potencial com correções adiabáticas, como já relatado. O outro trabalho comparativo foi o de Wind,⁶⁰ em que se calcularam os níveis de energia, considerando várias combinações entre os números quânticos vibracional (v) e rotacional (J), resolvendo-se, numericamente, uma equação desenvolvida por Cohen *et al.*,¹⁵² obtendo-se bons resultados em relação aos referenciais. Percebe-se pela Tabela 28, que os resultados obtidos com o DMC estão de acordo com os demais resultados teóricos da literatura, atingindo uma precisão em relação aos

resultados de Beckel-B-O de até cinco casas decimais, demonstrando uma precisão satisfatória da combinação DMC-DVR.

Tabela 28: Energias vibracionais puras ($E_{\nu,0}$), para cada nível vibracional (ν), obtidas via DMC-DVR para o sistema H_2^+ . Adicionalmente, para comparação, estão disponíveis outros resultados relatados na literatura.

ν	$E_{\nu,0}$ (DMC) u.a.	$E_{\nu,0}$ (Beckel-B-O) ^a u.a.	$E_{\nu,0}$ (Beckel-Adiab) ^a u.a.	$E_{\nu,0}$ (Wind) ^b u.a.
0	-0,597397	-0,597395831	-0,597138381	-0,59713932
1	-0,587401	-0,587408102	-0,587153939	-0,58715483
2	-0,577989	-0,578000561	-0,577749204	-0,57775005
3	-0,569149	-0,569153956	-0,568904933	-0,56890573
4	-0,560858	-0,560852034	-0,560604884	-0,56060565
5	-0,553098	-0,553081471	-0,552835734	-0,55283645
6	-0,545852	-0,545831829	-0,545587051	-0,54558772
7	-0,539112	-0,539095576	-0,538851303	-0,53885193
8	-0,532876	-0,532868140	-0,532623919	-0,53262447
9	-0,527149	-0,527148027	-0,526903405	-0,52690388
10	-0,521937	-0,521936999	-0,521691522	-0,52169191
11	-0,517248	-0,517240330	-0,516993538	-0,51699381
12	-0,513086	-0,513067137	-0,512818565	-0,51281871
13	-0,509457	-0,509430820	-0,509179990	-0,50918001
14	-0,506370	-0,506349606	-0,506096020	-0,50609594
15	-0,503845	-0,503847140	-0,503590263	-0,50359010
16	-0,501932	-0,501952804	-0,501692052	-0,50169188
17	-0,500745	-0,500699928	-0,500434681	-0,50043456
18	-0,500067	-0,500106589	-0,499836563	-0,49983658
19	-0,499187	-0,500003213	-0,499731035	-0,49973177

a- Beckel *et al.*⁶¹; b- Wind⁶⁰.

Utilizando-se a metodologia DMC-DVR, foram determinados, aproximadamente, 19 níveis vibracionais (0-18) dentro do limite de dissociação para o íon molecular H_2^+ . A disposição desses níveis pode ser visualizada na Figura 10.

Ainda com o DMC-DVR, foram determinadas as frequências de transição (transições vibracionais) entre dois níveis consecutivos ($\nu + 1 \rightarrow \nu$). Todas as transições determinadas estão dispostas na Tabela 29. Apenas para informação, a representação “1→0” indica a diferença de energia vibracional entre o nível 1 e o nível 0, a mesma ideia vale para as demais representações desse tipo. Como comparativos, utilizaram-se os resultados de Bishop *et al.*⁶³ e duas abordagens de Ishikawa *et al.* Na primeira, utilizou-se a função Rydberg-estendida (ER), como já relatado. Já na segunda, utilizou-se a função polinomial Morse-estendida proposta por Dunham (EM-D). Verifica-se que os resultados obtidos pelo DMC-DVR ficaram no mesmo nível dos resultados

teóricos e experimental. De forma complementar, foi possível determinar a energia do ponto zero (ZPE), para o íon H_2^+ , gerando um resultado satisfatório em comparação aos referenciais.

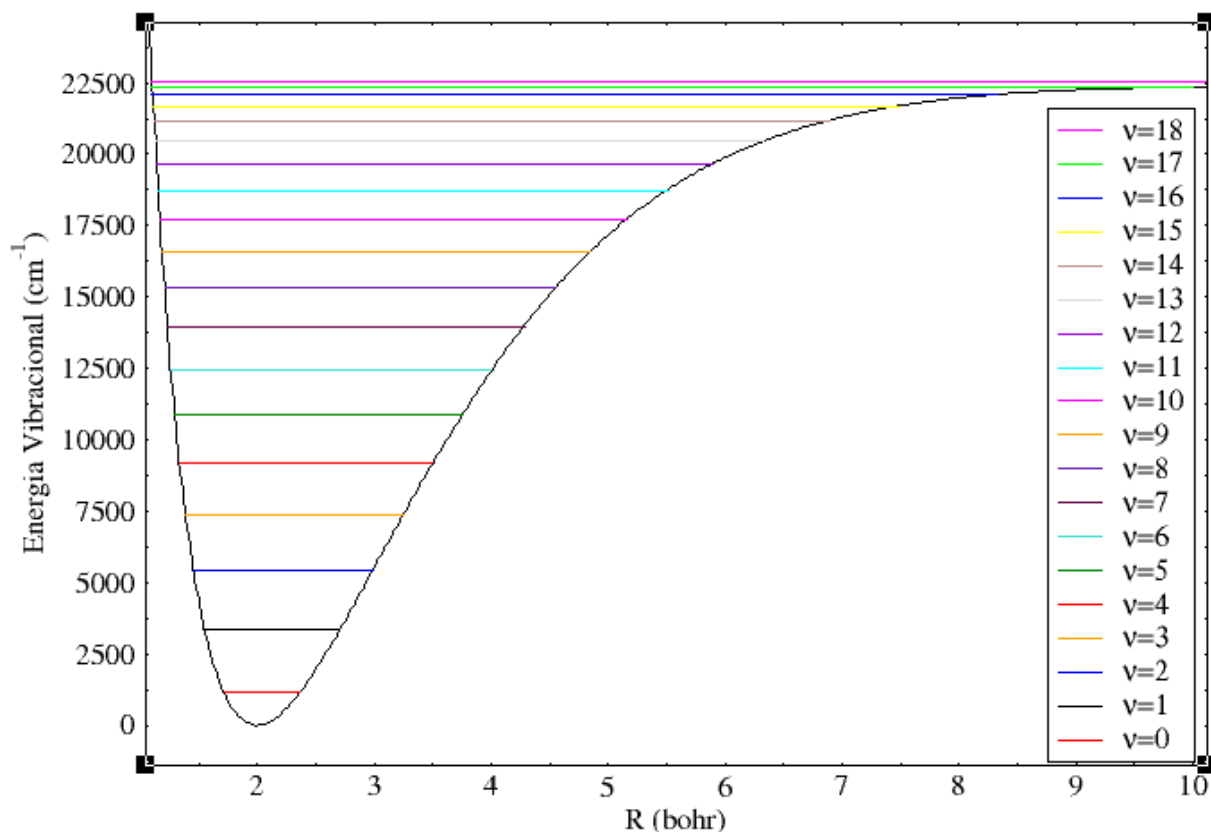


Figura 10: Níveis vibracionais para o sistema H_2^+ com a abordagem DMC-DVR.

Tabela 29: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu + 1 \rightarrow \nu$) e ZPE obtidos via DMC-DVR e por trabalhos da literatura. Todos os valores estão em cm^{-1} .

Métodos	1→0	2→1	3→2	ZPE
Ishikawa (ER) ^a	2190,89	2060,33	1927,21	1145,21
Ishikawa (EM-D) ^a	2191,44	2062,75	1935,61	1145,13
Bishop ^b	2191,13	2063,92	-	-
DMC	2190,86	2062,64	1937,42	1149,19
Experimental ^c	2191,2	2064	-	-

a- Ishikawa *et al.*⁵⁹; b- Bishop *et al.*⁶³; c- Huber *et al.*¹⁵³

Pode-se afirmar, adicionalmente, que os resultados obtidos com a disposição dos níveis dentro do limite de dissociação se mostram compatíveis com o modelo do oscilador, em que para a parte mais harmônica (os níveis iniciais), a valor da diferença entre dois níveis consecutivos está próximo do valor da constante harmônica (ω_e) e para os níveis superiores, essa diferença tende a diminuir com o aumento da anarmonicidade da curva, ficando cada vez menor, o valor da transição vibracional para os níveis superiores. Tal comportamento de fato

acontece para o sistema em questão, como pode ser observado pela Figura 10 e pelas transições vibracionais da Tabela 29.

5.1.3.2 Íon HeH⁺

Para o sistema HeH⁺, as constantes espectroscópicas foram calculadas com o mesmo procedimento descrito para o íon H₂⁺, a partir das PECs ajustadas com a função Rydberg-estendida. As constantes espectroscópicas calculadas com as PECs DMC, CCSD(T) e *Hartree-Fock* (HF) (dados presentes na Tabela 16) estão disponíveis na Tabela 30.

Ainda, foram utilizados como base comparativa, dois resultados obtidos por Kraemer *et al.*,⁷² sendo que na primeira abordagem (denominada Kraemer-BC na Tabela 30) as constantes foram determinadas a partir da PEC gerada por Bishop *et al.*,⁷⁰ já na segunda abordagem (Kraemer-Kolos) empregou-se a PEC gerada por Kolos *et al.*⁶⁹ e em ambos os casos, as constantes foram determinadas via Dunham. Para complemento da comparação, realizou-se um ajuste com a função Rydberg na PEC obtida pelo trabalho de Pachucki,⁷⁵ determinando-se após o ajuste, as constantes espectroscópicas com as metodologias DVR e Dunham.

Tabela 30: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema HeH⁺.

Métodos	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)	a_e (cm ⁻¹)	γ_e (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)
HF-Dunham	3205,32	130,41	11,63	1,97	0,62	34,92
HF-DVR	3249,10	177,45	1,25	2,43	0,14	34,92
CCSD(T)-Dunham	3219,35	154,93	0,79	2,74	1,72×10 ⁻²	34,92
CCSD(T)-DVR	3210,30	151,94	0,28	1,16	1,22	34,92
Kraemer-BC ^a	3218,30	153,50	-	2,70	-	34,91
Kraemer-Kolos ^a	3218,60	153,50	-	2,70	-	34,91
Pachucki-Dunham ^b	3219,03	154,30	0,56	2,73	1,14×10 ⁻²	34,92
Pachucki-DVR ^b	3210,53	151,83	0,33	0,86	1,45	34,92
DMC-Dunham	3236,28	159,81	1,08	2,74	1,22×10 ⁻²	34,92
DMC-DVR	3227,47	156,82	3,18×10 ⁻²	2,72	8,65×10 ⁻³	34,92
Experimental ^c	3228	158	-	2,64	-	34,9

a- Kraemer *et al.*⁷²; b- cálculos executados com PEC de Pachucki⁷⁵; c- Radzig *et al.*¹⁴⁹

Analisando os resultados da Tabela 30, nota-se, como esperado, que os maiores desvios das constantes espectroscópicas (em relação ao experimental¹⁴⁹) foram para o método HF. Os valores dados por Kraemer, Pachucki e CCSD(T) foram razoáveis, particularmente, para as contribuições harmônica (ω_e) e anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$). Considerando os resultados obtidos com a PEC de Pachucki e com o CCSD(T), percebe-se que a metodologia Dunham foi

mais eficiente que a DVR. Por outro lado, para o DMC, a metodologia DVR gerou os melhores resultados em relação aos valores experimentais, especialmente, para as constantes espectroscópicas harmônica (ω_e) e anarmônica de primeira ordem ($\omega_e x_e$). Embora a combinação DMC-DVR tenha sido superior à DMC-Dunham, a metodologia Dunham foi capaz de gerar resultados satisfatórios em comparação com os referenciais.

Como já relatado, a PEC produzida por Pachucki possui os valores de energia eletrônica mais estáveis encontrados na literatura para o sistema HeH^+ . Além disso, os resultados obtidos com a PEC de Pachucki foram satisfatórios, especialmente, com a combinação Pachucki-Dunham. No entanto, as constantes espectroscópicas determinadas a partir do DMC tiveram uma compatibilidade maior com o experimental do que os dois resultados obtidos para Pachucki (Dunham e DVR).

Para o íon HeH^+ , os níveis vibracionais ($J = 0$) foram calculados via metodologia DVR, a partir das curvas obtidas pelo método DMC e pelos dados de Pachucki. A Tabela 31 apresenta os resultados dos níveis vibracionais para esses dois casos. De forma complementar, estão presentes os resultados de Stanke *et al.*,⁷⁴ Pavanello *et al.*⁷³ e Bishop *et al.*⁷⁰ (BishopCH). Stanke *et al.* realizaram cálculos mecânico-quânticos sem assumir a aproximação *Born-Oppenheimer*, incluindo correção relativística (massa-velocidade) de primeira ordem e correção *Darwin*, empregando-se funções ECGs (*explicitly correlated Gaussians*). Pavanello *et al.* não aplicaram a aproximação *Born-Oppenheimer*, utilizando funções de onda expandidas em termos de funções ECGs. Finalmente, Bishop *et al.* empregaram a aproximação *Born-Oppenheimer* e correções adiabáticas em seus cálculos.

A partir da Tabela 31 é possível verificar que todos os resultados estão em concordância entre si. Percebe-se que os casos que assumiram a aproximação *Born-Oppenheimer* (Pachucki e Bishop) ficaram mais próximos dos cálculos DMC (concordando entre a quarta e quinta casa decimal), o que é de se esperar. Os valores dos ZPE obtidos por Pachucki ($1574,41 \text{ cm}^{-1}$), Bishop ($1577,70 \text{ cm}^{-1}$) e pelo DMC ($1581,05 \text{ cm}^{-1}$), também ficaram em consonância. Os demais resultados determinados por vias não adiabáticas e que consideraram os efeitos relativísticos (Pavanello e Stanke), tiveram uma maior compatibilidade entre si e de forma contrária, um maior desvio em relação aos resultados do DMC (entre a segunda e terceira casa).

De forma adicional, há outra concordância em relação à quantidade de níveis dentro do limite de dissociação. Assim, no caso de Pachucki (abordagem com *Born-Oppenheimer*) houve a compatibilidade com o método DMC, em que ambos determinaram 11 níveis vibracionais dentro do limite de dissociação. A disposição desses níveis pode ser visualizada na Figura 11.

Já as abordagens sem *Born-Oppenheimer* (Stanke e Pavanello) obtiveram 12 níveis vibracionais, um a mais que Pachucki e DMC. Portanto, pode-se supor que essa pequena diferença entre as abordagens tem uma maior contribuição da não aplicação da aproximação *Born-Oppenheimer*. Já as correções relativísticas tiveram uma pequena contribuição nessa diferença, visto que a única diferença entre os trabalhos de Stanke e Pavanello, é que Stanke utilizou correções relativísticas e a diferença numérica em relação a Pavanello está apenas a partir da sétima casa decimal.

Tabela 31: Energias vibracionais ($E_{v,0}$) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos comparativos da literatura para o íon HeH^+ .

ν	$E_{v,0}$ -DMC (hartree)	$E_{v,0}$ -Pachucki ^a (hartree)	$E_{v,0}$ -Stanke ^b (hartree)	$E_{v,0}$ -Pavanello ^c (hartree)	$E_{v,0}$ -BishopCH ^d (hartree)
0	-2,971486221	-2,971534754	-2,9710784636	-2,9710784594	-2,97151410
1	-2,958184485	-2,958270225	-2,9578148854	-2,9578148743	-2,95824436
2	-2,946310381	-2,946402702	-2,9459492482	-2,9459492135	-2,94637347
3	-2,935862719	-2,935940918	-2,9354895586	-2,9354895028	-
4	-2,926854819	-2,926907061	-2,9264582927	-2,9264582297	-
5	-2,919313437	-2,919337659	-2,9188927110	-2,9188926470	-
6	-2,913274613	-2,913282149	-2,9128423228	-2,9128422218	-
7	-2,908772581	-2,908791415	-2,9083566198	-2,9083565162	-
8	-2,905818812	-2,90587275	-2,9054435417	-2,9054434203	-
9	-2,904301558	-2,90437214	-2,9039513774	-2,9039512769	-
10	-2,903514476	-2,903668101	-2,9034218311	-2,9034217662	-
11	-	-	-2,9033104889	-2,9033104419	-

a- Energias vibracionais calculadas com PEC de Pachucki⁷⁵ via DVR; b- Stanke *et al.*⁷⁴; Pavanello *et al.*⁷³; Bishop *et al.*⁷⁰

As transições vibracionais entre dois níveis consecutivos, para o HeH^+ , foram determinadas e os valores dessas transições, obtidas para o DMC, estão presentes na Tabela 32, juntamente com os trabalhos de Stanke e Pavanello. Para manter o paralelismo com a associação DMC-DVR, os dados da combinação Pachucki-DVR foram usados para calcular as transições vibracionais. Os resultados denominados Pavanello-exp (Tabela 32) foram obtidos no trabalho de Pavanello *et al.*, a partir de dados experimentais, em que se estimaram as transições vibracionais a partir de espectros de micro-ondas (MW) e infravermelho (IR), obtendo-se valores comparativos confiáveis.

Constata-se que no geral, todos os resultados ficaram em consonância com o referencial Pavanello-exp. Apenas algumas transições com o DMC tiveram um pequeno desvio em relação ao demais métodos.

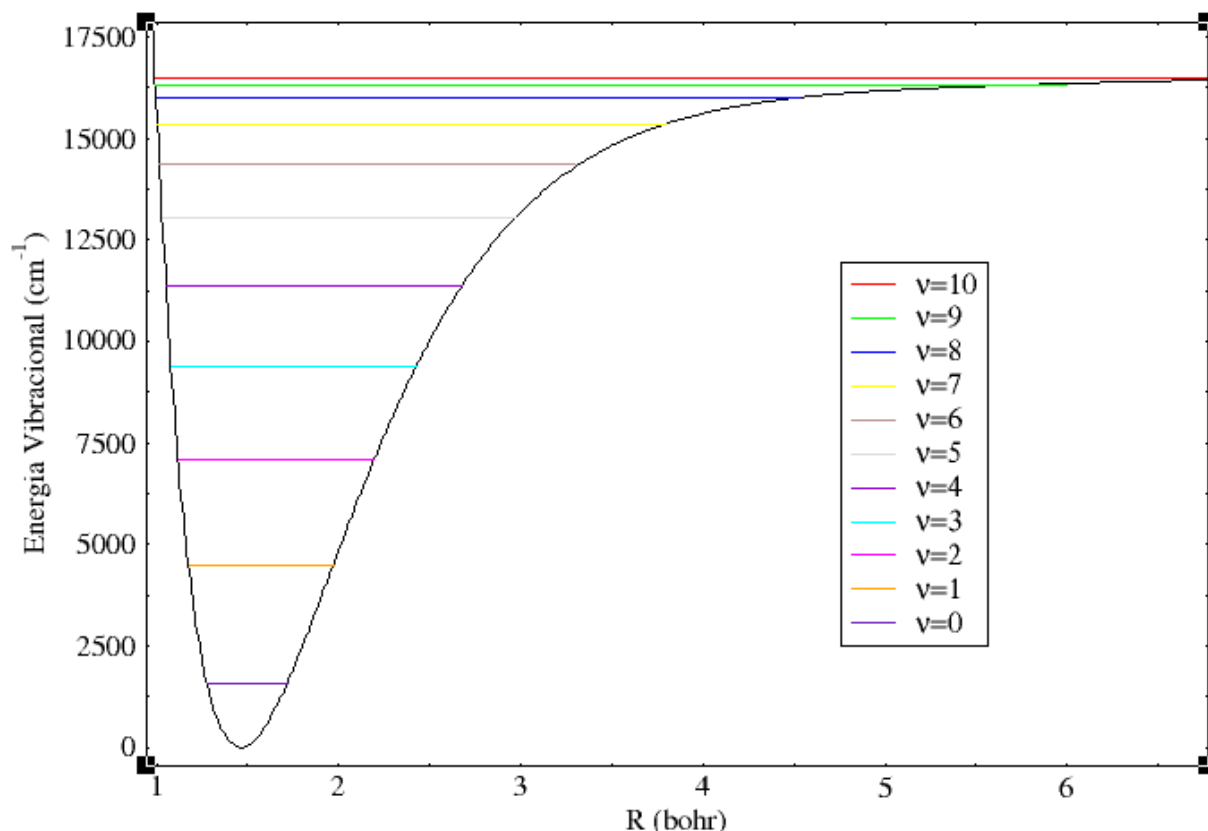


Figura 11: Níveis vibracionais para o sistema HeH^+ com a abordagem DMC-DVR.

Tabela 32: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu + 1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema HeH^+ .

$\nu + 1 \rightarrow \nu$	DMC (cm^{-1})	Pachucki ^a (cm^{-1})	Stanke ^b (cm^{-1})	Pavanello ^c (cm^{-1})	Pavanello-exp ^d (cm^{-1})
1→0	2919,39	2911,23	2911,00	2911,02	2910,96
2→1	2606,06	2604,62	2604,17	2604,21	2604,15
3→2	2293,00	2296,09	2295,58	2295,64	2295,58
4→3	1977,00	1982,70	1982,06	1982,13	1982,20
5→4	1655,14	1661,29	1660,35	1660,45	1661,27
6→5	1325,37	1329,03	1327,79	1327,91	1330,58
7→6	988,08	985,60	984,36	984,50	988,23
8→7	648,28	640,57	639,19	639,35	631,95
9→8	333,00	329,34	327,36	327,49	-
10→9	172,84	154,52	116,15	116,21	-

a- Transições obtidas com dados de Pachucki⁷⁵; b- Stanke *et al.*⁷⁴; c- dados teóricos obtidos de Pavanello *et al.*⁷³; d- dados experimentais obtidos de Pavanello *et al.*⁷³.

Avaliando a disposição dos níveis na Figura 11 e as transições da Tabela 32, verifica-se que o comportamento do sistema HeH^+ está compatível com o modelo do oscilador (já discutido para o H_2^+), tanto na parte harmônica (com valores de transições maiores entre os níveis iniciais,

com a primeira transição mais próxima do valor de ω_e) quanto na parte anarmônica (níveis superiores tendem a ficar mais próximos com o aumento da anarmonicidade da curva).

De modo geral, para o íon HeH^+ , a combinação DMC-DVR conseguiu gerar resultados satisfatórios para todas as propriedades analisadas, ficando compatíveis com os principais referenciais utilizados, mostrando, mais uma vez, a eficiência da estratégia utilizada.

5.1.3.3 Sistema LiH

Com os coeficientes da função Rydberg gerados (utilizando o mesmo procedimento dos sistemas anteriores), procedeu-se ao cálculo das constantes rovibracionais para o sistema LiH. Para as PECs disponíveis na Tabela 18 (MCSCF, CCSD(T) e DMC), as constantes foram calculadas com as abordagens Dunham e DVR. Todos os resultados para essas constantes estão presentes na Tabela 33.

Outros resultados da literatura, de forma complementar, estão disponíveis na Tabela 33. O trabalho de Jonsson *et al.*⁸¹ já foi descrito anteriormente (MCSCF-4, no Tópico 5.1.1.3) e a determinação das constantes rovibracionais foi realizada a partir de uma função de ajuste dada por uma expansão polinomial multiplicada por um termo exponencial (expansão polinomial exponencial), resolvendo-se a equação de *Schrödinger* nuclear numericamente. Meyer *et al.*⁷⁸ utilizaram a abordagem de pares de elétrons acoplados (CEPA), determinando as constantes espectroscópicas rovibracionais a partir de uma combinação de ajustes com funções polinomiais e o emprego da abordagem Dunham. Maniero *et al.*⁸⁵ geraram a PEC a partir da abordagem full-CI (FCIPP), com o emprego de pseudopotenciais, calculando as propriedades espectroscópicas partindo da função de ajuste Rydberg-estendida com 3 coeficientes ajustáveis e utilizando-se a abordagem DVR. Lee *et al.*⁸⁶ utilizaram o método DMC com uma função de onda de entrada *Hartree-Fock* e aplicando correlação explícita (fator *Jastrow*), determinando duas constantes espectroscópicas com uma abordagem a partir da tradicional função potencial de *Morse*. Nasiri *et al.*⁹² aplicaram a mesma abordagem de Lee *et al.*, com uma função de onda de *Slater-Jastrow*, obtendo os determinantes a partir do método *Hartree-Fock*, determinando as propriedades rovibracionais, aplicando a função de ajuste de *Hulbert-Hirschfelder* e o método numérico *Numerov* para resolução da equação de *Schrödinger* nuclear. Trail *et al.*⁸⁷ empregaram o método DMC com uma função de onda teste gerada pelo método MCSCF, usando pseudopotenciais e correlação explícita (fator *Jastrow*), calculando as constantes espectroscópicas com a metodologia Dunham, realizando os ajustes com uma função potencial

Lennard-Jones modificada. Resultados experimentais de Orth *et al.*⁸⁰ e Radzig *et al.*¹⁴⁹ foram relatados como dados de referência.

Tabela 33: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema LiH.

Métodos	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	γ_e (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})
MCSCF-Dunham	1299,06	23,10	0,19	0,22	$3,14 \times 10^{-3}$	7,16
MCSCF-DVR	1298,29	22,80	0,08	0,23	$2,20 \times 10^{-3}$	7,16
CCSD(T)-Dunham	1391,30	23,08	0,19	0,21	$1,78 \times 10^{-3}$	7,40
CCSD(T)-DVR	1390,92	23,04	0,18	0,21	$1,82 \times 10^{-3}$	7,40
Jonsson(MCSCF-4) ^a	1355,7	21,8	0,04	0,21	-	7,34
Meyer (CEPA) ^b	1401,5	22,5	-	0,21	-	7,48
Maniero (FCIPP) ^c	1405,70	21,21	0,02	0,19	-	7,51
Lee (DMC) ^d	1417	24,8	-	-	-	-
Nasiri (DMC) ^e	1406,00	21,50	0,10	0,22	-	7,40
Trail (DMC) ^f	1406	23,8	0,4	0,22	-	7,62
DMC-Dunham	1406,55	23,93	0,31	0,23	$3,90 \times 10^{-3}$	7,53
DMC-DVR	1405,87	23,67	0,22	0,23	$3,23 \times 10^{-3}$	7,53
Orth-Exp ^g	1405,86	23,37	0,21	0,22	$2,72 \times 10^{-3}$	7,52
Exp ^h	1405,6	23,2	-	0,22	-	7,51

a- Jonsson *et al.*⁸¹; b- Meyer *et al.*⁷⁸; c- Maniero *et al.*⁸⁵; d- Lee *et al.*⁸⁶; e- Nasiri *et al.*⁹²; f- Trail *et al.*⁸⁷; g- Orth *et al.*⁸⁰; h- Radzig *et al.*¹⁴⁹

Analisando os resultados para as constantes, observa-se que todos os métodos forneceram resultados satisfatórios para a contribuição anarmônica de primeira ordem ($\omega_e x_e$) e para as duas constantes de acoplamento (γ_e e α_e). Já para a contribuição harmônica, verifica-se que os maiores desvios foram para os resultados obtidos com a PEC MCSCF. O CCSD(T) produziu desvios maiores que os métodos CEPA e FCIPP, exceto para a contribuição anarmônica de segunda ordem ($\omega_e y_e$).

Considerando apenas os cálculos DMC, o maior desvio foi com a abordagem empregada por Lee, o que pode ser explicado pelo uso de uma função de onda mais simples. Embora a função de onda utilizada por Lee seja basicamente a mesma utilizada por Nasiri, os resultados tiveram uma pequena diferença. Essa diferença pode ser explicada pela utilização de parâmetros distintos na otimização do fator *Jastrow* e, adicionalmente, pela utilização de funções de ajuste ou procedimentos de implementação diferentes. A abordagem de Trail (DMC) utilizou uma metodologia mais complexa e obteve excelente resultado para as constantes, embora, tenha gerado o maior desvio para a contribuição anarmônica de segunda ordem. Já a metodologia DMC-Dunham produziu resultados de acordo com o Trail, com pequenas diferenças. Mais uma vez, o destaque foi para a abordagem DMC-DVR, que produziu os melhores resultados para

todas as constantes, mostrando a confiabilidade da combinação DMC-DVR, produzindo os resultados mais compatíveis com os referenciais experimentais.

A Tabela 34 mostra os níveis vibracionais da abordagem DMC-DVR com os valores experimentais de Chan⁸² e Orth⁸⁰. De forma complementar, adicionaram-se os resultados teóricos obtidos por Tung *et al.*,⁹⁰ trabalhos já relatado anteriormente (Tung-ECG, na Figura 6), em que se realizou o cálculo das propriedades espectroscópicas com o programa *Le Roy's LEVEL 8.0*.

Tabela 34: Energias vibracionais ($E_{v,0}$) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos comparativos da literatura para a molécula LiH.

ν	$E_{v,0}$ -DMC (cm^{-1})	$E_{v,0}$ -Tung ^a (cm^{-1})	$E_{v,0}$ -Chan-Exp ^b (cm^{-1})	$E_{v,0}$ -Orth-Exp ^c (cm^{-1})
0	698,43	698,00	697,88	698,12
1	2058,11	2057,77	2057,59	2058,01
2	3372,41	3372,67	3372,48	3372,78
3	4642,65	4643,64	4643,37	4643,54
4	5869,89	5871,50	5871,14	5871,27
5	7054,30	7057,01	7056,58	7056,74
6	8198,37	8200,81	8200,35	8200,60
7	9300,61	9303,43	9302,95	9303,32
8	10361,80	10365,26	10364,73	10365,19
9	11381,95	11386,50	11385,90	11386,35
10	12360,84	12367,14	12366,42	12366,78
11	13298,05	13306,87	13306,04	13306,30
12	14192,92	14205,04	14204,13	14204,55
13	15044,55	15060,61	15059,61	-
14	15851,73	15871,87	15870,80	-
15	16612,84	16636,40	16635,24	-
16	17325,76	17350,77	17349,46	-
17	17987,65	18010,15	18008,73	-
18	18594,54	18607,87	18606,62	-
19	19140,62	19135,56	19134,53	-
20	19616,43	19582,75	19581,14	-
21	20002,87	19932,95	19932,13	-
22	20211,75	20171,26	20169,84	-

a- Tung *et al.*⁹⁰; b- Chan *et al.*⁸²; c- Orth *et al.*⁸⁰

Verifica-se que todos os resultados para o DMC (inclusive o ZPE = 698,43 cm^{-1}) estão de acordo com os dados teórico e experimentais, em que os maiores desvios encontrados foram para os últimos três níveis. A abordagem DMC-DVR determinou 23 níveis vibracionais (0-22) dentro do limite de dissociação. Esse número de níveis é igual ao obtido (experimentalmente)

por Chan e, teoricamente, por Tung. Na Figura 12, pode-se visualizar a disposição de todos os 23 níveis encontrados pela combinação DMC-DVR para o sistema LiH.

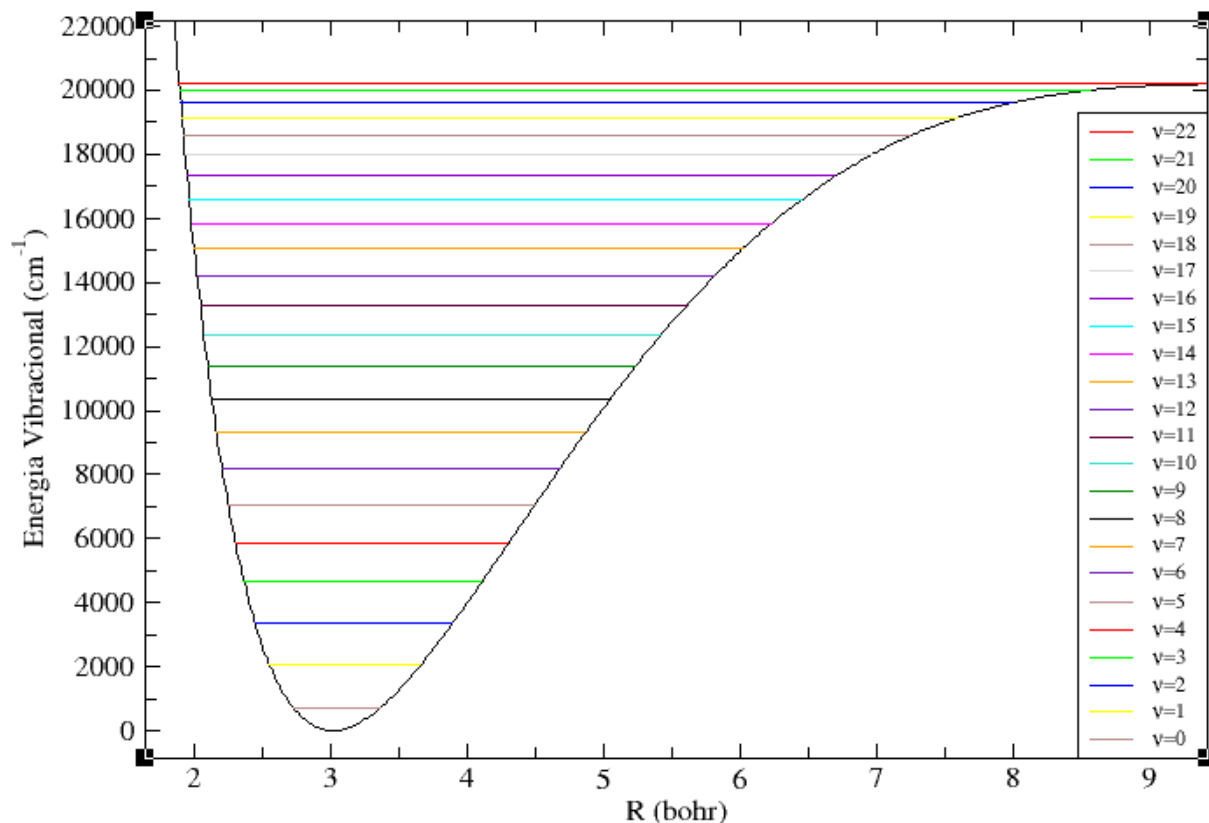


Figura 12: Níveis vibracionais obtidos via DMC-DVR para o sistema LiH.

A Tabela 35 apresenta as 22 transições vibracionais (DMC) do LiH. Constatou-se que todos os resultados estão em consonância entre si. Observou-se que as transições do DMC-DVR (a maioria das transições) estão mais próximas dos dados de referência teórico (Tung-ECG) e experimental (Chan-Exp) do que dos resultados do DMC de Nasiri. Além disso, o DMC-DVR se destaca em relação à abordagem sofisticada FCIPP de Maniero, estando, mais uma vez, compatível com os resultados mais refinados da literatura.

Analisando a Figura 12 e a Tabela 35, nota-se que os níveis vibracionais tendem a ficar mais próximos com o aumento do nível, mostrando um comportamento semelhante aos sistemas anteriores em relação à harmonicidade e à anarmonicidade do modelo do oscilador.

Com base nos resultados, constata-se que a estratégia adotada conseguiu gerar resultados satisfatórios para todas as propriedades determinadas, confirmando a eficácia da abordagem DMC-DVR em retratar o sistema LiH.

Tabela 35: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu + 1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema LiH.

$\nu + 1$ $\rightarrow \nu$	DMC DVR (cm^{-1})	Nasiri ^a DMC (cm^{-1})	Tung ^b ECG (cm^{-1})	Maniero ^c FCIPP (cm^{-1})	Chan ^d Exp (cm^{-1})	Orth ^e Exp (cm^{-1})
1→0	1359,68	1356,30	1359,77	1363,05	1359,71	1359,89
2→1	1314,30	1311,52	1314,90	1320,31	1314,89	1314,77
3→2	1270,24	1267,88	1270,97	1277,31	1270,89	1270,76
4→3	1227,23	1225,27	1227,86	1234,00	1227,77	1227,73
5→4	1185,04	1183,46	1185,51	1190,30	1185,44	1185,47
6→5	1143,44	1142,33	1143,80	1146,17	1143,77	1143,86
7→6	1102,23	1101,69	1102,62	1101,55	1102,60	1102,72
8→7	1061,20	1061,37	1061,83	1056,38	1061,78	1061,87
9→8	1020,15	1021,19	1021,24	1010,57	1021,17	1021,16
10→9	978,89	981,01	980,64	964,07	980,52	980,43
11→10	937,20	940,66	939,73	916,80	939,62	939,52
12→11	894,87	899,94	898,17	868,65	898,09	898,25
13→12	851,63	859,09	855,57	819,54	855,48	-
14→13	807,17	818,39	811,26	769,34	811,19	-
15→14	761,11	778,48	764,53	717,91	764,44	-
16→15	712,92	740,44	714,37	665,10	714,22	-
17→16	661,89	702,81	659,38	610,70	659,27	-
18→17	606,89	-	597,72	554,48	597,89	-
19→18	546,07	-	527,69	496,11	527,91	-
20→19	475,81	-	447,19	435,18	446,61	-
21→20	386,44	-	350,20	371,15	350,99	-
22→21	208,89	-	238,31	303,19	237,71	-
23→22	-	-	-	230,03	-	-
24→23	-	-	-	149,53	-	-

a- Nasiri *et al.*⁹²; b- Tung *et al.*⁹⁰; c- Maniero *et al.*⁸⁵; d- Chan *et al.*⁸²; e- Orth *et al.*⁸⁰

5.1.3.4 Sistema Li₂

Com os ajustes realizados, procedeu-se ao cálculo das constantes espectroscópicas para a molécula Li₂. Todos os valores obtidos estão dispostos na Tabela 36, junto com outros dados comparativos.

A denominação MCSCF_Jonsson, na Tabela 36, refere-se aos dados obtidos por Jonsson *et al.*,⁸¹ a partir da PEC representada na Figura 7, realizando-se o mesmo procedimento descrito para o LiH (utilizando-se uma função de ajuste dada por uma expansão polinomial multiplicada por um termo exponencial e resolvendo numericamente a equação de *Schrödinger* nuclear). Os resultados obtidos, particularmente, para a parte anarmônica, foram satisfatórios.

A PEC do CCSD(T), que foi ajustada com a função BO, gerou resultados satisfatórios tanto com a metodologia Dunham (CCSD(T)-Dunham-BO) quanto a DVR (CCSD(T)-DVR-BO).

De forma complementar, foram adicionados os resultados obtidos por Maniero *et al.*,⁸⁵ a partir de uma PEC gerada via Full-CI, empregando pseudopotenciais (FCIPP) (mesmo procedimento explicado para o LiH), utilizando-se a função de ajuste Rydberg-estendida com 3 coeficientes ajustáveis e determinando as energias vibracionais com a metodologia DVR, obtendo-se um dos resultados teóricos mais acurados para o sistema Li₂, tanto para a parte harmônica quanto a anarmônica.

Em relação ao Monte Carlo Quântico, dois trabalhos foram adicionados para servir de base comparativa. O primeiro foi elaborado por Sun *et al.*,⁸⁴ que geraram duas PECs via VMC e DMC, com a utilização de funções de onda dadas por um determinante Slater multiplicado por um termo de correlação (fator *Jastrow*). O ajuste da PEC foi realizado através de uma função polinomial de sexta ordem para o intervalo de 2,5 a 7,0 bohr. Após isso, empregou-se o método Dunham para o cálculo das constantes espectroscópicas. Os resultados obtidos tanto para o VMC (VMC-Sun) quanto para o DMC (DMC-Sun) foram satisfatórios para a parte anarmônica, mas superestimaram o valor da constante harmônica, principalmente, o VMC. O segundo trabalho comparativo referente ao DMC foi o de Nasiri *et al.*,⁹² que construíram a PEC com a mesma função de onda já comentada para o LiH, empregando a função de ajuste de *Hulbert-Hirschfelder* e o método numérico *Numerov* para resolução da equação de *Schrödinger* nuclear, para assim, obter as energias rovibracionais e, por fim, determinar as constantes espectroscópicas, produzindo, desse modo, resultados satisfatórios.

Dentre os cálculos DMC utilizados neste trabalho, os resultados menos compatíveis com os experimentais foram obtidos pelos ajustes realizados com a função Rydberg-estendida (DMC-Du-Ryd e DMC-DVR-Ryd na Tabela 36), particularmente, em relação a constante anarmônica de primeira ordem ($\omega_e x_e$). Essa mesma função quando modificada em termos da exponencial (função qRyd), como foi descrito pela Equação 25, conseguiu melhorar o resultado significativamente, como pode ser analisado pelas denominações DMC-Du-qRyd e DMC-DVR-qRyd. Dessa forma, para o sistema Li₂, a utilização do parâmetro de deformação “q” foi suficiente para aumentar a precisão dos resultados.

Os resultados obtidos a partir do ajuste com a função *Bond Order* (DMC-Du-BO e DMC-DVR-BO) conseguiram descrever bem o sistema, em que o emprego do método Dunham conseguiu reproduzir de forma precisa a constante harmônica ω_e , já o método DVR, conseguiu

melhorar o resultado para a constante anarmônica de primeira ordem ($\omega_e x_e$). Trabalhando-se em um intervalo menor para a PEC, conseguiu-se melhorar o resultado da constante harmônica, como pode ser analisado pelo resultado denominado como DMC-DVR-BO2. No geral, a função *Bond Order* conseguiu gerar resultados satisfatórios em relação aos dados experimentais.

Por fim, testou-se a função polinomial com 7 coeficientes (DMC-DVR-polinomial), com o mesmo intervalo da denominação DMC-DVR-BO2, gerando um dos melhores resultados para o sistema Li_2 , considerando todas as constantes espectroscópicas.

Dessa forma, dentre todos os resultados obtidos via DMC, os resultados do presente trabalho, se mostraram os mais consistentes, considerando todos os parâmetros de avaliação da qualidade de uma PEC. Como exemplo, além do ótimo resultado para as constantes espectroscópicas, também, se obteve um ótimo resultado para a energia de dissociação (0,03779 hartree) em relação ao experimental (0,03880 hartree). Para comparação, o trabalho DMC-Nasiri, que encontrou bons resultados para as constantes espectroscópicas, gerou uma energia de dissociação de 0,03579 hartree e uma energia mínima de -14,99182 u.a. contra -14,99390 u.a. do presente trabalho.

Tabela 36: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema Li_2 . Todos os valores estão em cm^{-1} .

Métodos	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e	B_e
MCSCF_Jonsson ^a	339,5	2,64	$1,6 \times 10^{-2}$	$7,80 \times 10^{-3}$	-	0,663
CCSD(T)-Du-BO ^b	346,14	2,10	$-3,00 \times 10^{-2}$	$6,10 \times 10^{-3}$	$-1,06 \times 10^{-4}$	0,667
CCSD(T)-DVR-BO	345,76	2,11	$-2,88 \times 10^{-2}$	$6,11 \times 10^{-3}$	$-1,04 \times 10^{-4}$	0,667
FCIPP-Maniero ^c	351,48	2,65	$-1,29 \times 10^{-2}$	$6,50 \times 10^{-3}$	-	0,668
VMC-Sun ^d	382,00	2,60	-	$5,2 \times 10^{-3}$	-	-
DMC-Sun ^d	366,00	2,72	-	$5,6 \times 10^{-3}$	-	-
DMC-Nasiri ^e	352,50	2,70	$3,60 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$	-	0,675
DMC-Du-Ryd	358,86	4,60	$-6,05 \times 10^{-2}$	$-2,69 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-3}$	0,680
DMC-DVR-Ryd	358,79	4,50	$-8,58 \times 10^{-2}$	$-2,62 \times 10^{-2}$	$1,89 \times 10^{-3}$	0,680
DMC-Du-qRyd	352,87	2,76	$-1,24 \times 10^{-2}$	$6,54 \times 10^{-3}$	$-8,75 \times 10^{-5}$	0,680
DMC-DVR-qRyd	352,89	2,76	$-1,31 \times 10^{-2}$	$6,54 \times 10^{-3}$	$-9,15 \times 10^{-5}$	0,680
DMC-Du-BO	351,92	1,91	$5,70 \times 10^{-1}$	$-4,54 \times 10^{-3}$	$-1,50 \times 10^{-3}$	0,680
DMC-DVR-BO	347,96	2,53	$1,40 \times 10^{-1}$	$-3,43 \times 10^{-3}$	$-1,20 \times 10^{-3}$	0,680
DMC-DVR-BO2	351,35	2,80	$2,40 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-2}$	$6,68 \times 10^{-4}$	0,680
DMC-DVR-polinomial	351,95	2,65	$-1,43 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^{-3}$	$-8,99 \times 10^{-5}$	0,680
Exp-Velasco ^f	351,43	2,61	$2,95 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$-1,0 \times 10^{-4}$	0,6726
Exp-Hessel ^g	351,39	2,578	$-6,47 \times 10^{-3}$	$7,02 \times 10^{-3}$	-	0,6726
EXP ^h	351,43	2,595	-	$7,04 \times 10^{-3}$	-	0,6726

a- Jonsson *et al.*⁸¹; b- PEC obtida via CCSD(T), ajuste com função BO e utilização da abordagem Dunham. A ideia de representação desse exemplo, serve de base para os demais casos; c- Maniero *et al.*⁸⁵; d- Sun *et al.*⁸⁴; e- Nasiri *et al.*⁹²; f- Experimental-Velasco *et al.*¹⁵⁴; g- Experimental-Hessel *et al.*¹⁵⁵; h- Experimental-Radzig *et al.*¹⁴⁹

Da mesma forma como foi realizado nos sistemas anteriores, calcularam-se as energias vibracionais para o sistema Li_2 via metodologia DVR. Todos os níveis vibracionais determinados estão dispostos na Tabela 37. Os melhores resultados obtidos para o DMC, foram com os ajustes qRyd (DMC-qRyd) e *Bond Order* (DMC-BO). Dentro do limite de dissociação, DMC-qRyd gerou 40 níveis vibracionais (0-39), mesma quantidade de níveis gerada pelo CCSD(T)-BO. Já o DMC-BO determinou 41 níveis (0-40) até o limite de dissociação, concordando com o número de níveis obtido por Barakat *et al.*⁸³ a partir de dados experimentais. Todos os 41 níveis vibracionais gerados pelo DMC-BO podem ser visualizados na Figura 13. Apesar de o cálculo DMC-BO ter obtido o mesmo número de níveis do experimental, o melhor valor de ZPE encontrado foi para o cálculo DMC-qRyd, que obteve o valor de $175,64 \text{ cm}^{-1}$, sendo bem próximo dos valores obtidos pelos dois métodos experimentais: $175,035 \text{ cm}^{-1}$ de Hessel *et al.*¹⁵⁵ e $175,0320 \text{ cm}^{-1}$ de Barakat.

De modo geral, todos os métodos teóricos conseguiram reproduzir de forma satisfatória as energias vibracionais e, mais uma vez, se destacaram os valores obtidos pelo DMC, sobretudo, para os níveis iniciais. Novamente, os maiores desvios em relação aos valores experimentais estão para os níveis superiores, como é de se esperar, pois eles estão dentro da parte anarmônica da curva.

Novamente, se calcularam as transições vibracionais entre dois níveis consecutivos. Todos os valores estão presentes na Tabela 38. Verifica-se que todos os resultados estão compatíveis entre si, tendo pequenos desvios para a maioria dos casos, com os melhores resultados para as transições iniciais. O destaque vai para os resultados encontrados pelo DMC, em especial, para a combinação DMC-qRyd, que teve o menor desvio em relação aos dados experimentais, superando outros resultados satisfatórios, como os gerados por Maniero *et al.* (FCIPP), Nasiri *et al.* (DMC-Nasiri) e o próprio CCSD(T).

Percebe-se, mais uma vez, que os valores das transições iniciais estão mais próximos do valor de ω_e , especialmente, para as transições entre níveis localizados na parte mais baixa (harmônica) da PEC, estando, dessa forma, de acordo com o modelo do oscilador harmônico. Em relação aos níveis localizados na parte superior da curva, a tendência é que a energia decorrente da transição, diminua com o aumento da anarmonicidade da PEC, tendo, desse modo, um comportamento similar ao que foi descrito para os sistemas anteriores. Tal comportamento pode ser verificado na Figura 13 e na Tabela 38.

Tabela 37: Energias vibracionais ($E_{v,0}$) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos da literatura para a molécula Li_2 . Todos os valores estão em cm^{-1} .

ν	DMC-qRyd	DMC-BO	CCSD(T)-BO	Exp-Hessel ^a	Exp-Barakat ^b
0	175,64	179,00	174,63	175,035	175,0320
1	522,98	522,34	516,08	521,263	521,2611
2	864,69	861,86	853,04	862,258	862,2642
3	1200,69	1198,38	1185,36	1197,986	1197,9974
4	1530,90	1531,98	1512,85	1528,403	1528,4128
5	1855,24	1862,22	1835,35	1853,457	1853,4573
6	2173,62	2188,43	2152,69	2173,086	2173,0721
7	2485,95	2509,85	2464,71	2487,218	2487,1914
8	2792,14	2825,74	2771,25	2795,778	2795,7419
9	3092,09	3135,42	3072,15	3098,682	3090,6412
10	3385,71	3438,27	3367,23	3395,837	3395,7978
11	3672,90	3733,75	3656,33	3687,143	3687,1094
12	3953,54	4021,40	3939,28	3972,489	3972,4624
13	4227,54	4300,83	4215,92	4251,751	4251,7309
14	4494,77	4571,69	4486,07	4524,792	4524,7756
15	4755,14	4833,71	4749,54	4791,455	4791,4274
16	5008,50	5086,68	5006,17	5051,570	5051,5343
17	5254,75	5330,43	5255,74	5304,947	5304,9322
18	5493,75	5564,83	5498,08	5551,387	5551,3992
19	5725,37	5789,84	5732,96	-	5790,7056
20	5949,46	6005,41	5960,18	-	6022,6578
21	6165,87	6211,55	6179,51	-	6246,9482
22	6374,45	6408,28	6390,69	-	6463,3140
23	6575,01	6595,62	6593,48	-	6671,3979
24	6767,37	6773,58	6787,59	-	6870,8931
25	6951,32	6942,13	6972,72	-	7061,4199
26	7126,59	7101,25	7148,54	-	7242,5556
27	7292,91	7250,86	7314,68	-	7413,8431
28	7449,90	7390,87	7470,73	-	7574,8736
29	7597,10	7521,18	7616,24	-	7724,9765
30	7733,86	7641,67	7750,68	-	7863,7083
31	7859,26	7752,26	7873,44	-	7990,4162
32	7971,88	7852,82	7983,78	-	8104,4730
33	8069,13	7943,26	8080,80	-	8205,2323
34	8145,05	8023,50	8163,34	-	8292,0294
35	8163,20	8093,46	8229,79	-	8364,3068
36	8188,35	8153,06	8277,72	-	8421,6125
37	8223,10	8202,25	8303,36	-	8463,9645
38	8251,87	8240,97	8313,37	-	8492,0440
39	8263,40	8269,16	8324,65	-	8507,8421
40	-	8287,19	-	-	8514,7777

a- Hessel *et al.*¹⁵⁵; b- Barakat *et al.*⁸³

Tabela 38: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu + 1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema Li_2 . Todos os valores estão em cm^{-1} .

$\nu + 1$ $\rightarrow \nu$	DMC- qRyd	DMC- BO	CCSD(T)- BO	DMC- Nasiri ^a	FCIPP- Maniero ^b	Exp- Hessel ^c	Exp- Barakat ^d
1→0	347,34	343,34	341,45	342,95	340,6	346,228	346,2291
2→1	341,71	339,52	336,97	337,50	335,06	340,995	341,0031
3→2	336,00	336,53	332,31	332,00	329,44	335,728	335,7332
4→3	330,21	333,60	327,49	326,44	323,73	330,417	330,4154
5→4	324,34	330,24	322,50	320,82	317,93	325,054	325,0445
6→5	318,38	326,21	317,34	315,12	312,04	319,629	319,6148
7→6	312,33	321,42	312,02	309,35	306,07	314,132	314,1193
8→7	306,19	315,89	306,54	295,90	299,98	308,56	308,5505
9→8	299,95	309,68	300,89	305,12	293,8	302,904	294,8993
10→9	293,62	302,85	295,08	291,46	287,53	297,155	305,1566
11→10	287,18	295,48	289,10	285,28	281,13	291,306	291,3116
12→11	280,64	287,65	282,95	278,97	274,64	285,346	285,353
13→12	274,00	279,43	276,64	272,52	268,02	279,262	279,2685
14→13	267,24	270,86	270,15	265,91	261,29	273,041	273,0447
15→14	260,36	262,02	263,48	259,14	254,43	266,663	266,6518
16→15	253,37	252,97	256,62	252,18	247,45	260,115	260,1069
17→16	246,25	243,74	249,58	245,02	240,33	253,377	253,3979
18→17	239,00	234,41	242,33	237,64	233,07	246,44	246,467
19→18	231,62	225,00	234,89	230,02	225,66	-	239,3064
20→19	224,09	215,57	227,22	222,13	218,1	-	231,9522
21→20	216,41	206,14	219,32	213,96	210,37	-	224,2904
22→21	208,58	196,73	211,19	205,46	202,48	-	216,3658
23→22	200,56	187,34	202,79	196,64	194,39	-	208,0839
24→23	192,36	177,96	194,11	187,43	-	-	199,4952
25→24	183,94	168,56	185,13	-	-	-	190,5268
26→25	175,28	159,12	175,82	-	-	-	181,1357
27→26	166,32	149,61	166,14	-	-	-	171,2875
28→27	156,99	140,01	156,05	-	-	-	161,0305
29→28	147,19	130,31	145,51	-	-	-	150,1029
30→29	136,76	120,50	134,44	-	-	-	138,7318
31→30	125,41	110,58	122,76	-	-	-	126,7079
32→31	112,62	100,56	110,34	-	-	-	114,0568
33→32	97,25	90,44	97,02	-	-	-	100,7593
34→33	75,92	80,24	82,54	-	-	-	86,7971
35→34	18,15	69,96	66,45	-	-	-	72,2774
36→35	25,15	59,60	47,92	-	-	-	57,3057
37→36	34,75	49,19	25,65	-	-	-	42,352
38→37	28,77	38,72	10,01	-	-	-	28,0795
39→38	11,54	28,20	11,27	-	-	-	15,7981
40→39	-	18,03	-	-	-	-	6,9356

a- Nasiri *et al.*⁹²; b- Maniero *et al.*⁸⁵; c- Hessel *et al.*¹⁵⁵; d- Barakat *et al.*⁸³

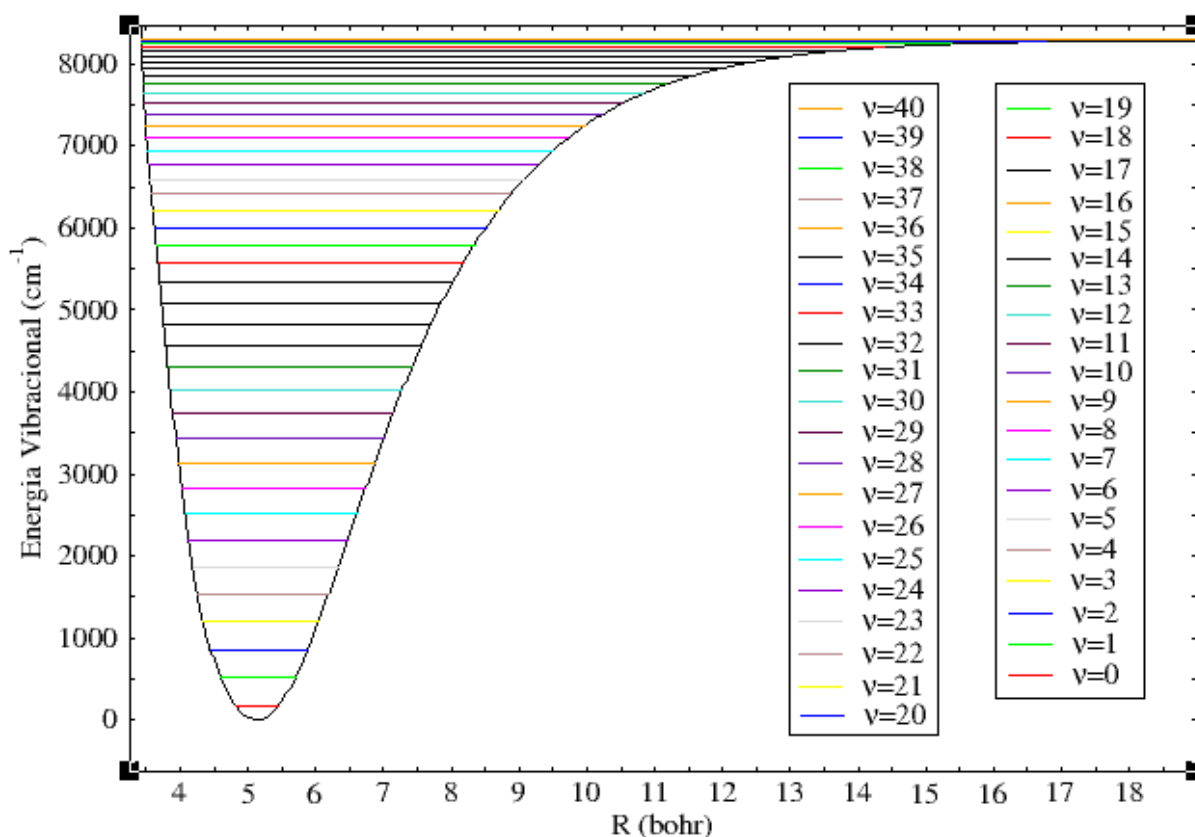


Figura 13: Níveis vibracionais obtidos via DMC-BO-DVR para o sistema Li_2 .

Outra vez, os resultados obtidos via DMC conseguiram reproduzir os modelos esperados para o sistema Li_2 , ficando no mesmo nível dos melhores resultados encontrados na literatura, considerando todas as propriedades avaliadas.

5.1.3.5 Sistema CO

Finalizados os ajustes das curvas, procedeu-se ao cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais. Os resultados para as diferentes abordagens estão disponíveis na Tabela 39. De modo geral, todas as abordagens geraram resultados satisfatórios para as constantes anarmônicas. Em relação à constante harmônica, os resultados menos compatíveis com os experimentais foram DMC-Lee, MCSCF-Du-BO e DMC-Du-BO. A denominação MCSCF-Du-BO significa que as energias eletrônicas utilizadas na construção da PEC foram determinadas pelo método MCSCF, o ajuste da curva foi feito com a função *Bond Order* (BO) e a determinação das constantes espectroscópicas foi realizada a partir do método Dunham (Du). A única diferença para o MCSCF-DVR-BO é a utilização da metodologia DVR para

determinação das propriedades espectroscópicas. Tal denominação foi aplicada aos métodos CCSD(T) e DMC que estão na Tabela 39.

Para as PECs MCSCF que foram ajustadas com a função BO, obteve-se um melhor resultado com a metodologia DVR do que com a Dunham. Em relação ao método CCSD(T)-BO, os resultados obtidos via DVR foram semelhantes aos obtidos pela metodologia Dunham e, no geral, esse método gerou bons resultados se comparado aos valores experimentais.

Ainda foram utilizados para comparação, os dados obtidos por Peterson *et al.*,¹⁵⁶ em que se determinou a PEC a partir do método MP4SDQ (*fourth order Møller-Plesset with single, double, and quadruple substitutions*), obtendo resultados satisfatórios, próximos dos resultados encontrados pelo CCSD(T), com uma diferença maior para a constante $\omega_e x_e$.

Também, utilizou-se para comparação, métodos multirreferenciais obtidos de trabalhos da literatura. Na denominação MRD-CI-Chantra da Tabela 39, mostram-se os resultados obtidos por Chantranupong *et al.*,⁹⁸ em que foi utilizado o método MRD-CI (*multireference single and double-excitation CI*) com correções Q (*Davidson correction*). A PEC construída variava entre 0,95 Å e 2,12 Å, aproximadamente. A equação de *Schrödinger* nuclear foi resolvida pela técnica de integração numérica de *Numerov-Cooley* e os ajustes foram realizados com funções polinomiais, determinando-se resultados satisfatórios para as duas constantes calculadas. No trabalho de Liu *et al.*¹⁰³ (nomeado como MRCI+Q/CS-Liu na Tabela 39) foi gerada uma PEC com o método MRCI (*multireference configuration interaction*) com correções Q, utilizando um procedimento de extrapolação denominado CS¹/USTE(5,6), que busca obter potenciais moleculares de alta qualidade. Os números 5 e 6 representam as bases de *Dunning* aug-cc-pV5Z e aug-cc-pV6Z, respectivamente. Dessa maneira, geraram-se curvas de energia potencial (para cada uma dessas bases) e, depois, realizou-se todo o procedimento de extrapolação. A função de ajuste utilizada foi a conhecida função Rydberg-estendida com três coeficientes ajustáveis. Dessa forma, se obtiveram os níveis vibracionais com a utilização do método *Numerov*. Com esse procedimento bem elaborado, conseguiu-se gerar resultados melhores que o método anterior (MRD-CI-Chantra) e, ainda, superou a abordagem proposta por Peng-Fei *et al.*¹⁵⁷ (nomeado como MRCI+Q-Peng), que basicamente, utilizou a mesma metodologia MRCI+Q com a função de base aug-cc-pV5Z para o intervalo de 0,7 a 4,0 Å. A função analítica de Morse foi utilizada para o ajuste e foi empregado outro procedimento numérico (utilizando *LEVEL program*) para resolução da parte nuclear da equação de *Schrödinger* para determinar as energias vibracionais. Esse mesmo procedimento numérico, também foi utilizado por Zhang *et al.*¹⁵⁸ para determinação das energias vibracionais, partindo

da PEC (0,8 a 4,4 Å) gerada pelo cálculo MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK, ou seja, além das correções *Davidson* com uma base de *Dunning* bem extensa, realizou-se ainda, correções de correlação *core-valence* (CV) e correções relativísticas DK (*third-order Douglas–Kroll Hamiltonian approximation*), gerando resultados bons resultados em relação aos comparativos da literatura. Apesar da sofisticação do cálculo apresentado, os valores das energias obtidas não foram os mais estáveis encontrados na literatura, pois a abordagem similar que foi utilizada, primeiramente, por Shi *et al.*,¹⁰⁴ conseguiu gerar os resultados mais estáveis encontrados na literatura, considerando apenas cálculos MRCI.

Shi *et al.* utilizaram o cálculo MRCI+Q/aug-cc-pV5Z+CV+DK e mesmo utilizando uma função de base de *Dunning* menor (aug-cc-pV5Z), conseguiram produzir resultados energéticos mais estáveis que Zhang *et al.* (base aug-cc-pV6Z). Além dessa diferença na função de base, outra diferença observada foi em relação às funções de bases utilizadas nos procedimentos de correções. No trabalho de Shi *et al.* foram utilizadas as funções de base cc-pCVQZ e cc-pV5Z para os procedimentos de correções CV e DK, respectivamente. Já no de Zhang *et al.* foram utilizadas cc-pCV5Z e cc-pV5Z para CV e DK, respectivamente. Dessa forma, mesmo utilizando um conjunto de funções menores, a combinação (de Shi *et al.*) MRCI+Q/aug-cc-pV5Z, CV/cc-pCVQZ e DK/ cc-pV5Z, que é mais homogênea, se mostrou mais eficiente em obter resultados mais estáveis que a combinação utilizada por Zhang *et al.* (MRCI+Q/aug-cc-pV6Z, CV/cc-pCV5Z e DK/ cc-pV5Z), sendo essa explicação, uma das possíveis causas da obtenção de resultados energéticos subestimados a partir de uma abordagem teoricamente superior.

De forma suplementar, Shi *et al.*, calcularam os resultados das constantes espectroscópicas considerando cada uma das correções. Tais resultados estão presentes na Tabela 39, denominados como MRCI-Shi-1, MRCI-Shi-2, MRCI-Shi-3 e MRCI-Shi-4. Desse modo, a abordagem MRCI-Shi-1 é referente ao cálculo MRCI/aug-cc-pV5Z+CV+DK, ou seja, sem correções Q. Já para a MRCI-Shi-2 (MRCI+Q/aug-cc-pV5Z+CV), não foi considerada a correção relativística DK. A abordagem MRCI-Shi-3 (MRCI+Q/aug-cc-pV5Z+DK) não considerou a correção CV e o cálculo representado por MRCI-Shi-4 (MRCI+Q/aug-cc-pV5Z+CV+DK) considerou o procedimento completo, com todas as correções relatadas.

Percebe-se pelos 4 resultados relatados (Shi-1 a Shi-4) e por todos os outros resultados disponibilizados pelos autores, que quando se utiliza apenas a correção Q ou apenas a correção DK, o valor da constante harmônica, normalmente é subestimado. De forma oposta, a utilização somente da correção CV, superestima o valor dessa constante. No geral, as contribuições das

correções Q e CV foram as mais importantes para a obtenção dos melhores resultados para a parte harmônica da curva. Dessa forma, a abordagem realizada pelo cálculo MRCI com todas as correções relatadas (Shi-4), gerou um dos melhores resultados teóricos encontrados. Por isso, resolveu-se utilizar os dados obtidos por Shi *et al.* e realizar um ajuste da PEC, a qual teve o seu melhor ajuste com a função Rydberg-estendida (coeficientes presentes na Tabela 26) para o intervalo entre 0,85 e 4,55 Å. A partir disso, foram calculadas as constantes espectroscópicas. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 39 (MRCI-Ryd-Du-Shi e MRCI-Ryd-DVR-Shi), tendo um resultado satisfatório para os dois métodos (Dunham e DVR), com uma pequena vantagem para o DVR.

Outros dois trabalhos determinaram duas constantes espectroscópicas via DMC. O primeiro foi o de Lee *et al.*⁸⁶ (DMC-Lee), que expressou cada orbital molecular (MO) como uma combinação linear de funções do tipo Slater (19 STOs), obtendo os coeficientes a partir do método *Hartree-Fock* no *Gaussian98*. O fator *Jastrow* foi utilizado para contabilização da correlação. Aplicaram uma modificação da função Morse para o ajuste de cinco pontos próximos da distância de equilíbrio e determinaram as constantes ω_e e $\omega_e x_e$. Os resultados obtidos foram bons, se considerada a simplicidade da metodologia com a utilização de poucos pontos, mas de forma geral, foi um dos resultados que mais se distanciaram dos resultados experimentais.

O outro trabalho (DMC-Powell) foi realizado por Powell *et al.*,⁵ que foi o trabalho referencial para utilização da metodologia empregada com o DMC. Assim, se gerou a PEC a partir de uma função de onda multideterminantal, obtendo os orbitais a partir do método MCSCF, utilizando os determinantes obtidos via CI, com a aplicação do fator *Jastrow*. Dessa forma, foram aplicados dois procedimentos com a intenção de analisar a precisão e o custo computacional na otimização. Um dos procedimentos foi fundamentado na utilização de uma quantidade variável de determinantes, fixando um coeficiente de corte (*cutoff*) de 0,002 e, a partir disso, gerou-se a PEC. Com essa PEC, determinaram-se duas constantes espectroscópicas, realizando o ajuste com a função Morse. Como a função de ajuste não foi suficiente para representar a PEC completa, foram utilizados apenas os pontos no intervalo entre 0,9 e 1,6 Å. Os resultados determinados ficaram próximos dos resultados gerados pela abordagem (DMC-DVR) do presente trabalho, que foi ajustado com a função *Bond Order* (denominado como DMC-DVR-BO) para um intervalo de curva semelhante (0,85 - 1,80 Å).

De maneira geral, a abordagem DMC-DVR-BO gerou resultados acurados para as constantes anarmônicas e de acoplamento rovibracional, já para a constante harmônica, houve

uma diferença um pouco maior se comparado aos valores experimentais. De qualquer forma, o resultado apresentado foi satisfatório e superou a abordagem DMC-Du-BO, que utilizou o método Dunham para determinação das propriedades espectroscópicas.

Por fim, utilizou-se a função de ajuste denominada de Polinomial-modificada (Equação 85), que foi implementada a partir da análise da PEC DMC. A abordagem denominada DMC-DVR-poli-1 foi feita com a utilização dessa função, para o intervalo entre 0,89 e 1,70 Å. Tal função se mostrou efetiva em descrever a parte harmônica da curva, gerando o melhor resultado comparativo entre as PECs DMC para a constante ω_e , ficando no mesmo nível do método de referência MRCI-Shi-4 (que utilizou três tipos de correções). Já para o DMC-DVR-poli-2, utilizou-se o intervalo de ajuste entre 0,85 e 1,80 Å, com a intenção de buscar uma melhor extrapolação e determinar mais níveis vibracionais. Tal abordagem gerou um bom resultado em relação aos referenciais.

Resumidamente, considerando as constantes espectroscópicas, os resultados obtidos pelos métodos MCSCF, MRCI e DMC obtiveram um melhor resultado com a metodologia DVR. Já o CCSD(T) teve uma pequena vantagem com o método Dunham. O método MRCI com as correções Q, CV e DK (com maior contribuição da combinação Q+CV) se mostrou bem efetivo na construção de PECs, quando se utilizou um conjunto mais homogêneo de bases, como foi o caso da PEC gerada por Shi *et al.* (MRCI-Shi-4), que gerou os resultados mais estáveis para todos os valores de distâncias. A PEC de Zhang *et al.* (MRCI-Zhang, já relatada), que foi calculada utilizando as mesmas correções de Shi *et al.*, apesar de utilizar uma função de base maior (aug-cc-pV6Z), não conseguiu obter o mesmo nível de estabilidade energética, sendo superada até pela PEC DMC (que não utilizou nenhum tipo de correção). Tal fato pode ser verificado pela comparação das menores energias encontradas, respectivamente, para as PECs de Shi, DMC e Zhang: 113,3784423 hartree, -113,294279 hartree e -113,2045380 hartree.

Em relação à determinação das constantes espectroscópicas, esses três métodos foram eficientes, gerando resultados bem próximos dos experimentais.

Além das constantes espectroscópicas, foram determinadas as energias vibracionais. Todos os valores obtidos estão presentes na Tabela 40. A denominação DMC-poli-2 corresponde à metodologia DMC-DVR-poli-2 da Tabela 39. Para a seleção dos pontos para a PEC, como já comentado anteriormente, utilizou-se como referência os dados experimentais disponíveis. Devido aos problemas de possíveis pré-dissociações (indicados na introdução), o número máximo de níveis vibracionais encontrados por vias experimentais foi 42 (0-41), que não corresponde ao número total de níveis disponíveis até o limite de dissociação. Desse modo,

seguindo a mesma faixa de valores da PEC experimental e utilizando um programa gráfico, conseguiu-se delimitar um ponto de finalização e obteve-se um D_e proporcional à curva experimental. Para esse D_e (0,2604987 hartree), foram obtidos 32 níveis (0-31). A partir do nível 32, realizou-se uma extrapolação da função de ajuste (função Polinomial-modificada), que melhor descreveu a PEC, com o objetivo de se chegar aos 42 níveis vibracionais. Essa extrapolação para a determinação dos 42 níveis foi finalizada em um D_e de 0,312401 hartree. Todos os 42 níveis encontrados para o DMC podem ser visualizados na Figura 14. O mesmo procedimento do DMC foi realizado para o CCSD(T)-DVR, mas com a extrapolação da função de ajuste *Bond Order* (CCSD(T)-BO na Tabela 40), determinando-se 42 níveis vibracionais. Os níveis obtidos por extrapolação estão indicados com o sobrescrito “a” na Tabela 40.

Tabela 39: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema CO. Todos os valores estão em cm^{-1} .

Métodos	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e	B_e
MCSCF-Du-BO	2127,48	12,45	$7,07 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-2}$	$2,29 \times 10^{-8}$	1,891
MCSCF-DVR-BO	2142,54	12,36	$7,38 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$7,26 \times 10^{-7}$	1,891
CCSD(T)-Du-BO	2163,20	13,19	$4,23 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-2}$	$4,34 \times 10^{-5}$	1,924
CCSD(T)-DVR-BO	2158,60	13,20	$3,89 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$4,29 \times 10^{-5}$	1,924
MP4SDQ-Peterson ^a	2160,7	14,93	-	$1,84 \times 10^{-2}$	-	-
MRD-CI-Chantra ^b	2178	13,0	-	-	-	-
MRCI+Q/CS-Liu ^c	2157,29	13,24	-	$1,73 \times 10^{-2}$	-	1,918
MRCI+Q-Peng ^d	2141,70	12,34	-	-	-	1,916
MRCI-Zhang ^e	2169,19	14,10	$4,21 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	-	1,928
MRCI-Shi-1 ^f	2178,91	13,66	$1,14 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-6}$	1,934
MRCI-Shi-2 ^f	2170,29	13,70	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$	$1,91 \times 10^{-6}$	1,929
MRCI-Shi-3 ^f	2153,87	13,66	$1,08 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-6}$	1,917
MRCI-Shi-4 ^f	2169,47	13,73	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,75 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-6}$	1,930
MRCI-Ryd-Du-Shi ^g	2166,98	13,00	$-1,66 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-2}$	$-3,82 \times 10^{-5}$	1,924
MRCI-Ryd-DVR-Shi ^g	2167,18	13,01	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-2}$	$-3,46 \times 10^{-5}$	1,924
DMC-Lee ^h	2251	14,2	-	-	-	-
DMC-Powell ⁱ	2187,0	13,28	-	-	-	-
DMC-Du-BO	2225,80	13,21	$2,90 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-5}$	1,959
DMC-DVR-BO	2183,13	13,43	$2,62 \times 10^{-2}$	$1,79 \times 10^{-2}$	$2,64 \times 10^{-5}$	1,959
DMC-DVR-poli-1	2169,81	12,47	$8,42 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-5}$	1,959
DMC-DVR-poli-2	2168,14	12,38	$7,35 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-5}$	1,959
Exp-Roh ^j	2169,817	13,29	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,751 \times 10^{-2}$	$1,721 \times 10^{-6}$	1,931
Exp-Mantz ^k	2169,814	13,29	$1,051 \times 10^{-2}$	$1,750 \times 10^{-2}$	$5,487 \times 10^{-7}$	1,931
EXP ^l	2169,81	13,29	-	$1,75 \times 10^{-2}$	-	1,931

a- Peterson *et al.*¹⁵⁶; b- Chantranupong *et al.*⁹⁸; c- Liu *et al.*¹⁰³; d- Peng-Fei *et al.*¹⁵⁷; e- Zhang *et al.*¹⁵⁸; f- Shi *et al.*¹⁰⁴; g- Resultados obtidos a partir da PEC gerada por Shi *et al.*, realizando o ajuste com Rydberg e utilizando as abordagens Dunham (Du) e DVR; h- Lee *et al.*⁸⁶; i- Powell *et al.*⁵; j- Experimental-Roh *et al.*⁹⁵; k- Experimental-Mantz *et al.*⁹⁷; l- Exp-Radzig *et al.*¹⁴⁹

Em relação ao MRCI, novamente, se utilizou para comparação os resultados dos trabalhos de Zhang *et al.* (MRCI-Zhang) e Shi *et al.* (MRCI-Shi-4) (metodologias já descritas para a Tabela 39). Ainda, se utilizaram os pontos da PEC do trabalho de Shi (MRCI-Shi-Ryd) e determinaram-se os níveis vibracionais a partir do ajuste pela função Rydberg-estendida e abordagem DVR. Dessa maneira, a abordagem MRCI-Shi-Ryd gerou 74 níveis vibracionais até o limite de dissociação, mostrando-se efetivo para descrever o sistema CO.

Os resultados experimentais de Kirschner *et al.*⁹⁶ e Coxon *et al.*¹⁰¹ foram utilizados para comparação. Kirschner *et al.* conseguiram determinar 38 níveis (0-37) e Coxon *et al.* 42 níveis (0-41).

Analisando todos os resultados, percebe-se que o primeiro nível (que corresponde ao valor do ZPE) foi melhor representado pelo DMC (ZPE = 1081,77 cm⁻¹), que basicamente, chegou no mesmo patamar dos valores das abordagens experimentais (Kirschner=1081,7791 cm⁻¹ e Coxon=1081,7756 cm⁻¹). Os resultados obtidos por MRCI-Shi-4 se aproximaram dos valores experimentais e, de forma geral, os demais métodos MRCI geraram resultados precisos. Já o resultado obtido pelo CCSD(T) teve o maior desvio em relação ao experimental, todavia, considerando a unidade utilizada, o valor obtido foi satisfatório.

Como era de se esperar, para todos os métodos, os primeiros níveis tiveram um menor desvio em relação ao experimental e de forma gradativa, essa diferença em relação ao experimental, aumentou com o aumento do nível vibracional.

A diferença energética entre dois níveis vibracionais adjacentes ($\nu + 1 \rightarrow \nu$) pode ser observada na Tabela 41. Nota-se que todos os resultados estão compatíveis entre si. Verifica-se que os níveis mais baixos tendem a ter uma diferença energética mais homogênea (com pequenas reduções) e quanto mais harmônica for a curva, mais as transições se aproximam do valor de ω_e (modelo do oscilador harmônico). Para os níveis maiores que já seguem o modelo anarmônico da curva, essa diferença tende a diminuir e a ficar cada vez menor com o aumento dos níveis vibracionais. Pode-se constatar essa análise graficamente através da Figura 14. Dessa forma, a PEC CO, segue a mesma tendência dos sistemas anteriores em relação às transições.

Analisando todas as propriedades espectroscópicas (de todos os sistemas) é possível notar a eficiência da abordagem DMC-DVR, quando se utiliza uma função apropriada de ajuste. No caso do CO, a estratégia proposta (com a nova função) conseguiu gerar resultados bem precisos em relação aos experimentais, ficando no mesmo patamar de um método sofisticado como o MRCI, que utilizou uma série de correções (MRCI+Q/aug-cc-pV5Z+CV+DK) para atingir um ótimo resultado.

Tabela 40: Energias vibracionais ($E_{v,0}$) determinadas via DVR e obtidas de trabalhos da literatura para a molécula CO. Todos os valores estão em cm^{-1} .

ν	DMC poli-2	CCSD(T) BO	MRCI Zhang	MRCI ^c Shi-4	MRCI ^c Shi-Ryd	Exp Kirschner	Exp Coxon
0	1081,77	1092,09	1084,28	1081,43	1080,40	1081,7791	1081,7756
1	3225,17	3224,42	3232,10	3224,24	3221,57	3225,0522	3225,0467
2	5343,87	5330,68	5344,43	5340,40	5336,72	5341,8437	5341,8378
3	7437,91	7411,12	7434,24	7430,01	7425,87	7432,2200	7432,2147
4	9507,34	9465,96	9499,34	9493,16	9489,03	9496,2494	9496,2449
5	11552,19	11495,41	11537,22	11529,94	11526,21	11534,0013	11533,9978
6	13572,48	13499,65	13547,73	13540,45	13537,46	13545,5470	13545,5442
7	15568,25	15478,86	15531,57	15524,79	15522,80	15530,9592	15530,9569
8	17539,51	17433,19	17489,71	17483,04	17482,28	17490,3124	17490,3102
9	19486,27	19362,78	19423,04	19415,30	19415,94	19423,6825	19423,6800
10	21408,55	21267,74	21332,11	21322,66	21323,85	21331,1469	21331,1438
11	23306,35	23148,15	23216,98	23203,33	23206,05	23212,7846	23212,7806
12	25179,65	25004,05	25077,75	25059,09	25062,61	25068,6758	25068,6707
13	27028,46	26835,48	26914,16	26889,34	26893,60	26898,9019	26898,8955
14	28852,73	28642,42	28725,81	28694,07	28699,08	28703,5456	28703,5378
15	30652,46	30424,82	30512,42	30472,38	30479,14	30482,6901	30482,6809
16	32427,60	32182,58	32254,74	32226,36	32233,85	32236,4197	32236,4090
17	34178,10	33915,56	33944,28	33955,10	33963,29	33964,8189	33964,8068
18	35903,92	35623,56	35649,81	35657,70	35667,53	35667,9725	35667,9592
19	37604,97	37306,32	37371,30	37335,26	37346,65	37345,9652	37345,9510
20	39281,20	38963,53	38968,67	-	39000,74	38998,8817	38998,8667
21	40932,50	40594,77	40591,85	-	40629,87	40626,8057	40626,7902
22	42558,78	42199,56	42201,78	-	42234,12	42229,8199	42229,8045
23	44159,93	43777,31	43785,44	-	43813,56	43808,0060	43807,9910
24	45735,82	45327,29	45335,83	-	45368,26	45361,4437	45361,4297
25	47286,31	46848,63	46861,94	-	46898,30	46890,2106	46890,1981
26	48811,25	48340,30	48363,77	-	48403,74	48394,3817	48394,3715
27	50310,48	49801,02	49851,30	-	49884,64	49874,0291	49874,0218
28	51783,81	51229,22	51298,52	-	51341,06	51329,2212	51329,2176
29	53231,06	52622,95	52743,43	-	52773,04	52760,0226	52760,0234
30	54651,99	53979,73	54148,04	-	54180,63	54166,4932	54166,4990
31	56046,38	55296,31 ^a	-	-	55563,88	55548,6877	55548,6991
32	57413,95 ^a	56568,27 ^a	-	-	56922,81	56906,6553	56906,6724
33	58754,37 ^a	57789,20 ^a	-	-	58257,45	58240,4388	58240,4615
34	60067,26 ^a	58949,24 ^a	-	-	59567,81	59550,0742	59550,1014
35	61352,18 ^a	60033,56 ^a	-	-	60853,92	60835,5899	60835,6196
36	62608,61 ^a	61035,77 ^a	-	-	62115,78	62097,0060	62097,0345
37	63836,06 ^a	62009,10 ^a	-	-	63353,37	63334,3337	63334,3553
38	65034,92 ^a	63044,26 ^a	-	-	64566,70	-	64547,5804
39	66209,78 ^a	64168,98 ^a	-	-	65755,74	-	65736,6971
40	67376,52 ^a	65371,40 ^a	-	-	66920,46	-	66901,6799
41	68564,10 ^a	66639,55 ^a	-	-	68060,82	-	68042,4898
⋮	-	-	-	-	⋮	-	-
74	-	-	-	-	90374,33	-	-

a- Obtidos por extrapolações; c- “MRCI-Shi-4” e “MRCI-Ryd-DVR-Shi” da Tabela 39.

Tabela 41: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu + 1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR e por trabalhos da literatura para o sistema CO. Todos os valores estão em cm^{-1} .

$\nu + 1$ $\rightarrow \nu$	DMC poli2	CCSD(T) BO	MRCI Zhang	MRCI ^a Shi-2	MRCI ^a Shi-Ryd	Exp ^b Kirschner	Exp ^c Coxon
1→0	2143,40	2132,33	2147,82	2142,81	2141,17	2143,2731	2143,2711
2→1	2118,70	2106,26	2112,33	2116,16	2115,15	2116,7915	2116,7911
3→2	2094,04	2080,44	2089,81	2089,61	2089,15	2090,3763	2090,3769
4→3	2069,43	2054,84	2065,10	2063,15	2063,16	2064,0294	2064,0302
5→4	2044,85	2029,45	2037,88	2036,78	2037,18	2037,7519	2037,7528
6→5	2020,29	2004,24	2010,51	2010,51	2011,25	2011,5457	2011,5464
7→6	1995,77	1979,21	1983,84	1984,34	1985,34	1985,4122	1985,4127
8→7	1971,26	1954,33	1958,14	1958,25	1959,48	1959,3532	1959,3533
9→8	1946,76	1929,59	1933,33	1932,26	1933,66	1933,3701	1933,3698
10→9	1922,28	1904,96	1909,07	1907,36	1907,91	1907,4644	1907,4638
11→10	1897,80	1880,41	1884,87	1880,67	1882,20	1881,6377	1881,6368
12→11	1873,30	1855,90	1860,77	1855,76	1856,56	1855,8912	1855,8901
13→12	1848,81	1831,43	1836,41	1830,25	1830,99	1830,2261	1830,2249
14→13	1824,27	1806,94	1811,65	1804,73	1805,48	1804,6437	1804,6422
15→14	1799,73	1782,40	1786,61	1778,31	1780,06	1779,1445	1779,1431
16→15	1775,14	1757,76	1742,32	1753,98	1754,71	1753,7296	1753,7281
17→16	1750,50	1732,98	1689,54	1728,74	1729,44	1728,3992	1728,3978
18→17	1725,82	1708,00	1705,53	1702,60	1704,24	1703,1536	1703,1524
19→18	1701,05	1682,76	1721,49	1677,56	1679,12	1677,9927	1677,9918
20→19	1676,23	1657,21	1597,37	-	1654,09	1652,9165	1652,9157
21→20	1651,30	1631,24	1623,18	-	1629,13	1627,9240	1627,9235
22→21	1626,28	1604,79	1609,93	-	1604,25	1603,0142	1603,0143
23→22	1601,15	1577,75	1583,66	-	1579,44	1578,1861	1578,1865
24→23	1575,89	1549,98	1550,39	-	1554,70	1553,4377	1553,4386
25→24	1550,49	1521,34	1526,11	-	1530,04	1528,7669	1528,7684
26→25	1524,94	1491,67	1501,83	-	1505,44	1504,1711	1504,1733
27→26	1499,23	1460,72	1487,53	-	1480,90	1479,6474	1479,6503
28→27	1473,33	1428,20	1447,22	-	1456,42	1455,1921	1455,1958
29→28	1447,25	1393,73	1444,91	-	1431,98	1430,8014	1430,8058
30→29	1420,93	1356,78	1404,61	-	1407,59	1406,4706	1406,4756
31→30	1394,39	1316,58	-	-	1383,25	1382,1945	1382,2001
32→31	1367,57	1271,96	-	-	1358,93	1357,9676	1357,9734
33→32	1340,42	1220,93	-	-	1334,64	1333,7835	1333,7891
34→33	1312,89	1160,04	-	-	1310,36	1309,6354	1309,6399
35→34	1284,92	1084,32	-	-	1286,11	1285,5157	1285,5181
36→35	1256,43	1002,21	-	-	1261,86	1261,4161	1261,4149
37→36	1227,45	973,33	-	-	1237,59	1237,3277	1237,3207
38→37	1198,86	1035,16	-	-	1213,33	-	1213,2251
39→38	1174,86	1124,72	-	-	1189,04	-	1189,1167
40→39	1166,74	1202,42	-	-	1164,72	-	1164,9828
41→40	1187,58	1268,15	-	-	1140,36	-	1140,8099
⋮	-	-	-	-	⋮	-	-
74→73	-	-	-	-	49,29	-	-

a- Denominações “MRCI-Shi-2” e “MRCI-Ryd-DVR-Shi” da Tabela 39; b- Kirschner *et al.*⁹⁶; c- Coxon *et al.*¹⁰¹

Já o DMC, sem nenhum tipo de correção, conseguiu cumprir o objetivo inicial de representar bem o sistema, apesar de não ter gerado uma PEC completa. A partir disso, fica como perspectiva, construir uma PEC completa utilizando mais ferramentas que podem aumentar (ainda mais) a acurácia do método, como testar novas combinações de espaços ativos, utilizar funções de bases mais complexas, aumentar a quantidade de determinantes, realizar extrapolações para passos de tempo diferentes (tendendo a zero), aumentar o número de configurações e aumentar o nível de otimização. Pode-se, de forma adicional, aumentar o número de parâmetros de correlação *Jastrow* e, por fim, analisar a necessidade de adição de outras correções.

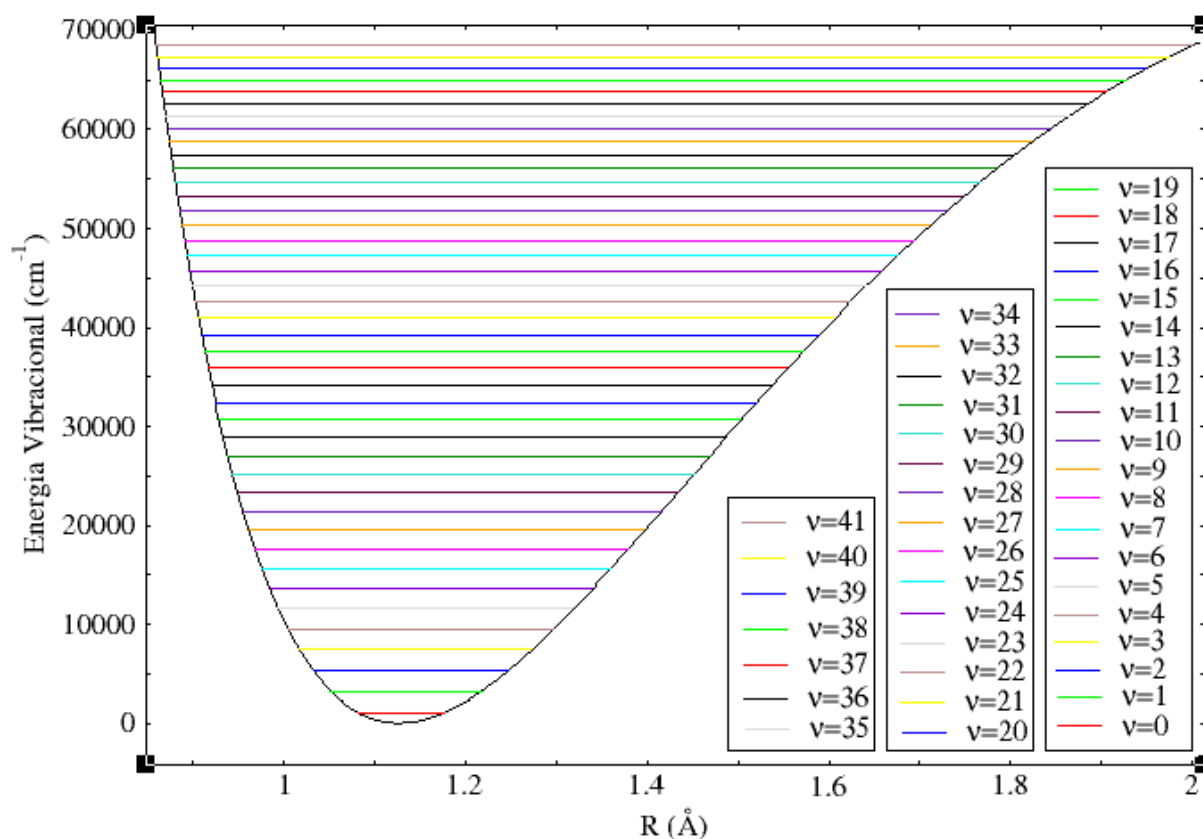


Figura 14: Níveis vibracionais obtidos via DMC-poli-2-DVR para o sistema CO.

5.2 Complexos de *van der Waals* (abordagem *Coupled Cluster*)

5.2.1 Curvas de Energia Potencial

5.2.1.1 Dímero CH₄⋯CH₄

O dímero CH₄⋯CH₄ (20 elétrons) foi o primeiro sistema analisado pela metodologia proposta com o CCSD(T). Dessa forma, se construiu a PEC a partir das energias eletrônicas obtidas com as 4 bases de *Dunning* (aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q e 5)). Todos os dados determinados com essas bases estão presentes na Tabela 42. Percebe-se, como esperado, que o valor mais estável de energia foi encontrado para a base mais extensa (aug-cc-pV5Z), em que houve uma diferença de aproximadamente 0,1 kcal/mol em relação a menor base utilizada (aug-cc-pVDZ). Outra mudança significativa foi em relação à distância de equilíbrio, estando na faixa dos 3,80 Å para a menor base e foi diminuindo com o aumento da função de base, até alcançar o menor valor (3,64 Å) para a maior base.

Com as 4 PECs geradas, procedeu-se a extrapolação com as cinco funções CBS. Para as funções que necessitavam apenas de dois parâmetros, foram utilizados os valores derivados das funções aug-cc-pVXZ, com X= Q,5. Já para as funções com três parâmetros, realizou-se um estudo para obtenção do melhor ajuste, considerando os conjuntos “D,Q,5” e “T,Q,5”. O conjunto “T,Q,5” não conseguiu descrever de forma consistente a região de atração de longo alcance, para algumas funções. Dessa forma, houve uma melhor descrição para todas as partes da PEC pelo conjunto “D,Q,5”, o qual foi utilizado para todas as extrapolações com três parâmetros desse sistema. Todos os resultados para a extrapolação CBS estão dispostos na Tabela 43. Nota-se que todas as extrapolações convergiram para a mesma distância de equilíbrio (3,64 Å). Dessa maneira, encontrou-se a seguinte ordem de estabilidade energética, da menor para maior: Feller < Peterson < Martin < Truhlar < Helgaker, ou seja, a menor energia encontrada foi com a extrapolação CBS/Helgaker com dois parâmetros (Q,5). Todos os parâmetros determinados para cada função (incluindo os demais complexos) estão dispostos no APÊNDICE B.

Todas as PECs geradas para o CH₄⋯CH₄ podem ser visualizadas na Figura 15, em que se confirma a maior estabilidade das curvas geradas por CBS/Truhlar e CBS/Helgaker.

Tabela 42: Curvas de energia potencial para o dímero CH₄⋯CH₄ obtidas via *all-electrons* CCSD(T)/aug-cc-pVXZ, com X=D, T, Q e 5. Os valores das distâncias *R* estão em Å e a energia de interação (ΔE) em kcal/mol.

<i>R</i>	ΔE aug-cc- pVDZ	ΔE aug-cc- pVTZ	ΔE aug-cc- pVQZ	ΔE aug-cc- pV5Z
3,15	0,731920	0,397685	0,322107	0,301786
3,20	0,458863	0,167444	0,101203	0,083124
3,25	0,239724	-0,014389	-0,072431	-0,088542
3,30	0,065458	-0,156163	-0,207028	-0,221433
3,35	-0,071600	-0,264919	-0,309517	-0,322404
3,40	-0,177923	-0,346580	-0,385715	-0,397254
3,45	-0,258967	-0,406117	-0,440498	-0,450823
3,50	-0,319310	-0,447691	-0,477982	-0,487185
3,55	-0,362788	-0,474777	-0,501467	-0,509688
3,60	-0,392603	-0,490265	-0,513818	-0,521162
3,62	-0,401316	-0,493766	-0,516178	-0,523209
3,63	-0,405062	-0,495008	-0,516873	-0,523744
3,64	-0,408424	-0,495933	-0,517265	-0,523956
3,65	-0,411420	-0,496556	-0,517369	-0,523935
3,66	-0,414065	-0,496892	-0,517199	-0,523616
3,67	-0,416376	-0,496954	-0,516768	-0,523030
3,68	-0,418368	-0,496757	-0,516091	-0,522211
3,69	-0,420054	-0,496312	-0,515178	-0,521161
3,70	-0,421450	-0,495633	-0,514044	-0,519897
3,80	-0,422139	-0,478385	-0,492816	-0,497463
3,90	-0,405738	-0,448334	-0,459634	-0,463294
4,00	-0,379660	-0,411959	-0,420753	-0,423710
4,20	-0,316272	-0,335148	-0,340384	-0,342277
4,50	-0,225121	-0,234494	-0,236842	-0,237834
5,00	-0,121483	-0,125162	-0,125889	-0,126294
5,50	-0,066992	-0,068508	-0,068681	-0,068848
6,00	-0,038599	-0,039331	-0,039281	-0,039376
6,50	-0,023362	-0,023626	-0,023566	-0,023620
7,00	-0,014744	-0,014789	-0,014748	-0,014785
8,00	-0,006435	-0,006432	-0,006406	-0,006412
9,00	-0,003100	-0,003119	-0,003103	-0,003119
10,00	-0,001623	-0,001646	-0,001636	-0,001657
12,00	-0,000536	-0,000557	-0,000551	-0,000554
15,00	-0,000140	-0,000160	-0,000155	-0,000160
18,00	-0,000047	-0,000067	-0,000063	-0,000068
21,00	-0,000019	-0,000038	-0,000036	-0,000040
25,00	-0,000007	-0,000026	-0,000024	-0,000028
30,00	-0,000002	-0,000021	-0,000019	-0,000023
35,00	-0,000001	-0,000019	-0,000018	-0,000022

Na literatura, foi possível encontrar alguns trabalhos que determinaram valores de energias e distâncias de equilíbrio para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$. As geometrias comparadas são similares à utilizada neste trabalho. Esses resultados podem ser observados na Tabela 44 e foram considerados os valores mínimos encontrados para curvas e superfícies de energia potencial. Percebe-se que todos os valores de energias estão próximos entre si.

Todos os trabalhos comparativos aplicaram uma mesma metodologia de cálculo: utilização do CCSD(T) (abordagem *frozen core*) com correção CP e aplicação de métodos CBS para extrapolação de funções de base. Li *et al.*²⁵ realizaram a extrapolação a partir de um método numérico, com funções aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q). Tsuzuki *et al.*⁴⁰ determinaram sua menor energia com a extrapolação CBS/Helgaker(D,T). Hellmann *et al.*²⁴ utilizaram as funções aug-cc-pVXZ (X = T e Q) com CBS/Helgaker, ajustando uma função analítica para a superfície de energia potencial, encontrando o valor de -0,544 kcal/mol. Metz *et al.*³⁹ empregaram funções aug-cc-pVXZ (X = T e Q) para as extrapolações, contabilizando a energia de correlação pela diferença entre a energia dada pelo CCSD(T) e *Hartree-Fock*. Para a extrapolação com a contribuição do CCSD(T), utilizou-se a função Helgaker, já para a extrapolação com os valores dados pelo HF, utilizou-se uma função do tipo: $E(X) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-\alpha X}$, obtendo-se um dos valores mais estáveis de energia, considerando apenas o cálculo *ab initio* (-0,547 kcal/mol).

A diferença de Metz para os demais trabalhos é que nele, foram adicionadas funções de ligação, denominadas funções *midbond*, que tem como finalidade principal, garantir uma descrição equilibrada das moléculas e da região de interação, que não esteja relacionada ao erro de superposição do conjunto de bases,¹⁵⁹ dessa forma, essa aplicação, provavelmente, retratou de forma mais efetiva as interações de *van der Waals* entre as moléculas de metano. Entretanto, o erro associado a todos os procedimentos realizados (considerando que foram utilizadas funções de base menores), teoricamente, foi maior (somados os erros de cada procedimento) em relação a este trabalho.

Comparando ao presente trabalho, os principais diferenciais utilizados aqui, foram em relação à abordagem *all-electrons* (todos os outros utilizaram *frozen core*) e extrapolações utilizando funções mais extensas (aug-cc-pV5Z). Essas abordagens garantem mais confiabilidade aos resultados (com menores erros), tornando-se um referencial confiável.

De maneira geral, todos conseguiram obter valores de energias compatíveis entre si, mostrando que para o dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a sua energia de interação, provavelmente, esteja nesse intervalo de energia (-0,50 a -0,55 kcal/mol).

Tabela 43: Extrapolações CBS para o sistema CH₄...CH₄, com as funções de Feller, Peterson, Martin, Truhlar e Helgaker, obtidas a partir das combinações das funções de base da Tabela 42. Todos os valores de *R* estão em Å e ΔE em kcal/mol.

<i>R</i>	ΔE CBS Feller (D,Q,5)	ΔE CBS Peterson (D,Q,5)	ΔE CBS Martin (Q,5)	ΔE CBS Truhlar (D,Q,5)	ΔE CBS Helgaker (Q,5)
3,15	0,295054	0,290000	0,285286	0,285314	0,280466
3,20	0,077049	0,072637	0,068444	0,068269	0,064156
3,25	-0,094041	-0,097890	-0,101625	-0,101978	-0,105446
3,30	-0,226437	-0,229791	-0,233129	-0,233653	-0,236545
3,35	-0,326964	-0,329882	-0,332868	-0,333531	-0,335924
3,40	-0,401415	-0,403952	-0,406624	-0,407401	-0,409360
3,45	-0,454615	-0,456817	-0,459207	-0,460065	-0,461655
3,50	-0,490615	-0,492528	-0,494657	-0,495543	-0,496840
3,55	-0,512805	-0,514462	-0,516363	-0,517279	-0,518313
3,60	-0,523994	-0,525427	-0,527125	-0,528057	-0,528867
3,62	-0,525942	-0,527292	-0,528918	-0,529862	-0,530586
3,63	-0,526424	-0,527735	-0,529324	-0,530267	-0,530954
3,64	-0,526565	-0,527842	-0,529389	-0,530308	-0,530976
3,65	-0,526512	-0,527748	-0,529266	-0,530208	-0,530824
3,66	-0,526142	-0,527343	-0,528827	-0,529766	-0,530349
3,67	-0,525501	-0,526668	-0,528116	-0,529044	-0,529601
3,68	-0,524633	-0,525766	-0,527181	-0,528106	-0,528632
3,69	-0,523536	-0,524636	-0,526019	-0,526943	-0,527438
3,70	-0,522229	-0,523296	-0,524649	-0,525574	-0,526037
3,80	-0,499374	-0,500163	-0,501237	-0,502114	-0,502339
3,90	-0,464838	-0,465420	-0,466266	-0,467052	-0,467133
4,00	-0,425017	-0,425428	-0,426111	-0,426894	-0,426812
4,20	-0,343176	-0,343377	-0,343814	-0,344472	-0,344263
4,50	-0,238337	-0,238411	-0,238640	-0,239066	-0,238875
5,00	-0,126514	-0,126530	-0,126623	-0,126836	-0,126719
5,50	-0,068945	-0,068945	-0,068984	-0,069089	-0,069023
6,00	-0,039454	-0,039432	-0,039454	-0,039581	-0,039476
6,50	-0,023727	-0,023652	-0,023664	-0,024180	-0,023677
7,00	-0,015136	-0,014806	-0,014814	-0,015409	-0,014823
8,00	-0,006409	-0,006415	-0,006416	-0,007113	-0,006417
9,00	-0,003283	-0,003128	-0,003131	-0,003712	-0,003135
10,00	-0,001909	-0,001669	-0,001674	-0,002222	-0,001679
12,00	-0,000560	-0,000556	-0,000557	-0,000580	-0,000558
15,00	-0,000168	-0,000162	-0,000163	-0,000199	-0,000164
18,00	-0,000075	-0,000070	-0,000071	-0,000105	-0,000072
21,00	-0,000046	-0,000042	-0,000043	-0,000063	-0,000044
25,00	-0,000034	-0,000030	-0,000031	-0,000051	-0,000032
30,00	-0,000029	-0,000026	-0,000026	-0,000046	-0,000027
35,00	-0,000028	-0,000024	-0,000025	-0,000045	-0,000026

Ainda, realizou-se uma comparação com duas curvas: uma fornecida por Metz *et al.* (uma curva incompleta, com R variando entre 3,15 Å e 5,54 Å, com valores próximos do mínimo, mas não explorou a região de atração da curva. Todavia, serve de base para comparação) e outra fornecida por Hellmann *et al.* (R variando entre 3 Å e 8 Å, explorando a maior parte da PEC. Essa curva foi derivada do ajuste que obteve como mínimo o valor de -0,544 kcal/mol, já mostrado na Tabela 44). Essas PECs estão presentes na Tabela 45 e podem ser visualizadas na Figura 16, em que estão sendo comparadas com a curva mais estável obtida neste trabalho (CBS/Helgaker(Q,5)). Nota-se que há um comportamento semelhante, sobretudo, na região de mínimo. Já para a região de atração há uma maior compatibilidade da curva de CBS/Helgaker(Q,5) com a curva obtida por Hellmann *et al.* Tal compatibilidade, gera mais confiabilidade na orientação de mínimo utilizada no presente trabalho.

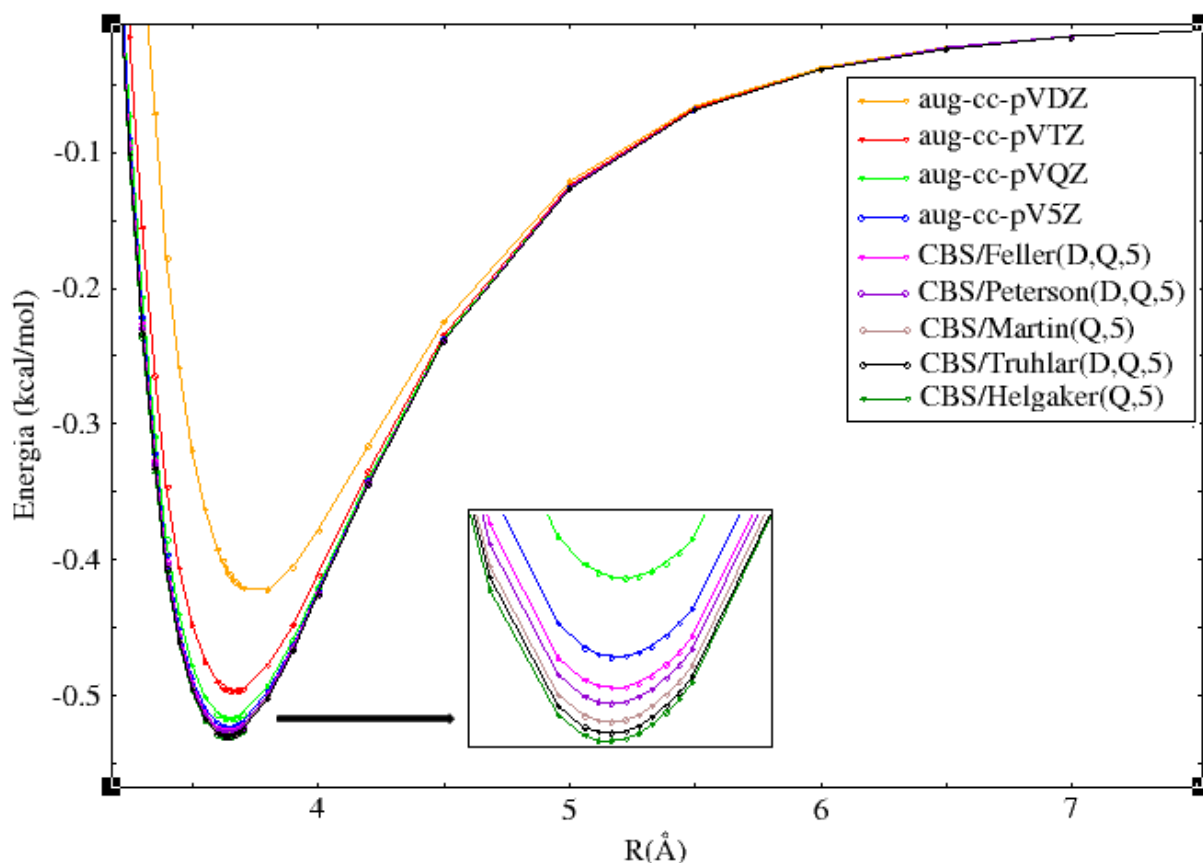


Figura 15: Gráfico com as curvas de energia potencial para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, obtido com os dados da Tabela 42 (utilizando apenas as bases de *Dunning*) e Tabela 43 (extrapolação CBS).

Tabela 44: Comparações entre os valores mais estáveis de energias de interação (ΔE) com a respectiva distância de equilíbrio (R_e), encontrados na literatura para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, considerando curvas e superfícies de energia potencial. Os valores de R_e estão em Å e ΔE em kcal/mol.

Métodos	R_e	ΔE
CCSD(T)/FC/CP/CBS-Li	3,63	-0,51 ^a
CCSD(T)/FC/CP/CBS-Tsuzuki	3,776	-0,52 ^b
CCSD(T)/FC/CP/CBS-Hellmann	3,633	-0,544 ^c
CCSD(T)/FC/CP/CBS-Metz	3,643	-0,543 ^d /-0,547 ^e
Este trabalho (CCSD(T,full)/CP/CBS/Helgaker)	3,64	-0,531

a- PEC-CCSD(T)/CBS; b- PEC- CCSD(T)/CBS; c- ajuste PES (função analítica sítio-sítio); d- ajuste superfície (PES); e- *ab initio* (CCSD(T)/CBS).

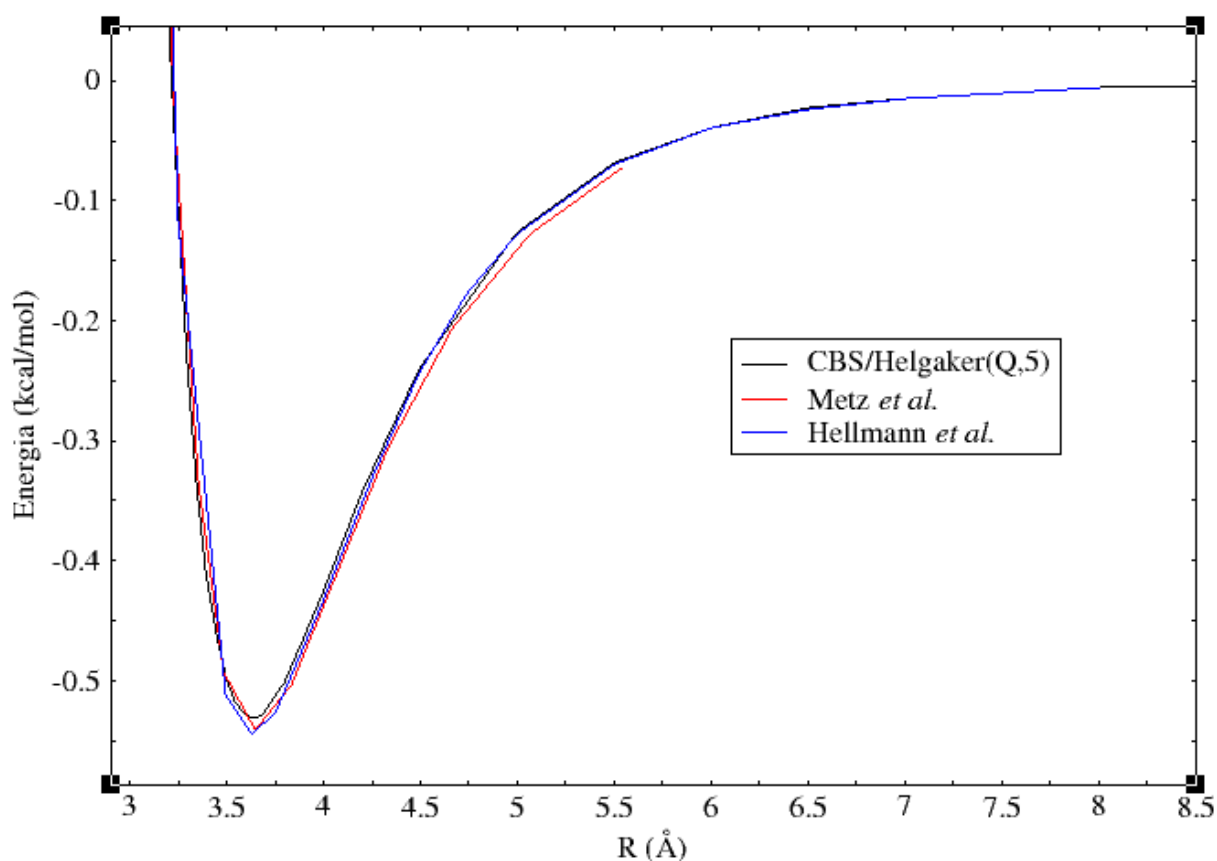


Figura 16: Comparação entre as PECs fornecidas pelos trabalhos de Metz *et al.* e Hellmann *et al.* (Tabela 45) com a PEC mais estável, denominada CBS/Helgaker(Q,5), obtida para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$.

Tabela 45: Dados das curvas de energia potencial para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ fornecidos pelos trabalhos de Metz *et al.*³⁹ e Hellmann *et al.*²⁴ Os valores das distâncias R estão em Å e ΔE em kcal/mol.

Metz <i>et al.</i>		Hellmann <i>et al.</i>	
R	ΔE	R	ΔE
3,15157132	0,33712544	3,00	1,344
3,24365850	-0,05516218	3,25	-0,117
3,35416311	-0,33432138	3,50	-0,512
3,48676864	-0,49350871	3,63	-0,544
3,64589528	-0,54185154	3,75	-0,528
3,83684725	-0,50381189	4,00	-0,435
4,06598961	-0,41350816	4,25	-0,331
4,34096044	-0,30547035	4,50	-0,243
4,67092544	-0,20579285	4,75	-0,177
5,06688344	-0,12788018	5,00	-0,129
5,54203304	-0,07402083	5,50	-0,071
		6,00	-0,040
		6,50	-0,024
		7,00	-0,015
		8,00	-0,007

5.2.1.2 Complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$

Da mesma forma como foi relatado para o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, conseguiu-se obter as curvas de energia potencial para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, sendo quatro curvas, uma para cada função de base de *Dunning* utilizada (aug-cc-pVXZ, X=D, T, Q e 5). Os dados de distâncias com suas respectivas energias de interação estão disponíveis na Tabela 46.

Nota-se um comportamento semelhante ao sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, no qual a distância de equilíbrio vai diminuindo com o aumento da função de base. Da mesma forma, a energia de interação vai ficando mais estável com o aumento da função de base (como esperado), atingindo o valor mínimo de -0,454768 kcal/mol ($R = 3,63$ Å) para a base aug-cc-pV5Z.

A partir das curvas presentes na Tabela 46, realizou-se a extrapolação CBS. Para as funções de dois parâmetros (Martin e Helgaker), se utilizaram as energias provenientes das funções de base aug-cc-pVXZ, X= Q e 5. Para as de três parâmetros (Feller, Peterson e Truhlar), as funções de base aug-cc-pVXZ, X= D, Q e 5 representaram os melhores ajustes para todas as regiões da PEC, conseqüentemente, essa foi a combinação escolhida. Na Tabela 47 estão presentes todas as curvas obtidas pelos métodos CBS. Obteve-se a seguinte ordem de estabilidade (menor para maior): Feller (D,Q,5) < Peterson(D,Q,5) < Martin(Q,5) < Helgaker(Q,5) < Truhlar(D,Q,5), ou seja, o valor mais estável foi obtido pelo método

CBS/Truhlar(D,Q,5). Nota-se que os métodos CBS/Feller e CBS/Perterson obtiveram a menor energia para o valor de $R=3,63$ Å, já CBS/Truhlar (com três parâmetros) mais os outros dois métodos de dois parâmetros (Martin e Helgaker) atingiram sua menor energia com a distância $3,62$ Å. Observa-se, dessa maneira, um comportamento distinto do que ocorreu com o $\text{CH}_4\cdots\text{CH}_4$, em que todos os métodos CBS convergiram para o mesmo valor de R_e .

Tabela 46: Curvas de energia potencial para o complexo $\text{CH}_4\cdots\text{N}_2$ obtidas via CCSD(T,full)/aug-cc-pVXZ, com X=D, T, Q e 5. Os valores das distâncias R estão em Å e a energia de interação (ΔE) em kcal/mol.

R	ΔE aug-cc- pVDZ	ΔE aug-cc- pVTZ	ΔE aug-cc- pVQZ	ΔE aug-cc- pV5Z
3,15	0,651432	0,347339	0,265730	0,236273
3,20	0,413774	0,147203	0,075486	0,049299
3,25	0,223198	-0,010210	-0,073293	-0,096563
3,30	0,071722	-0,132421	-0,187990	-0,208655
3,35	-0,047372	-0,225814	-0,274787	-0,293124
3,40	-0,139734	-0,295650	-0,338848	-0,355104
3,45	-0,210106	-0,346340	-0,384473	-0,398871
3,50	-0,262468	-0,381556	-0,415241	-0,427981
3,55	-0,300149	-0,404344	-0,434116	-0,445386
3,60	-0,325932	-0,417221	-0,443551	-0,453499
3,61	-0,329873	-0,418797	-0,444490	-0,454193
3,62	-0,333448	-0,420076	-0,445147	-0,454611
3,63	-0,336674	-0,421071	-0,445537	-0,454768
3,64	-0,339567	-0,421798	-0,445672	-0,454675
3,65	-0,342140	-0,422267	-0,445566	-0,454347
3,66	-0,344409	-0,422493	-0,445230	-0,453802
3,67	-0,346387	-0,422488	-0,444677	-0,453033
3,68	-0,348087	-0,422262	-0,443917	-0,452063
3,69	-0,349523	-0,421827	-0,442962	-0,450907
3,70	-0,350705	-0,421194	-0,441821	-0,449569
3,80	-0,351044	-0,406038	-0,422234	-0,428267
3,90	-0,336707	-0,380136	-0,392885	-0,397593
4,00	-0,314264	-0,348983	-0,359046	-0,362739
4,20	-0,260759	-0,283629	-0,289947	-0,292263
4,50	-0,185890	-0,198656	-0,201829	-0,203065
5,00	-0,101748	-0,106861	-0,107981	-0,108430
5,50	-0,056956	-0,058981	-0,059498	-0,059670
6,00	-0,033361	-0,034121	-0,034357	-0,034439
6,50	-0,020360	-0,020686	-0,020793	-0,020824
7,00	-0,012871	-0,013055	-0,013104	-0,013119
8,00	-0,005638	-0,005735	-0,005740	-0,005756
10,00	-0,001439	-0,001478	-0,001483	-0,001499
12,00	-0,000474	-0,000498	-0,000501	-0,000509
13,00	-0,000290	-0,000312	-0,000314	-0,000322

Todas as PECs relatadas podem ser visualizadas na Figura 17, em que se constata um comportamento similar ao sistema anterior ($\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$) em relação às PECs geradas com as funções de *Dunning*. Já em relação à extrapolação CBS, Truhlar com três parâmetros conseguiu obter o menor valor de energia para o $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$. Já Helgaker com dois parâmetros foi a melhor extrapolação encontrada para o dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$.

Tabela 47: Extrapolações CBS para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, com as funções de Feller, Peterson, Martin, Helgaker e Truhlar, obtidas a partir das combinações das funções de base da Tabela 46. Todos os valores de R estão em Å e ΔE em kcal/mol.

R	ΔE CBS Feller (D,Q,5)	ΔE CBS Peterson (D,Q,5)	ΔE CBS Martin (Q,5)	ΔE CBS Helgaker (Q,5)	ΔE CBS Truhlar (D,Q,5)
3,15	0,222590	0,219146	0,212353	0,205367	0,202908
3,20	0,036997	0,034073	0,028035	0,021824	0,019290
3,25	-0,107621	-0,110093	-0,115458	-0,120977	-0,123550
3,30	-0,218589	-0,220671	-0,225435	-0,230336	-0,232911
3,35	-0,302039	-0,303788	-0,308014	-0,312363	-0,314902
3,40	-0,363091	-0,364558	-0,368304	-0,372159	-0,374625
3,45	-0,406014	-0,407245	-0,410563	-0,413977	-0,416338
3,50	-0,434354	-0,435390	-0,438326	-0,441347	-0,443574
3,55	-0,451066	-0,451940	-0,454536	-0,457209	-0,459288
3,60	-0,458536	-0,459285	-0,461576	-0,463936	-0,465831
3,61	-0,459110	-0,459836	-0,462071	-0,464373	-0,466232
3,62	-0,459411	-0,460116	-0,462296	-0,464540	-0,466363
3,63	-0,459452	-0,460137	-0,462263	-0,464452	-0,466239
3,64	-0,459247	-0,459912	-0,461986	-0,464121	-0,465870
3,65	-0,458808	-0,459454	-0,461477	-0,463560	-0,465271
3,66	-0,458162	-0,458787	-0,460762	-0,462795	-0,464479
3,67	-0,457283	-0,457893	-0,459818	-0,461800	-0,463441
3,68	-0,456206	-0,456801	-0,458678	-0,460610	-0,462209
3,69	-0,454948	-0,455528	-0,457358	-0,459242	-0,460804
3,70	-0,453512	-0,454076	-0,455861	-0,457699	-0,459224
3,80	-0,431327	-0,431776	-0,433166	-0,434597	-0,435760
3,90	-0,399959	-0,400332	-0,401417	-0,402533	-0,403383
4,00	-0,364568	-0,364886	-0,365737	-0,366612	-0,367211
4,20	-0,293373	-0,293609	-0,294143	-0,294692	-0,294972
4,50	-0,203647	-0,203784	-0,204069	-0,204362	-0,204484
5,00	-0,108628	-0,108690	-0,108794	-0,108900	-0,108913
5,50	-0,059743	-0,059770	-0,059810	-0,059851	-0,059846
6,00	-0,034479	-0,034487	-0,034505	-0,034525	-0,034538
6,50	-0,020838	-0,020843	-0,020850	-0,020857	-0,020859
7,00	-0,013125	-0,013127	-0,013131	-0,013134	-0,013133
8,00	-0,005771	-0,005765	-0,005769	-0,005773	-0,005798
10,00	-0,001568	-0,001508	-0,001511	-0,001515	-0,001916
12,00	-0,000526	-0,000513	-0,000515	-0,000517	-0,000643
13,00	-0,000344	-0,000327	-0,000328	-0,000330	-0,000500

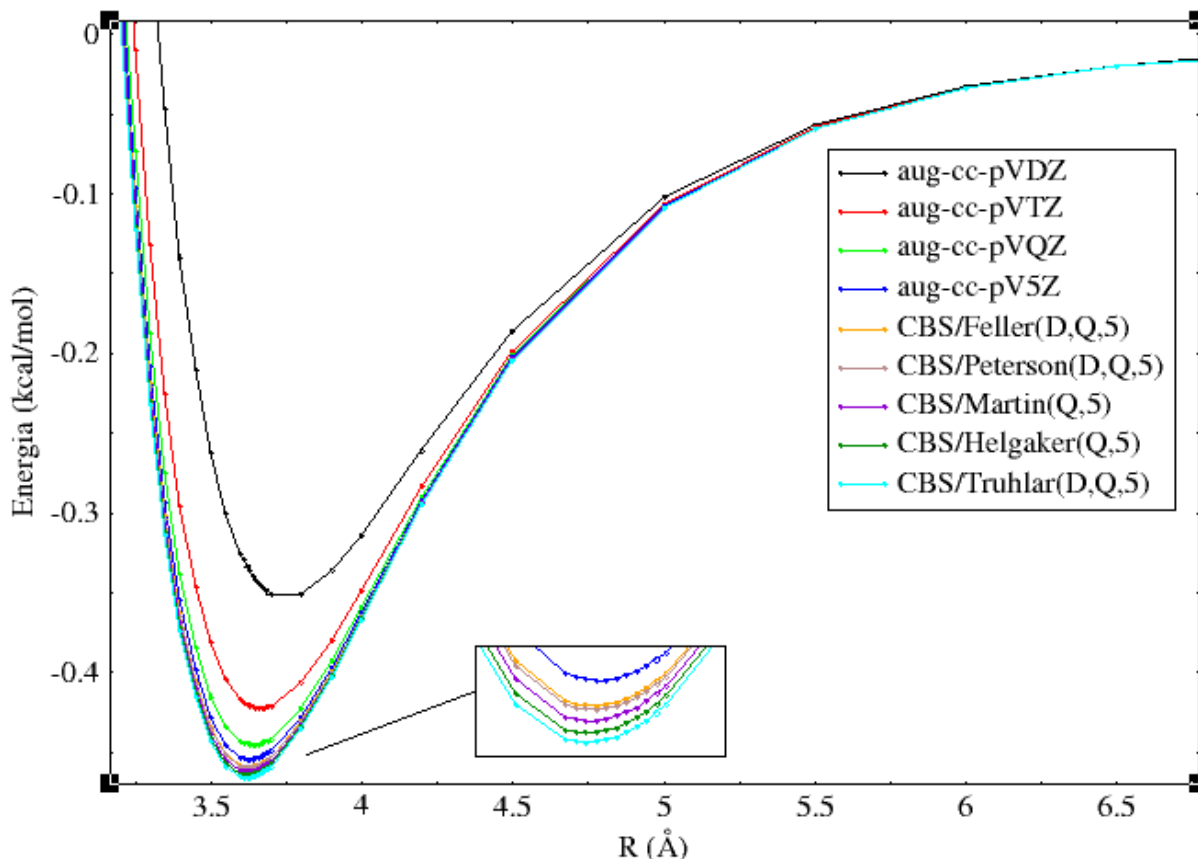


Figura 17: Gráfico com as curvas de energia potencial para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ obtido com os dados da Tabela 46 (utilizando apenas as bases de *Dunning*) e Tabela 47 (extrapolação CBS).

Realizando-se uma comparação com outros resultados de mínimos encontrados na literatura (abordagens com o *Coupled Cluster*), se destacam os trabalhos de Kalugina *et al.*,²³ que obtiveram uma superfície de energia potencial com o método *frozen core* CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, com correções BSSE, determinando as menores energias para a orientação de equilíbrio utilizada no presente trabalho. No caso, encontrou-se o valor de aproximadamente -0,424 kcal/mol para um R_e de aproximadamente 3,62 Å.

No presente trabalho, utilizando o método CCSD(T)=full/aug-cc-pVTZ, encontrou-se -0,422 kcal/mol para um R_e de 3,66 Å. Nota-se que houve uma compatibilidade no resultado em relação à energia de interação, tendo apenas uma diferenciação na distância de equilíbrio. Hellmann *et al.*²⁷ geraram uma superfície de energia potencial com o método *frozen core* CCSD(T)/aug-cc-pVXZ, com X= T e Q, adicionando correção CP, funções de ligação e realizando uma extrapolação CBS. (Helgaker ($V_{\text{cor}} = V_{\text{CBS}} + a.X^{-3}$)). Após o cálculo *ab initio*, ajustou-se uma função potencial (sítio-sítio) analítica com nove sítios para metano e cinco sítios para nitrogênio, realizando-se ajustes com parâmetros empíricos, encontrando-se o menor valor

(aproximadamente -0,493 kcal/mol) para $R_e = 3,575 \text{ \AA}$. Antes dos ajustes com parâmetros empíricos, o menor valor encontrado foi de aproximadamente -0,472 kcal/mol ($R_e = 3,59 \text{ \AA}$).

Para fins de comparação com os dados *ab initio*, com base nesses ajustes, como não foi fornecido um valor de mínimo encontrado para o CCSD(T), foi possível realizar uma estimativa (interpolação e análise gráfica), considerando que os ajustes foram fundamentados nos dados *ab initio*, em que o valor para o *frozen core* CCSD(T)/aug-cc-pVQZ + CP + função de ligação estava entre -0,456 kcal/mol e -0,461 kcal/mol (R_e próximo de 3,62 \AA). Já o CCSD(T)/CBS (com as funções aug-cc-pVXZ, X= T e Q) gerou um mínimo que provavelmente, estava no intervalo entre -0,461 kcal/mol e -0,467 kcal/mol (com R_e próximo de 3,61 \AA). Percebe-se que os resultados obtidos, aqui (menor valor de energia obtido com *all-electrons* CCSD(T)+ CP + CBS/Truhlar (D,Q,5): 0,466 kcal/mol e R_e 3,62 \AA), estão compatíveis com os de Hellmann *et al.* (considerando a mesma orientação de mínimo). Todos os resultados relatados de Hellmann *et al.* estão na Tabela 48, com valores aproximados e estimados para fins de comparação e podem ser visualizados na Figura 18.

Tabela 48: Dados de curvas de energia potencial obtidos a partir do trabalho de Hellmann *et al.*²⁷ Todos os valores de distâncias R estão em \AA e ΔE em kcal/mol.

R	ΔE Hellmann- aug-cc- pVQZ	ΔE Hellmann- CBS (T,Q)	ΔE^a Hellmann- Função analítica 1- F1	ΔE^b Hellmann- Função analítica 2 -F2
3,00	0,792309	0,768652	0,773506	0,708960
3,25	-0,201470	-0,211423	-0,211897	-0,251729
3,50	-0,451518	-0,455528	-0,459331	-0,484149
R_e^c	-0,456100	-0,462119	-0,471996	-0,493257
3,75	-0,440061	-0,441666	-0,445920	-0,461558
4,00	-0,357198	-0,357848	-0,361146	-0,371121
4,25	-0,270493	-0,270749	-0,272811	-0,279261
4,50	-0,199298	-0,199395	-0,200460	-0,204691
4,75	-0,145756	-0,145799	-0,146223	-0,149038
5,00	-0,106915	-0,106945	-0,107033	-0,108932
5,50	-0,059148	-0,059159	-0,059102	-0,060008
6,00	-0,034278	-0,034278	-0,034286	-0,034741
7,00	-0,013118	-0,013116	-0,013160	-0,013295
8,00	-0,005766	-0,005764	-0,005782	-0,005828
10,00	-0,001480	-0,001482	-0,001490	-0,001498

a- Função analítica desenvolvida a partir dos dados *ab initio*; b- Função ajustada com parâmetros empíricos; c- Valores de R_e (\AA), respectivamente: 3,62; 3,61; 3,59; 3,58.

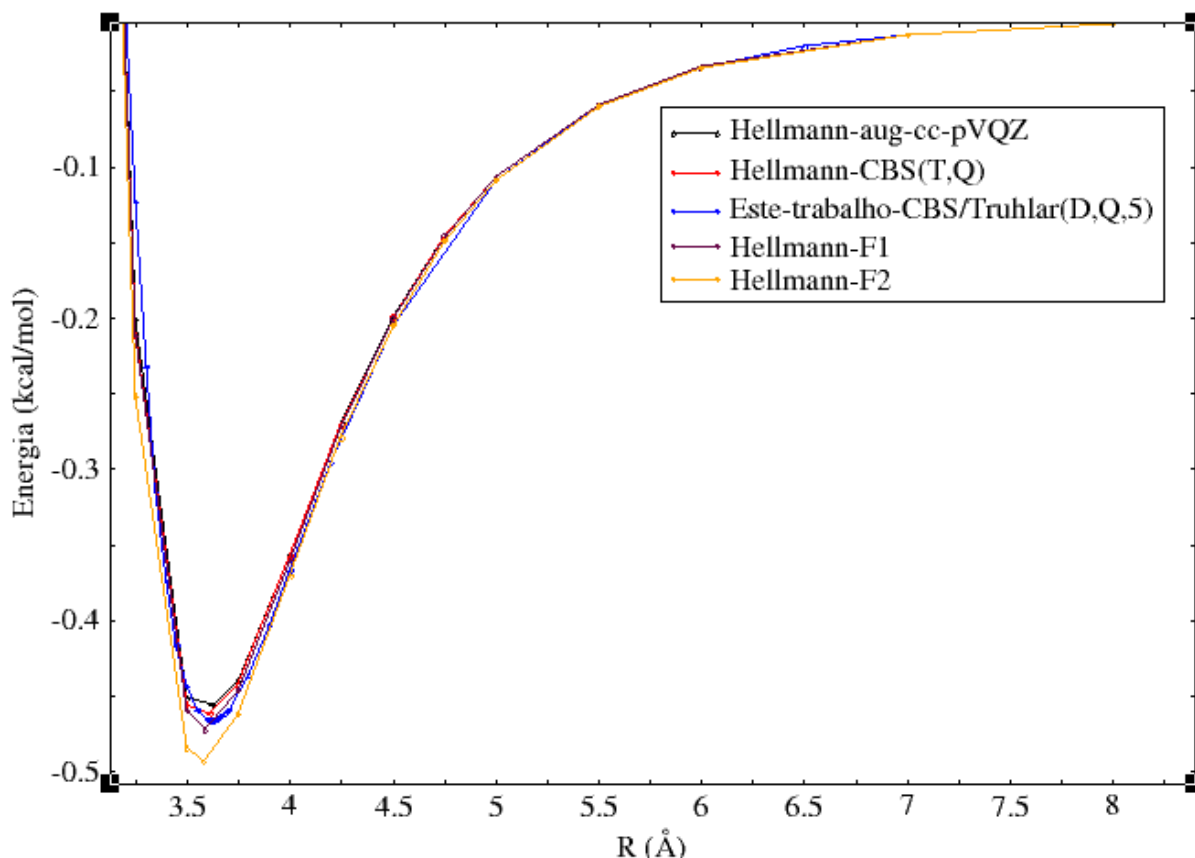


Figura 18: Comparação das PECs obtidas a partir do trabalho de Hellmann *et al.* (Tabela 48) com a PEC mais estável obtida no presente trabalho para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ (CBS/Truhlar(D,Q,5)).

5.2.1.3 Complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$

Aplicando os mesmos procedimentos descritos para os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, geraram-se, inicialmente, os dados das curvas de energia potencial com as bases aug-cc-pVXZ ($X=T, Q$ e 5). Todos esses dados estão presentes na Tabela 49. Decidiu-se não utilizar a função de base aug-cc-pVDZ (utilizada nos demais casos), pois para R maior que 21 Å, essa função não conseguiu realizar uma boa descrição da parte assintótica da curva (região de atração de longo alcance), não sendo compatível com os ajustes utilizados. Percebe-se, outro comportamento semelhante aos demais casos, em que o valor do R_e diminui com o aumento da função, bem como a energia fica mais estável. Assim, para a maior base (aug-cc-pV5Z), chegou-se no valor de 3,68 Å para uma energia de -0,394724 kcal/mol.

A partir das três PECs da Tabela 49 foi possível determinar mais cinco PECs (disponíveis na Tabela 50) com os métodos CBS já descritos anteriormente, obtendo-se a seguinte ordem de estabilidade (menor para maior): Feller (D,Q,5) < Peterson(D,Q,5) < Martin(Q,5) < Truhlar(D,Q,5) < Helgaker(Q,5).

Tabela 49: Dados de curvas de energia potencial para o complexo CH₄...Ar obtidos via *all-electrons* CCSD(T)/aug-cc-pVXZ, com X=T, Q e 5. Os valores das distâncias *R* estão em Å e a energia de interação (ΔE) em kcal/mol.

<i>R</i>	ΔE aug-cc- pVTZ	ΔE aug-cc- pVQZ	ΔE aug-cc- pV5Z
3,20	0,376466	0,258721	0,220094
3,25	0,193097	0,088646	0,054327
3,30	0,048153	-0,044546	-0,075093
3,35	-0,065094	-0,147411	-0,174646
3,40	-0,152290	-0,225443	-0,249761
3,45	-0,218166	-0,283229	-0,304973
3,50	-0,266672	-0,324594	-0,344063
3,55	-0,301104	-0,352717	-0,370171
3,60	-0,324202	-0,370236	-0,385904
3,62	-0,330790	-0,374777	-0,389788
3,64	-0,336059	-0,378095	-0,392480
3,65	-0,338236	-0,379331	-0,393414
3,66	-0,340121	-0,380303	-0,394091
3,67	-0,341738	-0,381024	-0,394524
3,68	-0,343096	-0,381506	-0,394724
3,69	-0,344205	-0,381761	-0,394704
3,70	-0,345078	-0,381799	-0,394474
3,71	-0,345727	-0,381632	-0,394046
3,72	-0,346162	-0,381271	-0,393429
3,74	-0,346433	-0,380004	-0,391668
3,75	-0,346288	-0,379117	-0,390543
3,76	-0,345969	-0,378072	-0,389267
3,78	-0,344845	-0,375547	-0,386293
3,80	-0,343128	-0,372492	-0,382810
3,90	-0,327661	-0,351172	-0,359635
4,00	-0,304847	-0,323674	-0,330676
4,20	-0,251693	-0,263745	-0,268676
4,50	-0,177897	-0,184146	-0,187216
5,00	-0,095482	-0,097950	-0,099389
5,50	-0,052279	-0,053485	-0,054142
6,00	-0,030015	-0,030628	-0,030922
7,00	-0,011344	-0,011530	-0,011582
8,00	-0,004941	-0,005019	-0,005036
9,00	-0,002390	-0,002433	-0,002439
10,00	-0,001253	-0,001283	-0,001286
12,00	-0,000412	-0,000434	-0,000436
15,00	-0,000106	-0,000126	-0,000128
18,00	-0,000035	-0,000054	-0,000057
21,00	-0,000013	-0,000033	-0,000035
25,00	-0,000004	-0,000024	-0,000026
30,00	-0,000001	-0,000020	-0,000023

Assim, o menor valor de energia de interação (-0,408688 kcal/mol) foi encontrado com a PEC CBS/Helgaker com dois parâmetros, considerando um R_e de 3,67 Å.

Pela Tabela 50, percebe-se outro comportamento similar ao sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, em que as PECs Martin(Q,5), Truhlar(T,Q,5) e Helgaker (Q,5) atingiram um valor diferente das curvas dadas por Feller(T,Q,5) e Peterson(T,Q,5) em relação ao R_e , que para o primeiro grupo foi de 3,67 Å e para o segundo foi de 3,68 Å.

Todas as curvas dadas nas Tabelas 49 e 50 podem ser visualizadas na Figura 19, em que se confirma a maior estabilidade encontrada para a PEC CBS/Helgaker(Q,5).

Para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, de maneira adicional, foi possível realizar comparações com outros trabalhos disponíveis na literatura. Szcześniak *et al.*¹⁴⁴ realizaram cálculos *ab initio* (Møller-Plesset com funções de bases denominadas *spdf'*, implementadas de outros trabalhos) com três orientações geométricas (*Face*, *Edge* e *Vertex*), obtendo o mínimo global com o método MP4 para a geometria *Face* ($R_e = 7,5 \text{ bohr} \approx 3,97 \text{ Å}$ e $D_e = -113 \text{ cm}^{-1}$). Heijmen *et al.*¹⁴⁵ realizaram o estudo com a abordagem SAPT (*Symmetry-adapted perturbation theory*) a partir de funções de bases *spdfg* (para o Ar) e *spdf* (para o CH_4) retiradas de outros trabalhos, empregando correção CP, gerando, dessa maneira, uma superfície de energia potencial. A partir dessa superfície foi possível implementar uma função analítica, da qual se obteve o valor mais estável de energia ($D_e = -144,30 \text{ cm}^{-1}$ com $R_e = 7,025 \text{ bohr} \approx 3,72 \text{ Å}$) para uma orientação similar a *Face* (relatada anteriormente). Liu *et al.*¹⁶⁰ realizaram um estudo teórico com a abordagem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ com funções de ligação, encontrando-se os valores mais estáveis ($R_e = 3,70 \text{ Å}$ e $D_e = -135,4 \text{ cm}^{-1}$) para a mesma orientação (*Face*) dos trabalhos relatados anteriormente. Kalugina *et al.*³⁴ determinaram uma PES a partir do método CCSD(T), com correção CP e extrapolação CBS com a função aug-cc-pVXZ, com X = D,T e Q. Também, realizaram um ajuste com a PES a partir de uma função analítica, encontrando assim, os valores mais estáveis ($D_e = -141,47 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 6,95 \text{ bohr} \approx 3,68 \text{ Å}$).

Ainda, se encontraram outros trabalhos na literatura com abordagens distintas das relatadas anteriormente, sem a utilização dos métodos tradicionais da química computacional, como no caso dos trabalhos de Pirani *et al.*,^{146,128} que determinaram de duas formas distintas os valores de R_e e D_e . No primeiro caso¹⁴⁶ (já mencionado no Tópico 4.2.3), calcularam os valores desses parâmetros (obtendo o valor mais estável para a orientação *Face*, sendo $R_e = 3,75 \text{ Å}$ e $D_e = -17,7 \text{ meV} \approx -142,76 \text{ cm}^{-1}$) a partir de um método (inicialmente utilizado para casos mais simples de interação átomo-átomo) fundamentado em fórmulas de correlação que consideram a polarizabilidade de ambos os componentes de um dado complexo de *van der Waals* (para esse

tipo de interação, na região do “poço”, admite-se que a polarizabilidade é a grande responsável pela força de atração de dispersão e pelo alcance da repulsão). Dessa maneira, testaram o método em vários complexos de hidrocarbonetos-gases nobres (dentre eles o $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$). Já o segundo método¹²⁸ gerou um valor de energia menos estável ($D_e = -17,2 \text{ meV} \approx -138,73 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 3,77 \text{ \AA}$, para a orientação *Face*), a partir da modificação da função analítica *Lennard-Jones*, sendo a primeira versão da função ILJ (Equação 28), desenvolvida por Pirani *et al.*, como já relatado na fundamentação teórica da *Improved Lennard-Jones*. Nesse caso, se utilizou o valor de $\beta = 10$, no qual se considerou o mesmo valor para todos os casos que envolvia gases nobres. Já no trabalho de Pirani *et al.*¹²⁹ subsequente, a nova função foi oficialmente nomeada de ILJ e com base em dados experimentais, se mostrou que o valor que melhor se ajusta para casos de interação com gases nobres seria na faixa de $\beta = 9$. Com isso, esse seria o valor mais apropriado para se utilizar no caso do sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, além disso, o trabalho de Candori *et al.*,¹⁶¹ para sistemas envolvendo gases nobres, mostrou uma boa concordância para o uso de $\beta = 9$.

Devido as diferenças nos valores de β sugeridos nos trabalhos relatados, aqui no presente trabalho, resolveu-se utilizar β como um parâmetro ajustável, determinando o seu valor a partir dos ajustes das PECs com a função ILJ (utilizando o método *Powell*). Os valores obtidos de β estavam no intervalo entre 7,97 (ILJ-Peterson) e 8,31 (ILJ-aug-ccpV5Z), estando, dessa maneira, mais próximos dos resultados obtidos pelo segundo trabalho de Pirani *et al.*¹²⁹ e pelo trabalho de Candori *et al.*

Como relatado, para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, o resultado mais estável obtido aqui, foi com a PEC CBS/Helgaker ($D_e = -0,408688 \text{ kcal/mol} \approx -142,94 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 3,67 \text{ \AA}$), sendo compatível com os principais trabalhos descritos. Em termos energéticos, houve uma boa concordância com os trabalhos de Heijmen e de Pirani. Se for considerado o conjunto: energia e distância de equilíbrio, houve uma maior compatibilidade com o trabalho de Kalugina *et al.*

Para evidenciar a comparação com os três trabalhos mais compatíveis (Heijmen, Pirani e Kalugina), considerando que eles não disponibilizaram os dados de suas PECs, resolveu-se utilizar a função ILJ, fixando o valor de $\beta = 9$ (razão discutida anteriormente, com base experimental). Desse modo, utilizando apenas os valores de D_e e R_e de cada um dos trabalhos comparativos, foi possível gerar as PECs disponíveis na Tabela 51.

Tabela 50: Extrapolações CBS para o sistema CH₄...Ar, com as funções de Feller, Peterson, Martin, Truhlar e Helgaker, obtidas a partir das combinações das funções de base da Tabela 49. Todos os valores de *R* estão em Å e ΔE em kcal/mol.

<i>R</i>	ΔE CBS Feller (T,Q,5)	ΔE CBS Peterson (T,Q,5)	ΔE CBS Martin (Q,5)	ΔE CBS Truhlar (T,Q,5)	ΔE CBS Helgaker (Q,5)
3,20	0,201236	0,197665	0,188729	0,184768	0,179568
3,25	0,037532	0,034398	0,026459	0,022860	0,018319
3,30	-0,090107	-0,092832	-0,099898	-0,103235	-0,107143
3,35	-0,188112	-0,190463	-0,196761	-0,199898	-0,203220
3,40	-0,261870	-0,263885	-0,269507	-0,272484	-0,275275
3,45	-0,315888	-0,317604	-0,322630	-0,325470	-0,327787
3,50	-0,353921	-0,355373	-0,359872	-0,362589	-0,364490
3,55	-0,379090	-0,380313	-0,384344	-0,386948	-0,388484
3,60	-0,393988	-0,395009	-0,398626	-0,401125	-0,402343
3,62	-0,397564	-0,398511	-0,401977	-0,404435	-0,405537
3,64	-0,399963	-0,400840	-0,404160	-0,406582	-0,407572
3,65	-0,400756	-0,401598	-0,404849	-0,407252	-0,408189
3,66	-0,401293	-0,402104	-0,405287	-0,407668	-0,408557
3,67	-0,401592	-0,402370	-0,405486	-0,407851	-0,408688
3,68	-0,401660	-0,402407	-0,405458	-0,407805	-0,408593
3,69	-0,401512	-0,402228	-0,405215	-0,407547	-0,408285
3,70	-0,401156	-0,401842	-0,404767	-0,407082	-0,407773
3,71	-0,400607	-0,401262	-0,404127	-0,406429	-0,407071
3,72	-0,399870	-0,400497	-0,403302	-0,405590	-0,406186
3,74	-0,397879	-0,398449	-0,401140	-0,403401	-0,403906
3,75	-0,396644	-0,397186	-0,399821	-0,402070	-0,402532
3,76	-0,395260	-0,395775	-0,398357	-0,400595	-0,401012
3,78	-0,392079	-0,392541	-0,395019	-0,397237	-0,397567
3,80	-0,388400	-0,388810	-0,391189	-0,393390	-0,393636
3,90	-0,364394	-0,364558	-0,366506	-0,368681	-0,368513
4,00	-0,334824	-0,334753	-0,336363	-0,338613	-0,338024
4,20	-0,272090	-0,271551	-0,272679	-0,275375	-0,273849
4,50	-0,190179	-0,189010	-0,189708	-0,193544	-0,190436
5,00	-0,101399	-0,100232	-0,100557	-0,104496	-0,100898
5,50	-0,054931	-0,054527	-0,054676	-0,055983	-0,054832
6,00	-0,031191	-0,031094	-0,031161	-0,031488	-0,031230
7,00	-0,011601	-0,011611	-0,011623	-0,011617	-0,011635
8,00	-0,005041	-0,005046	-0,005050	-0,005045	-0,005054
9,00	-0,002440	-0,002443	-0,002444	-0,002441	-0,002446
10,00	-0,001286	-0,001288	-0,001289	-0,001287	-0,001289
12,00	-0,000437	-0,000437	-0,000438	-0,000437	-0,000438
15,00	-0,000128	-0,000129	-0,000130	-0,000129	-0,000130
18,00	-0,000057	-0,000058	-0,000058	-0,000057	-0,000059
21,00	-0,000035	-0,000036	-0,000037	-0,000036	-0,000037
25,00	-0,000026	-0,000027	-0,000028	-0,000026	-0,000028
30,00	-0,000023	-0,000024	-0,000024	-0,000023	-0,000025

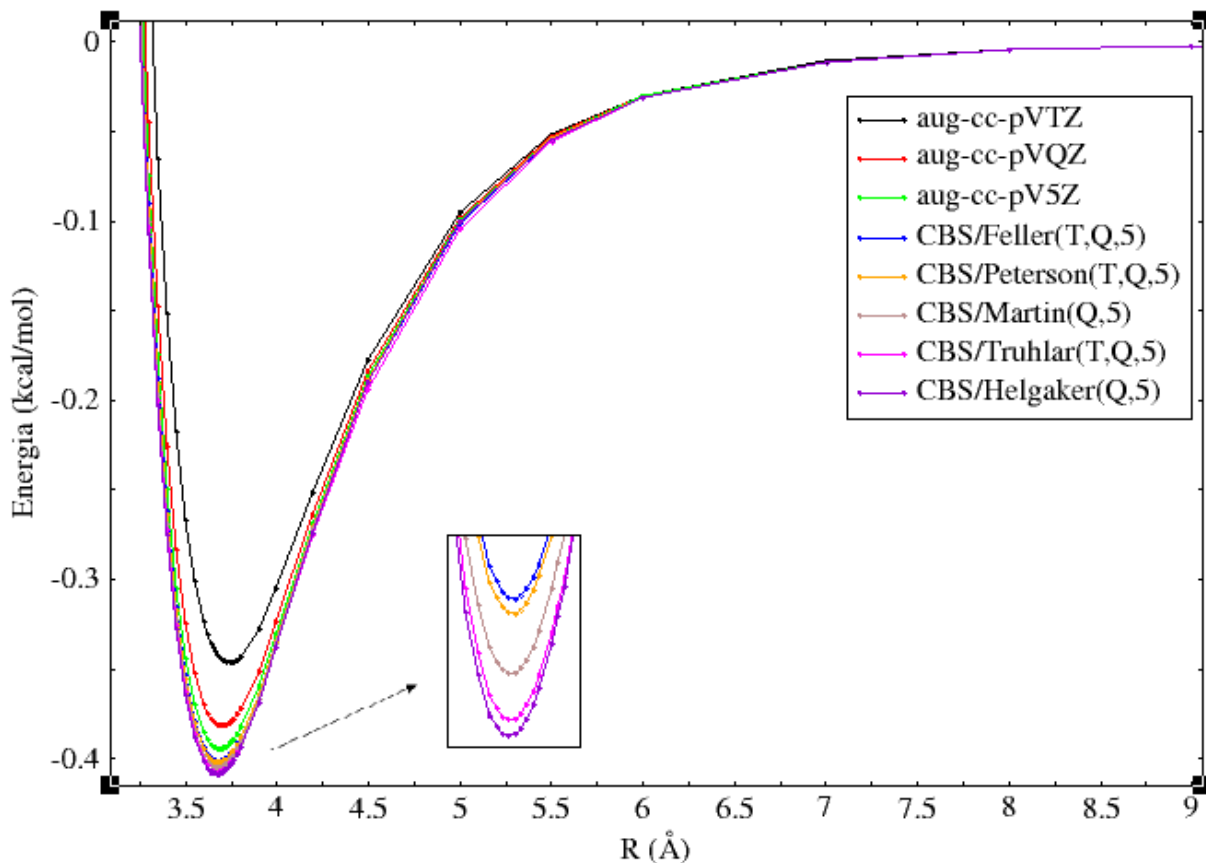


Figura 19: Gráfico com as curvas de energia potencial para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ obtido com os dados da Tabela 49 (utilizando apenas as bases de *Dunning*) e Tabela 50 (extrapolação CBS).

Na Figura 20 é possível visualizar a comparação dos trabalhos com os dados da PEC mais estável obtida aqui (CBS/Helgaker). Para uma comparação completa, utilizou-se tanto a curva original dada por CBS/Helgaker (Q,5) (PEC disponibilizada na Tabela 50, em que se trabalhou com o fator β ajustável, obtendo-se aproximadamente $\beta = 8,12$, a partir do ajuste com a função ILJ) quanto a PEC gerada ao se fixar $\beta = 9$, da mesma forma como foi feito com os demais trabalhos comparativos. Essa curva gerada com o valor de β fixo, está presente na Tabela 51.

Nota-se pela Figura 20 que a mudança do fator β gerou pouca modificação em relação a PEC original CBS/Helgaker e ambas estão condizentes com o trabalho de Kalugina *et al.*, particularmente, quando se trata da distância de equilíbrio e, de forma geral, os valores de energias estão compatíveis entre si, com uma maior estabilidade encontrada pelo trabalho de Heijmen *et al.*

Tabela 51: PECs geradas a partir da função ILJ, com $\beta=9$, utilizando valores de D_e e R_e dos trabalhos de Heijmen *et al.*,¹⁴⁵ Pirani *et al.*,¹⁴⁶ Kalugina *et al.*³⁴ e CBS/Helgaker (deste trabalho). Todos os valores de R estão em Å e ΔE em kcal/mol.

R	ΔE Heijmen- ILJ ($\beta=9$)	ΔE Pirani- ILJ ($\beta=9$)	ΔE Kalugina- ILJ ($\beta=9$)	ΔE CBS/Helgaker- ILJ ($\beta=9$)
3,20	0,471684	0,610247	0,295297	0,260114
3,25	0,235713	0,347110	0,099657	0,070779
3,30	0,052911	0,141891	-0,050343	-0,073968
3,35	-0,087148	-0,016650	-0,163785	-0,183036
3,40	-0,192911	-0,137629	-0,248016	-0,263627
3,45	-0,271223	-0,228449	-0,308976	-0,321559
3,50	-0,327632	-0,295119	-0,351468	-0,361536
3,55	-0,366636	-0,342516	-0,379374	-0,387356
3,60	-0,391877	-0,374601	-0,395831	-0,402086
3,62	-0,398801	-0,383889	-0,399792	-0,405443
3,64	-0,404162	-0,391424	-0,402471	-0,407562
3,65	-0,406304	-0,394586	-0,403369	-0,408197
3,66	-0,408110	-0,397369	-0,403994	-0,408567
3,67	-0,409597	-0,399793	-0,404358	-0,408688
3,68	-0,410781	-0,401873	-0,404477	-0,408572
3,69	-0,411677	-0,403628	-0,404363	-0,408232
3,70	-0,412300	-0,405074	-0,404028	-0,407680
3,71	-0,412665	-0,406225	-0,403484	-0,406927
3,72	-0,412783	-0,407096	-0,402744	-0,405986
3,73	-0,412669	-0,407702	-0,401817	-0,404866
3,74	-0,412334	-0,408056	-0,400714	-0,403578
3,75	-0,411791	-0,408171	-0,399446	-0,402132
3,76	-0,411050	-0,408060	-0,398021	-0,400536
3,77	-0,410124	-0,407734	-0,396450	-0,398801
3,78	-0,409021	-0,407206	-0,394740	-0,396933
3,79	-0,407752	-0,406485	-0,392900	-0,394942
3,80	-0,406326	-0,405582	-0,390939	-0,392835
3,90	-0,385264	-0,388563	-0,366141	-0,366873
4,00	-0,356377	-0,362060	-0,335713	-0,335693
4,20	-0,291679	-0,299168	-0,271574	-0,270811
4,50	-0,204463	-0,211366	-0,188528	-0,187565
5,00	-0,109090	-0,113403	-0,099901	-0,099230
5,50	-0,059505	-0,061960	-0,054385	-0,053996
6,00	-0,033923	-0,035332	-0,030995	-0,030772
7,00	-0,012548	-0,013066	-0,011471	-0,011389
8,00	-0,005337	-0,005555	-0,004882	-0,004848
9,00	-0,002526	-0,002628	-0,002312	-0,002296
10,00	-0,001300	-0,001352	-0,001190	-0,001182
12,00	-0,000416	-0,000432	-0,000381	-0,000378
15,00	-0,000105	-0,000109	-0,000096	-0,000095
18,00	-0,000034	-0,000035	-0,000031	-0,000031
21,00	-0,000013	-0,000014	-0,000012	-0,000012
25,00	-0,000005	-0,000005	-0,000004	-0,000004
30,00	-0,000002	-0,000002	-0,000001	-0,000001

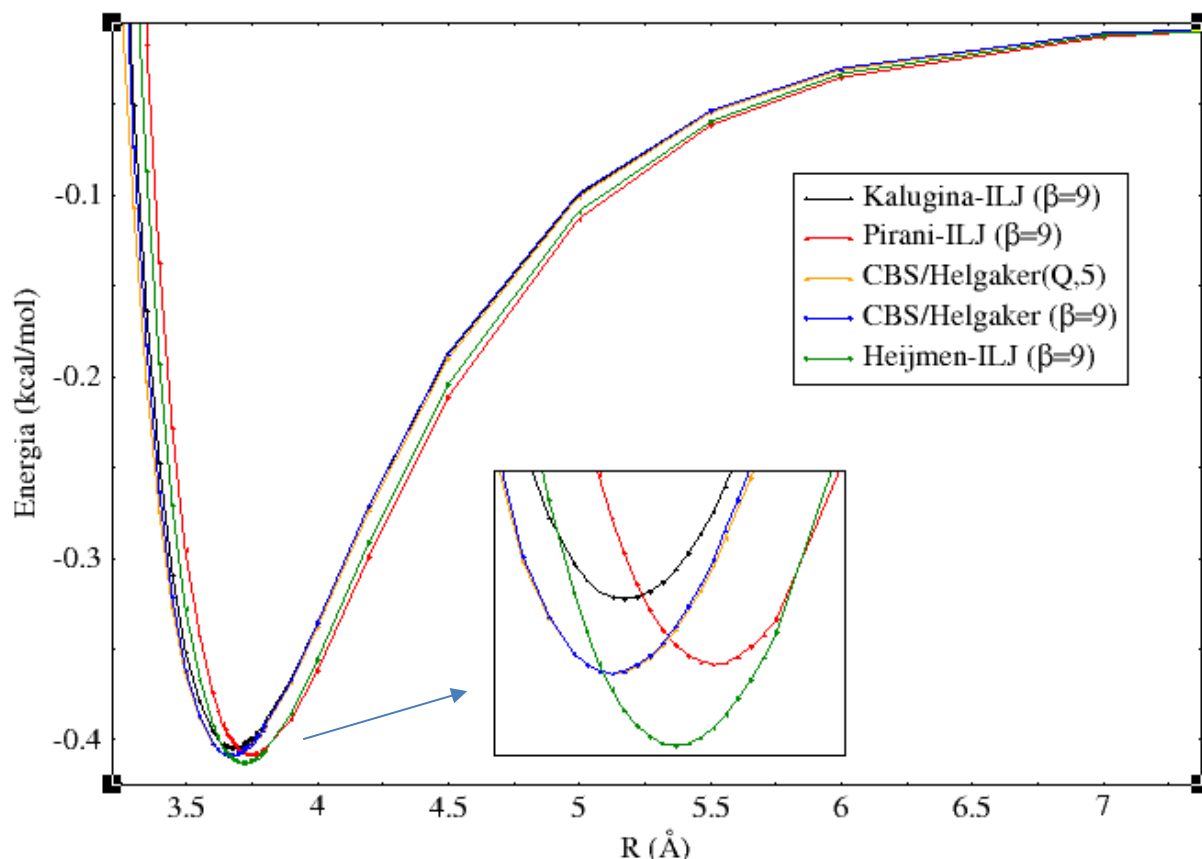


Figura 20: Comparação das PECs geradas a partir da função ILJ, com os dados disponíveis na Tabela 51. Utilizou-se a PEC mais estável obtida para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (CBS/Helgaker(Q,5)), com o valor de β ajustável, obtendo-se assim, $\beta = 8,12$. Para todos os demais casos, fixou-se $\beta=9$.

5.2.2 Ajustes das PECs

5.2.2.1 Sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$

Com as PECs construídas, realizaram-se os ajustes. As Tabelas 52, 53 e 54 mostram os parâmetros (para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$) obtidos com os ajustes das funções Rydberg-estendida (Equação 23), ILJ (Equação 28) e Exp-PE (Equação 29), respectivamente. Os menores desvios (DQM) foram obtidos com a função Rydberg, com uma ordem de grandeza na faixa de 10^{-4} kcal/mol, sendo que a PEC gerada por CBS/Peterson obteve o melhor ajuste, com um DQM de $3,13 \times 10^{-5}$ kcal/mol.

Em relação à função ILJ (Tabela 53), verifica-se que os melhores ajustes encontrados foram para as PECs: Martin (ILJ-Martin) e Peterson (ILJ-Peterson), com desvios (em kcal/mol) de $1,07 \times 10^{-3}$ e $1,08 \times 10^{-3}$, respectivamente. De maneira geral, todos os casos obtiveram valores

de desvios na ordem de grandeza de 10^{-3} kcal/mol, gerando assim, ajustes satisfatórios. O maior valor de DQM encontrado foi para a PEC comparativa de Hellmann (ILJ-Hellmann), em que se determinou os seguintes parâmetros: $\beta = 0,772969262355 \times 10^1$, $R_e = 3,63$ Å, $D_e = 0,537$ kcal/mol e $DQM = 5,12 \times 10^{-3}$ kcal/mol.

Tabela 52: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida ($c_1 - c_{10}$), distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Ryd-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já o DQM e D_e estão em kcal/mol.

Parâmetros	Ryd-pV5Z	Ryd-Feller	Ryd-Peterson
c_1	$0,310698395953 \times 10^1$	$0,194678524568 \times 10^1$	$0,178126515150 \times 10^1$
c_2	$0,210929962057 \times 10^1$	$-0,793857762179 \times 10^0$	$-0,109171546046 \times 10^1$
c_3	$0,139900033473 \times 10^1$	$0,616778189593 \times 10^0$	$0,716270600067 \times 10^0$
c_4	$0,103690244014 \times 10^1$	$-0,774844878985 \times 10^{-1}$	$-0,184364715041 \times 10^0$
c_5	$-0,395742099417 \times 10^0$	$-0,124028532651 \times 10^0$	$0,718242954307 \times 10^{-2}$
c_6	$-0,475066406781 \times 10^0$	$0,137674301895 \times 10^0$	$0,284447095985 \times 10^{-1}$
c_7	$0,113278376536 \times 10^1$	$-0,582466422602 \times 10^{-1}$	$-0,137966700315 \times 10^{-1}$
c_8	$-0,509276331346 \times 10^0$	$0,131787128414 \times 10^{-1}$	$0,325499696188 \times 10^{-2}$
c_9	$0,807065944150 \times 10^{-1}$	$-0,154729850986 \times 10^{-2}$	$-0,382401983947 \times 10^{-3}$
c_{10}	$0,135988215833 \times 10^{-6}$	$0,791616381406 \times 10^{-4}$	$0,189623985580 \times 10^{-4}$
R_e	3,64	3,64	3,64
D_e	0,523934	0,526537	0,527818
DQM	$4,73 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-5}$
Parâmetros	Ryd-Martin	Ryd-Truhlar	Ryd-Helgaker
c_1	$0,274208114208 \times 10^1$	$0,262740001930 \times 10^1$	$0,295483215933 \times 10^1$
c_2	$0,109744333759 \times 10^1$	$0,791745444093 \times 10^0$	$0,171558235858 \times 10^1$
c_3	$0,569756458653 \times 10^0$	$0,469625965720 \times 10^0$	$0,772361594060 \times 10^0$
c_4	$0,163990596425 \times 10^0$	$0,991971667984 \times 10^{-1}$	$0,176519332869 \times 10^0$
c_5	$0,321087409176 \times 10^0$	$0,258940099250 \times 10^0$	$0,784917715586 \times 10^0$
c_6	$0,175299021124 \times 10^0$	$0,173323528979 \times 10^0$	$0,347695467696 \times 10^0$
c_7	$-0,407567291041 \times 10^0$	$-0,362376942350 \times 10^0$	$-0,105265743751 \times 10^1$
c_8	$0,258387989904 \times 10^0$	$0,214123957211 \times 10^0$	$0,718234982764 \times 10^0$
c_9	$-0,650669166516 \times 10^{-1}$	$-0,511812017678 \times 10^{-1}$	$-0,192700344134 \times 10^0$
c_{10}	$0,625749481740 \times 10^{-2}$	$0,466127776245 \times 10^{-2}$	$0,195346520412 \times 10^{-1}$
R_e	3,64	3,64	3,64
D_e	0,529364	0,530263	0,530950
DQM	$1,66 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-4}$

Como descrito na fundamentação teórica para a função ILJ, o valor de β pode variar em uma faixa limitada para classes similares de sistemas. Com isso, para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, valores de β dentro da faixa entre 7,52 (ILJ-Helgaker) e 7,74 (ILJ-pV5Z) podem ser fixados para a função ILJ, mostrando-se confiáveis para estudos com outras abordagens envolvendo o sistema em questão ou classes de sistemas semelhantes.

Tabela 53: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada ILJ-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.

Parâmetros	ILJ-pV5Z	ILJ-Feller	ILJ-Peterson
β	$0,774273255103 \times 10^1$	$0,766947268866 \times 10^1$	$0,761743718774 \times 10^1$
R_e	3,64	3,64	3,64
D_e	0,523934	0,526537	0,527818
DQM	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-3}$
Parâmetros	ILJ-Martin	ILJ-Truhlar	ILJ-Helgaker
β	$0,756747775206 \times 10^1$	$0,756416509808 \times 10^1$	$0,751644735293 \times 10^1$
R_e	3,64	3,64	3,64
D_e	0,529364	0,530263	0,530950
DQM	$1,07 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$

A função Exp-PE gerou bons ajustes para as PECs utilizadas (Tabela 54), em que todos os desvios (em kcal/mol) ficaram dentro do intervalo entre $3,33 \times 10^{-3}$ (Exp-PE-pV5Z) e $4,61 \times 10^{-3}$ (Exp-PE-Helgaker).

Os valores do parâmetro ajustável (α) variaram entre 12,36 (Exp-PE-Helgaker) e 12,48 (Exp-PE-pV5Z). Yang *et al.*,¹³⁰ que deduziram a função Exp-PE, realizaram um ajuste com essa função para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir de uma PEC gerada via CCSD(T)/qzvpp + CBS + CP. Os parâmetros ($R_e=3,65$ Å, $D_e=0,447$ kcal/mol e $\alpha = 12,79$) encontrados no ajuste estão condizentes com os resultados obtidos aqui.

Tabela 54: Parâmetro ajustável α da função Exp-PE, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Exp-PE-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.

Parâmetros	Exp-PE-pV5Z	Exp-PE-Feller	Exp-PE-Peterson
α	$0,124878178787 \times 10^2$	$0,124463939132 \times 10^2$	$0,124170588281 \times 10^2$
R_e	3,64	3,64	3,64
D_e	0,523934	0,526537	0,527818
DQM	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,64 \times 10^{-3}$	$3,92 \times 10^{-3}$
Parâmetros	Exp-PE-Martin	Exp-PE-Truhlar	Exp-PE-Helgaker
α	$0,123888741142 \times 10^2$	$0,123868622024 \times 10^2$	$0,123601043085 \times 10^2$
R_e	3,64	3,64	3,64
D_e	0,529364	0,530263	0,530950
DQM	$4,25 \times 10^{-3}$	$4,27 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-3}$

5.2.2.2 Complexo CH₄⋯N₂

Com a mesma metodologia descrita para o CH₄⋯CH₄, realizaram-se os ajustes para o complexo CH₄⋯N₂. Novamente, determinaram-se os parâmetros com os ajustes das funções Rydberg-estendida (Tabela 55), ILJ (Tabelas 56 e 57) e Exp-PE (Tabela 58). Os menores desvios (DQM) foram obtidos com a função Rydberg, sendo que a PEC gerada por CBS/Truhlar (Ryd-Truhlar) obteve o melhor ajuste, com um DQM de $2,71 \times 10^{-5}$ kcal/mol. Para os demais casos, os desvios (em kcal/mol) estavam variando entre $1,87 \times 10^{-4}$ (Ryd-pV5Z) e $4,67 \times 10^{-4}$ (Ryd-Peterson).

Tabela 55: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida ($c_1 - c_{10}$), distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema CH₄⋯N₂, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Ryd-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já o DQM e D_e estão em kcal/mol.

Parâmetros	Ryd-pV5Z	Ryd-Feller	Ryd-Peterson
c_1	$0,279549895425 \times 10^1$	$0,316106287600 \times 10^1$	$0,323994382054 \times 10^1$
c_2	$0,116937322541 \times 10^1$	$0,230339292601 \times 10^1$	$0,256484160031 \times 10^1$
c_3	$0,779618493531 \times 10^0$	$0,110586861221 \times 10^1$	$0,123403323854 \times 10^1$
c_4	$0,458179648658 \times 10^0$	$0,298901378154 \times 10^0$	$0,318427017791 \times 10^0$
c_5	$-0,580411291702 \times 10^{-1}$	$0,135137541060 \times 10^1$	$0,169699530536 \times 10^1$
c_6	$-0,113227770965 \times 10^0$	$0,485096935881 \times 10^0$	$0,574085357773 \times 10^0$
c_7	$0,257647248948 \times 10^0$	$-0,182582823654 \times 10^1$	$-0,231536392622 \times 10^1$
c_8	$-0,102890844552 \times 10^0$	$0,135767914833 \times 10^1$	$0,176244529830 \times 10^1$
c_9	$0,154124708117 \times 10^{-1}$	$-0,390970104942 \times 10^0$	$-0,518944227865 \times 10^0$
c_{10}	$0,354861132277 \times 10^{-7}$	$0,428101636388 \times 10^{-1}$	$0,582818515096 \times 10^{-1}$
R_e	3,63	3,63	3,63
D_e	0,454446	0,459108	0,459810
DQM	$1,87 \times 10^{-4}$	$3,83 \times 10^{-4}$	$4,67 \times 10^{-4}$
Parâmetros	Ryd-Martin	Ryd-Helgaker	Ryd-Truhlar
c_1	$0,334240973686 \times 10^1$	$0,297573739057 \times 10^1$	$0,238627432349 \times 10^1$
c_2	$0,280655785352 \times 10^1$	$0,167005244956 \times 10^1$	$0,982201533067 \times 10^{-1}$
c_3	$0,206128773158 \times 10^1$	$0,105900029299 \times 10^1$	$0,465743012087 \times 10^0$
c_4	$0,154638196775 \times 10^1$	$0,680904885726 \times 10^0$	$0,124891252612 \times 10^0$
c_5	$-0,569001402635 \times 10^0$	$-0,992552660377 \times 10^{-1}$	$0,818627991493 \times 10^{-2}$
c_6	$-0,650175003948 \times 10^0$	$-0,204344964119 \times 10^0$	$0,273975464112 \times 10^{-2}$
c_7	$0,193361830331 \times 10^1$	$0,497944964186 \times 10^0$	$-0,205556162502 \times 10^{-2}$
c_8	$-0,950805591257 \times 10^0$	$-0,216018948532 \times 10^0$	$0,898072085797 \times 10^{-2}$
c_9	$0,167611775081 \times 10^0$	$0,353751924579 \times 10^{-1}$	$-0,322503271398 \times 10^{-2}$
c_{10}	$0,341286803765 \times 10^{-5}$	$-0,157927209637 \times 10^{-3}$	$0,394785900552 \times 10^{-3}$
R_e	3,62	3,62	3,62
D_e	0,461968	0,464210	0,465863
DQM	$4,63 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10^{-5}$

A função ILJ, também, gerou resultados satisfatórios (Tabelas 56 e 57). O melhor ajuste foi obtido com a PEC CBS/Truhlar (ILJ-Truhlar), com DQM de $8,27 \times 10^{-4}$ kcal/mol. Para os demais casos, inclusive para os comparativos (ILJ-Hellmann-F1 e ILJ-Hellmann-F2), foram obtidos valores de desvios na faixa dos 10^{-3} kcal/mol.

Os valores de β , para as PECs do presente trabalho, variaram entre 7,63 (ILJ-Peterson) e 7,95 (ILJ-Martin). Já as PECs comparativas obtiveram valores de β um pouco menores, sendo de 7,11 para Hellmann-F1 e 6,92 para Hellmann-F2. Assim, valores de β , para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, fixados dentro dessa faixa, na função ILJ, devem gerar resultados satisfatórios se implementados com outras abordagens metodológicas ou com classes de sistemas similares.

Tabela 56: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada ILJ-pV5Z) mais 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.

Parâmetros	ILJ-pV5Z	ILJ-Feller	ILJ-Peterson
β	$0,784453959435 \times 10^1$	$0,766938830855 \times 10^1$	$0,762787523372 \times 10^1$
R_e	3,63	3,63	3,63
D_e	0,454446	0,459108	0,459810
DQM	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$
Parâmetros	ILJ-Martin	ILJ-Helgaker	ILJ-Truhlar
β	$0,794894527766 \times 10^1$	$0,785850488816 \times 10^1$	$0,782409151731 \times 10^1$
R_e	3,62	3,62	3,62
D_e	0,461968	0,464210	0,465863
DQM	$1,62 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$8,27 \times 10^{-4}$

Tabela 57: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para as PECs comparativas fornecidas pelo trabalho de Hellmann *et al.* (Tabela 48). A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.

Parâmetros	ILJ-Hellmann-F1	ILJ-Hellmann-F2
β	$0,711546798046 \times 10^1$	$0,691616088940 \times 10^1$
R_e	3,59	3,58
D_e	0,470506	0,491759
DQM	$1,90 \times 10^{-3}$	$3,12 \times 10^{-3}$

Em relação à função Exp-PE, verifica-se pela Tabela 58, que os ajustes realizados nas PECs geraram bons resultados, com valores de desvios (em kcal/mol), variando entre $2,10 \times 10^{-3}$ (Exp-PE-Martin) e $3,76 \times 10^{-3}$ (Exp-PE-Peterson). Os valores do parâmetro de ajuste

(α) dessa função, variaram entre 12,42 (Exp-PE-Peterson) e 12,60 (Exp-PE-Martin), sendo uma faixa menor que o intervalo gerado pelos valores β com a função ILJ.

Tabela 58: Parâmetro ajustável α da função Exp-PE, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Exp-PE-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.

Parâmetros	Exp-PE-pV5Z	Exp-PE-Feller	Exp-PE-Peterson
α	$0,125461632855 \times 10^2$	$0,124481538666 \times 10^2$	$0,124247971338 \times 10^2$
R_e	3,63	3,63	3,63
D_e	0,454446	0,459108	0,459810
DQM	$2,36 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$
Parâmetros	Exp-PE-Martin	Exp-PE-Helgaker	Exp-PE-Truhlar
α	$0,126053606119 \times 10^2$	$0,125550644867 \times 10^2$	$0,125364706579 \times 10^2$
R_e	3,62	3,62	3,62
D_e	0,461968	0,464210	0,465863
DQM	$2,10 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-3}$

5.2.2.3 Sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$

Para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, o melhor ajuste encontrado com a função Rydberg foi para a PEC CBS/Helgaker, com um DQM de $9,94 \times 10^{-5}$ kcal/mol. As demais PECs, também, obtiveram um bom ajuste com DQM variando entre $2,06 \times 10^{-4}$ e $4,55 \times 10^{-4}$ kcal/mol. Todos os coeficientes ajustáveis e os demais parâmetros indicados para todas as PECs estão disponíveis na Tabela 59.

Em relação à função ILJ, os melhores ajustes foram gerados pelas PECs CBS/Feller, (DQM de $7,57 \times 10^{-4}$ kcal/mol) e CBS/Helgaker (DQM de $8,46 \times 10^{-4}$ kcal/mol.). As demais PECs também geraram bons ajustes com desvios de aproximadamente 10^{-3} kcal/mol. Todos os dados relacionados ao ajuste com o potencial ILJ estão disponíveis na Tabela 60.

O fator β , considerando todos os casos, variou dentro do intervalo entre 7,97 (ILJ-Peterson) e 8,31 (ILJ-pV5Z). Assim, essa faixa de valores pode servir de base para utilização da função ILJ para classes de sistemas similares.

Tabela 59: Coeficientes ajustáveis da função Rydberg-estendida ($c_1 - c_{10}$), distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Ryd-pV5Z) mais 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já o DQM e D_e estão em kcal/mol.

Parâmetros	Ryd-pV5Z	Ryd-Feller	Ryd-Peterson
c_1	$0,321076117868 \times 10^1$	$0,293141314453 \times 10^1$	$0,310548897223 \times 10^1$
c_2	$0,236338525949 \times 10^1$	$0,158634631844 \times 10^1$	$0,211856460568 \times 10^1$
c_3	$0,170716862314 \times 10^1$	$0,782362288426 \times 10^0$	$0,970389105474 \times 10^0$
c_4	$0,132732200026 \times 10^1$	$0,244298301414 \times 10^0$	$0,223563931562 \times 10^0$
c_5	$-0,663274863908 \times 10^0$	$0,737301652447 \times 10^0$	$0,130347003274 \times 10^1$
c_6	$-0,685240565811 \times 10^0$	$0,278401904043 \times 10^0$	$0,467692007377 \times 10^0$
c_7	$0,177776467442 \times 10^1$	$-0,970532331658 \times 10^0$	$-0,180551427793 \times 10^1$
c_8	$-0,838049518504 \times 10^0$	$0,670238317899 \times 10^0$	$0,131897695997 \times 10^1$
c_9	$0,135479521785 \times 10^0$	$-0,178973135074 \times 10^0$	$-0,373419916525 \times 10^0$
c_{10}	$-0,403589836638 \times 10^{-6}$	$0,179342178746 \times 10^{-1}$	$0,396967757861 \times 10^{-1}$
R_e	3,68	3,68	3,68
D_e	0,394701	0,401637	0,402383
DQM	$4,55 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-4}$	$3,46 \times 10^{-4}$
Parâmetros	Ryd-Martin	Ryd-Truhlar	Ryd-Helgaker
c_1	$0,320961810049 \times 10^1$	$0,234676049509 \times 10^1$	$0,186586215766 \times 10^1$
c_2	$0,235841725026 \times 10^1$	$-0,117346037846 \times 10^{-1}$	$-0,100988908680 \times 10^1$
c_3	$0,168757550666 \times 10^1$	$0,608338950454 \times 10^0$	$0,741699651591 \times 10^0$
c_4	$0,130774408470 \times 10^1$	$0,245515542859 \times 10^0$	$-0,173314069777 \times 10^0$
c_5	$-0,621134232245 \times 10^0$	$-0,249573210975 \times 10^0$	$-0,609510081108 \times 10^{-1}$
c_6	$-0,686159468353 \times 10^0$	$0,910167769337 \times 10^{-1}$	$0,101499360185 \times 10^0$
c_7	$0,173945290291 \times 10^1$	$0,127517242469 \times 10^{-1}$	$-0,472090615079 \times 10^{-1}$
c_8	$-0,817525179624 \times 10^0$	$-0,864467725476 \times 10^{-2}$	$0,111121787451 \times 10^{-1}$
c_9	$0,132061607492 \times 10^0$	$0,103335745354 \times 10^{-2}$	$-0,129942994293 \times 10^{-2}$
c_{10}	$0,163001808138 \times 10^{-7}$	$0,449529600382 \times 10^{-4}$	$0,619727846000 \times 10^{-4}$
R_e	3,67	3,67	3,67
D_e	0,405462	0,407828	0,408663
DQM	$4,42 \times 10^{-4}$	$4,08 \times 10^{-4}$	$9,94 \times 10^{-5}$

Já para a função Exp-PE, o melhor ajuste foi encontrado com a PEC CBS/Truhlar e de forma geral, todos os ajustes foram satisfatórios e tiveram os desvios variando no intervalo entre $1,33 \times 10^{-3}$ e $2,66 \times 10^{-3}$ kcal/mol. Todos os dados referentes ao ajuste Exp-PE estão disponíveis na Tabela 61. Os valores do parâmetro ajustável (α) variaram entre 12,62 (Exp-PE-Peterson) e 12,81 (Exp-PE-pV5Z), sendo menor que o intervalo de variação dado por β (função ILJ).

Tabela 60: Parâmetro ajustável β da função ILJ, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada ILJ-pV5Z) mais 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já a D_e e o DQM estão em kcal/mol.

Parâmetros	ILJ-pV5Z	ILJ-Feller	ILJ-Peterson
β	$0,830815022566 \times 10^1$	$0,802542535065 \times 10^1$	$0,797534569679 \times 10^1$
R_e	3,68	3,68	3,68
D_e	0,394701	0,401637	0,402383
DQM	$1,38 \times 10^{-3}$	$7,57 \times 10^{-4}$	$1,14 \times 10^{-3}$
Parâmetros	ILJ-Martin	ILJ-Truhlar	ILJ-Helgaker
β	$0,826176311675 \times 10^1$	$0,819598318007 \times 10^1$	$0,812342787337 \times 10^1$
R_e	3,67	3,67	3,67
D_e	0,405462	0,407828	0,408663
DQM	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$8,46 \times 10^{-4}$

Tabela 61: Parâmetro ajustável α da função Exp-PE, distância de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e desvio quadrático médio (DQM) para seis PECs geradas para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, a partir do método CCSD(T,full) com a função de base aug-cc-pV5Z (denominada Exp-PE-pV5Z) mais as 5 PECs obtidas via extrapolação CBS. A distância R_e está em Å, já D_e e DQM estão em kcal/mol.

Parâmetros	Exp-PE-pV5Z	Exp-PE-Feller	Exp-PE-Peterson
α	$0,128107132222 \times 10^2$	$0,126511757028 \times 10^2$	$0,126239673656 \times 10^2$
R_e	3,68	3,68	3,68
D_e	0,394701	0,401637	0,402383
DQM	$1,63 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$	$2,66 \times 10^{-3}$
Parâmetros	Exp-PE-Martin	Exp-PE-Truhlar	Exp-PE-Helgaker
α	$0,127840794674 \times 10^2$	$0,127449417949 \times 10^2$	$0,127070855396 \times 10^2$
R_e	3,67	3,67	3,67
D_e	0,405462	0,407828	0,408663
DQM	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$

5.2.3 Propriedades espectroscópicas para os complexos

Seguindo os procedimentos já descritos para os sistemas diatômicos, foram determinadas as propriedades espectroscópicas rovibracionais com os procedimentos Dunham e DVR para os complexos. Da mesma forma, necessitaram-se dos coeficientes ajustáveis de cada função, da energia de dissociação (D_e), distância de equilíbrio (R_e) e da massa reduzida calculada para cada sistema (Tabela 12). Com isso, foram determinadas as seguintes propriedades espectroscópicas: as constantes espectroscópicas rovibracionais, os níveis vibracionais com suas respectivas energias vibracionais puras dentro do limite de dissociação,

as transições vibracionais entre dois níveis consecutivos e, adicionalmente, o tempo de vida de decomposição em função da temperatura.

5.2.3.1 Dímero CH₄···CH₄

Realizados os ajustes, foi possível determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais. Todos os valores calculados a partir das PECs aug-cc-pV5Z, Feller, Peterson, Martin, Truhlar e Helgaker estão disponíveis na Tabela 62. Adicionou-se (para comparação) as constantes espectroscópicas rovibracionais calculadas com a curva gerada por Hellmann *et al.*²⁴ (dados presentes na Tabela 45), utilizando a função de ajuste ILJ. Dessa forma, calculou-se tanto com a abordagem Dunham (Hellmann-ILJ-Du) quanto a DVR (Hellmann-ILJ-DVR).

Percebe-se que todos os valores obtidos pelas três funções de ajuste (Rydberg, ILJ e Exp-PE) estão convergindo para valores próximos uns dos outros, estando compatíveis com os valores gerados pelos dados de Hellmann *et al.*, que é um dos principais referenciais da literatura para o sistema CH₄···CH₄. Como exemplo, a constante harmônica ω_e gerou resultados que variaram entre 63,760 cm⁻¹ (pV5Z-Ryd-DVR) e 65,457 cm⁻¹ (Helgaker_Ryd-DVR), abrangendo-se os valores obtidos pela PEC referencial da literatura (64,956 cm⁻¹ e 65,112 cm⁻¹, respectivamente, para Dunham e DVR). Ainda, a nível de comparação, Cunha *et al.*⁵⁵ calcularam essa constante a partir do método MP2/aug-cc-pVTZ, mas para uma orientação geométrica diferente, encontrando o valor de $\omega_e = 52,9765$ cm⁻¹, sendo condizente com o sistema em questão.

As demais constantes anarmônicas geraram resultados semelhantes para os três ajustes utilizados, mostrando a consistência dos resultados obtidos pela abordagem com o CCSD(T). Constata-se ainda, que a função Rydberg-estendida conseguiu gerar resultados próximos das demais funções (ILJ e Exp-PE) que teoricamente são utilizadas exclusivamente para tratar de estudos de sistemas de *van der Waals*.

Os níveis vibracionais foram calculados com os três ajustes (via DVR), utilizando as PECs já mostradas para o CH₄···CH₄. Todos os valores calculados estão presentes na Tabela 63. Constata-se que em todos os casos foram encontrados, aproximadamente, 8 níveis vibracionais (0-7) dentro do limite de dissociação. O último nível foi adicionado por aproximação, com uma diferença mínima na segunda casa decimal (que é suficiente para o propósito deste trabalho). Como exemplo, o D_e para a PEC aug-cc-pV5Z foi de aproximadamente 183,25 cm⁻¹, o último nível para os três ajustes variou entre 183,27 e 183,28

cm^{-1} . No geral, as energias de dissociação para as PECs Feller ($184,16 \text{ cm}^{-1}$), Peterson ($184,61 \text{ cm}^{-1}$), Martin ($185,15 \text{ cm}^{-1}$), Truhlar ($185,46 \text{ cm}^{-1}$) e Helgaker ($185,70 \text{ cm}^{-1}$) tiveram apenas uma diferença de no máximo $0,03 \text{ kcal/mol}$ para o último nível adicionado, por isso, foi realizada a contabilização desse oitavo nível (uma análise gráfica detalhada, também fundamentou essa definição de adicionar o oitavo nível).

A disposição dos 8 níveis pode ser melhor observada através da Figura 21. Como comparação, se utilizaram os níveis vibracionais obtidos via DVR com a curva de Hellmann *et al.* (designado como ILJ-Hellmann na Tabela 63), obtendo-se, aproximadamente, 8 níveis vibracionais (considerando a mesma aproximação feita para os casos anteriores), com uma energia de dissociação de $187,82 \text{ kcal/mol}$, valor condizente com as demais energias obtidas.

Cunha *et al.* determinaram os níveis vibracionais, obtendo-se 5 níveis ($24,78$; $65,68$; $95,20$; $114,07$ e $124,02 \text{ cm}^{-1}$), três níveis a menos que o presente trabalho. O ZPE obtido (nível 0) foi de $24,78 \text{ cm}^{-1}$. Já no presente trabalho, foram determinados valores de ZPE entre $30,20$ e $30,75 \text{ cm}^{-1}$. O valor obtido a partir do referencial da literatura (Hellmann *et al.*) foi de $30,98 \text{ cm}^{-1}$, logo, os valores obtidos estão compatíveis entre si. De forma geral, todos os valores obtidos se mostram confiáveis, pois a utilização de várias PECs, obtidas por extrapolações diferentes e com funções de ajuste distintas, basicamente, convergiram para resultados próximos, gerando confiabilidade aos resultados para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, além disso, os resultados obtidos são inéditos com a abordagem adotada.

De forma suplementar, as transições vibracionais entre dois níveis consecutivos foram calculadas. Para isso, foram selecionados, apenas, os resultados provenientes das duas PECs mais estáveis (CBS/Truhlar e CBS/Helgaker) e da PEC comparativa (Hellmann). Todos os resultados estão presentes na Tabela 64. Verifica-se que todas os valores estão compatíveis entre si, com pequenas variações por transição.

Outra observação (já comentada para os sistemas diatômicos) é que os resultados estão compatíveis com a teoria, em que no modelo do oscilador harmônico, a diferença entre dois níveis consecutivos é constante, sendo diretamente proporcional à frequência harmônica (Equação 34). Nota-se que as primeiras transições estão na parte mais harmônica da curva, com isso, a tendência é que a primeira transição esteja próxima do valor da constante harmônica, o que de fato acontece. Sabe-se que os níveis mais baixos tendem a ter um maior distanciamento do seu nível consecutivo e, contrariamente, quando se considera a anarmonicidade da curva, os níveis superiores tendem a uma maior proximidade e esse fato, está de acordo com os resultados

das transições da Tabela 64, em que se nota os menores valores de transição para os níveis consecutivos superiores.

Tabela 62: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, calculadas com as PECs ajustadas, aplicando as metodologias Dunham (Du) e DVR. Todos os valores estão em cm^{-1} .

Métodos	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e	B_e^d
pV5Z-Ryd-Du ^a	64,722	7,068	$3,920 \times 10^{-1}$	$1,285 \times 10^{-2}$	$-5,506 \times 10^{-4}$	0,1586
pV5Z-ILJ-Du	64,020	6,063	$2,479 \times 10^{-2}$	$1,234 \times 10^{-2}$	$-5,942 \times 10^{-4}$	
pV5Z-Ryd-DVR	63,760	5,982	$3,357 \times 10^{-2}$	$1,221 \times 10^{-2}$	$-8,104 \times 10^{-4}$	
pV5Z-ILJ-DVR	64,183	6,218	$7,246 \times 10^{-2}$	$1,187 \times 10^{-2}$	$-9,392 \times 10^{-4}$	
pV5Z-Exp-PE-DVR	64,185	6,722	$1,554 \times 10^{-1}$	$1,241 \times 10^{-2}$	$-8,891 \times 10^{-4}$	
Feller-Ryd-Du	64,541	6,283	$5,792 \times 10^{-2}$	$1,230 \times 10^{-2}$	$-6,438 \times 10^{-4}$	0,1586
Feller-ILJ-Du ^b	63,979	6,011	$2,274 \times 10^{-2}$	$1,228 \times 10^{-2}$	$-5,876 \times 10^{-4}$	
Feller-Ryd-DVR	64,619	6,358	$9,015 \times 10^{-2}$	$1,191 \times 10^{-2}$	$-9,180 \times 10^{-4}$	
Feller-ILJ-DVR	64,134	6,159	$6,826 \times 10^{-2}$	$1,182 \times 10^{-2}$	$-9,293 \times 10^{-4}$	
Feller-Exp-PE-DVR	64,101	6,677	$1,537 \times 10^{-1}$	$1,239 \times 10^{-2}$	$-8,753 \times 10^{-4}$	
Peterson-Ryd-Du	64,491	6,115	$1,354 \times 10^{-2}$	$1,212 \times 10^{-2}$	$-6,630 \times 10^{-4}$	0,1586
Peterson-ILJ-Du	63,913	5,974	$2,131 \times 10^{-2}$	$1,225 \times 10^{-2}$	$-5,836 \times 10^{-4}$	
Peterson-Ryd-DVR	64,709	6,317	$7,890 \times 10^{-2}$	$1,169 \times 10^{-2}$	$-9,813 \times 10^{-4}$	
Peterson-ILJ-DVR	64,064	6,118	$6,542 \times 10^{-2}$	$1,179 \times 10^{-2}$	$-9,239 \times 10^{-4}$	
Peterson-Exp-PE-DVR ^c	64,008	6,646	$1,527 \times 10^{-1}$	$1,238 \times 10^{-2}$	$-8,669 \times 10^{-4}$	
Martin-Ryd-Du	64,391	5,751	$-1,140 \times 10^{-1}$	$1,184 \times 10^{-2}$	$-7,054 \times 10^{-4}$	0,1586
Martin-ILJ-Du	63,869	5,938	$1,996 \times 10^{-2}$	$1,221 \times 10^{-2}$	$-5,794 \times 10^{-4}$	
Martin-Ryd-DVR	65,032	6,413	$9,060 \times 10^{-2}$	$1,146 \times 10^{-2}$	$-1,056 \times 10^{-3}$	
Martin-ILJ-DVR	64,015	6,078	$6,268 \times 10^{-2}$	$1,175 \times 10^{-2}$	$-9,177 \times 10^{-4}$	
Martin-Exp-PE-DVR	63,936	6,616	$1,517 \times 10^{-1}$	$1,237 \times 10^{-2}$	$-8,581 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Ryd-Du	64,419	5,768	$-9,627 \times 10^{-2}$	$1,186 \times 10^{-2}$	$-6,725 \times 10^{-4}$	0,1586
Truhlar-ILJ-Du	63,914	5,936	$1,986 \times 10^{-2}$	$1,220 \times 10^{-2}$	$-5,783 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Ryd-DVR	65,035	6,380	$8,512 \times 10^{-2}$	$1,143 \times 10^{-2}$	$-1,061 \times 10^{-3}$	
Truhlar-ILJ-DVR	64,059	6,075	$6,237 \times 10^{-2}$	$1,174 \times 10^{-2}$	$-9,157 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Exp-PE-DVR	63,977	6,613	$1,513 \times 10^{-1}$	$1,236 \times 10^{-2}$	$-8,562 \times 10^{-4}$	
Helgaker_Ryd-Du	64,340	5,300	$-3,020 \times 10^{-1}$	$1,141 \times 10^{-2}$	$-8,851 \times 10^{-4}$	0,1586
Helgaker_ILJ-Du	63,824	5,902	$1,860 \times 10^{-2}$	$1,217 \times 10^{-2}$	$-5,752 \times 10^{-4}$	
Helgaker_Ryd-DVR	65,457	6,586	$1,167 \times 10^{-1}$	$1,132 \times 10^{-2}$	$-1,100 \times 10^{-3}$	
Helgaker_ILJ-DVR	63,964	6,037	$5,991 \times 10^{-2}$	$1,171 \times 10^{-2}$	$-9,118 \times 10^{-4}$	
Helgaker-Exp-PE-DVR	63,863	6,585	$1,506 \times 10^{-1}$	$1,235 \times 10^{-2}$	$-8,495 \times 10^{-4}$	
Hellmann-ILJ-Du	64,956	6,087	$2,433 \times 10^{-2}$	$1,229 \times 10^{-2}$	$-5,855 \times 10^{-4}$	0,1595
Hellmann-ILJ-DVR	65,112	6,237	$7,049 \times 10^{-2}$	$1,183 \times 10^{-2}$	$-9,215 \times 10^{-4}$	

a- Tal denominação significa a utilização da PEC obtida com a função aug-cc-pV5Z, realizando-se o ajuste com a função Rydberg-estendida e cálculo das constantes espectroscópicas com a abordagem Dunham (Du); b- Utilização da PEC obtida pela extrapolação CBS/Feller, ajuste com a função ILJ e cálculo das constantes via Dunham; c- Utilização da PEC CBS/Peterson, ajuste com a função Exp-PE e cálculo das constantes via DVR; d- Lembrando que a constante rotacional de equilíbrio B_e depende apenas de R_e e da massa reduzida μ , já que os demais termos são constantes (Equação 32).

Tabela 63: Energias vibracionais ($E_{\nu,0}$) obtidas via DVR para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$. Todos os valores estão em cm^{-1} .

ν	Ryd pV5Z	ILJ pV5Z	Exp-PE pV5Z	Ryd Feller	ILJ Feller	Exp-PE Feller
0	30,64	30,51	30,32	30,69	30,50	30,29
1	82,55	82,50	81,57	82,88	82,54	81,54
2	122,79	122,69	120,77	123,17	122,88	120,82
3	151,57	151,54	148,86	152,10	151,91	149,04
4	169,72	169,92	167,36	170,48	170,50	167,73
5	179,30	179,50	178,20	180,09	180,26	178,78
6	182,91	182,87	182,94	183,62	183,75	183,76
7	183,28	183,27	183,28	184,18	184,18	184,19
ν	Ryd Peterson	ILJ Peterson	Exp-PE Peterson	Ryd Martin	ILJ Martin	Exp-PE Martin
0	30,70	30,48	30,25	30,72	30,47	30,23
1	83,03	82,52	81,47	83,22	82,53	81,42
2	123,44	122,92	120,76	123,71	123,00	120,75
3	152,40	152,06	149,06	152,73	152,26	149,13
4	170,85	170,76	167,84	171,29	171,09	168,03
5	180,54	180,62	179,01	181,03	181,06	179,33
6	184,11	184,18	184,14	184,65	184,70	184,60
7	184,63	184,63	184,64	185,18	185,17	185,18
ν	Ryd Truhlar	ILJ Truhlar	Exp-PE Truhlar	Ryd Helgaker	ILJ Helgaker	Exp-PE Helgaker
0	30,74	30,49	30,25	30,75	30,45	30,20
1	83,29	82,60	81,49	83,41	82,54	81,38
2	123,84	123,13	120,87	123,96	123,09	120,75
3	152,91	152,43	149,29	153,08	152,46	149,20
4	171,52	171,32	168,24	171,73	171,42	168,21
5	181,18	181,34	179,59	181,54	181,51	179,65
6	184,78	185,00	184,90	185,19	185,23	185,07
7	185,49	185,48	185,49	185,73	185,72	185,73

ILJ-Hellmann

$\nu=0$	$\nu=1$	$\nu=2$	$\nu=3$	$\nu=4$	$\nu=5$	$\nu=6$	$\nu=7$
30,98	83,84	124,87	154,48	173,53	183,63	187,34	187,84

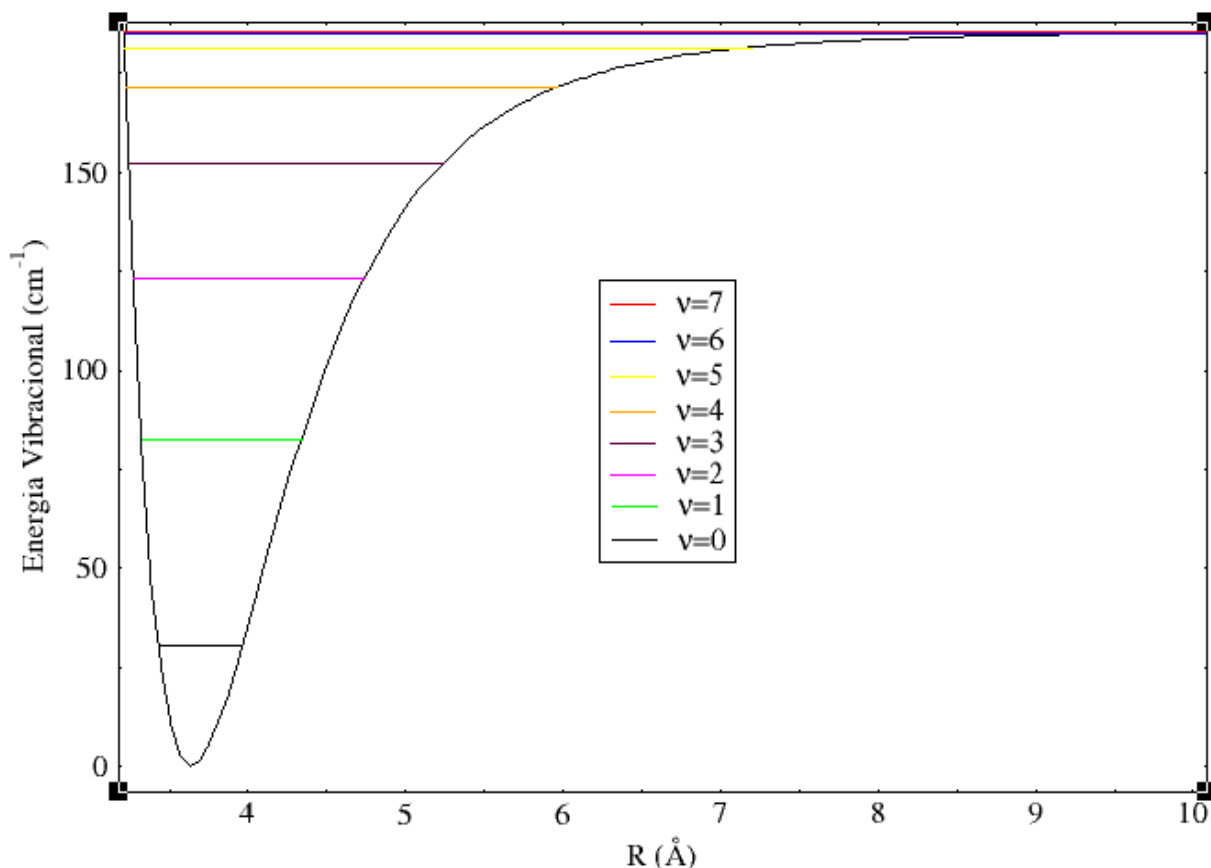


Figura 21: Disposição dos níveis vibracionais para o sistema $\text{CH}_4\cdots\text{CH}_4$, utilizando como exemplo, as energias vibracionais obtidas a partir da PEC CBS/Helgaker, realizando o ajuste com a função ILJ (denominação ILJ-Helgaker na Tabela 63).

Tabela 64: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu+1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR, considerando apenas as PECs mais estáveis (Truhlar, Helgaker e o comparativo Hellmann) para o sistema $\text{CH}_4\cdots\text{CH}_4$. Todos os valores estão em cm^{-1} .

$\nu + 1$ $\rightarrow \nu$	Ryd Truhlar	ILJ Truhlar	Exp-PE Truhlar	Ryd Helgaker	ILJ Helgaker	Exp-PE Helgaker	ILJ Hellmann
1 \rightarrow 0	52,55	52,11	51,24	52,66	52,09	51,18	52,86
2 \rightarrow 1	40,55	40,53	39,38	40,55	40,55	39,37	41,03
3 \rightarrow 2	29,07	29,3	28,42	29,12	29,37	28,45	29,61
4 \rightarrow 3	18,61	18,89	18,95	18,65	18,96	19,01	19,05
5 \rightarrow 4	9,66	10,02	11,35	9,81	10,09	11,44	10,10
6 \rightarrow 5	3,6	3,66	5,31	3,65	3,72	5,42	3,71
7 \rightarrow 6	0,71	0,48	0,59	0,54	0,49	0,66	0,50

5.2.3.2 Complexo $\text{CH}_4\cdots\text{N}_2$

Com os ajustes prontos, da mesma forma como realizado para o $\text{CH}_4\cdots\text{CH}_4$, procedeu-se aos cálculos das constantes espectroscópicas via abordagens DVR e Dunham para o sistema $\text{CH}_4\cdots\text{N}_2$. Os dados provenientes do trabalho de Hellmann *et al.*²⁷ (PECs denominadas por

Hellmann-F1 e Hellmann-F2 na Figura 18) foram empregados para obtenção das constantes e dessa maneira, serviram de base referencial para fins de comparação.

Todas as constantes rovibracionais calculadas estão disponíveis na Tabela 65. Percebe-se uma consistência entre todos os resultados obtidos, considerando a combinação entre as três funções de ajuste e as seis PECs utilizadas, tanto com a metodologia Dunham quanto a DVR. Para a constante harmônica, foram obtidos valores que variaram entre $53,068 \text{ cm}^{-1}$ (Peterson-ILJ-Du) e $54,764 \text{ cm}^{-1}$ (Peterson-Ryd-DVR), sendo compatíveis com os resultados obtidos com o referencial Hellmann *et al.*

O mesmo comportamento consistente foi observado para as constantes anarmônicas de primeira ordem e as duas de acoplamento rovibracional. Apenas para a constante anarmônica de segunda ordem ($\omega_e y_e$), em alguns casos, foram geradas as maiores diferenciações em relação aos valores referenciais, como por exemplo, quando se considerou o ajuste com a função Rydberg associada a metodologia Dunham (Feller-Ryd-Du e Peterson-Ryd-Du) ou nas combinações da função de ajuste Exp-PE com DVR. De qualquer forma, os demais casos foram compatíveis com os resultados de referência.

Os níveis vibracionais foram determinados via DVR e para todos os casos (inclusive os comparativos de Hellmann *et al.*), encontraram-se, dentro do limite de dissociação, 7 níveis vibracionais (0-6), realizando o mesmo critério de aproximação do $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, considerando duas casas decimais. Todos esses valores podem ser observados na Tabela 66. Já na Figura 22, podem ser visualizados os 7 níveis vibracionais obtidos pela abordagem Ryd-Truhlar (PEC com valores mais estáveis).

Em relação ao ZPE, o menor valor encontrado foi de $25,19 \text{ cm}^{-1}$ (Exp-PE-Peterson) e o maior foi de $25,95 \text{ cm}^{-1}$ (Ryd-Truhlar), sendo compatíveis com os valores referenciais ($25,41 \text{ cm}^{-1}$ para ILJ-Hellmann-F1 e $25,85 \text{ cm}^{-1}$ para ILJ-Hellmann-F2). As energias de dissociação, respectivamente, para as PECs aug-cc-pV5Z, Feller, Peterson, Martin, Helgaker e Truhlar são: $158,95 \text{ cm}^{-1}$, $160,58 \text{ cm}^{-1}$, $160,82 \text{ cm}^{-1}$, $161,58 \text{ cm}^{-1}$, $162,36 \text{ cm}^{-1}$ e $162,94 \text{ cm}^{-1}$. Esses valores estão compatíveis, especialmente, com o referencial ILJ-Hellmann-F1 ($D_e = 164,56 \text{ cm}^{-1}$). O maior valor de D_e encontrado foi para o referencial ILJ-Hellmann-F2, sendo de $172,00 \text{ cm}^{-1}$.

Da mesma maneira como nos demais casos, as transições vibracionais entre dois níveis consecutivos foram determinadas. Na Tabela 67 estão disponíveis todas essas transições. Nota-se que os valores estão em consonância com os resultados obtidos a partir do referencial Hellmann *et al.* e seguem o mesmo comportamento descrito para o sistema anterior

(CH₄...CH₄), estando de acordo com o modelo do oscilador, tanto considerando a parte harmônica como a anarmônica.

Tabela 65: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o complexo CH₄...N₂ calculadas com as PECs ajustadas, aplicando as metodologias Dunham (Du) e DVR. Todos os valores estão em cm⁻¹.

Métodos	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e	B_e
pV5Z-Ryd-Du	53,654	5,170	$7,821 \times 10^{-2}$	$9,422 \times 10^{-3}$	$-4,959 \times 10^{-4}$	0,1254
pV5Z-ILJ-Du	53,247	4,851	$2,085 \times 10^{-2}$	$9,348 \times 10^{-3}$	$-4,320 \times 10^{-4}$	
pV5Z-Ryd-DVR	53,586	5,104	$7,271 \times 10^{-2}$	$9,198 \times 10^{-3}$	$-6,302 \times 10^{-4}$	
pV5Z-ILJ-DVR	53,359	4,960	$5,505 \times 10^{-2}$	$9,032 \times 10^{-3}$	$-6,661 \times 10^{-4}$	
pV5Z-Exp-PE-DVR	53,379	5,328	0,112	$9,378 \times 10^{-3}$	$-6,437 \times 10^{-4}$	
Feller-Ryd-Du	53,481	4,039	-0,354	$8,448 \times 10^{-3}$	$-8,282 \times 10^{-4}$	0,1254
Feller-ILJ-Du	53,122	4,752	$1,712 \times 10^{-2}$	$9,248 \times 10^{-3}$	$-4,213 \times 10^{-4}$	
Feller-Ryd-DVR	54,635	5,449	0,117	$8,666 \times 10^{-3}$	$-8,021 \times 10^{-4}$	
Feller-ILJ-DVR	53,222	4,851	$4,780 \times 10^{-2}$	$8,938 \times 10^{-3}$	$-6,513 \times 10^{-4}$	
Feller-Exp-PE-DVR	53,178	5,246	0,109	$9,343 \times 10^{-3}$	$-6,221 \times 10^{-4}$	
Peterson-Ryd-Du	53,432	3,833	-0,432	$8,221 \times 10^{-3}$	$-9,572 \times 10^{-4}$	0,1254
Peterson-ILJ-Du	53,068	4,729	$1,626 \times 10^{-2}$	$9,229 \times 10^{-3}$	$-4,192 \times 10^{-4}$	
Peterson-Ryd-DVR	54,764	5,502	0,126	$8,610 \times 10^{-3}$	$-8,169 \times 10^{-4}$	
Peterson-ILJ-DVR	53,165	4,825	$4,617 \times 10^{-2}$	$8,919 \times 10^{-3}$	$-6,483 \times 10^{-4}$	
Peterson-Exp-PE-DVR	53,106	5,227	0,109	$9,340 \times 10^{-3}$	$-6,177 \times 10^{-4}$	
Martin-Ryd-Du	54,502	5,992	0,464	$1,002 \times 10^{-2}$	$-2,782 \times 10^{-4}$	0,1261
Martin-ILJ-Du	54,071	4,937	$2,310 \times 10^{-2}$	$9,380 \times 10^{-3}$	$-4,334 \times 10^{-4}$	
Martin-Ryd-DVR	53,502	4,770	$1,782 \times 10^{-2}$	$9,387 \times 10^{-3}$	$-5,480 \times 10^{-4}$	
Martin-ILJ-DVR	54,186	5,051	$5,870 \times 10^{-2}$	$9,067 \times 10^{-3}$	$-6,650 \times 10^{-4}$	
Martin-Exp-PE-DVR	54,247	5,402	0,112	$9,375 \times 10^{-3}$	$-6,485 \times 10^{-4}$	
Helgaker-Ryd-Du	54,419	5,316	0,129	$9,477 \times 10^{-3}$	$-4,706 \times 10^{-4}$	0,1261
Helgaker-ILJ-Du	53,996	4,886	$2,110 \times 10^{-2}$	$9,330 \times 10^{-3}$	$-4,281 \times 10^{-4}$	
Helgaker-Ryd-DVR	54,196	5,073	$6,408 \times 10^{-2}$	$9,218 \times 10^{-3}$	$-6,050 \times 10^{-4}$	
Helgaker-ILJ-DVR	54,106	4,993	$5,488 \times 10^{-2}$	$9,021 \times 10^{-3}$	$-6,577 \times 10^{-4}$	
Helgaker-Exp-PE-DVR	54,133	5,360	0,111	$9,359 \times 10^{-3}$	$-6,375 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Ryd-Du	54,432	5,003	$1,080 \times 10^{-2}$	$9,237 \times 10^{-3}$	$-4,973 \times 10^{-4}$	0,1261
Truhlar-ILJ-Du	54,014	4,866	$2,034 \times 10^{-2}$	$9,303 \times 10^{-3}$	$-4,253 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Ryd-DVR	54,634	5,197	$7,663 \times 10^{-2}$	$8,997 \times 10^{-3}$	$-6,824 \times 10^{-4}$	
Truhlar-ILJ-DVR	54,121	4,971	$5,334 \times 10^{-2}$	$8,995 \times 10^{-3}$	$-6,534 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Exp-PE-DVR	54,138	5,343	0,110	$9,344 \times 10^{-3}$	$-6,323 \times 10^{-4}$	
Hellmann-F1-ILJ-Du	53,070	4,542	$6,677 \times 10^{-3}$	$9,270 \times 10^{-3}$	$-4,096 \times 10^{-4}$	0,1282
Hellmann-F1-ILJ-DVR	53,141	4,615	$2,873 \times 10^{-2}$	$8,955 \times 10^{-3}$	$-6,417 \times 10^{-4}$	
Hellmann-F2-ILJ-Du	53,917	4,454	$3,076 \times 10^{-3}$	$9,079 \times 10^{-3}$	$-3,893 \times 10^{-4}$	0,1289
Hellmann-F2-ILJ-DVR	53,972	4,513	$2,078 \times 10^{-2}$	$8,784 \times 10^{-3}$	$-6,072 \times 10^{-4}$	

Tabela 66: Energias vibracionais ($E_{v,0}$) obtidas via DVR para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$. Todos os valores estão em cm^{-1} .

ν	Ryd pV5Z	ILJ pV5Z	Exp-PE pV5Z	Ryd Feller	ILJ Feller	Exp-PE Feller
0	25,53	25,43	25,30	25,62	25,39	25,22
1	69,15	69,04	68,38	69,74	69,06	68,26
2	103,21	103,24	101,82	104,01	103,47	101,79
3	128,15	128,33	126,28	129,15	128,89	126,47
4	144,60	144,96	142,86	145,91	145,89	143,38
5	153,97	154,30	153,03	155,41	155,57	153,91
6	158,04	158,18	158,10	159,61	159,70	159,40
ν	Ryd Peterson	ILJ Peterson	Exp-PE Peterson	Ryd Martin	ILJ Martin	Exp-PE Martin
0	25,62	25,37	25,19	25,84	25,82	25,71
1	69,79	69,03	68,19	69,85	70,10	69,52
2	104,09	103,46	101,72	104,49	104,80	103,53
3	129,27	128,94	126,44	129,86	130,28	128,42
4	146,08	146,01	143,39	146,63	147,20	145,29
5	155,61	155,75	154,00	156,33	156,74	155,61
6	159,85	159,92	159,57	160,65	160,75	160,74
ν	Ryd Helgaker	ILJ Helgaker	Exp-PE Helgaker	Ryd Truhlar	ILJ Truhlar	Exp-PE Truhlar
0	25,89	25,80	25,67	25,95	25,81	25,67
1	70,14	70,09	69,44	70,44	70,16	69,48
2	104,83	104,89	103,49	105,23	105,05	103,59
3	130,33	130,53	128,49	130,77	130,79	128,67
4	147,25	147,63	145,52	147,81	148,00	145,80
5	157,01	157,34	156,03	157,58	157,81	156,42
6	161,34	161,48	161,37	161,92	162,02	161,86

ν	0	1	2	3	4	5	6
ILJ-Hellmann-F1	25,41	69,41	104,45	130,68	148,53	158,92	163,49
ILJ-Hellmann-F2	25,85	70,86	107,04	134,50	153,58	165,07	170,46

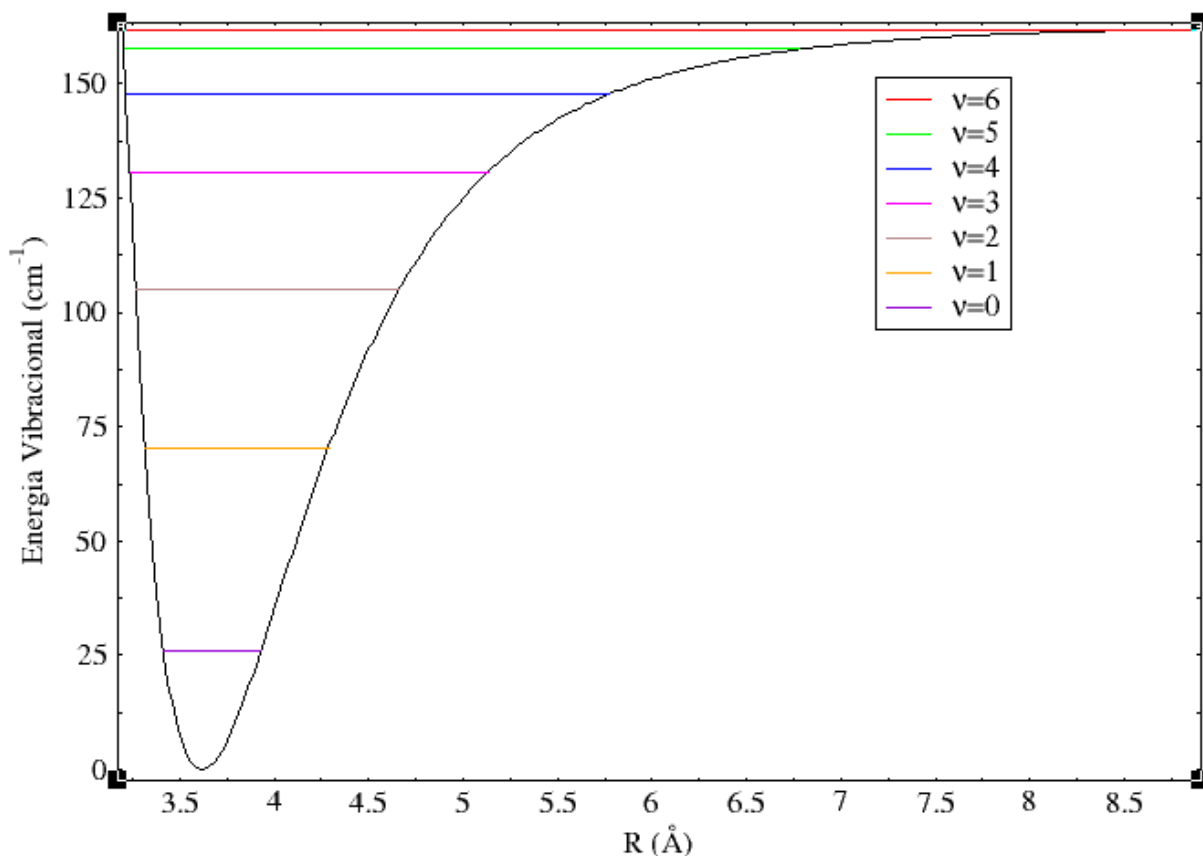


Figura 22: Disposição dos níveis vibracionais para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, utilizando como exemplo, as energias vibracionais obtidas a partir da PEC CBS/Truhlar, realizando o ajuste com a função Rydberg (denominação Ryd-Truhlar na Tabela 66).

Tabela 67: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu+1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR, considerando apenas as PECs mais estáveis (Helgaker, Truhlar e os comparativos Hellmann F1 e F2) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$. Todos os valores estão em cm^{-1} .

$\nu + 1$ $\rightarrow \nu$	Ryd Helgaker	ILJ Helgaker	Exp-PE Helgaker	ILJ Hellmann-F1
1 \rightarrow 0	44,25	44,29	43,77	44,00
2 \rightarrow 1	34,69	34,80	34,05	35,04
3 \rightarrow 2	25,50	25,64	25,00	26,23
4 \rightarrow 3	16,92	17,10	17,03	17,85
5 \rightarrow 4	9,76	9,71	10,51	10,39
6 \rightarrow 5	4,33	4,14	5,34	4,57
$\nu + 1$ $\rightarrow \nu$	Ryd Truhlar	ILJ Truhlar	Exp-PE Truhlar	ILJ Hellmann-F2
1 \rightarrow 0	44,49	44,35	43,81	45,01
2 \rightarrow 1	34,79	34,89	34,11	36,18
3 \rightarrow 2	25,54	25,74	25,08	27,46
4 \rightarrow 3	17,04	17,21	17,13	19,08
5 \rightarrow 4	9,77	9,81	10,62	11,49
6 \rightarrow 5	4,34	4,21	5,44	5,39

5.2.3.3 Complexo CH₄⋯Ar

Utilizando a mesma metodologia aplicada nos sistemas anteriores, calcularam-se as constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema CH₄⋯Ar. Todas as constantes estão disponíveis na Tabela 68.

Percebe-se que todas as constantes (mesmo utilizando diferentes PECs com diferentes funções e abordagens) estão compatíveis entre si, com pequenas variações (na maioria dos casos), estando de acordo com os valores gerados pelas PECs comparativas Heijmen,¹⁴⁵ Pirani¹⁴⁶ e Kalugina³⁴ (dados disponíveis na Tabela 51). A constante harmônica, considerando todos os casos, gerou valores dentro do intervalo entre 46,681 cm⁻¹ (pV5Z-Ryd-DVR) e 49,543 cm⁻¹ (Helgaker-ILJβ9-DVR).

A constante anarmônica de primeira ordem gerou valores entre 3,606 (Peterson-Ryd-Du) e 5,341 cm⁻¹ (pV5Z-Ryd-Du). As duas constantes de acoplamento rovibracional também geraram resultados bem próximos para todos os casos. Já para a constante anarmônica de segunda ordem (ω_{e,y_e}), algumas combinações tiveram uma variação mais acentuada (combinações: pV5Z-Ryd-Du, pV5Z-Exp-PE-DVR, Feller-Ryd-Du, Feller-Ryd-DVR, Peterson-Ryd-Du, Peterson-Ryd-DVR, Martin-Ryd-Du e Truhlar-Ryd-DVR). Observa-se que a maior parte dessas combinações foram ajustadas pela função Rydberg (apenas uma com a função Exp-PE). Desse modo, esse maior desvio pode estar relacionado com algum aspecto da função analítica utilizada. Apesar disso, outras combinações, também utilizando a função Rydberg, geraram resultados compatíveis com as melhores abordagens.

Verifica-se que para a função ILJ, o valor de β tem uma maior contribuição na parte harmônica da curva, se verificando que para valores de β dados no intervalo entre 7,97 e 8,31 (considerando as seis PECs ajustadas), foram encontrados valores para a constante harmônica, no intervalo entre 46,681 (Peterson-ILJ-Du) e 48,413 cm⁻¹ (Peterson-Ryd-DVR). Já para $\beta = 9$, houve um pequeno acréscimo no valor dessa constante, ficando no intervalo entre 48,312 (Pirani-ILJ-Du) e 49,543 cm⁻¹ (Helgaker-ILJβ9-DVR). Consequentemente, os valores obtidos por Helgaker-ILJβ9 seguem de forma mais efetiva as abordagens que utilizaram $\beta=9$, em especial, Heijmen e Kalugina (em que os valores estão bem próximos, considerando todas as constantes).

Como nos demais sistemas, calcularam-se os níveis vibracionais para o complexo CH₄⋯Ar, a partir da metodologia DVR. Todos os resultados estão disponíveis na Tabela 69 e

a disposição desses níveis pode ser visualizada na Figura 23 (utilizando como exemplo os níveis da PEC Ryd-Helgaker).

Tabela 68: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ calculadas com as PECs ajustadas, aplicando as metodologias Dunham (Du) e DVR. Todos os valores estão em cm^{-1} .

Métodos	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e	B_e
pV5Z-Ryd-Du	47,660	5,341	0,402	$8,674 \times 10^{-3}$	$-3,039 \times 10^{-4}$	0,1087
pV5Z-ILJ-Du	47,106	4,436	$2,705 \times 10^{-2}$	$8,217 \times 10^{-3}$	$-3,886 \times 10^{-4}$	
pV5Z-Ryd-DVR	46,681	4,222	$1,149 \times 10^{-2}$	$8,157 \times 10^{-3}$	$-4,930 \times 10^{-4}$	
pV5Z-ILJ-DVR	47,225	4,551	$6,370 \times 10^{-2}$	$7,945 \times 10^{-3}$	$-5,917 \times 10^{-4}$	
pV5Z-Exp-PE-DVR	47,416	4,808	0,100	$8,100 \times 10^{-3}$	$-5,924 \times 10^{-4}$	
Feller-Ryd-Du	47,375	3,986	-0,176	$7,661 \times 10^{-3}$	$-5,600 \times 10^{-4}$	0,1087
Feller-ILJ-Du	46,969	4,296	$2,128 \times 10^{-2}$	$8,075 \times 10^{-3}$	$-3,731 \times 10^{-4}$	
Feller-Ryd-DVR	48,145	4,845	0,107	$7,650 \times 10^{-3}$	$-6,615 \times 10^{-4}$	
Feller-ILJ-DVR	47,071	4,395	$5,273 \times 10^{-2}$	$7,810 \times 10^{-3}$	$-5,703 \times 10^{-4}$	
Feller-Exp-PE-DVR	47,159	4,689	$9,647 \times 10^{-2}$	$8,049 \times 10^{-3}$	$-5,602 \times 10^{-4}$	
Peterson-Ryd-Du	47,360	3,606	-0,317	$7,304 \times 10^{-3}$	$-7,109 \times 10^{-4}$	0,1087
Peterson-ILJ-Du	46,914	4,271	$2,032 \times 10^{-2}$	$8,055 \times 10^{-3}$	$-3,709 \times 10^{-4}$	
Peterson-Ryd-DVR	48,413	4,879	0,107	$7,471 \times 10^{-3}$	$-7,122 \times 10^{-4}$	
Peterson-ILJ-DVR	47,013	4,368	$5,093 \times 10^{-2}$	$7,791 \times 10^{-3}$	$-5,673 \times 10^{-4}$	
Peterson-Exp-PE-DVR	47,088	4,669	$9,594 \times 10^{-2}$	$8,044 \times 10^{-3}$	$-5,554 \times 10^{-4}$	
Martin-Ryd-Du	48,316	5,308	0,380	$8,591 \times 10^{-3}$	$-3,064 \times 10^{-4}$	0,1093
Martin-ILJ-Du	47,783	4,437	$2,597 \times 10^{-2}$	$8,162 \times 10^{-3}$	$-3,810 \times 10^{-4}$	
Martin-Ryd-DVR	47,384	4,247	$1,458 \times 10^{-2}$	$8,120 \times 10^{-3}$	$-4,766 \times 10^{-4}$	
Martin-ILJ-DVR	47,896	4,547	$6,095 \times 10^{-2}$	$7,897 \times 10^{-3}$	$-5,782 \times 10^{-4}$	
Martin-Exp-PE-DVR	48,067	4,808	$9,827 \times 10^{-2}$	$8,064 \times 10^{-3}$	$-5,779 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Ryd-Du	48,222	4,820	$7,053 \times 10^{-2}$	$8,269 \times 10^{-3}$	$-4,723 \times 10^{-4}$	0,1093
Truhlar-ILJ-Du	47,794	4,404	$2,459 \times 10^{-2}$	$8,122 \times 10^{-3}$	$-3,767 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Ryd-DVR	48,316	4,936	0,134	$8,285 \times 10^{-3}$	$-4,627 \times 10^{-4}$	
Truhlar-ILJ-DVR	47,902	4,510	$5,827 \times 10^{-2}$	$7,859 \times 10^{-3}$	$-5,719 \times 10^{-4}$	
Truhlar-Exp-PE-DVR	48,040	4,779	$9,715 \times 10^{-2}$	$8,046 \times 10^{-3}$	$-5,692 \times 10^{-4}$	
Helgaker-Ryd-Du	48,142	4,505	$3,262 \times 10^{-2}$	$8,038 \times 10^{-3}$	$-4,154 \times 10^{-4}$	0,1093
Helgaker-ILJ-Du	47,700	4,368	$2,315 \times 10^{-2}$	$8,096 \times 10^{-3}$	$-3,737 \times 10^{-4}$	
Helgaker-Ryd-DVR	48,234	4,593	$6,525 \times 10^{-2}$	$7,808 \times 10^{-3}$	$-5,835 \times 10^{-4}$	
Helgaker-ILJ-DVR	47,805	4,470	$5,564 \times 10^{-2}$	$7,835 \times 10^{-3}$	$-5,682 \times 10^{-4}$	
Helgaker-Exp-PE-DVR	47,929	4,751	$9,646 \times 10^{-2}$	$8,042 \times 10^{-3}$	$-5,630 \times 10^{-4}$	
Helgaker-ILJ β 9-Du	49,396	4,810	$4,180 \times 10^{-2}$	$8,307 \times 10^{-3}$	$-4,007 \times 10^{-4}$	0,1093
Helgaker-ILJ β 9-DVR	49,543	4,951	$8,770 \times 10^{-2}$	$8,050 \times 10^{-3}$	$-5,947 \times 10^{-4}$	
Heijmen-ILJ-Du	48,976	4,681	$3,994 \times 10^{-2}$	$7,937 \times 10^{-3}$	$-3,758 \times 10^{-4}$	0,1064
Heijmen-ILJ-DVR	49,109	4,811	$8,234 \times 10^{-2}$	$7,701 \times 10^{-3}$	$-5,536 \times 10^{-4}$	
Pirani-ILJ-Du	48,312	4,606	$3,921 \times 10^{-2}$	$7,792 \times 10^{-3}$	$-3,681 \times 10^{-4}$	0,1047
Pirani-ILJ-DVR	48,442	4,734	$8,065 \times 10^{-2}$	$7,562 \times 10^{-3}$	$-5,418 \times 10^{-4}$	
Kalugina-ILJ-Du	49,007	4,784	$4,168 \times 10^{-2}$	$8,282 \times 10^{-3}$	$-4,005 \times 10^{-4}$	0,1087
Kalugina-ILJ-DVR	49,154	4,926	$8,764 \times 10^{-2}$	$8,024 \times 10^{-3}$	$-5,948 \times 10^{-4}$	

Determinaram-se as seguintes energias de dissociação (respectivamente, para as PECs aug-cc-pV5Z, CBS/Feller, CBS/Peterson, CBS/Martin, CBS/Truhlar e CBS/Helgaker): 138,05 cm^{-1} , 140,47 cm^{-1} , 140,73 cm^{-1} , 141,81 cm^{-1} , 142,64 cm^{-1} e 142,93 cm^{-1} . Verifica-se que 7 níveis (0 a 6) foram obtidos dentro desse limite de dissociação, considerando duas casas decimais de erro. Inclusive para as PECs comparativas: ILJ-Kalugina ($D_e=141,47 \text{ cm}^{-1}$), ILJ-Pirani ($D_e=142,76 \text{ cm}^{-1}$) e ILJ-Heijmen ($D_e=144,37 \text{ cm}^{-1}$), foram obtidos, também, 7 níveis vibracionais.

Verifica-se um comportamento semelhante ao que aconteceu com as constantes da Tabela 68: há uma compatibilidade entre todos os resultados, especificamente, os resultados obtidos pelos ajustes das seis PECs estão mais compatíveis entre si. Já os resultados para os cálculos com a função ILJ, com $\beta=9$, estão mais próximos entre si (inclusive o Helgaker-ILJ β_9 , com os seguintes níveis: 23,53 cm^{-1} , 63,45 cm^{-1} , 94,26 cm^{-1} , 116,49 cm^{-1} , 130,96 cm^{-1} , 138,98 cm^{-1} e 142,31 cm^{-1}).

Em relação ao ZPE, ele variou no intervalo entre 22,32 (Exp-PE-Peterson) e 22,89 cm^{-1} (Ryd-Martin) para as seis PECs. Já para $\beta=9$ (ILJ), ele variou entre 23,03-23,53 cm^{-1} , como pode ser verificado na Tabela 69.

Ainda para finalidade de comparação, foram calculadas as transições vibracionais (obtidas a partir dos níveis vibracionais via DVR) entre dois níveis consecutivos. Para isso, foram selecionados alguns casos (os resultados mais estáveis em termos energéticos: Truhlar e Helgaker, além dos comparativos, dados por ILJ-Pirani e ILJ-Heijmen). Todos os resultados referentes a essas transições estão presentes na Tabela 70. Verifica-se que há uma diferença mínima entre os resultados, considerando cada transição. Constata-se um comportamento similar aos sistemas anteriores em relação à compatibilidade com o modelo do oscilador, considerando a anarmonicidade da curva.

De forma geral, houve similaridades entre os três sistemas trabalhados ($\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$) em relação a alguns pontos, como a quantidade e disposição dos níveis vibracionais, bem como na qualidade dos ajustes com diferentes funções e abordagens. A precisão dos procedimentos gerou resultados confiáveis para as propriedades analisadas, inclusive os resultados estavam em consonância com os melhores dados comparativos disponíveis na literatura. Dessa forma, devido a abordagem sofisticada utilizada, esses resultados podem servir de referência e colaborar com futuros trabalhos na área espectroscópica, relacionados com os sistemas descritos.

Tabela 69: Energias vibracionais ($E_{v,0}$) obtidas via DVR para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$. Todos os valores estão em cm^{-1} .

ν	Ryd pV5Z	ILJ pV5Z	Exp-PE pV5Z	Ryd Feller	ILJ Feller	Exp-PE Feller	ILJ Kalugina
0	22,56	22,47	22,45	22,64	22,43	22,35	23,34
1	60,83	60,79	60,57	61,44	60,88	60,45	62,93
2	90,76	90,59	89,99	91,52	91,01	90,03	93,45
3	112,42	112,25	111,29	113,51	113,15	111,69	115,44
4	126,44	126,42	125,48	128,15	127,86	126,36	129,73
5	134,32	134,26	133,89	136,28	136,19	135,33	137,62
6	137,46	137,48	137,72	139,74	139,74	139,77	140,87
ν	Ryd Peterson	ILJ Peterson	Exp-PE Peterson	Ryd Martin	ILJ Martin	Exp-PE Martin	ILJ Pirani
0	22,68	22,41	22,32	22,89	22,80	22,78	23,03
1	61,68	60,85	60,39	61,83	61,80	61,55	62,27
2	91,89	91,01	89,97	92,40	92,26	91,58	92,76
3	113,96	113,21	111,66	114,70	114,53	113,48	115,00
4	128,52	127,99	126,39	129,29	129,27	128,20	129,74
5	136,59	136,38	135,43	137,66	137,57	137,07	138,16
6	140,00	139,97	139,96	141,06	141,09	141,29	141,87
ν	Ryd Truhlar	ILJ Truhlar	Exp-PE Truhlar	Ryd Helgaker	ILJ Helgaker	Exp-PE Helgaker	ILJ Heijmen
0	22,89	22,81	22,77	22,94	22,78	22,72	23,35
1	61,77	61,89	61,57	62,20	61,82	61,46	63,10
2	91,98	92,46	91,69	92,86	92,43	91,57	93,97
3	114,32	114,89	113,70	115,31	114,93	113,62	116,46
4	129,45	129,79	128,58	130,17	129,92	128,57	131,33
5	138,10	138,24	137,61	138,55	138,45	137,70	139,80
6	141,79	141,87	142,01	142,13	142,13	142,22	143,51

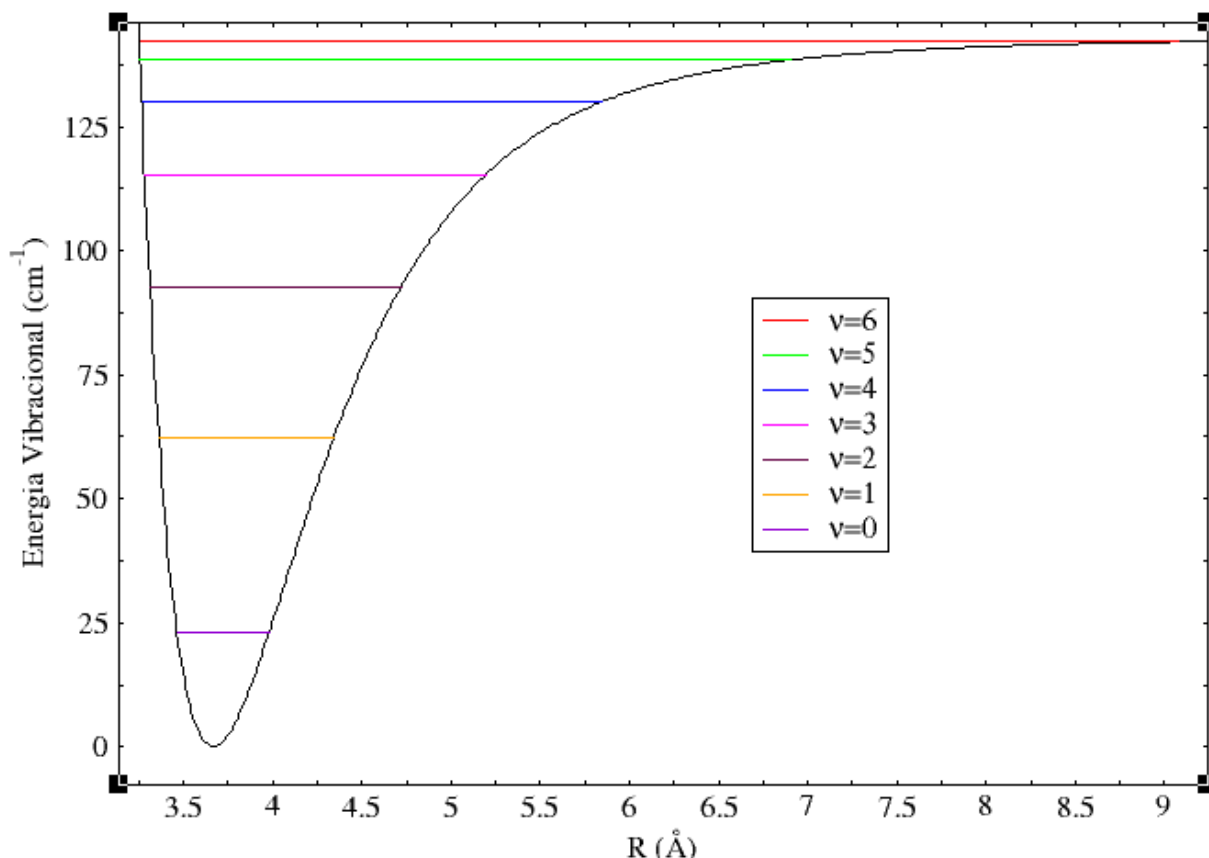


Figura 23: Disposição dos níveis vibracionais para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, utilizando como exemplo, as energias vibracionais obtidas a partir da PEC CBS/Helgaker, realizando o ajuste com a função Rydberg (denominação Ryd-Helgaker na Tabela 69).

Tabela 70: Transições vibracionais entre dois níveis consecutivos ($\nu+1 \rightarrow \nu$) obtidas via DVR, considerando apenas as PECs mais estáveis (Truhlar, Helgaker e os comparativos Pirani e Heijmen) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$. Todos os valores estão em cm^{-1} .

$\nu + 1$ $\rightarrow \nu$	ILJ Truhlar	Exp-PE Truhlar	Ryd Helgaker	ILJ Helgaker	Exp-PE Helgaker	ILJ Pirani	ILJ Heijmen
1 \rightarrow 0	39,08	38,80	39,26	39,04	38,74	39,24	39,75
2 \rightarrow 1	30,57	30,12	30,66	30,61	30,11	30,49	30,87
3 \rightarrow 2	22,43	22,01	22,45	22,50	22,05	22,24	22,49
4 \rightarrow 3	14,90	14,88	14,86	14,99	14,95	14,74	14,87
5 \rightarrow 4	8,45	9,03	8,38	8,53	9,13	8,42	8,47
6 \rightarrow 5	3,63	4,40	3,58	3,68	4,52	3,71	3,71

5.2.4 Tempo de vida dos complexos

A partir da metodologia relatada, calculou-se o tempo de vida de decomposição em função da temperatura. Todos os resultados para os três sistemas estão presentes nas Tabelas 71, 72 e 73 e podem ser visualizados na Figura 24. Como descrito (na metodologia), selecionaram-se as três PECs mais estáveis para representar cada sistema, pois de forma geral,

todas as combinações de PECs e funções de ajustes geraram resultados similares, com pequenas diferenças. Os três sistemas para os diferentes casos, em relação ao tempo de vida, tiveram comportamentos semelhantes, como pode ser verificado na Figura 24, havendo um comportamento decrescente do tempo de vida em relação à temperatura, como esperado.

Analisando a estabilidade dos complexos por intervalos de temperatura, nota-se inicialmente, que para a faixa dos 70 a 80 K, há uma maior estabilidade do dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, obtendo-se os maiores valores de tempo de vida com Hellmann-ILJ (variando entre 8,621 e 12,904 ps) e Truhlar-Exp-PE (variando entre 8,521 e 12,700 ps). Apesar de os resultados de $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ -Helgaker-Ryd (variando entre 8,271 e 12,316 ps) apresentarem uma boa condição de estabilidade, ainda assim, apresentam menos estabilidade que os resultados de HellmannF2 para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ (variando entre 8,579 e 12,492 ps), na faixa de temperatura considerada. Logo em seguida, vêm os demais resultados para o $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ (Helgaker-Exp-PE e Truhlar-Rydberg) e por fim, o sistema menos estável dado nessa faixa de temperatura foi o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, com valores de tempo de decomposição variando entre 5,995 e 8,189 ps. De forma geral, para a faixa dos 70 a 80 K, se tem a seguinte ordem de estabilidade (da maior para a menor): $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ -Hellmann-ILJ > $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ -Truhlar-Exp-PE > $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ -Hellmann-F2-ILJ > $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ -Helgaker-Rydberg > $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ -Helgaker-Exp-PE > $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ -Truhlar-Rydberg > $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Heijmen-ILJ > $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Truhlar-Exp-PE > $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Helgaker-Rydberg.

Depois dos 80 K, o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, representado pela abordagem Hellmann-F2-ILJ, se tornou o mais estável, superando as abordagens para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ (descritos na faixa 70-80 K), mantendo essa condição de maior estabilidade até aproximadamente 325 K (quando a abordagem $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Truhlar-Exp-PE se torna a mais estável). A partir de $\cong 166,6$ K, todas as abordagens com o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ ficaram mais estáveis que todos os casos envolvendo $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$. De forma geral, com o aumento da temperatura, a tendência era uma diminuição bem maior da estabilidade por parte do dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ do que para os demais complexos. A partir de $\cong 186,4$ K, a última abordagem menos estável com o $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (Heijmen-ILJ) ultrapassou a última abordagem mais estável com o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ (Truhlar-Exp-PE). Com isso, a partir desse ponto, o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ se tornou o menos estável, considerando todos os casos, ainda que apresente uma condição de estabilidade (acima de 1 ps).

Resumidamente, pode-se verificar o seguinte comportamento: as menores temperaturas favorecem mais o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, com os maiores tempo de vida de decomposição. O critério de estabilidade para esse dímero é satisfeito no intervalo entre 70 e 340 K (considerando todos os casos). Lembrando que na faixa dos 330 a 340 K, ainda existe alguma fração de

estabilidade, pois nessa faixa, os valores (considerando todos os casos para o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$) estão oscilando em torno de 1 ps e a partir de 350 K, basicamente, o sistema se encontra em uma tendência de instabilidade. O sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ também mostrou uma alta estabilidade para temperaturas baixas (principalmente com a abordagem Hellmann-F2-ILJ). No geral, esse sistema se manteve em condição de estabilidade em um intervalo bem maior, se comparado com o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, tal intervalo foi entre 70 e 430 K (em 430 K, a abordagem Hellmann-F2 ainda indicava alguma fração de estabilidade). Por fim, o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ se mostrou o menos estável nas menores temperaturas em comparação aos demais complexos. Entretanto, com o aumento da temperatura, esse sistema foi se tornando gradualmente mais estável que os demais, primeiro se tornando mais estável que o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ (em 186,4 K todas as abordagens $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ se tornaram mais estáveis que todas com $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$) e em aproximadamente 383 K, superou todas as abordagens em relação ao $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ (em termos de estabilidade), com a abordagem $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ -Truhlar-Exp-PE, sendo a mais estável para as altas temperaturas (desde 325 K até o final). De maneira adicional, se percebe que a faixa de estabilidade atingida pelo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ foi a maior dentre os três sistemas, em que o critério de estabilidade foi cumprido no intervalo entre 70 e 470 K (em 470 K, a abordagem Truhlar-Exp-PE indicava uma mínima fração de estabilidade).

Se for considerado o exemplo da atmosfera de *Titan* (relatado na introdução), sabe-se que o maior constituinte dessa atmosfera é o N_2 e o segundo maior é o metano.^{108,110} De forma adicional, se tem uma pequena fração de outros componentes, dentre eles o argônio.^{108,109} Relatou-se (evidências) que nas maiores altitudes (há trabalhos que relatam variação considerando a latitude^{162,163}), geralmente, menor é a proporção de CH_4 em relação ao N_2 (N_2 pode alcançar proporções superiores a 98%^{164,165}), isso acontece, pois se têm evidências de precipitação do CH_4 ,^{109,163} além disso, o metano serve para formação de H_2 a partir do processo de fotodissociação solar (UV),^{110,112} além da combinação para formação de outros hidrocarbonetos como etano e acetileno.^{109,110} Como exemplo, na baixa estratosfera, considerando altitudes entre 75,5 e 139,8 km, se tem uma proporção média de 1,48 % de CH_4 .¹⁰⁹ Já na troposfera, especificamente abaixo da região denominada *Tropopause* (aproximadamente 44 km),¹⁶⁶ inicia-se um processo de aumento proporcional de metano, atingindo a partir de aproximadamente 6,7 km até próximo a superfície, uma proporção média de 5,65 % de CH_4 .¹⁰⁹

De acordo com Lindal *et al.*,¹¹¹ a faixa entre 70 e 100 K (um dos intervalos de interesse descrito na metodologia) abrange as altitudes desde a superfície até aproximadamente 68 km (lembrando que essa projeção foi realizada supondo a presença apenas de N_2 , apesar disso,

como para altas altitudes a porcentagem desse sistema é sempre alta, podendo ser maior que 98%, a aproximação se torna válida), logo, há a possibilidade de se encontrar todos os sistemas descritos para essa faixa de temperatura, visto que todos apresentaram elevados valores de τ , com $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ variando entre 4,737 e 12,904 ps e $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ variando entre 4,389 e 12,492 ps. Mesmo para a maior temperatura registrada em até 200 km de altitude ($\cong 169$ K), os três sistemas se mostram em condição de estabilidade de acordo com o tempo de vida, registrando valores próximos de 2 ps.

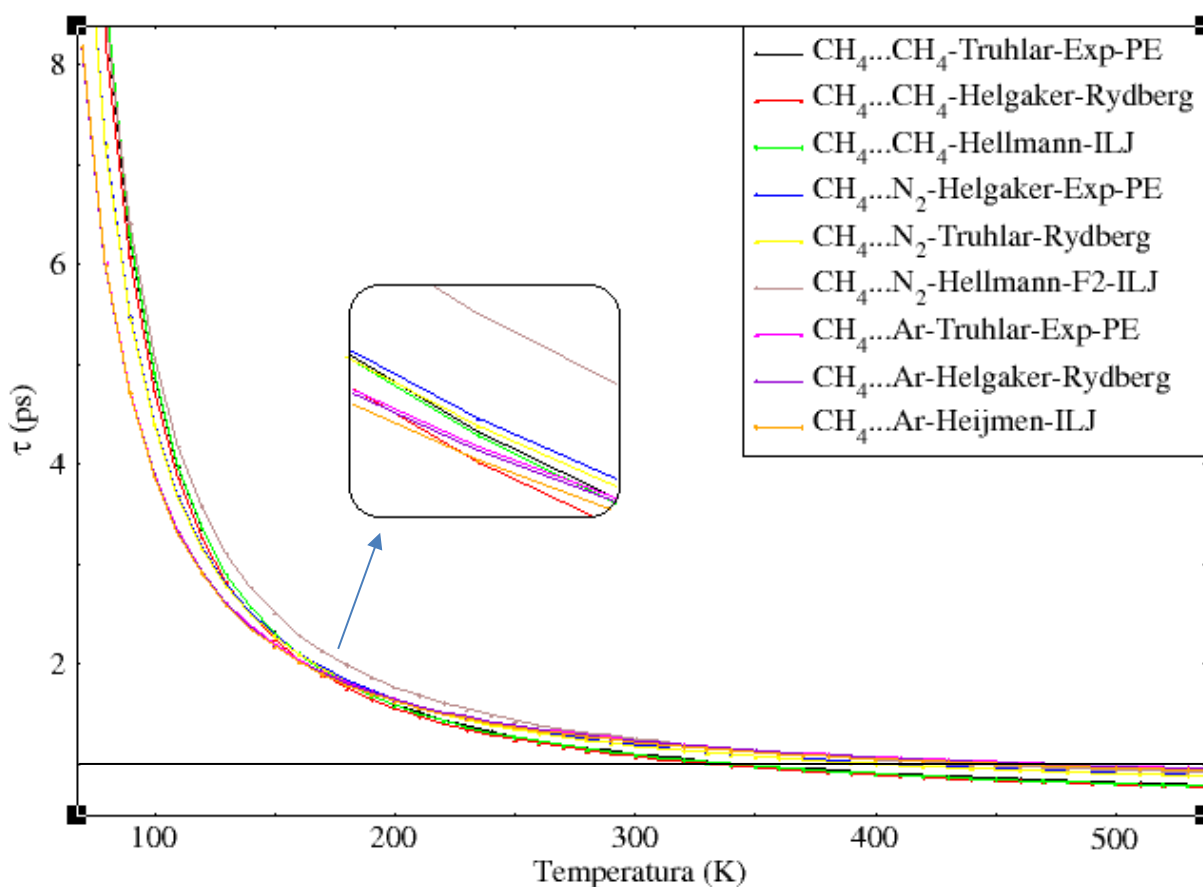


Figura 24: Gráfico do tempo de vida de decomposição em função da temperatura para os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, obtidos com os dados das Tabelas 71, 72 e 73, respectivamente. A linha preta (na horizontal) mostra a faixa do critério de estabilidade, em que acima de 1 ps se tem uma condição de estabilidade.

Como já relatado, de acordo com o tempo de vida, há uma maior estabilidade para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, se for considerada a faixa entre 70 e 80 K, o que coincide com a faixa de altitude (entre 14 km e 44 km em *Titan*)¹¹¹ na qual há um aumento gradual de metano, pois nessa faixa de altitude, a temperatura está variando entre 71 e 81 K, logo, o modelo de determinação do tempo de vida está compatível com a descrição relatada da atmosfera de *Titan*.

Em termos proporcionais (analisando o tempo de vida dos complexos), na faixa entre 70 e 80 K é mais provável que a diferença proporcional entre $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ seja menor. Já para as maiores faixas de temperatura, de acordo com a abordagem $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ -Hellmann-F2-ILJ, se tem uma maior estabilidade de $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, dessa forma, é provável que a diferença proporcional entre os dois sistemas seja maior. Em todos os casos, se tem uma menor proporção de $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, devido a existência de frações mínimas de argônio. Assim, todos esses fatos estão de acordo com a descrição da atmosfera de *Titan*.

Tabela 71: Tempo de vida de decomposição (τ) em função da temperatura (T) para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$.

T (K)	τ (ps)-	τ (ps)-	τ (ps)-	Continuação Tabela 71			
	Truhlar Exp-PE	Helgaker Rydberg	Hellmann ILJ				
70	12,700	12,316	12,904	330	1,026	1,001	1,016
80	8,521	8,271	8,621	340	1,006	0,982	0,995
90	6,247	6,068	6,300	350	0,987	0,964	0,977
100	4,873	4,737	4,902	360	0,970	0,947	0,959
110	3,977	3,868	3,992	370	0,954	0,931	0,943
120	3,358	3,267	3,364	380	0,939	0,916	0,928
130	2,909	2,832	2,911	390	0,925	0,903	0,914
140	2,573	2,505	2,571	400	0,912	0,890	0,901
150	2,313	2,253	2,309	410	0,899	0,878	0,889
160	2,108	2,053	2,102	420	0,888	0,866	0,877
170	1,941	1,891	1,934	430	0,877	0,856	0,866
180	1,805	1,759	1,797	440	0,866	0,846	0,856
190	1,691	1,648	1,682	450	0,857	0,836	0,846
200	1,594	1,554	1,585	460	0,848	0,827	0,837
210	1,511	1,473	1,502	470	0,839	0,819	0,828
220	1,440	1,404	1,430	480	0,831	0,811	0,820
230	1,378	1,343	1,368	490	0,823	0,803	0,812
240	1,323	1,290	1,313	500	0,815	0,796	0,805
250	1,275	1,243	1,264	510	0,808	0,789	0,798
260	1,232	1,201	1,221	520	0,801	0,782	0,791
270	1,193	1,164	1,182	530	0,795	0,776	0,784
280	1,158	1,130	1,148	540	0,789	0,770	0,778
290	1,127	1,099	1,116	550	0,783	0,764	0,772
300	1,098	1,071	1,088	560	0,777	0,759	0,767
310	1,072	1,046	1,061	570	0,772	0,754	0,761
320	1,048	1,023	1,038	580	0,766	0,748	0,756
				590	0,762	0,744	0,751
				600	0,757	0,739	0,746

Como descrito na fundamentação teórica, a utilização dessa teoria com o tempo de vida de decomposição é muito mais confiável quando se consideram regiões de média e alta pressões. No caso de *Titan*, que a pressão na superfície é aproximadamente 1,5 bar,^{111,167} sendo assim, em torno de 50% maior que da Terra, logo, se supõe que os resultados obtidos descrevem de forma mais confiável a atmosfera de *Titan*, servindo, dessa maneira, como um bom referencial. Posto isso, se nota que a descrição da atmosfera de *Titan* está em consonância com as informações obtidas a partir do tempo de vida de decomposição dos complexos, que nas faixas relatadas, há grande tendência de estabilidade. Especificamente, para o dímero CH₄⋯CH₄, Buryak *et al.*¹⁰⁶ afirmam que a faixa de temperatura de *Titan* associada a alta pressão parcial do metano nessa atmosfera, favorece a estabilidade desse complexo. Tal afirmação é compatível com os resultados obtidos com o modelo utilizado no presente trabalho.

Tabela 72: Tempo de vida de decomposição (τ) em função da temperatura (T) para o sistema CH₄⋯N₂.

T (K)	τ (ps)- Helgaker Exp-PE	τ (ps)- Truhlar Rydberg	τ (ps)- Hellmann- F2-ILJ				
70	10,255	10,222	12,492	320	1,140	1,131	1,193
80	7,216	7,187	8,579	330	1,119	1,110	1,169
90	5,490	5,465	6,405	340	1,099	1,091	1,148
100	4,411	4,389	5,069	350	1,081	1,073	1,128
110	3,688	3,669	4,187	360	1,065	1,056	1,109
120	3,177	3,159	3,570	370	1,049	1,041	1,092
130	2,801	2,784	3,119	380	1,034	1,026	1,075
140	2,514	2,498	2,779	390	1,021	1,012	1,060
150	2,289	2,274	2,514	400	1,008	1,000	1,046
160	2,109	2,095	2,303	410	0,996	0,988	1,033
170	1,961	1,948	2,131	420	0,985	0,977	1,020
180	1,839	1,827	1,990	430	0,974	0,966	1,008
190	1,736	1,724	1,871	440	0,964	0,956	0,997
200	1,649	1,637	1,770	450	0,954	0,946	0,987
210	1,573	1,562	1,684	460	0,945	0,937	0,977
220	1,508	1,497	1,609	470	0,937	0,929	0,967
230	1,450	1,439	1,543	480	0,929	0,921	0,958
240	1,399	1,389	1,485	490	0,921	0,913	0,950
250	1,354	1,344	1,434	500	0,913	0,906	0,941
260	1,314	1,304	1,388	510	0,906	0,899	0,934
270	1,277	1,268	1,347	520	0,900	0,892	0,926
280	1,245	1,235	1,310	530	0,893	0,886	0,919
290	1,215	1,205	1,277	540	0,887	0,880	0,913
300	1,188	1,178	1,246	550	0,881	0,874	0,906
310	1,163	1,154	1,219	560	0,876	0,868	0,900
				570	0,870	0,863	0,894
				580	0,865	0,858	0,888
				590	0,860	0,853	0,883
				600	0,855	0,848	0,878

Continuação Tabela 72→

Tabela 73: Tempo de vida de decomposição (τ) em função da temperatura (T) para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$.

T (K)	τ (ps)-	τ (ps)-	τ (ps)-	Continuação Tabela 73			
	Truhlar Exp-PE	Helgaker Rydberg	Heijmen ILJ				
70	8,175	8,162	8,189	330	1,171	1,167	1,152
80	6,006	5,995	5,999	340	1,154	1,150	1,134
90	4,726	4,716	4,709	350	1,137	1,133	1,118
100	3,901	3,892	3,880	360	1,122	1,118	1,102
110	3,335	3,327	3,312	370	1,107	1,103	1,088
120	2,926	2,918	2,902	380	1,094	1,090	1,074
130	2,619	2,612	2,595	390	1,081	1,077	1,062
140	2,382	2,376	2,358	400	1,069	1,065	1,050
150	2,194	2,188	2,171	410	1,058	1,054	1,039
160	2,042	2,036	2,019	420	1,047	1,043	1,029
170	1,917	1,911	1,893	430	1,037	1,034	1,019
180	1,811	1,806	1,789	440	1,028	1,024	1,009
190	1,722	1,717	1,700	450	1,019	1,015	1,000
200	1,646	1,641	1,623	460	1,011	1,007	0,992
210	1,580	1,575	1,557	470	1,002	0,999	0,984
220	1,522	1,517	1,500	480	0,995	0,991	0,977
230	1,471	1,466	1,449	490	0,988	0,984	0,969
240	1,425	1,421	1,404	500	0,981	0,977	0,962
250	1,385	1,380	1,364	510	0,974	0,970	0,956
260	1,349	1,344	1,328	520	0,968	0,964	0,950
270	1,316	1,311	1,295	530	0,962	0,958	0,944
280	1,286	1,282	1,266	540	0,956	0,952	0,938
290	1,259	1,255	1,239	550	0,950	0,947	0,932
300	1,234	1,230	1,214	560	0,945	0,941	0,927
310	1,212	1,207	1,192	570	0,940	0,936	0,922
320	1,191	1,187	1,171	580	0,935	0,932	0,917
				590	0,930	0,927	0,913
				600	0,926	0,922	0,908

5.2.5 Custo Computacional e diferenças energéticas

Para os três complexos de *van der Waals*, foi possível realizar um estudo em relação ao tempo de cálculo, comparando os valores energéticos para as duas abordagens utilizadas com o CCSD(T): *frozen core* e *all-electrons*.

Na primeira situação, se comparou a abordagem *frozen core* (FC) com a *all-electrons* (AE), realizando-se um cálculo *single point* (partindo da geometria de equilíbrio de cada complexo), com o método CCSD(T)=full, com duas bases distintas (uma base menor e outra mais extensa): aug-cc-pVTZ e aug-cc-pV5Z, sem a utilização de correção CP.

Todos os resultados referentes à primeira situação estão presentes na Tabela 74, especificamente, estão os resultados de tempo de trabalho de CPU, energia de interação, energia

total e diferença energética entre as abordagens. Nota-se que há um maior tempo de cálculo para as abordagens *all-electrons*, em todos os casos (como é de se esperar). Para o sistema CH₄⋯N₂, o tempo de cálculo para a abordagem AE é ≅ 1,75 vezes maior que a FC (para a base aug-cc-pVTZ) e ≅ 2 vezes maior para a base aug-cc-pV5Z. O mesmo comportamento é identificado para o sistema CH₄⋯Ar, em que a abordagem AE tem um custo computacional maior que a FC, sendo ≅ 2,8 vezes maior para função de base aug-cc-pVTZ e ≅ 2,9 vezes maior para a base aug-cc-pV5Z. Já para o sistema CH₄⋯CH₄, foi possível realizar o estudo de tempo de cálculo, apenas com a função de base aug-cc-pVTZ, pois para a função aug-cc-pV5Z, devido ao alto custo, não foi possível manter as condições comparativas no cluster. Assim, para esse sistema, também, se observa um maior custo computacional para a abordagem AE (1,6 vezes maior que FC).

Tabela 74: Comparativo do custo computacional e diferenças energéticas sem a aplicação de correção CP, avaliando tempo de trabalho de CPU, energia de interação (ΔE), energia total (Et) e diferenças energéticas entre as abordagens FC e AE para os sistemas CH₄⋯CH₄, CH₄⋯N₂ e CH₄⋯Ar.

(CH ₄ ⋯N ₂) Custo Computacional	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pV5Z	
	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>
Tempo de CPU ^a	2286 segundos	3999 segundos	113 horas	231 horas
ΔE (kcal/mol)	-0,481	-0,664	-0,304	-0,370
Et (u.a.)	-149,8224885	-149,8727744	-149,8708912	-149,9809875
Diferença Et (kcal/mol)	31,55		69,09	
(CH ₄ ⋯Ar) Custo Computacional	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pV5Z	
	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>
Tempo de CPU ^a	1117 segundos	3134 segundos	110 horas	320 horas
ΔE (kcal/mol)	-0,499	-0,763	-0,444	-0,875
Et (u.a.)	-567,4904715	-567,5418481	-567,5390463	-567,7440897
Diferença (kcal/mol)	32,24		128,67	
(CH ₄ ⋯CH ₄) Custo Computacional	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pV5Z	
	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>
Tempo de CPU ^a	4181 segundos	6835 segundos	- ^b	- ^b
ΔE (kcal/mol)	-0,632	-0,925	-0,538	-0,567
Et (u.a.)	-80,8828432	-80,9221734	-80,9106626	-80,9850507
Diferença Et (kcal/mol)	24,68		46,68	

a- Em todos os casos, utilizaram-se 8 processadores (*AMD Ryzen 7 2700X Eight-Core Processor* 2200 MHz); b- Não foi possível controlar todos os fatores que afetam o tempo de cálculo, como a quantidade de cálculos por máquina e no *cluster* em geral, os tipos de pacotes computacionais envolvidos simultaneamente na mesma máquina ou a quantidade de processadores utilizados por terceiros (também na mesma máquina).

Comparando os três sistemas, tem-se a seguinte ordem em relação ao custo computacional (maior custo para o menor): $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ (20 elétrons) > $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ (24 elétrons) > $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (28 elétrons). Pela comparação, percebe-se que quanto maior for o número de átomos no sistema, maior é o tempo de cálculo. Para o *Coupled Cluster* (CC), a quantidade de funções de base (fornecida para cada átomo) tem uma maior influência em relação ao tempo computacional que a quantidade de elétrons (que influencia na parte de correlação, com uma influência maior apenas no valor de energia). Comportamento distinto do que ocorreu com o QMC, em que para os sistemas diatômicos, o número de elétrons era o fator mais importante relacionado ao custo computacional (o que é de se esperar).

Em relação aos resultados para as energias (considerando a primeira situação, sem correção CP), observou-se que para a energia de interação, para algumas situações, as duas abordagens geraram diferenças que são significativas em termos de interações de *van der Waals*. Como exemplo, para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, com a função de base aug-cc-pVTZ, a diferença entre as abordagens FC e AE foi de aproximadamente 0,18 kcal/mol, considerando que a energia de interação para geometria de equilíbrio (para a mesma base) foi de 0,42 kcal/mol, isso mostra que essa diferença equivale a $\cong 43\%$, logo, relevante em termos de interações fracas. Já para a base aug-cc-pV5Z, a diferença entre as abordagens foi de $\cong 0,07$ kcal/mol, nesse caso, mesmo que a diferença seja bem menor, a confiabilidade no resultado vai depender da precisão que se busca atingir.

Para o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, obteve-se uma diferença até maior entre as abordagens, se comparado com o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$. Assim, para a base aug-cc-pVTZ, obteve-se uma diferença entre FC e AE de (aproximadamente) -0,26 kcal/mol, já para aug-cc-pV5Z, houve uma diferença maior ainda, de aproximadamente -0,43 kcal/mol. Sabendo que para essa maior base, a geometria de equilíbrio do sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ obteve uma energia de -0,39 kcal/mol, nota-se uma diferença maior que 100%, portanto, a escolha da abordagem adotada pode se tornar bem relevante. O sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ teve um comportamento semelhante ao $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, obtendo uma maior diferença para a função de base aug-cc-pVTZ (diferença de 0,29 kcal/mol).

Em relação à energia total, percebe-se que a metodologia AE produz resultados mais estáveis com diferenças significativas em relação à FC (principalmente, se for considerado que os sistemas possuem interações fracas). Percebe-se que quanto maior for a quantidade de elétrons do sistema, maior é a diferença entre as abordagens AE e FC, como exemplo, para a função de base aug-cc-pVTZ, o complexo $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, com 28 elétrons, gera uma diferença de 32,24 kcal/mol, já o menor sistema em número de elétrons ($\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ com 20 elétrons) produz

uma diferença de 24,68 kcal/mol. Nota-se que tal diferença tende a aumentar com o aumento da função de base, como se verifica para os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ (TZ: 31,55 kcal/mol e 5Z: 69,09 kcal/mol) e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (TZ: 32,24 kcal/mol e 5Z: 128,67 kcal/mol). Com isso, pode-se afirmar que quanto maior for o sistema (em termos de número de elétrons), a utilização da abordagem FC, em termos de energia total, pode subestimar (em termos de estabilidade energética) o valor dessa propriedade, gerando menos confiabilidade ao resultado, como foi o caso do sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, que gerou diferenças maiores que 128 kcal/mol entre as duas abordagens.

A segunda situação é a comparação das abordagens AE e FC, apenas utilizando a função aug-cc-pV5Z e a adição de correção CP. Nessa situação, devido ao alto custo computacional para o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, só foi possível testar em condições similares, os sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e o $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$. Todos os resultados estão presentes na Tabela 75.

Tabela 75: Comparativo do custo computacional e diferenças energéticas com aplicação de correção CP, avaliando tempo de trabalho de CPU, energia de interação (ΔE), energia total (E_t) e diferenças energéticas entre as abordagens FC e AE para os complexos $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ e $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$.

Custo Computacional	$\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2 + \text{CP-aug-cc-pV5Z}$		$\text{CH}_4 \cdots \text{Ar} + \text{CP-aug-cc-pV5Z}$	
	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>	<i>frozen core</i>	<i>all-electrons</i>
Tempo de CPU	337 horas	582 horas	121 horas	270 horas
ΔE (kcal/mol)	-0,454	-0,455	-0,393	-0,395
Energia total (u.a.)	-149,8711300	-149,9811232	-567,5389647	-567,7433240
Diferença (kcal/mol)	69,02		128,23	

Verifica-se na Tabela 75, que a adição da correção CP, para a maioria dos casos, gerou um aumento do tempo de cálculo. A única exceção foi para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, em que o cálculo com a abordagem AE (com correção CP) teve um tempo de cálculo $\cong 1,2$ vezes menor que o caso AE (sem correção CP). Para o mesmo sistema, com a abordagem FC e com correção CP, houve um aumento de tempo de cálculo em 1,1 vezes, se comparado com a mesma abordagem sem correção CP (o que é de se esperar). Já para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$, todos os casos tiveram um aumento bem mais acentuado que o sistema descrito anteriormente. Para o FC, a aplicação com correção CP gerou um tempo de cálculo aproximadamente 3 vezes maior que o caso sem correção. Já a abordagem com AE + CP gerou um aumento de 2,5 vezes em relação ao cálculo que não utilizou a correção CP.

Como relatado, não foi possível realizar o teste com o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ com a abordagem FC, pois devido ao longo tempo de trabalho de CPU, não foi possível manter as condições similares para ambos os cálculos. Para se ter uma estimativa de tempo de cálculo, com a abordagem AE (a utilizada neste trabalho), para a convergência do cálculo

CCSD(T)=full/aug-cc-pV5Z com correção CP (considerando a geometria de equilíbrio para o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$) foram necessários mais de 122 dias de trabalho de CPU. Outros pontos próximos da geometria de equilíbrio chegaram a convergir com quase 160 dias.

Em termos de energia total, as metodologias com correção CP, para todos os casos, geraram valores menos estáveis que os procedimentos sem correção. Já em relação a diferença de abordagens FC e AE, a diferença dos procedimentos com CP e sem CP, basicamente, ficaram com a mesma diferença: $\cong 69$ kcal/mol para FC e $\cong 128$ kcal/mol para AE. Já para as energias de interação, verificou-se que as duas abordagens (FC e AE) produziram resultados aproximadamente iguais, com diferenças já na terceira casa decimal (0,002 kcal/mol foi a maior diferença encontrada). Assim, tal fato deve estar relacionado com as proporções de melhoria para o complexo e para as moléculas constituintes desse complexo, ao se compartilhar a função de base do complexo para todos os constituintes. No caso, a maior correção acontece na energia do complexo, sendo mais evidente para a abordagem *all-electrons*, que no exemplo do $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, teve uma diferença de energia de 0,48 kcal/mol (diferença entre abordagens com CP e sem CP). A abordagem FC, apenas gerou uma diferença de $\cong 0,05$ kcal/mol.

Resumidamente, para cálculo de energia de interação, verificou-se que a aplicação de correção CP, conseguiu igualar as abordagens FC e AE, gerando assim, confiabilidade para a abordagem FC (além de gerar um menor custo computacional). Já em termos de energia total, verificou-se uma diferença significativa entre AE e FC, com AE sempre produzindo energias bem mais estáveis. Dessa forma, apesar de a abordagem FC gerar um menor custo computacional, ela não consegue atingir o mesmo nível de estabilidade da AE (em termos de energia total). Ainda em se tratando da energia total do complexo, a inclusão da correção CP foi importante, sobretudo, para a abordagem *all-electrons*, pois a energia envolvida nessa correção (0,48 kcal/mol para o caso do $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$) é significativa em termos de interações fracas.

De forma genérica, se for para definir a abordagem mais adequada para um dado sistema, recomenda-se utilizar a *all-electrons* para determinação de energia total do sistema. Para determinação de energia de interação, se tiver pouca disponibilidade computacional, sugere-se utilizar a abordagem FC com correção CP. Havendo disponibilidade computacional, sugere-se a abordagem *all-electrons* com CP, pois apesar da diferença ser mínima em relação a FC, o erro associado da abordagem *frozen core* é maior e a diferença de tempo computacional é aceitável. Tal conclusão é direcionada apenas para sistemas de *van der Waals* com características similares aos complexos utilizados.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que as estratégias realizadas foram eficientes em alcançar o objetivo principal, que foi o de determinar propriedades espectroscópicas rovibracionais, de forma acurada, para sistemas de diferentes complexidades. Desse modo, a estratégia baseada na combinação de abordagens metodológicas sofisticadas pode servir de referência para estudos relacionados a propriedades espectroscópicas rovibracionais.

Para a primeira abordagem, relacionada com a aplicação do método monte carlo quântico (especificamente o DMC) para geração de PECs, conclui-se que o DMC foi capaz de gerar curvas acuradas compatíveis com as melhores referências teóricas e experimentais da literatura, tanto se utilizando função monodeterminantal (como para o caso do sistema H_2^+ , com a aplicação de funções derivadas do *Hartree-Fock*) quanto para o emprego de funções multideterminantes (utilizadas para os sistemas HeH^+ , LiH , Li_2 e CO).

Para todos os casos que se aplicaram funções multideterminantes, houve a melhoria da função de onda tentativa (MCSCF+CI) por parte do DMC, gerando PECs com energias eletrônicas bem mais estáveis. Os destaques vão para os sistemas LiH e Li_2 , em que para ambos os casos, geraram-se resultados bem mais estáveis que os dados comparativos decorrentes de outros métodos de referência (MCSCF e CCSD(T)) e de outros procedimentos sofisticados, relatados na literatura, considerando todas as partes da PEC. Inclusive, ambos os sistemas finalizaram em uma região de atração de longo alcance (região assintótica) compatível com resultados obtidos por vias experimentais, destoando consideravelmente, dos métodos MCSCF e CCSD(T).

Em relação ao Li_2 , como descrito, houve uma clara melhoria da função de onda teste por parte do DMC (Figura 7). Além dessa melhoria em termos de estabilidade energética, houve a correção da parte irregular da PEC MCSCF (a partir de 7,5 bohr até a região assintótica) por problema de configuração do espaço ativo. Tal problema, foi corrigido pelo DMC, devido a aproximação de nó fixo do algoritmo utilizado. Posto isso, conclui-se que o procedimento de construção da função da onda multideterminante gera uma função teste que consegue reproduzir de forma satisfatória a superfície nodal da função, sendo assim, adequada para a utilização nas simulações DMC. Por fim, sugere-se que se aplique a estratégia relatada no Tópico 4.1.2 para se gerar a melhor configuração de espaço ativo com o MCSCF, evitando assim, os problemas relatados para os sistemas Li_2 e CO .

Como visto, a função de onda teste utilizada para os sistemas diatômicos (nas simulações QMC) foram eficientes na determinação de resultados satisfatórios. Além da utilização dessas funções, pode-se afirmar que a utilização do fator *Jastrow* foi importante para a diminuição do erro padrão de cada cálculo, considerando um tempo computacional menor.

Ainda em relação à primeira abordagem metodológica, pode-se afirmar que a seleção dos pontos utilizados em cada PEC, como descrito no Tópico 4.3, foi essencial para a qualidade dos resultados em relação aos ajustes, em que as partes principais foram: a definição do ponto de início da região de repulsão de curto alcance, a forma de preenchimento da região de mínimo e a forma de definição da região assintótica. Desse modo, a utilização dessa abordagem de seleção de intervalos das PECs combinada com a função de ajuste adequada contribuiu de forma significativa para a qualidade dos resultados das propriedades espectroscópicas.

De forma complementar, a partir da aplicação dessa estratégia de ajuste na PEC DMC, para o sistema CO, foi possível se implementar uma nova função de ajuste de PEC, denominada polinomial-modificada, a qual gerou os melhores resultados para as constantes espectroscópicas, ficando no mesmo nível dos resultados experimentais e superou outras funções de ajustes tradicionais, como a *Bond Order*. Com isso, essa função pode servir de base para ajustes de outros sistemas similares, sem a necessidade de se utilizar uma PEC completa (especificamente, sem uma região assintótica, ou seja, sem a necessidade de se determinar um limite de dissociação). De forma geral, tal função se mostrou eficiente em retratar a região de mínimo e, de forma geral, se tornou uma boa opção de função para descrever a parte harmônica da curva. Posto isso, a estratégia utilizada para determinação dessa função de ajuste pode ser extrapolada para determinação e implementação de novas funções para diferentes finalidades.

Em se tratando dos resultados das propriedades espectroscópicas rovibracionais para os sistemas diatômicos, pode-se concluir que as combinações DMC-Dunham e DMC-DVR foram satisfatórias, quando empregadas com a função de ajuste adequada. Considerando a mesma função de ajuste, para a maior parte dos casos, a abordagem DMC-DVR superou a DMC-Dunham em relação aos valores experimentais. Além disso, a aplicação da abordagem DMC-DVR foi inédita para os sistemas diatômicos utilizados (ao menos não se encontrou nenhum trabalho na literatura com essa abordagem).

No geral, os ajustes com a função Rydberg foram suficientes para obter resultados satisfatórios (quando comparados aos referenciais) para os três sistemas menores (H_2^+ , HeH^+ e LiH). Para o Li_2 , as funções $qRyd$ e *Bond Order* foram satisfatórias. Já a polinomial associada à combinação DMC-DVR, foi a melhor (DMC-DVR-polinomial). Em relação ao CO, a função

Bond Order determinou resultados satisfatórios, mesmo aplicada a uma PEC incompleta. Já a função polinomial-modificada conseguiu reproduzir fielmente a curva do sistema CO. Os resultados acurados obtidos pela combinação DMC-DVR mostram a eficiência da estratégia proposta, a qual pode se tornar referência em termos de cálculos de propriedades espectroscópicas rovibracionais.

Para a segunda estratégia metodológica, que foi utilizada para os três complexos, pode-se concluir que a utilização do método CCSD(T) com correção CP (para BSSE) mais a aplicação de extrapolação CBS se mostrou satisfatória para a produção de PECs acuradas (em comparação com outras abordagens da literatura). Assim, a utilização dessa combinação de procedimentos para produção de PECs (para sistemas fracamente ligados) se apresentou confiável.

Em relação à extrapolação CBS, as funções CBS/Helgaker e CBS/Truhlar se destacaram, produzindo as curvas mais estáveis para todos os complexos. De forma específica, para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, a ordem de estabilidade (maior para menor) foi Helgaker (Q,5) > Truhlar (D,Q,5); para o $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$: Truhlar (D,Q,5) > Helgaker (Q,5) e para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$: Helgaker (Q,5) > Truhlar (T,Q,5). Desse modo, se recomenda a aplicação dessas duas funções, para sistemas de *van der Waals* (dominados por forças de dispersão) a base de metano.

Para os ajustes, ainda em relação à segunda abordagem, todas as três funções se mostraram satisfatórias, com destaque para a função Rydberg-estendida, que para os três complexos, considerando a maioria dos casos, gerou desvios (DQM) na ordem de grandeza de 10^{-4} kcal/mol. Apenas dois casos alcançaram um DQM na ordem de grandeza de 10^{-5} kcal/mol: para o $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ com a PEC CBS/Peterson e para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{N}_2$ com a PEC CBS/Truhlar (a PEC mais estável). Já as funções apropriadas para sistemas de *van der Waals* (ILJ e Exp-PE), considerando todos os casos, geraram desvios na ordem de grandeza de 10^{-3} kcal/mol.

Um fato importante em relação à função ILJ, desenvolvida para sistemas de *van der Waals*, é que foi possível comparar o fator ajustável β para o sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ com dados provenientes de resultados experimentais. No caso, para sistemas com a presença de gás nobre, o valor desse fator obteve o melhor ajuste para $\beta=9$ (abordagem realizada considerando-se apenas número inteiro). Os valores obtidos para β , neste trabalho, com a abordagem proposta, ficaram no intervalo entre 7,97 e 8,31 (Tabela 60), ficando em consonância com o valor referencial. Como descrito na fundamentação para a função ILJ, o fator β depende da natureza das partículas que estão interagindo. Dessa forma, afirma-se que ele varia em um intervalo limitado para sistemas com características similares. Posto isso, além do intervalo obtido pelo

CH₄...Ar, pode-se utilizar os intervalos determinados para o CH₄...CH₄ (β entre 7,52 e 7,74) e para o CH₄...N₂ (β entre 7,63 e 7,95) para servir de base para estudos de sistemas de classes similares, nos quais se aplica a função ILJ.

Em termos de propriedades espectroscópicas, provou-se que o aumento de β tem uma maior influência na constante harmônica, ou seja, na parte harmônica da curva, como pode ser confirmado pela Tabela 68, em que o aumento de β de 8,12 para 9, considerando a PEC/Helgaker, gerou um pequeno aumento no valor dessa constante (menos de 2 cm⁻¹). Essa pequena variação, mostra uma flexibilização para a utilização de β , dentro de uma faixa limitada, sendo apenas recomendável para a mesma classe de sistemas.

De forma geral, a aplicação da estratégia metodológica nos complexos se apresentou eficiente, visto que, seis PECs distintas (PEC aug-cc-pV5Z + 5 PECs CBS) foram ajustadas com três funções com características diferentes (Rydberg, ILJ e Exp-PE) e, por fim, se aplicaram dois métodos baseados em procedimentos diferenciados (Dunham e DVR) e, apesar disso, todos os resultados de constantes espectroscópicas, níveis e transições vibracionais para todos os três complexos, ficaram compatíveis entre si, com pequenas diferenças em cm⁻¹. Inclusive, ficaram em consonância com os resultados obtidos a partir das metodologias Dunham e DVR, empregando o ajuste ILJ em PECs referenciais da literatura, como foi o caso das PECs de Hellmann (para o caso do CH₄...CH₄ e CH₄...N₂), Heijmen, Pirani e Kalugina (para o CH₄...Ar).

Devido a essa compatibilidade entre os resultados das propriedades espectroscópicas, pode-se supor que os resultados experimentais não devem estar distantes dos obtidos neste trabalho. Lembrando que os resultados de propriedades espectroscópicas rovibracionais gerados com a abordagem descrita são inéditos na literatura (ao menos não foram encontrados), em especial, com a metodologia DVR, podendo, dessa maneira, contribuir com futuros trabalhos na área espectroscópica, além de suprir a carência de dados para esses complexos (sobretudo, em relação às constantes espectroscópicas).

De forma complementar, os resultados obtidos para o tempo de vida de decomposição (também inédito na literatura com o DVR) foram condizentes com as informações referentes à descrição da atmosfera de *Titan* (que serviu de base para o estudo dos três complexos). Com isso, o modelo teórico se apresentou confiável para retratação dessa propriedade que tem uma grande importância para a astrofísica.

No que se refere às abordagens *frozen core* e *all-electrons*, a aplicação da correção CP (ao menos com a função de base extensa, aug-cc-pV5Z) conseguiu igualar os valores da energia

de interação de ambas as abordagens. Já para a energia total do complexo, a inclusão da correção CP foi importante, sobretudo, para a abordagem *all-electrons*, pois a energia envolvida nessa correção ($\cong 0,48$ kcal/mol para o caso do $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$) faz muita diferença em se tratando de interações de *van der Waals*. Ainda em se tratando de energia total, notou-se que os resultados obtidos pela abordagem *all-electrons* eram sempre mais estáveis. Com isso, levando-se em conta a qualidade dos resultados e o custo computacional, recomenda-se seguir o procedimento descrito no Tópico 5.2.5.

Com base em todos os resultados obtidos, tem-se como perspectivas, expandir as estratégias adotadas para sistemas maiores e com diferentes características. No caso do DMC, será realizado, a princípio, a construção da PEC completa para o sistema CO, utilizando as estratégias de configuração do espaço ativo, buscando-se gerar todos os níveis vibracionais até o limite de dissociação. De forma complementar, será avaliada a inclusão do uso de pseudopotenciais na estratégia adotada, considerando os casos de aplicação para sistemas maiores, inclusive, podendo-se empregar os complexos de *van der Waals* para essa finalidade. Almeja-se, de forma adicional, aplicar a estratégia de ajuste para implementação de novas funções, considerando cada peculiaridade de uma dada classe de sistemas. Por fim, deseja-se utilizar a abordagem com CCSD(T) para sistemas com carência de resultados em termos de constantes espectroscópicas e tempo de vida, buscando-se colaborar com estudos astrofísicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Morgon, N. H.; Coutinho, K., *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, Editora Livraria da Física, **2007**.
- (2) Hammond, B. L.; Lester, W. A.; Reynolds, P. J., *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific, **1994**.
- (3) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M., *Chemical Physics Letters* **1989**, *157*, 479-483.
- (4) Angelotti, W. F. D.; Fonseca, A. L. d.; Torres, G. B.; Custodio, R., *Química Nova* **2008**, *31*, 433.
- (5) Powell, A. D.; Dawes, R., *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 224308.
- (6) Austin, B. M.; Zubarev, D. Y.; Lester Jr, W. A., *Chemical reviews* **2011**, *112*, 263.
- (7) Harkless, J. A. W.; Irikura, K. K., *International Journal of Quantum Chemistry* **2006**, *106*, 2373.
- (8) Sarsa, A.; Buendia, E.; Galvez, F.; Maldonado, P., *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 2074.
- (9) Nemec, N.; Towler, M. D.; Needs, R., *The Journal of chemical physics* **2010**, *132*, 034111.
- (10) Booth, G. H.; Cleland, D.; Thom, A. J.; Alavi, A., *The Journal of chemical physics* **2011**, *135*, 084104.
- (11) Zhang, H.; Cheng, X.-L.; Chiesa, S., *International Journal of Quantum Chemistry* **2011**, *111*, 4452.
- (12) Hongo, K.; Maezono, R., *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 1243.
- (13) Scemama, A.; Caffarel, M.; Oseret, E.; Jalby, W., *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 938.
- (14) Fracchia, F.; Filippi, C.; Amovilli, C., *Journal of Computational Chemistry* **2014**, *35*, 30.
- (15) Ganesh, P.; Kim, J.; Park, C.; Yoon, M.; Reboredo, F. A.; Kent, P. R., *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 5318.
- (16) Pang, T., *American Journal of Physics* **2014**, *82*, 980.
- (17) Deible, M. J.; Kessler, M.; Gasperich, K. E.; Jordan, K. D., *The Journal of chemical physics* **2015**, *143*, 084116.
- (18) Mostaani, E.; Drummond, N.; Fal'ko, V., *Physical Review Letters* **2015**, *115*, 115501.
- (19) Toulouse, J.; Umrigar, C. J., *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 174101.
- (20) Wu, X.; Hu, X.; Dai, Y.; Du, C.; Chu, S.; Hu, L.; Deng, J.; Feng, Y., *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 204304.
- (21) Ohtsuka, Y.; Ten-no, S., *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143*, 214107.
- (22) Giner, E.; Scemama, A.; Caffarel, M., *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, 044115.
- (23) Kalugina, Y. N.; Cherepanov, V. N.; Buldakov, M. A.; Zvereva-Loëte, N.; Boudon, V., *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 134304.
- (24) Hellmann, R.; Bich, E.; Vogel, E., *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 214303.
- (25) Li, A. H.-T.; Chao, S. D., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2009**, *897*, 90-94.
- (26) Sherrill, C. D.; Takatani, T.; Hohenstein, E. G., *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 10146-10159.
- (27) Hellmann, R.; Bich, E.; Vogel, E.; Vesovic, V., *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 224301.

- (28) Kalugina, Y. N.; Buryak, I. A.; Ajili, Y.; Vigasin, A. A.; Jaidane, N. E.; Hochlaf, M., *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 234310.
- (29) Pai, S. J.; Bae, Y. C., *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 064303.
- (30) Massó, H.; Wiesenfeld, L., *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 184301.
- (31) Surin, L. A.; Tarabukin, I. V.; Panfilov, V. A.; Schlemmer, S.; Kalugina, Y. N.; Faure, A.; Rist, C.; van der Avoird, A., *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143*, 154303.
- (32) Nasri, S.; Ajili, Y.; Jaidane, N.-E.; Kalugina, Y. N.; Halvick, P.; Stoecklin, T.; Hochlaf, M., *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, 174301.
- (33) Wang, S.; He, S.; Dai, L.; Feng, E.; Huang, W., *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, 224307.
- (34) Kalugina, Y. N.; Lokshantov, S. E.; Cherepanov, V. N.; Vigasin, A. A., *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 054304.
- (35) Hellmann, R.; Bich, E.; Vesovic, V., *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *102*, 429-441.
- (36) Li, A. H.-T.; Chao, S. D., *Journal of the Chinese Chemical Society* **2016**, *63*, 282-289.
- (37) Surin, L. A.; Tarabukin, I. V.; Schlemmer, S.; Kalugina, Y. N.; van der Avoird, A., *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 044313.
- (38) Crusius, J.-P.; Hellmann, R.; Castro-Palacio, J. C.; Vesovic, V., *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 214306.
- (39) Metz, M. P.; Szalewicz, K.; Sarka, J.; Tóbiás, R.; Császár, A. G.; Mátyus, E., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 13504-13525.
- (40) Tsuzuki, S.; Uchamaru, T., *Journal of Fluorine Chemistry* **2020**, *231*, 109468.
- (41) Boys, S. F.; Bernardi, F., *Molecular Physics* **1970**, *19*, 553-566.
- (42) Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J., *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 11024-11031.
- (43) Jensen, F., *Chemical Physics Letters* **1996**, *261*, 633-636.
- (44) Senent, M. L.; Wilson, S., *International Journal of Quantum Chemistry* **2001**, *82*, 282-292.
- (45) Feller, D., *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6104-6114.
- (46) Peterson, K. A.; Woon, D. E.; Dunning, T. H., *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 7410-7415.
- (47) Martin, J. M. L., *Chemical Physics Letters* **1996**, *259*, 669-678.
- (48) Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J., *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 9639-9646.
- (49) Truhlar, D. G., *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 45-48.
- (50) Dunham, J. L., *Physical Review* **1932**, *41*, 721.
- (51) Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V., *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 1400.
- (52) Soares Neto, J.; Costa, L., *Brazilian journal of physics* **1998**, *28*, 1.
- (53) Vila, H. V. R.; Leal, L. A.; Fonseca, A. L. A.; Gargano, R., *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 829.
- (54) Paura, E. N. C.; da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; e Silva, G. M.; Martins, J. B. L.; Gargano, R., *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 2854.
- (55) Cunha, W. F.; Gargano, R.; Garcia, E.; Politi, J. R. S.; Albernaz, A. F.; Martins, J. B. L., *Journal of Molecular Modeling* **2014**, *20*, 2298.
- (56) Bonfim, V. S.; Borges, N. M.; Martins, J. B. L.; Gargano, R.; Politi, J. R. S., *Journal of Molecular Modeling* **2017**, *23*, 104.
- (57) Martins, J. B. L.; Quintino, R. P.; Politi, J. R. S.; Sethio, D.; Gargano, R.; Kraka, E., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2020**, *239*, 118540.

- (58) de Menezes, R. F.; de Macedo, L. G. M.; Martins, J. B. L.; Pirani, F.; Gargano, R., *Chemical Physics Letters* **2021**, 769, 138386.
- (59) Ishikawa, A.; Nakashima, H.; Nakatsuji, H., *Chemical Physics* **2012**, 401, 62-72.
- (60) Wind, H., *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 2956-2958.
- (61) Beckel, C. L.; Hansen, B. D.; Peek, J. M., *The Journal of Chemical Physics* **1970**, 53, 3681-3690.
- (62) Bishop, D. M.; Wetmore, R. W., *Molecular Physics* **1973**, 26, 145-157.
- (63) Bishop, D. M.; Cheung, L. M., *Physical Review A* **1977**, 16, 640-645.
- (64) Alexander, S. A.; Coldwell, R. L., *Chemical Physics Letters* **2005**, 413, 253-257.
- (65) Dabrowski, I.; Herzberg, G., *Transactions of the New York Academy of Sciences* **1977**, 38, 14-25.
- (66) Zicler, E.; Parisel, O.; Pauzat, F.; Ellinger, Y.; Bacchus-Montabonel, M.-C.; Maillard, J.-P., *Astronomy & Astrophysics* **2017**, 607, A61.
- (67) Güsten, R.; Wiesemeyer, H.; Neufeld, D.; Menten, K. M.; Graf, U. U.; Jacobs, K.; Klein, B.; Ricken, O.; Risacher, C.; Stutzki, J., *Nature* **2019**, 568, 357-359.
- (68) Amaral, P. H. R.; Diniz, L. G.; Jones, K. A.; Stanke, M.; Alijah, A.; Adamowicz, L.; Mohallem, J. R., *The Astrophysical Journal* **2019**, 878, 95.
- (69) Kołos, W.; Peek, J. M., *Chemical Physics* **1976**, 12, 381-386.
- (70) Bishop, D. M.; Cheung, L. M., *Journal of Molecular Spectroscopy* **1979**, 75, 462-473.
- (71) Bernath, P.; Amano, T., *Physical Review Letters* **1982**, 48, 20-22.
- (72) Kraemer, W. P.; Malmqvist, P.-Å., *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, 100, 65-77.
- (73) Pavanello, M.; Bubin, S.; Molski, M.; Adamowicz, L., *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 123, 104306.
- (74) Stanke, M.; Kędziera, D.; Molski, M.; Bubin, S.; Barysz, M.; Adamowicz, L., *Physical Review Letters* **2006**, 96, 233002.
- (75) Pachucki, K., *Physical Review A* **2012**, 85, 042511.
- (76) Tung, W.-C.; Pavanello, M.; Adamowicz, L., *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 137, 164305.
- (77) Perry, A. J.; Hodges, J. N.; Markus, C. R.; Kocheril, G. S.; McCall, B. J., *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 141, 101101.
- (78) Meyer, W.; Rosmus, P., *The Journal of Chemical Physics* **1975**, 63, 2356-2375.
- (79) Olson, M. L.; Konowalow, D. D., *Chemical Physics* **1977**, 21, 393-399.
- (80) Orth, F. B.; Stwalley, W. C., *Journal of Molecular Spectroscopy* **1979**, 76, 17-38.
- (81) Jönsson, B.; Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M., *The Journal of Chemical Physics* **1981**, 74, 4566-4575.
- (82) Chan, Y. C.; Harding, D. R.; Stwalley, W. C.; Vidal, C. R., *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 2436-2444.
- (83) Barakat, B.; Bacis, R.; Carrot, F.; Churassy, S.; Crozet, P.; Martin, F.; Verges, J., *Chemical Physics* **1986**, 102, 215-227.
- (84) Sun, Z.; Barnett, R. N.; Lester, W. A., *Chemical Physics Letters* **1992**, 195, 365-370.
- (85) Maniero, A. M.; Acioli, P. H., *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, 103, 711-717.
- (86) Lee, M. W.; Mella, M.; Rappe, A. M., *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 244103.
- (87) Trail, J. R.; Needs, R. J., *The Journal of Chemical Physics* **2008**, 128, 204103.
- (88) Le Roy, R. J.; Dattani, N. S.; Coxon, J. A.; Ross, A. J.; Crozet, P.; Linton, C., *The Journal of Chemical Physics* **2009**, 131, 204309.
- (89) Bande, A.; Nakashima, H.; Nakatsuji, H., *Chemical Physics Letters* **2010**, 496, 347-350.
- (90) Tung, W.-C.; Pavanello, M.; Adamowicz, L., *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 064117.

- (91) Musiał, M.; Kucharski, S. A., *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 1200-1211.
- (92) Nasiri, S.; Zahedi, M., *Chemical Physics Letters* **2015**, *634*, 101-107.
- (93) Barysz, M., *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, 1614-1626.
- (94) Vázquez, G. J.; Amero, J. M.; Liebermann, H. P.; Lefebvre-Brion, H., *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 13395-13401.
- (95) Roh, W. B.; Narahari Rao, K., *Journal of Molecular Spectroscopy* **1974**, *49*, 317-321.
- (96) Kirschner, S. M.; Watson, J. K. G., *Journal of Molecular Spectroscopy* **1974**, *51*, 321-333.
- (97) Mantz, A. W.; Maillard, J. P.; Roh, W. B.; Narahari Rao, K., *Journal of Molecular Spectroscopy* **1975**, *57*, 155-159.
- (98) Chantranupong, L.; Bhanuprakash, K.; Honigmann, M.; Hirsch, G.; Buenker, R. J., *Chemical Physics* **1992**, *161*, 351-362.
- (99) Child, M. S.; Field, R. W.; Gauyacq, D.; Watson, J. K. G.; Huber, K. P., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1997**, *355*, 1527-1538.
- (100) Ogilvie, J. F.; Cheah, S. L.; Lee, Y. P.; Sauer, S. P. A., *Theoretical Chemistry Accounts* **2002**, *108*, 85-97.
- (101) Coxon, J. A.; Hajigeorgiou, P. G., *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 2992-3008.
- (102) Lefebvre-Brion, H.; Lewis, B. R., *Molecular Physics* **2007**, *105*, 1625-1630.
- (103) Liu, Y. F.; Jia, Y.; Shi, D. H.; Sun, J. F., *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2011**, *112*, 2296-2302.
- (104) Shi, D.-H.; Li, W.-T.; Sun, J.-F.; Zhu, Z.-L., *International Journal of Quantum Chemistry* **2013**, *113*, 934-942.
- (105) Guan, L.; Jiang, P.; Zhang, G.; Yin, T.; Chi, X.; Bai, Y.; Cheng, M.; Gao, H., *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 9382-9391.
- (106) Buryak, I. A.; Kalugina, Y. N.; Vigasin, A. A., *Journal of Molecular Spectroscopy* **2013**, *291*, 102-107.
- (107) Buldakov, M. A.; Cherepanov, V. N.; Kalugina, Y. N.; Zvereva-Loëte, N.; Boudon, V., *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 164304.
- (108) Niemann, H. B.; Atreya, S. K.; Bauer, S. J.; Carignan, G. R.; Demick, J. E.; Frost, R. L.; Gautier, D.; Haberman, J. A.; Harpold, D. N.; Hunten, D. M.; Israel, G.; Lunine, J. I.; Kasprzak, W. T.; Owen, T. C.; Paulkovich, M.; Raulin, F.; Raaen, E.; Way, S. H., *Nature* **2005**, *438*, 779-784.
- (109) Niemann, H. B.; Atreya, S. K.; Demick, J. E.; Gautier, D.; Haberman, J. A.; Harpold, D. N.; Kasprzak, W. T.; Lunine, J. I.; Owen, T. C.; Raulin, F., *Journal of Geophysical Research: Planets* **2010**, *115*, E12006.
- (110) Hörst, S. M., *Journal of Geophysical Research: Planets* **2017**, *122*, 432-482.
- (111) Lindal, G. F.; Wood, G. E.; Hotz, H. B.; Sweetnam, D. N.; Eshleman, V. R.; Tyler, G. L., *Icarus* **1983**, *53*, 348-363.
- (112) Courtin, R.; Sim, C. K.; Kim, S. J.; Gautier, D., *Planetary and Space Science* **2012**, *69*, 89-99.
- (113) Lewars, E. G., *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Springer Science & Business Media, **2010**.
- (114) Balabin, R. M., *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 211103.
- (115) Reynolds, P. J.; Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; Lester, W. A., *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 5593-5603.
- (116) Anderson, J. B., *International Reviews in Physical Chemistry* **1995**, *14*, 85-112.

- (117) Needs, R. J.; Towler, M. D.; Drummond, N. D.; López Ríos, P., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 023201.
- (118) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E., *The Journal of chemical physics* **1953**, *21*, 1087.
- (119) Politi, J. R. S., *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, **2005**.
- (120) Drummond, N. D.; Towler, M. D.; Needs, R. J., *Physical Review B* **2004**, *70*, 235119.
- (121) Murrel, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C., *Molecular Potential Energy Functions*, John Wiley & Sons, Chichester, Sussex, UK, **1984**.
- (122) Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K. C., *Chemical Physics Letters* **2006**, *427*, 10-13.
- (123) Borges, E. P., *Journal of Physics A: Mathematical and General* **1998**, *31*, 5281.
- (124) Tsallis, C., *Journal of Statistical Physics* **1988**, *52*, 479-487.
- (125) Garcia, E.; Lagana', A., *Molecular Physics* **1985**, *56*, 621-627.
- (126) Jones, J. E.; Chapman, S., *Proceedings of the Royal Society of London A* **1924**, *106*, 463-477.
- (127) Maitland, G. C.; Smith, E. B., *Chemical Physics Letters* **1973**, *22*, 443-446.
- (128) Pirani, F.; Albertí, M.; Castro, A.; Moix Teixidor, M.; Cappelletti, D., *Chemical Physics Letters* **2004**, *394*, 37-44.
- (129) Pirani, F.; Brizi, S.; Roncaratti, L. F.; Casavecchia, P.; Cappelletti, D.; Vecchiocattivi, F., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 5489-5503.
- (130) Yang, L.; Sun, L.; Deng, W.-Q., *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 2102-2107.
- (131) Salviano, L. R., *Dissertação de Mestrado*; Universidade de Brasília, **2004**.
- (132) Morse, P. M., *Physical Review* **1929**, *34*, 57.
- (133) Slater, N. B., *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1939**, *35*, 56-69.
- (134) Laidler, K. J., *Theories of Chemical Reaction Rates*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- (135) de Aquino, A. B. M.; Leal, L. A.; Carvalho-Silva, V. H.; Gargano, R.; Ribeiro Junior, L. A.; da Cunha, W. F., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, *205*, 179-185.
- (136) Wolfgang, R., *Accounts of Chemical Research* **1970**, *3*, 48-54.
- (137) Needs, R. J.; Towler, M. D.; Drummond, N. D.; López Ríos, P.; Trail, J. R., *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 154106.
- (138) Needs, R. J.; Towler, M. D.; Drummond, N. D.; López Ríos, P., *CASINO User's Manual*, Universidade de Cambridge, **2015**.
- (139) Ma, A.; Towler, M. D.; Drummond, N. D.; Needs, R. J., *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 224322.
- (140) Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D.; Windus, T. L., *Journal of Chemical Information and Modeling* **2019**, *59*, 4814-4820.
- (141) Kołos, W.; Raghino, G.; Clementi, E.; Novaro, O., *International Journal of Quantum Chemistry* **1980**, *17*, 429-448.
- (142) Szcześniak, M. M.; Chal/asiński, G.; Cybulski, S. M.; Scheiner, S., *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 4243-4253.
- (143) Tsuzuki, S.; Uchimar, T.; Tanabe, K.; Kuwajima, S., *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 1830-1833.
- (144) Szcześniak, M. M.; Chal/asiński, G.; Cybulski, S. M., *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 463-469.
- (145) Heijmen, T. G. A.; Korona, T.; Moszynski, R.; Wormer, P. E. S.; van der Avoird, A., *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 902-913.
- (146) Pirani, F.; Cappelletti, D.; Liuti, G., *Chemical Physics Letters* **2001**, *350*, 286-296.

- (147) Powell, M. J. D., *The Computer Journal* **1964**, 7, 155.
- (148) Mundim, K. C.; Tsallis, C., *International Journal of Quantum Chemistry* **1996**, 58, 373-381.
- (149) Radzig, A.; Smirnov, A., *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Springer-Verlag, **1985**.
- (150) Kramida, A.; Ralchenko, Yu.; Reader, J., *NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.6.1), [Online], Available: <https://physics.nist.gov/asd>, [2019, September 1] National Institute of Standards and Technology, MD, **2018**.
- (151) Krupenie, P. H.; Weissman, S., *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 1529-1534.
- (152) Cohen, S.; Hiskes, J. R.; Riddell, R. J., *Physical Review* **1960**, 119, 1025-1027.
- (153) Huber, K. P.; Herzberg, G., *Molecular Spectra Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*, **1979**.
- (154) Velasco, R.; Ottinger, C.; Zare, R. N., *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 5522-5532.
- (155) Hessel, M. M.; Vidal, C. R., *The Journal of Chemical Physics* **1979**, 70, 4439-4459.
- (156) Peterson, K. A.; Woods, R. C., *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 87, 4409-4418.
- (157) Lu, P.-F.; Yan, L.; Yu, Z.-Y.; Gao, Y.-F.; Gao, T., *Communications in Theoretical Physics* **2013**, 59, 193.
- (158) Zhang, M.; Shi, D., *Computational and Theoretical Chemistry* **2021**, 1202, 113302.
- (159) Matveeva, R.; Falck Erichsen, M.; Koch, H.; Høyvik, I.-M., *Journal of Computational Chemistry* **2022**, 43, 121-131.
- (160) Liu, Y.; Jäger, W., *The Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, 9047-9059.
- (161) Candori, P.; Cappelletti, D.; Falcinelli, S.; Pirani, F.; Roncaratti, L. F.; Tarantelli, F.; Vecchiocattivi, F., *Physica Scripta* **2008**, 78, 038102.
- (162) Penteado, P. F.; Griffith, C. A.; Tomasko, M. G.; Engel, S.; See, C.; Doose, L.; Baines, K. H.; Brown, R. H.; Buratti, B. J.; Clark, R.; Nicholson, P.; Sotin, C., *Icarus* **2010**, 206, 352-365.
- (163) Tokano, T., *Icarus* **2014**, 231, 1-12.
- (164) Navarro-González, R.; Ramírez, S. I., *Advances in Space Research* **1997**, 19, 1121-1133.
- (165) Schinder, P. J.; Flasar, F. M.; Marouf, E. A.; French, R. G.; McGhee, C. A.; Kliore, A. J.; Rappaport, N. J.; Barbini, E.; Fleischman, D.; Anabtawi, A., *Icarus* **2011**, 215, 460-474.
- (166) Fulchignoni, M.; Ferri, F.; Angrilli, F.; Ball, A. J.; Bar-Nun, A.; Barucci, M. A.; Bettanini, C.; Bianchini, G.; Borucki, W.; Colombatti, G.; Coradini, M.; Coustenis, A.; Debei, S.; Falkner, P.; Fanti, G.; Flamini, E.; Gaborit, V.; Grard, R.; Hamelin, M.; Harri, A. M.; Hathi, B.; Jernej, I.; Leese, M. R.; Lehto, A.; Lion Stoppato, P. F.; López-Moreno, J. J.; Mäkinen, T.; McDonnell, J. A. M.; McKay, C. P.; Molina-Cuberos, G.; Neubauer, F. M.; Pirronello, V.; Rodrigo, R.; Saggin, B.; Schwingenschuh, K.; Seiff, A.; Simões, F.; Svedhem, H.; Tokano, T.; Towner, M. C.; Trautner, R.; Withers, P.; Zarnecki, J. C., *Nature* **2005**, 438, 785-791.
- (167) Roe, H. G., *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **2012**, 40, 355-382.

APÊNDICE A

Representação (Matriz-Z) da geometria de equilíbrio dos complexos, utilizando CCSD(T)=full/aug-cc-pV5Z com correção CP.

CH₄⋯CH₄

C(Fragment=1)							
H(Fragment=1)	1	1,08767075					
H(Fragment=1)	1	1,08767075	2	109,47122079			
H(Fragment=1)	1	1,08767075	3	109,47122092	2	-120,00000031	0
H(Fragment=1)	1	1,08767075	4	109,47122079	2	-119,99999987	0
C(Fragment=2)	1	3,64000000	5	70,52879745	3	-180,00000000	0
H(Fragment=2)	6	1,08767075	1	70,52871923	5	-59,99997405	0
H(Fragment=2)	6	1,08767075	7	109,47122092	1	-180,00000000	0
H(Fragment=2)	6	1,08767075	1	70,52882142	5	60,00003706	0
H(Fragment=2)	6	1,08767075	1	70,52879745	5	180,00000000	0

CH₄⋯N₂

C(Fragment=2)							
H(Fragment=2)	1	1,08767075					
H(Fragment=2)	1	1,08767075	2	109,47121783			
H(Fragment=2)	1	1,08767078	2	109,47121911	3	119,99999950	0
H(Fragment=2)	1	1,08767079	2	109,47122105	3	-119,99999776	0
N(Fragment=1)	1	3,63000000	2	171,24733466	5	-155,31484795	0
N(Fragment=1)	6	1,10000000	1	81,28525875	2	-174,62289524	0

CH₄⋯Ar

C(Fragment=2)							
H(Fragment=2)	1	1,08767075					
H(Fragment=2)	1	1,08767075	2	109,47122028			
H(Fragment=2)	1	1,08767075	2	109,47122081	3	120,00000011	0
H(Fragment=2)	1	1,08767075	2	109,47122081	3	-120,00000011	0
Ar(Fragment=1)	1	3,68000000	2	70,52438987	3	180,00000000	0

APÊNDICE B

Parâmetros das funções CBS: Feller (Equação 6), Peterson (Equação 7), Truhlar (Equação 10) e Helgaker (Equação 9).

CH ₄ ...CH ₄							
R (Å)	Feller(D,Q,5)		Peterson(D,Q,5)		Truhlar (D,Q,5)		Helgaker (Q,5)
	A	b	C	D	G	h	F
3,10	8,223261	1,400157	0,724992	0,649605	6,325461	3,630479	3,002835
3,15	7,054698	1,390911	0,643513	0,557751	5,421071	3,601503	2,665056
3,20	6,035372	1,380230	0,572594	0,477277	4,632381	3,568015	2,371041
3,25	5,155084	1,368651	0,510329	0,407400	3,951768	3,531688	2,112920
3,30	4,389862	1,355329	0,456334	0,346235	3,360363	3,489866	1,889071
3,35	3,737644	1,341760	0,408320	0,293764	2,856992	3,447238	1,690052
3,40	3,181444	1,327858	0,365669	0,248739	2,428312	3,403527	1,513284
3,45	2,711602	1,314488	0,327238	0,210574	2,066847	3,361461	1,354048
3,50	2,322927	1,303566	0,291704	0,179152	1,768628	3,327070	1,206875
3,55	1,985012	1,291315	0,260619	0,151673	1,509496	3,288469	1,078133
3,60	1,696587	1,279098	0,232845	0,128208	1,288618	3,249952	0,963116
3,62	1,590765	1,273328	0,222933	0,119505	1,207566	3,231749	0,922066
3,63	1,542163	1,271083	0,217886	0,115575	1,170419	3,224665	0,901170
3,64	1,500738	1,270918	0,212160	0,112450	1,138962	3,224143	0,877487
3,65	1,448773	1,266372	0,208211	0,108002	1,099045	3,209796	0,861115
3,66	1,404468	1,264114	0,203498	0,104422	1,065206	3,202670	0,841606
3,67	1,363614	1,262701	0,198590	0,101213	1,034082	3,198209	0,821298
3,68	1,321916	1,260450	0,194091	0,097848	1,002248	3,191100	0,802672
3,69	1,281217	1,258083	0,189731	0,094552	0,971174	3,183626	0,784624
3,70	1,240815	1,255295	0,185607	0,091239	0,940303	3,174821	0,767551
3,80	0,909511	1,233025	0,147420	0,064671	0,687835	3,104435	0,609507
3,90	0,671197	1,214919	0,116104	0,046129	0,506801	3,047139	0,479953
4,00	0,482434	1,182135	0,093833	0,030578	0,363294	2,943232	0,387782
4,20	0,259217	1,132696	0,060089	0,013590	0,194516	2,786132	0,248229
4,50	0,116792	1,089460	0,031519	0,004609	0,087429	2,648328	0,130165
5,00	0,040494	1,042700	0,012860	0,000859	0,030260	2,498843	0,053092
5,50	0,014412	0,999337	0,005314	-0,000005	0,010763	2,359781	0,021932
6,00	0,004227	0,799126	0,003026	-0,000763	0,003216	1,711856	0,012479
6,50	0,000826	0,408060	0,001724	-0,000937	0,001090	0,413442	0,007100
7,00	0,000422	0,030474	0,001172	-0,001004	0,000694	0,052733	0,004821
8,00	-0,053431	3,819102	0,000171	-0,000225	0,000660	-0,041660	0,000703
9,00	0,000197	0,031731	0,000497	-0,000420	0,000626	0,028065	0,002044
10,00	0,000310	0,037620	0,000675	-0,000551	0,000623	0,053973	0,002779
12,00	0,000061	0,459968	0,000113	-0,000058	0,000065	0,588636	0,000466
15,00	0,000064	0,407453	0,000134	-0,000073	0,000081	0,445762	0,000551
18,00	0,000068	0,429239	0,000135	-0,000072	0,000081	0,485037	0,000557
21,00	0,000073	0,490733	0,000126	-0,000063	0,000072	0,692026	0,000520

25,00	0,000073	0,494414	0,000126	-0,000062	0,000072	0,704375	0,000518
30,00	0,000074	0,498902	0,000125	-0,000062	0,000072	0,719426	0,000515
35,00	0,000073	0,496344	0,000126	-0,000062	0,000072	0,710850	0,000517

CH ₄ ··N ₂							
R (Å)	Feller(D,Q,5)		Peterson(D,Q,5)		Truhlar (D,Q,5)		Helgaker (Q,5)
	A	b	C	D	G	h	F
3,10	4,920218	1,155650	1,051528	0,285291	3,697837	2,859133	4,344689
3,15	4,263027	1,148324	0,935054	0,240019	3,202283	2,835844	3,863223
3,20	3,688407	1,140649	0,831300	0,200834	2,769210	2,811437	3,434356
3,25	3,188113	1,132808	0,738740	0,167238	2,392377	2,786486	3,051782
3,30	2,754361	1,124994	0,656079	0,138729	2,065880	2,761611	2,710146
3,35	2,379861	1,117421	0,582207	0,114803	1,784182	2,737490	2,404858
3,40	2,057869	1,110327	0,516158	0,094977	1,542159	2,714886	2,131927
3,45	1,781736	1,103850	0,457186	0,078693	1,334754	2,694235	1,888260
3,50	1,545772	1,098222	0,404549	0,065504	1,157645	2,676286	1,670794
3,55	1,343746	1,093242	0,357868	0,054745	1,006094	2,660398	1,477949
3,60	1,173410	1,090151	0,315905	0,046585	0,878427	2,650533	1,304619
3,61	1,142386	1,089612	0,308134	0,045144	0,855180	2,648812	1,272521
3,62	1,112346	1,089120	0,300548	0,043770	0,832673	2,647243	1,241189
3,63	1,083261	1,088676	0,293144	0,042461	0,810883	2,645826	1,210608
3,64	1,055106	1,088285	0,285916	0,041216	0,789793	2,644578	1,180756
3,65	1,027867	1,087954	0,278857	0,040035	0,769391	2,643522	1,151602
3,66	1,000619	1,087174	0,272207	0,038705	0,748968	2,641030	1,124134
3,67	0,975537	1,087197	0,265362	0,037743	0,730195	2,641104	1,095867
3,68	0,951208	1,087249	0,258697	0,036818	0,711986	2,641270	1,068343
3,69	0,927259	1,087114	0,252303	0,035848	0,694056	2,640840	1,041936
3,70	0,904060	1,087025	0,246067	0,034924	0,676689	2,640556	1,016183
3,80	0,708785	1,088996	0,191592	0,027860	0,530574	2,646847	0,791226
3,90	0,565549	1,095335	0,149517	0,023433	0,423483	2,667075	0,617496
4,00	0,458303	1,104728	0,117236	0,020367	0,343345	2,697034	0,484211
4,20	0,310552	1,126806	0,073501	0,015795	0,232952	2,767382	0,303624
4,50	0,173498	1,139688	0,039236	0,009405	0,130252	2,808378	0,162097
5,00	0,073166	1,182021	0,014237	0,004636	0,055096	2,942869	0,058835
5,50	0,031791	1,217244	0,005454	0,002195	0,024010	3,054497	0,022545
6,00	0,010193	1,104813	0,002607	0,000453	0,007636	2,697307	0,010766
6,50	0,005006	1,174144	0,001002	0,000310	0,003767	2,917873	0,004140
7,00	0,003051	1,243898	0,000476	0,000221	0,002310	3,138812	0,001967
8,00	0,000563	0,720784	0,000515	-0,000169	0,000439	1,455469	0,002122
10,00	0,000195	0,207542	0,000507	-0,000320	0,000528	0,143552	0,002087
12,00	0,000108	0,360173	0,000247	-0,000140	0,000202	0,250963	0,001018
13,00	0,000098	0,301109	0,000244	-0,000145	0,000238	0,179990	0,001006

CH ₄ ···Ar							
R (Å)	Feller(T,Q,5)		Peterson(T,Q,5)		Truhlar (T,Q,5)		Helgaker (Q,5)
	A	b	C	D	G	h	F
3,20	4,963158	1,114565	1,224574	0,713746	7,283119	3,310897	5,065848
3,25	4,385545	1,113002	1,088047	0,625002	6,425851	3,304984	4,500914
3,30	3,863510	1,110065	0,968523	0,541040	5,645004	3,293869	4,006231
3,35	3,396828	1,106090	0,863559	0,464004	4,944247	3,278825	3,571756
3,40	2,982940	1,101337	0,771149	0,394793	4,322103	3,260835	3,189224
3,45	2,617914	1,096001	0,689619	0,333518	3,773910	3,240631	2,851728
3,50	2,297368	1,090253	0,617535	0,279925	3,293725	3,218868	2,553341
3,55	2,016410	1,084182	0,553694	0,233354	2,874275	3,195874	2,289089
3,60	1,770085	1,077781	0,497089	0,192916	2,507884	3,171625	2,054803
3,62	1,680173	1,075110	0,476274	0,178241	2,374485	3,161506	1,968656
3,64	1,594693	1,072348	0,456436	0,164296	2,247805	3,151040	1,886550
3,65	1,553600	1,070947	0,446860	0,157618	2,186987	3,145730	1,846918
3,66	1,514263	1,069662	0,437508	0,151422	2,129029	3,140860	1,808218
3,67	1,475106	1,068196	0,428385	0,145032	2,071109	3,135303	1,770463
3,68	1,436990	1,066726	0,419466	0,138844	2,014798	3,129731	1,733549
3,69	1,399684	1,065193	0,410772	0,132734	1,959659	3,123918	1,697566
3,70	1,363502	1,063693	0,402255	0,126892	1,906310	3,118234	1,662321
3,71	1,327853	1,062059	0,393980	0,120990	1,853619	3,112040	1,628069
3,72	1,293200	1,060435	0,385880	0,115302	1,802490	3,105882	1,594545
3,74	1,226463	1,057115	0,370229	0,104368	1,704155	3,093297	1,529772
3,75	1,194165	1,055363	0,362689	0,099014	1,656553	3,086652	1,498563
3,76	1,162579	1,053553	0,355329	0,093745	1,610006	3,079790	1,468102
3,78	1,101631	1,049811	0,341119	0,083543	1,520271	3,065597	1,409285
3,80	1,043388	1,045846	0,327572	0,073686	1,434575	3,050557	1,353214
3,90	0,787728	1,021828	0,268786	0,028428	1,059232	2,959411	1,109845
4,00	0,582507	0,988973	0,222557	-0,011690	0,760191	2,834594	0,918392
4,20	0,297845	0,893737	0,156968	-0,075666	0,357943	2,471914	0,646646
4,50	0,103643	0,710951	0,097990	-0,117289	0,109630	1,772080	0,402548
5,00	0,029882	0,539802	0,046030	-0,080776	0,030590	1,112177	0,188677
5,50	0,016346	0,606222	0,021021	-0,032580	0,016663	1,368817	0,086235
6,00	0,010749	0,737313	0,009372	-0,010328	0,011538	1,873320	0,038515
7,00	0,012456	1,293101	0,001618	0,002657	0,021796	3,984244	0,006721
8,00	0,009672	1,526090	0,000530	0,001781	0,021446	4,856693	0,002217
9,00	0,018901	1,976702	0,000185	0,001511	0,066370	6,525674	0,000786
10,00	0,035510	2,321484	0,000089	0,001243	0,176060	7,788219	0,000389
12,00	0,035495	2,428254	0,000059	0,000945	0,195501	8,176939	0,000257
15,00	0,019623	2,261726	0,000063	0,000798	0,091698	7,570206	0,000271
18,00	0,015657	2,190920	0,000066	0,000758	0,068183	7,311464	0,000285
21,00	0,014806	2,173297	0,000067	0,000748	0,063351	7,246989	0,000289
25,00	0,014059	2,156128	0,000068	0,000740	0,059133	7,184147	0,000293
30,00	0,014057	2,156394	0,000068	0,000740	0,059141	7,185123	0,000293

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 23 de janeiro de 2023.

Assinatura do/a discente: _____

Programa: PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ - UnB

Nome completo: Cassius Marcellus Costa Carvalho

Título do Trabalho: Desenvolvimento e avaliação de estratégias para a determinação acurada de propriedades espectroscópicas rovibracionais: um estudo via Monte Carlo Quântico e Coupled Cluster.

Nível: () Mestrado (x) Doutorado

Orientador/a: José Roberto dos Santos Politi