



**Universidade Federal da Bahia**  
**Instituto de Física**  
Programa de Pós-Graduação

Dissertação de Mestrado

**Estudo Teórico dos Caminhos de  
Fragmentação induzidos pela  
Fotoionização do Ácido Fórmico**

Josenilton do Nascimento Sousa

Salvador, Junho de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

**Estudo Teórico dos Caminhos de  
Fragmentação induzidos pela  
Fotoionização do Ácido Fórmico**

Josenilton do Nascimento Sousa

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

**Orientador:** Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente  
**Co-orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Carla Peixoto Bitencourt

Salvador, Junho de 2013

Dedico essa dissertação às  
pessoas de minha vida:

Izabel, José, Simplicia (*in memoriam*).



# Agradecimentos

O presente trabalho só foi possível ser feito devido a ajuda direta e indireta de muitas pessoas. Com isso, venho aqui manifestar os meus sinceros agradecimentos.

Primeiramente, agradeço a Deus, por permitir a minha existência, por colocar pessoas maravilhosas em minha vida e por proporcionar momentos alegres.

Agradeço ao Prof. Frederico Vasconcellos Prudente pela excelente orientação, paciência e confiança nesses momentos de convívio. Agradeço também a Prof<sup>a</sup>. Ana Carla Peixoto Bitencourt que desde a graduação, com a iniciação científica, tem me orientado na atividades acadêmica com paciência e confiança. Sou grato aos dois por aceitar me orientar e está presente nos momentos mais difíceis desse trabalho.

Agradeço à minha família, minha Mãe dona Izabel, meu pai José, minha “Vó” tão querida (in memoriam), meus irmãos Paulo e Cosme, pessoas que estiveram sempre ao meu lado me apoiando. Agradeço também a minha noiva Gilmara pelo apoio e companheirismo.

Agradeço aos meus amigos e colegas, Tércio, Alex, Vanessa, Javiér, Eduardo, Tamila, Brenda, Tércio, Sérgio. Sem eles minha caminhada no Instituto de Física seria mais difícil.

Agradeço também a Elenilson, João Cláudio, Tanaka, Beliato, Tiago, Leandro, Andréia, Ismael, Wanderson, , Izabel, Lafayette e Iuri, Vítor, Izabel e Rafael.

Agradeço ao Instituto de Física por me acolher em minha jornada acadêmica.

Agradeço aos funcionários Marlí, Geraldo, Tia Dal, seu Nelson e Bruno.

Agradeço a Manuela Arruda pelas contribuições e discussões que foram de extrema importância para o presente trabalho.

Agradeço a Mirco Ragni pelas contribuições e sugestões.

Agradeço também ao meu grupo de pesquisa que tem me dado oportunidades que jamais esquecerei.

Agradeço aos professores Ricardo Marinho, Luiz e Aline.

Desde já peço desculpas àqueles cujos nomes não estão aqui, pois ter uma boa memória nunca foi uma das minhas qualidades.

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita.”  
(Mahatma Gandhi)

# Resumo

Entender o processo de evolução química no universo, desde a formação de moléculas simples até biomoléculas, tem sido um tema amplamente discutido por físicos, químicos e biólogos. Com o objetivo de compreender esse fenômeno, os estudos de fotoionização e fotofragmentação de moléculas devido a interação com a radiação ultravioleta têm apresentado grandes contribuições, sejam eles do ponto de vista teórico ou experimental. Experimentalmente, com o auxílio do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, tem-se o domínio de tecnologia com a radiação síncrotron, onde fótons de alta energia e em grande intensidade são produzidos e, quando interagem com a matéria, provocam os fenômenos de excitação ou ionização ou fragmentação molecular. Por outro lado, nos estudos teóricos a eficiência dos computadores permite o surgimento de métodos computacionais que auxiliam no estudo de estados excitados, dinâmicas de ionização e fragmentação. No presente trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria de Perturbação de Segunda Ordem Møller-Plesset, implementados no pacote computacional GAMESS, para analisar os caminhos de fragmentação da molécula do ácido fórmico (HCOOH). O estudo envolve o cálculo de estado de transição e determinação do caminho de reação que é obtido por meio da coordenada de reação interna. Em particular, estudamos o seguinte processo de fragmentação do ácido fórmico  $\text{HCOOH} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{COOH}^+ + e^-$ .

**Palavras Chaves:** Fotofragmentação; Ácido Fórmico.



# Abstract

To understand the process of chemical evolution in the universe, since the formation of simple molecules to biomolecules, has been a topic widely discussed by physicists, chemists and biologists. In order to understand this phenomenon, studies of photofragmentation and photoionization of molecules due to interaction with ultraviolet radiation have shown great contributions, whether from the standpoint of theoretical or experimental. Experimentally, with the support of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, it has the technology domain with synchrotron radiation, where high-energy photons and high intensity are produced and when they interact with matter, cause the phenomena of excitation or ionization or fragmentation molecular. On the other hand, in theoretical studies the efficiency of computers allows the appearance of computational methods that aid in the study of excited states, the dynamics of ionization and fragmentation. In the present work we use the Density Functional Theory and the Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory, implemented in GAMESS computational package, to analyze the fragmentation pathways of the molecule of formic acid (HCOOH). The study involves the calculation of the transition state and determination of the reaction pathway that it is obtained through the intrinsic reaction coordinate. In particular, we study the following process of fragmentation of formic acid:  $\text{HCOOH} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{COOH}^+ + e^-$

**Keywords:** Photofragmentation; Formic Acid.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Problema Molecular</b>	<b>7</b>
2.1	Definição matemática do problema . . . . .	8
2.2	Separação Adiabática . . . . .	10
2.2.1	Aproximação de Bohr-Oppenheimer . . . . .	13
2.3	Interação da Radiação com a Matéria . . . . .	13
2.3.1	Teoria do Campo Eletromagnético . . . . .	14
2.3.2	Tratamento semiclássico . . . . .	16
2.3.3	Coeficientes de Transição . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Metodologia Teórica</b>	<b>25</b>
3.1	Método Variacional . . . . .	26
3.2	Aproximação de Hartree . . . . .	27
3.3	Aproximação de Hartree-Fock . . . . .	29
3.3.1	Método de Hartree-Fock Restrito . . . . .	31
3.3.2	Método Hartree-Fock Não-Restrito . . . . .	34
3.3.3	Contaminação de Spin . . . . .	35
3.3.4	Limitações do Método Hartree-Fock . . . . .	35
3.4	Teoria de Perturbação de Muitos Corpos . . . . .	36
3.4.1	Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger . . . . .	37
3.4.2	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset . . . . .	39
3.5	Teoria do Funcional Densidade . . . . .	42
3.5.1	Modelo de Thomas-Fermi . . . . .	43
3.5.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	45
3.5.3	As equações de Kohn-Sham . . . . .	47

3.5.4	Aproximação da Densidade Local . . . . .	49
3.5.5	Aproximação do Gradiente Generalizado . . . . .	50
3.5.6	Funcionais da Densidade Híbridos . . . . .	51
3.6	Funções de Base . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>55</b>
4.1	Aspectos Gerais . . . . .	55
4.2	Configuração <i>Trans</i> do Ácido Fórmico . . . . .	56
4.3	Configurações <i>Cis</i> do Ácido Fórmico . . . . .	64
4.4	Estado de Transição Entre as Configurações <i>Trans-Cis</i> do Ácido Fórmico . .	70
4.5	Discussões . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Conclusão e Perspectivas</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Tabelas</b>	<b>79</b>
<b>B</b>	<b>Arquivos de Entrada do GAMESS</b>	<b>83</b>

# Lista de Figuras

1.1	Esquema das Linhas de Luz do LNLS, retirada de <a href="http://www.fotonblog.com/">http://www.fotonblog.com/</a>	3
1.2	Configuração <i>Trans</i> do Ácido Fórmico. . . . .	4
1.3	Configuração <i>Cis</i> do Ácido Fórmico. . . . .	4
1.4	Esquema do Experimento, retirada da Ref. [1] . . . . .	5
2.1	Sistema de Coordenadas Multieletrônico . . . . .	8
4.1	Configuração da Molécula do Ácido Fórmico Neutra (HCOOH). . . . .	57
4.2	Configuração da Molécula do Ácido Fórmico Ionizada (HCOOH <sup>+</sup> ). . . . .	58
4.3	Barreira <i>Trans</i> do Ácido Fórmico. . . . .	61
4.4	Configuração <i>Cis</i> . . . . .	64
4.5	Barreira CIS do Ácido Fórmico. . . . .	67
4.6	Barreira TRANS-CIS do Ácido Fórmico. . . . .	72
4.7	Caminho de Fragmentação da Molécula HCOOH. . . . .	75



# Lista de Tabelas

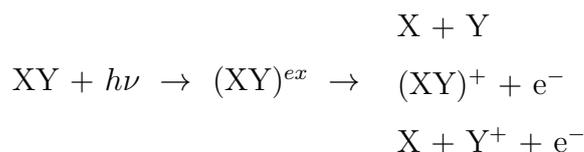
3.1	Funções de Base Primitivas e Contraídas. . . . .	54
4.1	Geometria de Equilíbrio da Molécula HCOOH Neutra no Estado Fundamental. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente. . . . .	58
4.2	Geometria de Equilíbrio da Molécula HCCOH <sup>+</sup> no Estado Fundamental. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente. . . . .	59
4.3	Parâmetros Geométricos do Estado de Transição. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente. . . . .	60
4.4	Valor Médio de S <sup>2</sup> , em unidade de $\hbar^2$ , na Configuração <i>Trans</i> . . . . .	60
4.5	Modos Normais de Vibração da Molécula no Estado de Transição na Configuração <i>Trans</i> , em cm <sup>-1</sup> . . . . .	61
4.6	Energia do Ponto Zero da Molécula do Ácido Fórmico Neutra, Ionizada, no Estado de Transição e Fragmentada na configuração <i>trans</i> . Energia em kJ/mol. . . . .	62
4.7	Energia de Ativação da Barreira e da Barreira (em kJ/mol). . . . .	63
4.8	Energia do Canal (em eV). . . . .	64
4.9	Geometria de Equilíbrio da Molécula HCOOH Neutra na Configuração <i>Cis</i> . Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente. . . . .	65
4.10	Geometria de Equilíbrio da Molécula HCCOH <sup>+</sup> no Estado Fundamental. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente. . . . .	66
4.11	Contaminação de Spin S <sup>2</sup> , em unidades de $\hbar^2$ , na configuração CIS. . . . .	66
4.12	Parâmetros Geométricos do Estado de Transição. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente. . . . .	67
4.13	Modos Normais de Vibração da Molécula no Estado de Transição na Configuração <i>Cis</i> , em cm <sup>-1</sup> . . . . .	68
4.14	Energia do Ponto Zero (em kJ/mol) na Configuração <i>Cis</i> . . . . .	68
4.15	Energia de Ativação da Barreira e da Barreira Cis (em kJ/mol). . . . .	69

4.16	Energia do Canal (em eV). . . . .	69
4.17	Geometria do Estado de Transição entre as Configurações <i>Trans</i> e <i>Cis</i> . Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente. . . . .	70
4.18	Modos normais de vibração da Molécula no estado de transição entre as configuração <i>Trans</i> e <i>Cis</i> do Ácido Fórmico, em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	71
4.19	Valor Médio de $S^2$ , em unidade de $\hbar^2$ , no Estado de Transição. . . . .	72
4.20	Energia do Ponto Zero (em kJ/mol) do Estado de Transição na Configuração <i>Trans-Cis</i> . . . . .	72
4.21	Energia Elevação elevação entre os isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> e da Barreira entre as duas (em kJ/mol). . . . .	73
A.1	Energia Eletrônica da Molécula do Ácido Fórmico Neutra, Ionizada, no Estado de Transição e Fragmentada na Configuração <i>Trans</i> . Energia em Hartree. . . . .	79
A.2	Energia Eletrônica da Molécula do Ácido Fórmico no Estado de Transição Entre as Configurações <i>Trans</i> e <i>Cis</i> . Energia em Hartree. . . . .	80
A.3	Energia Eletrônica da Molécula do Ácido Fórmico Neutra, Ionizada, no Estado de Transição e Fragmentada na Configuração <i>Cis</i> . Energia em Hartree. . . . .	80
A.4	Modos normais de vibração da Molécula neutra na configuração <i>Trans</i> , em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	80
A.5	Modos normais de vibração da Molécula ionizada na configuração <i>Trans</i> , em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	81
A.6	Modos normais de vibração da Molécula neutra na configuração <i>Cis</i> , em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	81
A.7	Modos normais de vibração da Molécula ionizada na configuração <i>Cis</i> , em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	82

# Capítulo 1

## Introdução

Entender o processo de evolução do universo, desde a formação de moléculas simples até moléculas mais complexas, tem sido um tema amplamente discutido por físicos, químicos e biólogos [1, 2]. Acredita-se que o surgimento de biomoléculas se deu por meio de processos fotoquímicos de moléculas pré-bióticas como, por exemplos, ácidos carboxílicos, grupo amina, grupo amida, etc, isto é, interação com fótons de diferentes comprimentos de onda e/ou partículas carregadas. Estudos teóricos e experimentais envolvendo fotoionização e fotofragmentação mostram-se decisivos para compreender o processo de formação e a fotoestabilidade dessas moléculas [1]. Do ponto de vista experimental, o estudo pode ser realizado por meio da simulação de um ambiente no qual os compostos teriam sido formados, enquanto a abordagem teórica envolve cálculos da estrutura eletrônica e da dinâmica dos núcleos. O fenômeno de fotofragmentação pode ser descrito da seguinte forma: uma molécula XY (onde X e Y podem ser átomos ou grupo de átomos) em um estado eletrônico, vibracional e rotacional interage com um campo eletromagnético e, por causa dessa interação, a molécula vai para um estado eletrônico excitado. Após esta etapa, a molécula pode se dissociar nos produtos X e Y, ficar ionizada ou se fragmentar dando origem a um átomo neutro e um íon, como podemos ver na ilustração abaixo.



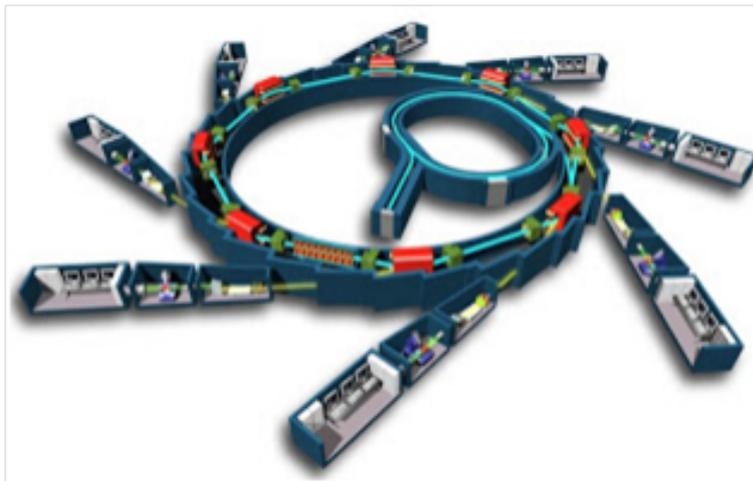
onde XY é a molécula neutra,  $\hbar\omega$  é a energia do fóton e  $(XY)^{ex}$  representa a molécula excitada que ioniza dando lugar ao íon  $(XY)^{ex}$  ou se dissocia dando origem aos fragmentos X e Y, que podem ser neutros ou ionizados [3]. O estudo dos possíveis estados dos fragmentos

nos permite entender a quebra de ligação, a transferência de energia interna das moléculas e as transições sem radiação [3].

No âmbito teórico, o estudo da dinâmica de fotofragmentação de molécula apresenta uma enorme dificuldade, pois uma molécula é composta por inúmeros elétrons e núcleos que interagem entre si. Considerando as características das partículas envolvidas, métodos aproximativos foram desenvolvidos com o objetivo de estudar a dinâmica molecular. Uma aproximação bastante utilizada é a Born-Oppenheimer (caso particular da separação adiabática), que trata elétrons e núcleos de forma separada. Mesmo depois dessa aproximação tem-se ainda uma grande dificuldade, uma vez que nos deparamos com sistemas de muitos elétrons. Mas, como tratar esses sistemas fermiônicos? Isso é possível usando métodos aproximativos para resolver o problema eletrônico levando em consideração a propriedade eletrônica de interesse. Dentre os vários métodos encontrados na literatura para o cálculo da estrutura eletrônica, destaca-se o método Hartree-Fock (HF) [4], pois é considerado como o ponto de partida para a solução do problema eletrônico e deu origem aos métodos denominados pós-Hartree-Fock [5] que são utilizados amplamente na literatura. Em particular, o método de Hartree-Fock permite compreender a natureza das relações interatômicas, mas sua aplicação para sistemas com muitos átomos é limitada pela capacidade computacional. O tempo de cálculo cresce com a quarta potência do número de funções utilizadas para estudar um sistema. Como alternativa, surgiu na literatura a Teoria do Funcional da Densidade, onde sistemas multieletrônicos são descritos pela densidade eletrônica, ao invés de funções individuais para cada elétron [6].

Do ponto de vista experimental, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP, é uma fonte de radiação ionizante. Essa radiação é gerada pela aceleração de elétrons em alta velocidade (próxima da velocidade da luz). Para produzir os elétrons acelerados utiliza-se um canhão eletrostático, onde os elétrons são inicialmente acelerados à energia de  $80 \text{ keV}$ , em seguida entram em um acelerador linear (LINAC), e são acelerados novamente até atingir a energia de  $120 \text{ MeV}$ . Esses elétrons são direcionados para um acelerador circular intermediário, onde adquirem uma energia de  $500 \text{ MeV}$ . O processo é finalizado quando os elétrons são transferidos para o anel de armazenamento, onde são acelerados até atingir a energia final de  $1,37 \text{ GeV}$ . O anel de armazenamento é composto por 24 linhas de luz e por seis seções retas ligadas entre si por 12 eletroímãs. O esquema das linhas de luz pode ser visto na Figura 1.1. Os eletroímãs são responsáveis pela trajetória circular dos elétrons e distribuição da radiação para as linhas de luz. Em cada linha há

um monocromador que define a característica da luz a ser utilizada e é direcionado para a estação experimental, a qual fornece condições para possíveis análises de amostras [1, 7, 8].



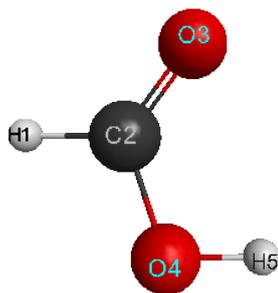
**Figura 1.1:** Esquema das Linhas de Luz do LNLS, retirada de <http://www.fotonblog.com/>

Em particular, o grupo de pesquisa, do qual faço parte, no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF) tem realizado diversos estudos (teórico-experimental) envolvendo fotofragmentação e fotoionização em moléculas que participam da formação de biomoléculas, isto é, por meio do fenômeno de excitação, ionização ou fragmentação via radiação síncrotron na região de ultravioleta de vácuo e de raios-X moles. Como exemplos dessas moléculas em estudo temos, ácido fórmico, ácido fórmico deuterado, ácido acético, formamida, acetaldeído, etanolamina, formaldeído

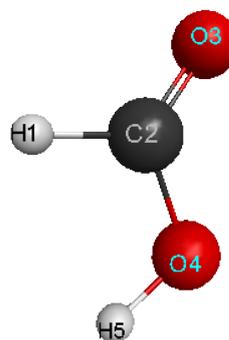
Dentre as moléculas citadas acima temos o ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), também conhecido como ácido metanóico, é o mais simples dos ácidos carboxílicos [9]. Essa molécula, que pode ser encontrada em grande quantidade em animais e plantas, possui um isomerismo torcional em relação à ligação C-OH, apresentando duas estruturas planares, a *trans* e a *cis* como podemos ver na Figura 1.2 e 1.3, respectivamente [1].

É importante salientar que essa molécula vem sendo estudada pelo nosso grupo de pesquisa tanto do ponto de vista teórico como experimental. Na referência [1] encontra-se um estudo teórico-experimental envolvendo a fotoionização e fotofragmentação da molécula  $\text{HCOOH}$ . A parte experimental foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) usando a linha de luz D05A-TGM, cuja sigla D05A indica a localização dessa linha e TGM<sup>1</sup> se refere ao Monocromador de Grades Toroidais. A linha TGM opera na região do Ultravioleta de Vácuo ao raios X moles do espectro eletromagnético, podendo fornecer

<sup>1</sup>Do inglês *Toroidal Grating Monochromator*



**Figura 1.2:** *Configuração Trans do Ácido Fórmico.*

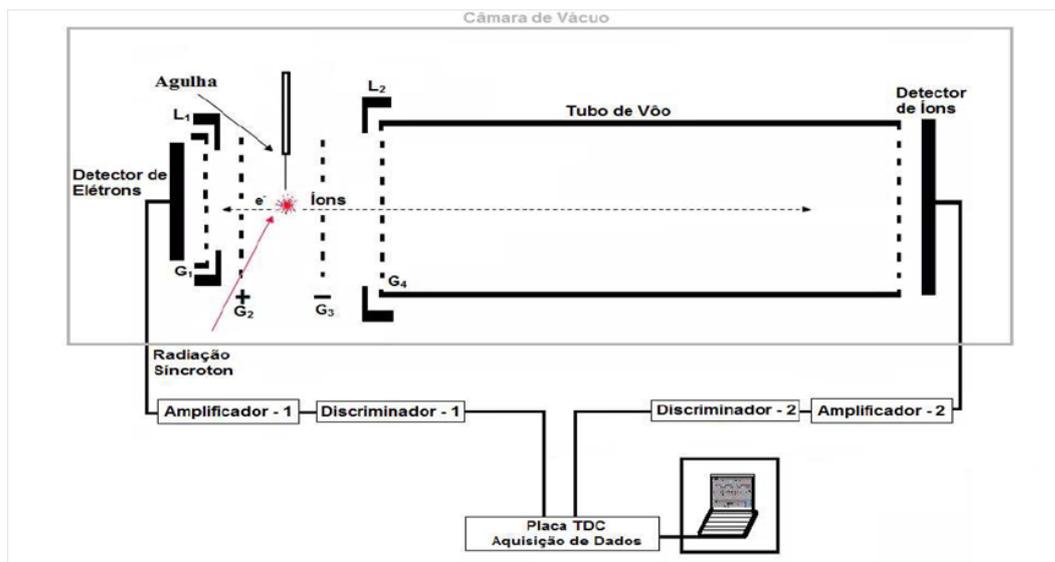


**Figura 1.3:** *Configuração Cis do Ácido Fórmico.*

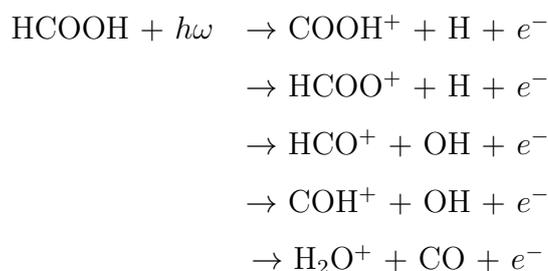
fótons com energia variando de 7,3 a 310 eV. Com o uso do Monocromador de Grades Toroidais, de um conjunto de espelhos ópticos e de um filtro de neônio foi possível trabalhar com a energia do fóton na faixa de 11,12 a 19,57 eV antes de chegar na estação experimental. A estação experimental dessa linha de luz é composta por um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF-MS)<sup>2</sup>, inserido em uma câmara de alto vácuo ( $\sim 10^{-8}$  torr), e um sistema de aquisição e tratamento de dados acoplados. O esquema do experimento está apresentado na Figura 1.4. Com o espectrômetro é possível medir a razão massa/carga das espécies iônicas produzidas utilizando o tempo de voo gasto em um determinado percurso. Existem várias técnicas para fazer aquisição e tratamento de dados, como por exemplo, PE-PICO, PE2PICO, PE3PICO, entre outros. O trabalho mencionado usou a técnica simples PEPICO<sup>3</sup> que consiste basicamente na detecção em coincidência de um fotoelétron ejetado a partir da ionização da amostra (neste caso do ácido fórmico em fase gasosa) e do íon correspondente produzido. Utilizando essa metodologia experimental, foram feitas as seguintes medidas: a razão carga/massa dos íons e a produção total e parcial dos íons do  $HCOOH$ , em fase gasosa, como função da energia dos fótons variando entre 11,12 e 19,57 eV. A partir desses dados foram observados os seguintes canais de reação:

<sup>2</sup>Do inglês *Time of Flight - Mass Spectrometer*

<sup>3</sup>Do inglês *Photoelectron Photoion Coincidence*



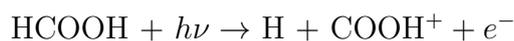
**Figura 1.4:** Esquema do Experimento, retirada da Ref. [1]



Maiores informações sobre o processo de fotofragmentação do ácido fórmico podem ser encontrada na referência [1, 10–12]. As experiências com o ácido fórmico foram refeitas posteriormente com uma faixa de energia menor do que 11,12 eV. Dessa maneira, foi possível observar o surgimento do íon pai, assim como a verificação da abertura dos canais.

Do ponto de vista teórico, o grupo de pesquisa realizou um estudo da molécula neutra (HCOOH), do íon pai (HCOOH<sup>+</sup>) e dos fragmentos encontrados experimentalmente [1], usando a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo implementadas no pacote computacional GAMESS (do inglês, The General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [13, 14]. Dentre os resultados encontrados estão: a geometria otimizada, as energias dos sistemas fragmentados, as energias de abertura dos canais de fragmentação, os modos normais de vibração e os estados eletrônicos excitados de HCOOH<sup>+</sup>, entre outros.

Nessa perspectiva, a presente dissertação tem como objetivo realizar um estudo teórico dos canais de dissociação da molécula do ácido fórmico nas configurações *cis* e *trans*, mediante o processo de fotofragmentação molecular provocado pela radiação eletromagnética de alta energia, em particular do seguinte canal:



Para realizar esse estudo usamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2), ambas implementadas no programa GAMESS [13, 14]. As principais propriedades calculadas nesta dissertação foram: geometrias otimizadas, estados de transição, energias do ponto zero, modos normais de vibração, energias das barreiras *cis* e *trans*, energias de ativação e do canal e o caminhos de reação.

O presente trabalho apresenta a seguinte estrutura. No capítulo 2 definimos o problema molecular e usamos a representação adiabática para o movimento dos elétrons e dos núcleos. Em particular, discutimos o uso da aproximação de Born-Oppenheimer, bem como sua importância no estudo de um sistema com muitos elétrons e núcleos. Neste capítulo também abordamos o processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, apresentando uma discussão do formalismo semiclássico da teoria eletromagnética e o Hamiltoniano de interação. Por fim, as expressões para as probabilidades de transição são obtidas por meio da teoria de perturbação dependente do tempo.

O capítulo 3 trata, especificamente, da dinâmica eletrônica e discute os fundamentos de alguns métodos como, por exemplo, Hartree-Fock (HF), Hartree-Fock Restrito (RHF), Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2). Ainda neste capítulo apresentamos e discutimos os dois tipos de funções de base usadas em cálculos de estrutura eletrônica: funções de Slater e funções Gaussianas, bem como os conjuntos de funções de base contraídos a partir das funções primitivas, em particular as bases de Pople e Dunning.

No capítulo 4 são apresentados detalhes dos cálculos realizados, as diferentes funções de bases utilizadas, isto é, as bases de Pople [6-311++G(3df, 3pd)] e de Dunning [aug-cc-pCVTZ (ACCTC) e aug-cc-pCVDZ (ACCDC)]. Também neste capítulo apresentamos os resultados teóricos e experimentais do estudo da fotodissociação do ácido fórmico, bem como as comparações destes com outros resultados retirados da literatura. Por fim, a conclusão e as perspectivas deste trabalho estão apresentadas no capítulo 5. No apêndice A contém as Tabelas das energias eletrônicas e dos modos normais de vibração da molécula neutra, ionizada, do estado de transição e dos fragmentos, todos nas configurações *trans*, *cis* e na mudança entre as duas configurações. No apêndice B mostramos alguns arquivos de entrada e saída do GAMESS usado em alguns cálculos do presente trabalho.

# Capítulo 2

## Problema Molecular

Na natureza os átomos unem-se para formar moléculas e com essas últimas tem-se a matéria. Dessa forma, um sistema formado por moléculas (ou átomos) é constituído por um conjunto de elétrons (partículas negativas) e núcleos (partículas positivas) que interagem mutualmente entre si e com o meio externo. Neste caso, quando nos deparamos com sistemas que envolvem átomos e moléculas, o formalismo utilizado está respaldado nas leis da mecânica quântica. As soluções são determinadas quando resolvemos a equação de Schrödinger dependente do tempo para o sistema de interesse.

Quando tratamos sistemas simples como, por exemplo, uma partícula livre, uma partícula confinada numa caixa, o oscilador harmônico, o átomo de hidrogênio, podemos resolver a equação de Schrödinger analiticamente, isto é, encontrar as energias e as funções de estado exatas e, conseqüentemente, todas as propriedades e informações sobre o sistema. No entanto, quando tratamos sistemas de muitos corpos, a equação de Schrödinger não tem solução analítica. Nessa perspectiva, a área da Física Atômica e Molecular (ou Química Quântica) tem procurado desenvolver métodos aproximativos teóricos e computacionais com o objetivo de compreender e descrever as propriedades de sistemas atômicos e moleculares.

Este capítulo está organizado da seguinte maneira. Na seção (2.1) definimos o formalismo matemático da equação de Schrödinger. Na seção (2.2) usamos a representação adiabática para separar o problema eletrônico da dinâmica nuclear e discutimos a aproximação de Bohr-Oppenheimer [4, 6, 15], que é um caso particular da separação adiabática. Na seção (2.3) contextualizamos o processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, apresentando uma discussão semiclássica da teoria eletromagnética. Na sequência obtemos o Hamiltoniano para o sistema em questão e, por meio da teoria de perturbação dependente do tempo, encontramos as expressões para as probabilidades de transição [16, 17].

## 2.1 Definição matemática do problema

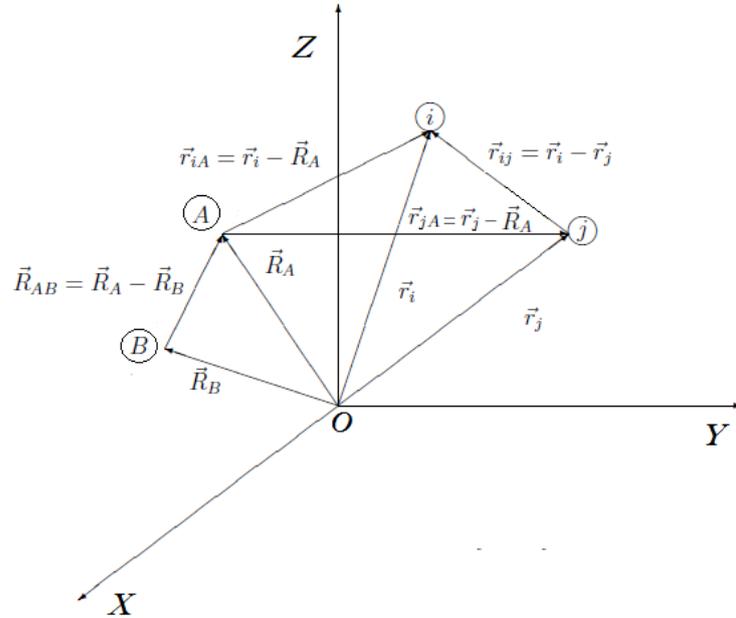
Para o sistema de partículas de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons representado pela Figura (2.1), no contexto da mecânica quântica, a equação de Schrödinger no caso não-relativístico é dada pela seguinte equação

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M)$  representa todas as coordenadas nucleares,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$  representa todas as coordenadas eletrônicas,  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$  é a função de estado que descreve a evolução temporal do sistema e  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano total. Na ausência de campos externos, o Hamiltoniano, em unidades atômicas, é escrito da seguinte forma:

$$H(r, R) = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.2)$$

onde  $M_A$  é a massa do  $A$ -ésimo núcleo,  $|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|$  é a distância entre o  $A$ -ésimo núcleo e  $i$ -ésimo elétron,  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  é a distância entre o  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétron,  $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  é a distância entre o  $A$ -ésimo e o  $B$ -ésimo núcleo, e  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  são os operadores Laplacianos que atuam nas coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente.



**Figura 2.1:** Sistema de Coordenadas Multieletrônico

Cada termo da equação (2.2) contribui com uma parcela das interações do sistema e são denotados pelos seguintes operadores:

- Energia cinética dos elétrons ( $T_e$ )

$$T_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

- Energia cinética dos núcleos ( $T_N$ )

$$T_N = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.4)$$

- Potencial de interação elétron-núcleo ( $V_{Ne}$ )

$$V_{Ne} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad (2.5)$$

- Potencial de interação elétron-elétron ( $V_{ee}$ )

$$V_{ee} = + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

- Potencial de interação núcleo-núcleo ( $V_{NN}$ )

$$V_{NN} = + \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.7)$$

Uma vez que o Hamiltoniano não depende do tempo, é possível obter a equação de Schrödinger estacionária, isto é, independente do tempo [16, 18]. Para isso, escreve-se a função de onda em termos de duas outras funções, uma dependente apenas das coordenadas espaciais e a outra do tempo:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})T(t) \quad (2.8)$$

Substituindo a equação (2.8) na equação (2.1) e multiplicando por  $(\frac{1}{\psi T})$ , temos

$$\frac{i}{T(t)} \frac{\partial}{\partial t} T(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

O lado esquerdo desta equação depende somente do tempo enquanto o lado direito depende apenas das coordenadas espaciais. Assim, para a equação (2.9) ser válida é necessário que ambos os lados sejam iguais a uma constante, isto é, a energia do sistema em questão. Dessa forma, obtemos duas equações.

$$i \frac{\partial}{\partial t} T(t) = ET(t) \quad (2.10)$$

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.11)$$

A equação (2.10) depende explicitamente do tempo e tem como solução:

$$T(t) = e^{-iEt} \quad (2.12)$$

A equação (2.11) depende explicitamente das coordenadas espaciais e é denotada como equação de Schrödinger independente do tempo e sua solução são os estados estacionários do sistema em tratamento.

Usando as equações (2.12) e (2.8), obtemos a solução da equação (2.1) na seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})e^{-iEt} \quad (2.13)$$

onde  $\psi(r, R)$  forma um conjunto completo de funções de base e são ortonormais, isto é:

$$\int \psi_a^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_{a'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})d\mathbf{R}d\mathbf{r} = \delta_{aa'} \quad (2.14)$$

e

$$\sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}', \mathbf{R}')\psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.15)$$

onde  $\delta_{aa'}$  e  $\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  representam o delta de Kronecker e a função delta de Dirac, respectivamente.

Em geral, resolver a equação de Schrödinger independente do tempo [equação (2.11)] para sistemas atômicos e moleculares não é uma tarefa fácil. Com isso há uma necessidade de usar aproximações. Dentre elas a mais utilizada é a adiabática que será vista na seção (2.2) como caso particular temos a aproximação de Born-Oppenheimer, que será discutida na seção (2.2.1).

## 2.2 Separação Adiabática

A separação adiabática tem como base o modelo adiabático das moléculas que compõe o sistema [4, 19]. Nesse modelo, os elétrons (leves e rápidos) se deslocam em grandes velocidades formando uma nuvem eletrônica bastante organizada ao redor do núcleo (mais massivos e que possuem velocidades muito pequenas) [1, 6]. Assim, os elétrons se movem num campo de núcleos fixos enquanto que os núcleos se movem em superfícies de Energia Potencial (SEP). Por meio desse tratamento teórico é possível separar a dinâmica relacionada às coordenadas eletrônicas e nucleares. Esse tratamento valida as observações experimentais relacionadas a divisão do espectro molecular em três regiões: micro-ondas (espectro rotacional), infravermelho (espectro vibracional) e do visível ao ultravioleta (espectro eletrônico).

Com base nas hipóteses levantadas, o termo associado à energia cinética nuclear possui uma ordem de grandeza muito menor que o termo associado à energia eletrônica. Com isso é razoável desconsiderá-la inicialmente. Ainda nesse modelo a energia potencial de repulsão dos núcleos é uma constante que, quando adicionado ao operador, não altera suas autofunções, mas sim seus autovalores que são acrescidos dessa constante e dependem parametricamente das coordenadas nucleares. Dessa forma também podemos desconsiderar o termo de repulsão nuclear.

Assim, do Hamiltoniano total descrito pela equação (2.2) podemos escrever o Hamiltoniano eletrônico da seguinte forma:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^{ele} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.16)$$

É possível verificar que a relação de comutação [6]

$$[\hat{H}^{ele}, \mathbf{R}] = 0$$

é satisfeita, pois o Laplaciano atua apenas nas coordenadas eletrônicas. Isso implica que  $\hat{H}$  e  $\mathbf{R}$  podem ser diagonalizados simultaneamente e assim os autovalores do Hamiltoniano eletrônico são determinados para particulares configurações nucleares  $\mathbf{R}$  [4, 20]. Assim, a equação de autovalor que descreve a dinâmica eletrônica é

$$\hat{H}^{ele} \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_n^{ele}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.17)$$

É importante salientar que tanto a função de onda eletrônica como a sua respectiva energia, equação (2.17), são obtidas para particulares valores da configuração nuclear. Isso significa que para cada posição dos núcleos temos um conjunto de funções de estado e as respectivas energias. Em particular, adicionando a energia eletrônica  $\varepsilon_n^{ele}$  ao potencial de interação nuclear obtém-se a superfície de energia potencial para um particular estado eletrônico  $n$ , isto é,

$$V_n(R) = \varepsilon_n^{ele}(\mathbf{R}) + \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.18)$$

Como as funções de estados eletrônicos constituem um conjunto completo de estados no espaço de Hilbert, é possível expandir a função de onda total na forma:

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.19)$$

onde  $\phi_n^{nuc}(\mathbf{R})$  denota os coeficientes da expansão que depende exclusivamente das coordenadas nucleares.

Usando a função de onda dada pela equação (2.19) na equação de Schödinger independente do tempo do sistema completo [equação (2.11)] e considerando o Hamiltoniano eletrônico, obtém-se:

$$\left(-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \hat{H}^{ele} + \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}\right) \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.20)$$

$$\sum_n \left(-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V_n(\mathbf{R})\right) \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.21)$$

onde  $V_n(\mathbf{R})$  é dado pela equação (2.18). A equação (2.21) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A \cdot \left[ \nabla_A \left( \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) \right] = \sum_n (E - V_n(\mathbf{R})) \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.22)$$

ou seja,

$$-\sum_n \sum_A \frac{1}{2M_A} \left\{ [\nabla_A^2 \phi_n^{nuc}] \chi_n^{ele} + 2[\nabla_A \phi_n^{nuc}] [\nabla_A \chi_n^{ele}] + \phi_n^{nuc} [\nabla_A^2 \chi_n^{ele}] \right\} = \sum_n (E - V_n(\mathbf{R})) \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.23)$$

Multiplicando a esquerda por  $\chi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e integrando nas coordenadas eletrônicas temos

$$-\sum_n \sum_A \frac{1}{2M_A} \left\{ \nabla_A^2 \phi_n^{nuc} \int \chi_m^{ele*} \chi_n^{ele} d\mathbf{r} + 2[\nabla_A \phi_n^{nuc}] \int \chi_m^{ele*} [\nabla_A \chi_n^{ele}] d\mathbf{r} + \phi_n^{nuc} \int \chi_m^{ele*} [\nabla_A^2 \chi_n^{ele}] d\mathbf{r} \right\} = \sum_n (E - V_n(\mathbf{R})) \phi_n^{nuc} \int \chi_m^{ele*} \chi_n^{ele} d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Usando as condições de ortogonalidades e isolando os termos que permanecem com as integrais no lado direito da equação, temos

$$-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m^{nuc} + (V_m(\mathbf{R}) - E) \phi_m^{nuc} = \sum_n \sum_A \frac{1}{2M_A} \left\{ 2 \left( \int \chi_m^{ele*} \nabla_A \chi_n^{ele} d\mathbf{r} \right) \nabla_A + \left( \int \chi_m^{ele*} \nabla_A^2 \chi_n^{ele} d\mathbf{r} \right) \right\} \phi_n^{nuc} \quad (2.25)$$

que representa um conjunto de equações acopladas. Definindo:

$$C_{nm} = \sum_A \frac{1}{2M_A} (X_{nm}^L \nabla_A + Y_{nm}^L) \quad (2.26)$$

onde

$$X_{nm}^L(R) = \int \chi_m^{ele*} \nabla_A \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

$$Y_{mm}^L(R) = \frac{1}{2} \int \chi_m^{ele*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \chi_m^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

a equação (2.25) assume a forma

$$-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m^{nuc}(\mathbf{R}) + (V_m(\mathbf{R}) - E) \phi_m^{nuc} = \sum_n C_{mn} \phi_m^{nuc}(\mathbf{R}) \quad (2.29)$$

onde os coeficientes  $C_{nm}$  são denotados como termos de acoplamento não adiabático.

Note que o conjunto de equações (2.29) depende somente das coordenadas nucleares, enquanto a equação (2.17) depende explicitamente das coordenadas eletrônica. Esses dois conjunto de equações resolvem exatamente o problema molecular.

### 2.2.1 Aproximação de Bohr-Oppenheimer

A solução completa do conjunto de equações (2.17) e (2.29) não é viável mesmo para sistemas moleculares mais simples. Assim é necessário empregar aproximações. A mais simples delas é a aproximação de Bohr-Oppenheimer [21].

Se consideramos os termos  $\chi_{nm}^L$  e  $Y_{nm}^L$  nulos, o que implica que podemos desprezar o termo  $C_{nm}$ , temos como consequência o desacoplamento da equação (2.29), nos levando a obter a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos do sistema para um particular estado eletrônico  $n$ , isto é,

$$H_{nuc} \phi_m^{nuc}(\mathbf{R}) = E \phi_m^{nuc}(\mathbf{R}) \quad (2.30)$$

Observe que o termo  $\nabla_A^2$  é o operador energia cinética dos núcleos e  $V_m(\mathbf{R})$  é o potencial efetivo obtido a partir da solução do Hamiltoniano eletrônico. É importante salientar que resolver a dinâmica nuclear requer a determinação precisa de  $V_m(\mathbf{R})$  que define, para todo  $\mathbf{R}$ , uma superfície de energia potencial (no caso de moléculas com três ou mais átomos).

Os  $C_{mn}$  presentes na equação (2.29) determinam o acoplamento entre os diferentes estados eletrônicos. A análise desse acoplamento que determina a validade da aproximação de Born-Oppenheimer. Quando  $C_{mn} = 0$ , não existe acoplamento significativo e a aproximação é válida [1, 15, 19]. Para a maioria dos problemas envolvendo moléculas no estado eletrônico fundamental esta aproximação é considerada.

## 2.3 Interação da Radiação com a Matéria

Os fenômenos envolvendo a interação da radiação com a matéria podem ser entendidos considerando que uma molécula, quando atingida por uma onda eletromagnética, pode ficar (i) excitada, onde os elétrons são levados para níveis com energia mais alta e (ii) ionizada,

provocando a remoção completa de um ou mais elétrons. Em ambos os casos, pode ocorrer a dissociação (ou fragmentação) molecular [3, 22].

Tendo em vista que a proposta do trabalho consiste em analisar os canais de reações de moléculas provocado pelo bombardeamento de fótons na região de ultravioleta de vácuo, é de fundamental importância estudar a interação de sistemas moleculares com a luz. Do ponto de vista teórico, esse processo pode ser estudado usando o formalismo da segunda quantização e/ou o modelo semiclássico. No que segue discutimos a teoria do campo eletromagnético usando o modelo semiclássico [19, 23].

### 2.3.1 Teoria do Campo Eletromagnético

As leis básicas do eletromagnetismo podem ser descritas em termos de quatro equações relacionando os campos elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e magnético  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ , chamadas equações de Maxwell [24]. Adotando o sistema internacional (SI), elas podem ser escritas na forma diferencial:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.31)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.32)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.33)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.34)$$

sendo  $\rho(\mathbf{r}, t)$  (densidade de carga) e  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  (densidade de corrente) as fontes do campo eletromagnético,  $\mu_0$  a permeabilidade magnética no vácuo e  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo.

Resolver essas equações (no caso dependente do tempo) para um dado valor de  $\rho$  e  $\mathbf{J}$  não é uma tarefa fácil, pois teríamos que encontrar seis componentes, três para  $\mathbf{E}$  e três para  $\mathbf{B}$ . No entanto é possível reduzir esse problema se escrevermos os campos elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e magnéticos  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  em termos de dois potenciais, um escalar  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  e um vetorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  [24].

Uma vez que  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ , podemos definir

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (2.35)$$

e substituindo a equação (2.35) na equação (2.33), temos

$$\nabla \times \left( \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.36)$$

o que significa que a grandeza irrotacional na equação (2.36) pode ser escrita como o gradiente de um escalar (potencial escalar  $\varphi(\mathbf{r}, t)$ ):

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi \quad (2.37)$$

Substituindo a equação (2.37) na equação (2.31), temos

$$\nabla^2 \varphi + \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{A}) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.38)$$

e combinando as equações (2.35) e (2.37) na equação (2.34), obtém-se

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t}) = -\mu_0 \mathbf{J} \quad (2.39)$$

Com isso, ao invés de encontrar as seis componentes citadas anteriormente (campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ ), o problema consiste em encontrar o potencial  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  e as três componentes do potencial vetor  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ .

No entanto, as equações (2.35) e (2.37) não definem univocamente os potenciais e ficamos livres para impor condições extras a  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , desde que nada aconteça com  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  [25]. Essas condições extras são denominadas transformação de calibre ou “liberdade de calibre”:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \lambda \quad (2.40)$$

$$\varphi' = \varphi - \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (2.41)$$

onde  $\lambda$  é uma função arbitrária de  $\mathbf{r}$  e  $t$ .

Um calibre bastante utilizado para os potenciais é o calibre de Coulomb, também chamado de calibre de radiação, isto é,

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.42)$$

Considerando que estamos trabalhando na ausência de fontes e substituindo a equação (2.42) na equação (2.38), temos que

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.43)$$

que é a equação de Laplace e tem como solução

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \text{constante} \quad (2.44)$$

Ainda usando a equação (2.42) e este último resultado, a equação (2.39) assume a forma:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - (\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}) = 0 \quad (2.45)$$

que é uma equação de onda tridimensional.

É possível mostrar que o potencial vetor satisfaz a equação de onda e se comporta como uma onda plana propagando no espaço tridimensional:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2\mathbf{A}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\mathbf{e}} \quad (2.46)$$

onde  $\omega^2 = k^2 c^2$ ,  $\mathbf{k}$  é o vetor na direção de propagação da onda eletromagnética,  $A_0$  é a amplitude da onda e  $\hat{\mathbf{e}}$  é um versor na direção do potencial vetor  $\mathbf{A}$ . Observe que o calibre de Coulomb [equação (2.42)] requer que o potencial vetor apresente características de ondas transversais.

Substituindo a equação (2.46) nas equações (2.35) e (2.37), tendo em vista a equação (2.44), encontramos as expressões para os campos elétricos e magnéticos:

$$\mathbf{E} = -2\omega A_0 \hat{\mathbf{e}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.47)$$

$$\mathbf{B} = -2A_0 (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (2.48)$$

No entanto, como podemos determinar a amplitude? Isso pode ser respondido por meio de uma análise semiclássica. Segundo a teoria eletromagnética, a densidade de energia do campo é dado por

$$u = \frac{1}{2} (\epsilon_0 |\mathbf{E}|^2 + \mu_0^{-1} |\mathbf{B}|^2) \quad (2.49)$$

Do ponto de vista quântico, essa densidade de energia é escrita na forma:

$$u = \frac{N \hbar \omega}{V} \quad (2.50)$$

Usando  $E$  e  $B$  em (2.49) e igualando a (2.50) é possível obter:

$$A_0(\omega) = \left( \frac{\hbar N}{2\epsilon_0 \omega V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.51)$$

### 2.3.2 Tratamento semiclássico

A idéia de tratarmos o Hamiltoniano de forma semiclássica significa considerar o campo como uma entidade clássica e a matéria do ponto de vista quântico. Inicialmente, vamos

considerar uma partícula de carga  $e$  num campo eletromagnético externo. A energia total dessa partícula é escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{P} - e\mathbf{A})^2 + e\phi \quad (2.52)$$

onde  $\mathbf{P}$  é o momento linear do elétron,  $\phi$  e  $\mathbf{A}$  são os potenciais escalar e vetorial, respectivamente, associados ao campo eletromagnético [24, 26, 27].

Na mecânica quântica substituímos as quantidade de movimento pelos seus operadores correspondentes. Isso é possível por meio de um processo de quantização de um sistema físico com vários graus de liberdade. Assim, usando a seguinte correspondência,

$$\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar\nabla \quad (2.53)$$

o operador energia equivalente ao clássico dado pela equação (2.52) pode ser escrito na forma:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 + e\phi \quad (2.54)$$

Das relações de comutação [17], temos que  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{A}$  não comutam e duas considerações sobre a Hamiltoniana devem ser feitas:

*i)* Desenvolvendo o termo quadrático do Hamiltoniano (2.54), isto é,

$$(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 = -\hbar^2\nabla^2 + i\hbar e(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + e^2\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (2.55)$$

e usando o calibre de Coulomb, onde é possível obter:

$$(\nabla \cdot \mathbf{A}\psi) = (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi + (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi = (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi \quad (2.56)$$

podemos reescrever o Hamiltoniano (2.54) da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} + e\phi \quad (2.57)$$

onde  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$  representa a energia cinética do elétron e  $\frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla$  e  $\frac{e^2}{2m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$  representam a energia de interação da radiação com a matéria.

*ii)* Uma outra consideração é feita para o campo, onde iremos considerar o campo é fraco, conhecida como aproximação de campo. Nesse contexto, o termo  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$  é consideravelmente pequeno e o operador energia é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e}{m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + e\phi \quad (2.58)$$

onde utilizamos a relação

$$\mathbf{P} = -i\hbar\nabla_i \quad (2.59)$$

Portanto, fazendo as considerações *i* e *ii* e usando as equações (2.46) e (2.51), o Hamiltoniano molecular não relativístico [equação (2.58)] é expresso da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + 2\frac{e}{m}\left(\frac{\hbar N}{2\epsilon_0\omega V}\right)^{\frac{1}{2}}\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)\hat{\boldsymbol{\epsilon}}\cdot\mathbf{P} + e\varphi \quad (2.60)$$

ou

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + V(t) \quad (2.61)$$

onde

$$\hat{H}(0) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e\varphi \quad (2.62)$$

é o hamiltoniano molecular do sistema na ausência do campo e

$$V(t) = 2\frac{e}{m}\left(\frac{\hbar N}{2\epsilon_0\omega V}\right)^{\frac{1}{2}}\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)\hat{\boldsymbol{\epsilon}}\cdot\mathbf{P} \quad (2.63)$$

é hamiltoniano de interação da radiação com a matéria [3, 19].

### 2.3.3 Coeficientes de Transição

A interação da radiação da matéria pode levar uma molécula de um estado energético (estado eletrônico, vibracional e rotacional específico) para um outro estado e este processo é denominado transição entre níveis de energia [22, 23]. O estudo dessa transição é feito adicionando um termo dependente do tempo no Hamiltoniano molecular do sistema.

Nessa seção vamos apresentar a Teoria de Perturbação Dependente do Tempo e estudar os processos de absorção e emissão de fótons por uma molécula [3, 18, 19].

Neste caso, o Hamiltoniano total do sistema é a soma do Hamiltoniano molecular  $H_{mol}$  com o Hamiltoniano dependente do tempo  $V(t)$ :

$$H_{total}(t) = H_{mol} + V(t) \quad (2.64)$$

onde  $V(t)$  é denominado termo perturbativo e é dado pela equação (2.63).

A equação de Schrödinger associada a esse Hamiltoniano é dada por

$$H_{total}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (2.65)$$

Inicialmente, vamos considerar que o campo externo é fraco de modo que a perturbação seja pequena e a equação de Schrödinger para um sistema molecular não perturbado assume a forma

$$H_{mol}\psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = E_n^0\psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (2.66)$$

onde  $\psi_n^0$  são autofunções ortonormais do sistema não perturbado e sua evolução temporal se dá pelo fator exponencial  $e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$ , isto é

$$\psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (2.67)$$

Como as funções  $\psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  formam um conjunto completo de autofunções, é possível expandir a função de onda total em termos desse conjunto de funções de base, isto é,

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_N a_N(t)\psi_N^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})e^{-\frac{iE_N t}{\hbar}} \quad (2.68)$$

Os coeficientes dessa expansão apresentam uma dependência explícita do tempo e a probabilidade de encontrar uma molécula no estado  $\psi_N^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  é dada por  $|a_N(t)|^2$ . A condição de normalização de  $\psi_N^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  requer que

$$\sum_N |a_N(t)|^2 = 1 \quad (2.69)$$

Desenvolvendo a equação (2.65) e usando a expansão (2.68), é possível obter a seguinte equação:

$$\sum_n a_n(t) \left\{ [E_n^0 + H_{mol}] \psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \right\} = \sum_n [-i\hbar\dot{a}_n(t) + V(t)a_n(t)] \psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (2.70)$$

Usando a equação Schrödinger (2.66) é possível perceber que o termo entre chaves da equação acima é nulo. Com isso a mesma pode ser escrita na forma

$$\sum_n [-i\hbar\dot{a}_n(t) + V(t)a_n(t)] \psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.71)$$

Multiplicando a esquerda dessa equação por  $\psi_f^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$  e integrando o resultado no espaço das coordenadas das autofunções, levando em conta a condição ortogonalidade, obtemos

$$i\hbar\dot{a}_f(t) = \sum_n \int \psi_f^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r})V(t)\psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_f)t} a_n(t) d\mathbf{R}d\mathbf{r} \quad (2.72)$$

Definindo os elementos de matriz

$$V_{nf} = \int \psi_F^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) V(t) \psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \quad (2.73)$$

e a frequência de transição de Bohr entre os estados não perturbados  $n$  e  $f$

$$\omega_{nf} = \frac{(E_f - E_n)}{\hbar} \quad (2.74)$$

temos

$$i\hbar \dot{a}_f(t) = \sum_n V_{fn}(t) a_n(t) e^{i\omega_{nf}t} \quad (2.75)$$

Observe que essa expressão é um conjunto de equações acopladas equivalente à equação de Schrödinger que descreve a evolução temporal do sistema molecular sob a ação de um potencial externo  $V(t)$  [19].

Se considerarmos os termos de acoplamentos ( $V_{fn}$ ) pequenos, podemos utilizar a Teoria de Perturbação em primeira aproximação. Nesse caso, inserimos os valores dos coeficientes  $a_n(t)$  do lado direito da equação para o instante inicial  $t = 0$  [3]. Se o sistema está num determinado estado inicial  $\psi_i^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  em  $t=0$ , os coeficientes de  $a_n(t)$  são

$$a_n = 1, \text{ se } n = i \quad (2.76)$$

$$a_n = 0, \text{ se } n \neq i \quad (2.77)$$

Com isso, a evolução temporal de cada estado  $f \neq i$  passa a ser governado por

$$i\hbar \dot{a}_f(t) = \int_{t_0}^t dt' V_{fi}(t') \exp^{i\omega_{fi}t'} \quad (2.78)$$

que é a amplitude de probabilidade de achar o sistema em um determinado estado final  $\psi_f^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ . A probabilidade de encontrar a molécula no estado  $\psi_f^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ , num instante de tempo  $t$  é

$$P_{fi} = |a_f(t)|^2 \quad (2.79)$$

e a taxa de transição é dada por

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{d}{dt} P_{fi} \quad (2.80)$$

No entanto, para encontrar essas propriedades precisamos calcular os elementos de matriz do potencial de interação entre as autofunções de  $H_0$ .

O potencial de interação dependente do tempo, dado pela equação (2.63), pode ser escrito em termos de exponenciais. Para isso basta escrever

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \frac{(e^{i\mathbf{r}\mathbf{k}}e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{r}\mathbf{k}}e^{i\omega t})}{2} \quad (2.81)$$

Assim, a equação (2.63) assume a forma

$$V(t) = -\frac{e}{m}A_0(e^{i\mathbf{r}\mathbf{k}}e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{r}\mathbf{k}}e^{i\omega t})\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.82)$$

Considerando a aproximação de dipolo, onde suporemos que o comprimento de onda é muito maior do que qualquer das dimensões do átomo, isto é,  $\lambda \gg R_0$  podemos escrever

$$e^{i\mathbf{r}\mathbf{k}} \simeq 1 \quad (2.83)$$

$$e^{-i\mathbf{r}\mathbf{k}} \simeq 1 \quad (2.84)$$

Assim, a equação (2.82) fica

$$V(t) = -\frac{e}{m}A_0 \cos(\omega t)\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.85)$$

e o valor esperado do termo perturbado assume a seguinte forma:

$$V_{Fi} = -\frac{e}{m}A_0\hat{\varepsilon} \cdot \langle \psi_F^0 | \mathbf{p} | \psi_i^0 \rangle \cos(\omega t) \quad (2.86)$$

O momento de cada partícula pode ser escrito em termos do seguinte comutador

$$\mathbf{p} = \frac{ime}{\hbar}[\mathbf{H}_{mol}, \mathbf{r}] \quad (2.87)$$

Substituindo a equação (2.87) na equação 2.86 e assumindo a aproximação de dipolo elétrico, o elemento de matriz do operador de perturbação assumi a forma

$$V_{fi} = D\omega_{fi}\varepsilon d_{fi} \cos(\omega t) \quad (2.88)$$

onde  $D = -iA_0$  e  $d_{fi}$  é o momento de dipolo elétrico.

Substituindo esse resultado na equação (2.78) e integrando, encontramos a amplitude de probabilidade de, estando o sistema no estado  $i$  em  $t = 0$ , ele ser encontrado no estado  $f$  em um instante  $t$ , devido a interação com o campo eletromagnético:

$$a_f(t) = \frac{D}{2\hbar}\omega_{fi}\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi} \left\{ \frac{1 - \exp[i(\omega_{fi} + \omega)t]}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - \exp[i(\omega_{fi} - \omega)t]}{\omega_{fi} - \omega} \right\} \quad (2.89)$$

A partir dessa expressão podemos analisar duas situações: o processo de emissão e de absorção de fótons pelo sistema. A emissão ocorre quando uma molécula sai de um estado mais energético para um outro menos energético, emitindo um fóton com energia  $\hbar\omega$ , o que implica que  $\omega_{fi} < 0$ , e sua energia final fica

$$E_F \simeq E_i - \hbar\omega \quad (2.90)$$

Por outro lado, a absorção ocorre quando uma molécula sai de um estado menos energético para um outro estado mais energético, absorvendo um fóton com energia  $\hbar\omega$ , o que implica  $\omega_{Fi} > 0$ , e sua energia final fica

$$E_F \simeq E_i + \hbar\omega \quad (2.91)$$

Como no presente trabalho estamos estudando o fenômeno de fotofragmentação da molécula do ácido fórmico quando a mesma absorve energia eletromagnética, nosso interesse é entender o processo de absorção. Nesse processo a frequência  $\omega$  se aproxima da frequência  $\omega_{fi}$ , isto é,  $\omega \simeq \omega_{Fi}$  e o primeiro termo da equação (2.89) torna-se muito pequeno comparado com o segundo. Assim, a equação (2.89) assume a forma

$$a_F(t) = \frac{D}{2\hbar} \omega_{fi} \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi} \left\{ \frac{1 - \exp[i(\omega_{Fi} - \omega)t]}{\omega_{Fi} - \omega} \right\} \quad (2.92)$$

A probabilidade de ocorrer uma transição entre os estados inicial e final, dado pela equação (2.79), fica

$$P_{Fi} = \left| \frac{D}{2\hbar} \omega_{fi} \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi} \right|^2 \left\{ \frac{1 - \exp[i(\omega_{Fi} - \omega)t]}{\omega_{Fi} - \omega} \right\}^2 \quad (2.93)$$

Usando a relação

$$(1 - \exp[i(\omega_{Fi} - \omega)t])^2 = 4 \sin^2[(\omega_{Fi} - \omega) \frac{t}{2}] \quad (2.94)$$

e a representação da função delta de Dirac

$$\delta(\omega_{Fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\sin^2[(\omega_{Fi} - \omega) \frac{t}{2}]}{(\omega_{Fi} - \omega)^2 t} \quad (2.95)$$

a equação (2.93) assume a forma

$$P_{Fi} = 2\pi \left| \frac{D}{2\hbar} \omega_{Fi} \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi} \right|^2 \delta(\omega_{Fi} - \omega) t \quad (2.96)$$

Fisicamente, a expressão acima [equação (2.96)] nos diz que a probabilidade aumenta linearmente com o tempo.

Uma outra propriedade que podemos encontrar é a taxa de transição, que é dada por

$$W_{i \rightarrow F} = \frac{4\pi^2 N \omega_{Fi}^2}{\hbar V} |\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \delta(\omega_{Fi} - \omega) \quad (2.97)$$

Por fim, a seção de choque de excitação é definida pela razão entre a energia de radiação absorvida pela molécula durante a transição e a intensidade da radiação incidente [22, 23]

$$\sigma(\omega) = \frac{\hbar \omega W_{i \rightarrow F}}{N \frac{\hbar \omega c}{V}} \quad (2.98)$$

Substituindo a expressão (2.97) na equação (2.98), a seção de choque assume a forma

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 N \omega_{Fi}^2}{\hbar V \omega} |\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \delta(\omega_{Fi} - \omega) t \quad (2.99)$$

Integrando a equação acima na frequência, obtemos

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 N \omega_{Fi}^2}{c \hbar} |\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \quad (2.100)$$

As propriedades associadas às taxas de transição são de fundamental importância para entender o comportamento da molécula quando ocorre mudanças de níveis de energia. No entanto, o objetivo do presente trabalho é encontrar o caminho de fragmentação da molécula do ácido fórmico, no estado fundamental, a partir do processo de fotoionização. Os cálculos de probabilidade de transição e seção de choque, apresentado nesta seção, pode contribuir no entendimento da fragmentação da molécula em um determinado estado excitado.



# Capítulo 3

## Metodologia Teórica

No âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer, na qual os núcleos são considerados inicialmente fixos, e desconsiderando os efeitos relativísticos, o problema teórico consiste em resolver a equação de Schrödinger com o operador Hamiltoniano associado ao problema eletrônico. No entanto, como foi mencionado anteriormente, ainda existe uma enorme dificuldade para resolver esse problema, uma vez que se trata de um sistema de muitos elétrons. Dessa forma, é necessário recorrer a métodos numéricos.

Existem duas classes de metodologia que podem auxiliar no estudo de sistemas atômicos e moleculares. A primeira classe é composta por métodos que tem como ferramenta básica a função de onda. Nessa classe o sistema é estudado por meio de um tratamento baseado em primeiros princípios da mecânica quântica (*ab initio*) [5, 6]. Nas funções de onda são feitas aproximações que permitam resolver o problema eletrônico do sistema e o ponto de partida é a metodologia de Hartree-Fock (HF). No entanto, ao utilizar este método, parte da informação envolvendo a interação elétron-elétron é desconsiderada. Na tentativa de recuperar as informações perdidas, faz-se uso de métodos denominados pós-Hartree-Fock como, por exemplo, a Teoria de Perturbação Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2), o método de “Coupled Cluster” com excitações simples, duplas e triplas (CCSD(T))<sup>1</sup> e o método Interação de Configuração (CI)<sup>2</sup>. A outra classe de métodos é baseada na função de densidade eletrônica e temos a Teoria do Funcional Densidade (DFT)<sup>3</sup> e a Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)<sup>4</sup> [4, 20].

Neste capítulo, tratamos alguns métodos pertencentes às duas classes. Inicialmente dis-

---

<sup>1</sup>Do inglês *Coupled-Cluster with Single, Double, and perturbative Triple excitations*.

<sup>2</sup>Do inglês *Configuration Interaction*.

<sup>3</sup>Do inglês *Density Functional Theory*.

<sup>4</sup>Do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*.

cutimos o princípio variacional e em seguida o método de Hartree-Fock (HF), em particular os métodos Hartree-Fock Restrito (RHF), Hartree-Fock Restrito para Camada Aberta (ROHF) e Hartree-Fock não Restrito (UHF). Na busca da energia de correção eletrônica, vamos trabalhar com o método MP2. Também neste capítulo discutimos a Teoria do Funcional Densidade (DFT) com o funcional B3LYP e os conjunto de funções de base de Pople e Dunning.

### 3.1 Método Variacional

Antes de iniciarmos o tratamento teórico, faremos uma breve abordagem da importância do método variacional. O princípio variacional é de grande relevância no tratamento quântico de moléculas, não só porque permite obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger, mas também por fornecer um critério de qualidade, o valor mínimo de energia [16, 17].

Considerando a equação de Schrödinger escrita na forma:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

as autofunções ( $\Psi$ ) e autovalores ( $E$ ) são soluções exatas da equação. No entanto, nem sempre é possível determiná-las. Como alternativa, podemos encontrar soluções aproximadas por meio de condições de extremo no cálculo das variações.

De modo geral, o método variacional está respaldado em dois teoremas que exprimem o seguinte: o primeiro estabelece que dada uma função tentativa  $|\varphi\rangle$ , que dependa de um conjunto de parâmetros, o valor esperado do Hamiltoniano do sistema será um funcional dessa função teste. Em outras palavras, define-se um funcional  $S[\varphi]$  escrito na seguinte forma:

$$S = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (3.2)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano do sistema e  $|\varphi\rangle$ , sujeita à condição  $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ , é uma função aproximada com parâmetros livres que, para qualquer variação infinitesimal arbitrária  $\delta|\varphi\rangle$ , temos  $\delta S = 0$ . O segundo estabelece que para essa mesma função teste, o valor esperado do Hamiltoniano calculado a partir desta função será maior ou igual a energia  $E_0$  do estado fundamental, isto é,

$$\langle E \rangle = \frac{\int \varphi^* H \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \int \varphi^* H \varphi d\tau \geq E_0 \quad (3.3)$$

A formulação variacional está presente no método Hatree-Fock que discutimos no que segue.

## 3.2 Aproximação de Hartree

Os elétrons interagem entre si e com os núcleos por meio da interação coulombiana. Devido à interação elétron-elétron, a equação (2.17) não pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis. No entanto, uma maneira simples de tratarmos esse problema é considerar o elétron como uma partícula independente, ou seja, desprezar o termo de repulsão eletrônica do Hamiltoniano [5,6] Com isso, a equação (2.17) fica:

$$\left[ -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \right] \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_n^{ele}(R) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.4)$$

Como o Hamiltoniano pode ser escrito como uma soma de termos que dependem de um elétron, a função de onda total pode ser fatorizada em funções monoelétrônicas:

$$\Psi(\chi_1, \dots, \chi_n) = \chi_1(\chi_1) \chi_2(\chi_2) + \dots + \chi_n(\chi_n) \quad (3.5)$$

onde os  $\chi$ 's são funções das coordenadas espaciais e de spin do elétron.

Usando a função de onda dada pela equação (3.5) e resolvendo as equações de autovalor-autovetor (3.4), é possível encontrar a energia total do sistema como soma das energias orbitais, isto é,

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \dots \varepsilon_n \quad (3.6)$$

Neste caso, cada elétron se move em torno do núcleo ignorando a presença dos outros elétrons. Essa aproximação não é razoavelmente boa, uma vez que a interação elétron-elétron não é considerada. Em 1927, Douglas Rayner Hartree melhorou os resultados propondo que a nova função de onda eletrônica poderia ser escrita como um produto de funções de onda monoelétrônicas e ortogonais de tal forma que os elétrons movem-se sob a ação de um potencial médio formado pelos núcleos fixos e os demais elétrons. Isso permite incluir um termo extra no Hamiltoniano para descrever a interação do elétron  $i$  com o potencial médio gerado pelos demais elétrons, isto é:

$$\hat{H}^{ele} = \sum_i \left[ h_i + \sum_j \langle \chi_j(\mathbf{x}_j) | r_{ij}^{-1} | \chi_j(\mathbf{x}_j) \rangle \right] \quad (3.7)$$

onde o termo:

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.8)$$

é o Hamiltoniano a uma partícula e

$$\sum_j \langle \chi_j(\mathbf{x}_j) | r_{ij}^{-1} | \chi_j(\mathbf{x}_j) \rangle \quad (3.9)$$

é conhecido como potencial de Hartree.

Calculando o valor esperado do Hamiltoniano, obtemos a seguinte expressão para a energia:

$$E[\chi] = \sum_i \langle \chi_i(x_i) | h_i | \chi_i(x_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \chi_i(x_i) \chi_j(x_i) | h_j | \chi_i(x_i) \chi_j(x_j) \rangle \quad (3.10)$$

onde o fator  $\frac{1}{2}$  aparece na expressão acima para evitar a dupla soma no termo de Coulomb.

Definindo um funcional auxiliar  $L[\chi]$ , isto é,

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i(i) | \chi_j(j) \rangle - \delta_{i,j}) \quad (3.11)$$

onde  $\varepsilon_{i,j}$  são os multiplicadores de Lagrange, usando o método variacional e fazendo uma transformação unitária nos orbitais, é possível obter a seguinte equação:

$$\mathfrak{R}|\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle \quad (3.12)$$

denominada equação de Hartree. Multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado  $\chi^*$ , pode-se encontrar a energia monoelétrica de Hartree, isto é,

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | \mathfrak{R} | \chi_i \rangle = \langle \chi_i | h + \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle \quad (3.13)$$

Observe que no método mais simples (onde desconsideramos o termo de repulsão eletrônica) a solução era não iterativa. No entanto, nesse procedimento elaborado por Hartree, o cálculo é iterativo e deve ser resolvido autoconsistentemente pois o Hamiltoniano depende de todos os outros orbitais ( $\chi_j$ ), devido à presença do potencial de Hartree.

É bom salientar que o procedimento proposto por Hartree apresenta alguns problemas que precisam ser corrigidos como, por exemplo: o movimento eletrônico é completamente descorrelacionado, isto é, o movimento de um elétron é independente do outro; e a função de onda de um sistema de férmions é antissimétrica, o que não foi considerado por Hartree.

### 3.3 Aproximação de Hartree-Fock

Antes de discutirmos do método de Hartree-Fock, é importante fazer uma breve explanação a respeito de um tema de grande relevância: o princípio da indistinguibilidade de partículas [4]. Esse princípio diz que a função de onda que descreve um sistema de férmions deve ser antissimétrica perante a troca de coordenadas de dois elétrons, isto é,

$$|\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N)\rangle = -|\Phi((x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N))\rangle \quad (3.14)$$

Como a antissimetria é uma característica dos determinantes, a função de onda eletrônica de um sistema real pode ser expandida em termos de um conjunto completo de funções determinantais, denominado determinantes de Slater. Isso remete ao Princípio de exclusão de Pauling que faz a seguinte afirmação: dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. O método HF consiste em utilizar um único determinante de Slater que, com a aplicação do método variacional, substitui o problema de N elétrons pelo problema de se encontrar N funções de um elétron. Esse determinante, escolhido levando em consideração o sistema, é escrito da seguinte forma [4]:

$$|\Phi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N)\rangle = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

onde

$$\chi_N(x_1) = \phi_N(r_1)\alpha(\sigma_1) \quad (3.16)$$

ou

$$\chi_N(x_1) = \phi_N(r_1)\beta(\sigma_1) \quad (3.17)$$

sendo  $\alpha$  e  $\beta$  as funções de spin *up* e spin *down*, respectivamente. Uma outra forma de reescrever essa função de estado é:

$$|\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N)\rangle = (N!)^{\frac{1}{2}} \hat{A}[\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N] \quad (3.18)$$

com

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_i (-1)^{p_i} \hat{\rho}_i \quad (3.19)$$

onde a soma é sobre todas as  $N!$  permutações,  $p_i$  é a paridade do operador permutação  $\hat{p}_i$  e  $\hat{A}$  é o operador que projeta as funções do subespaço anti-simétrico de  $H$ .

Usando a função de onda dada pela equação (3.18) e assumindo o princípio de exclusão de Pauling, o valor esperado do operador Hamiltoniano dado pela equação (2.16) é:

$$E = \sum_a \langle \chi_a(x_1) | h | \chi_a(x_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) \rangle - \langle \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(x_1) \chi_a(x_2) \rangle) \quad (3.20)$$

Definindo uma notação simplificada,

$$\begin{aligned} \langle \chi_a(x_1) | h | \chi_a(x_1) \rangle &= \sum_a \langle \chi_a | \chi_a \rangle \\ \langle \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) \rangle &= \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \\ \langle \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(x_1) \chi_a(x_2) \rangle &= \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

podemos reescrever a equação 3.20 na forma:

$$E = \sum_a \langle \chi_a | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (3.22)$$

onde  $\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle$  e  $\langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle$  são conhecidas como integrais de Coulomb e troca, respectivamente.

Usando o mesmo procedimento de Hartree, isto é, construindo um funcional auxiliar e aplicando o método variacional, definindo os operadores:

$$\hat{J}_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \rangle \chi_a(1) \quad (3.23)$$

$$\hat{K}_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \rangle \chi_b(1) \quad (3.24)$$

de Coulomb  $\hat{J}_b(1)$  e de Troca  $\hat{K}_b(1)$ , respectivamente, é possível encontrar a seguinte equação:

$$\hat{F} \chi_a = \varepsilon_a \chi_a \quad (3.25)$$

onde

$$\hat{F} = h(1) + \sum_b (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \quad (3.26)$$

é denominado operador de Fock.

Multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado de  $|\chi_a\rangle$ , podemos encontrar a energia do orbital molecular de Hartree-Fock, isto é,

$$\varepsilon_a = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (3.27)$$

ou a energia total

$$E = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (3.28)$$

Fisicamente, as equações de HF consistem em um conjunto de equações do tipo de Schrödinger para cada elétron movendo simultaneamente no campo dos núcleos e no campo médio produzido pelos demais elétrons. Como o operador de Fock depende da solução da própria equação e existe uma equação para cada orbital, que por sua vez depende dos outros orbitais através do operador de Fock, sua solução é iterativa, e deve ser encontrada por meio de aproximações sucessivas [3, 28].

Observe que a energia eletrônica total não é a soma das energias dos orbitais. Essas energias orbitais inclui a energia de repulsão de um elétron com os demais e somá-las implica em contar duas vezes a energia de repulsão elétron-elétron. Para evitar a dupla contagem a energia de repulsão é subtraída, como podemos ver na equação (3.28) [4].

### 3.3.1 Método de Hartree-Fock Restrito

Devido à qualidade dos resultados produzidos no estudo de propriedades químicas e moleculares, o método Hartree-Fock tornou-se bastante popular. Entretanto, o método apresenta dois problemas: não explicita a forma matemática das funções orbitais e para sistemas moleculares com muitos elétrons esse procedimento é computacionalmente inadequado, apresentando eficiência para sistemas atômicos e moleculares com poucos elétrons.

Em 1951, Roothaan propôs uma solução amplamente difundida e aplicável para cálculos de propriedades eletrônicas [30]. Roothaan sugeriu que os orbitais moleculares fossem expandidas em termos de um conjunto finito de orbitais atômicos conhecidos. Este método ficou conhecido como o método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)<sup>5</sup>. É importante salientar que a idéia de Roothaan era utilizar o método LCAO na equação de HF para que os orbitais atômicos ou moleculares pudessem ser obtidos de forma autoconsistente como combinações lineares de determinadas funções de base.

---

<sup>5</sup>Do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*

Antes de explorar os tipos de funções de bases, Roothaan reescreve a equação de HF de tal forma que apenas a parte espacial dos spin-orbitais moleculares são conservados. Inicialmente vamos considerar o sistema com um número par de elétrons e o estado eletrônico de camada fechada. Com isso podemos escrever, para cada orbital espacial, dois spin-orbitais, um com spin “para cima” e outro com spin “para baixo”. Em outras palavras, escrever os spin-orbitais como  $\chi_a = \phi_p\alpha$  (ou  $\chi_a = \phi_p\beta$ ), e  $\chi_b = \phi_q\beta$  (ou  $\chi_b = \phi_q\alpha$ ) [4]. É importante salientar que essa consideração só vale para sistemas com o número par de elétrons.

Usando esses spin-orbitais podemos reescrever os operadores de Coulomb e de Troca. Substituindo esses dois operadores na equação (3.25) e integrando nas coordenadas de spin, obtém-se a equação de HF espacial, isto é,

$$\hat{F}\phi_p(1) = \varepsilon_p\phi_p(1) \quad (3.29)$$

onde

$$\hat{F} = h(1) + \sum_a \left[ 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \right] \quad (3.30)$$

Multiplicando à esquerda por  $\langle \phi_p |$ , obtemos a seguinte expressão para a energia total:

$$E = 2 \sum_p^{\frac{N}{2}} \varepsilon_p - \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{q=1}^{\frac{N}{2}} (2\langle \chi_p\chi_q | \chi_p\chi_q \rangle - \langle \chi_p\chi_q | \chi_q\chi_p \rangle) \quad (3.31)$$

escrita em termo da energia do orbital espacial  $\varepsilon_p$ .

Agora, vamos considerar um conjunto de funções base  $\{\varphi_s\}$  para escrever a expansão linear:

$$\phi_p = \sum_s C_{sp}\varphi_s \quad (3.32)$$

sendo  $C_{sp}$  os coeficientes a serem determinados.

Substituindo a expansão na equação de HF, temos

$$\hat{F}\left(\sum_s C_{sp}\varphi_s\right) = \varepsilon_p\left(\sum_s C_{sp}\varphi_s\right) \quad (3.33)$$

Multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado  $\varphi_r^*$ , temos

$$\sum_s C_{sp}\langle \varphi_r | \hat{F} | \varphi_s \rangle = \varepsilon_p \sum_s C_{sp}\langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad (3.34)$$

Definindo os elementos de matriz de superposição como

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad (3.35)$$

e a matriz de Fock como

$$F_{rs} = \langle \varphi_r | \hat{F} | \varphi_s \rangle \quad (3.36)$$

Podemos reescrever a equação (3.33) na seguinte forma:

$$\sum_s C_{sp} F_{rs} = \varepsilon_p \sum_s C_{sp} S_{rs} \quad (3.37)$$

ou na forma matricial:

$$FC = \varepsilon SC \quad (3.38)$$

onde  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais moleculares. Esta equação é comumente denominada de equação de Hartree-Fock Restrito (RHF). Desta equação podem ser feitas duas observações:

- $\mathbf{F}$  depende de  $\mathbf{C}$  e por isso deve ser resolvida de forma autoconsistente.
- Em geral as funções de base não são ortogonais e conseqüentemente a matriz  $\mathbf{S}$  não é diagonal.

Esse problema pode ser resolvido fazendo-se uma transformação unitária sobre os orbitais moleculares, expandindo os orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções base:

$$\phi_p = \sum_s C'_{sp} \varphi'_s \quad (3.39)$$

onde

$$\varphi'_s = \sum_z X_{zs} \eta_z \quad (3.40)$$

substituindo a equação (3.39) na (3.33) e comparando com a expressão (3.32), temos

$$C_{zp} = XC \quad (3.41)$$

ou na forma matricial

$$C = \sum_s X_{zs} C'_{sp} \quad (3.42)$$

Substituindo este último na equação (3.38) e multiplicando à esquerda pela matriz  $X^\dagger$ , temos

$$X^\dagger F X C' = X^\dagger S X C' \varepsilon \quad (3.43)$$

Como  $\mathbf{S}$  é uma matriz hermitiana, é possível encontrar uma transformação  $X$ , tal que  $X^\dagger S X$  seja uma matriz diagonal. Definindo a matriz de Fock transformada como

$$F' = X^\dagger F X \quad (3.44)$$

a equação de Hartree-Fock Restrito toma a forma mais simples:

$$F' C' = C' \varepsilon \quad (3.45)$$

que é uma equação matricial canônica. A equação de Hartree-Fock-Restrito pode ser resolvido utilizando o método iterativo denominado Campo Auto Consistente (SCF)<sup>6</sup>

### 3.3.2 Método Hartree-Fock Não-Restrito

O método Hartree-Fock Não-Restrito (UHF) é conveniente para sistemas com número ímpar de elétrons. Neste caso, diferentemente do método RHF em os spin-orbitais são restrito, a classes de funções são formadas por monodeterminantes não-restritos. Os spin-orbitais não-restritos pode ser escrito na na seguinte forma:

$$\chi_a = \phi_p^\alpha \alpha \quad (3.46)$$

$$\chi_a = \phi_p^\beta \beta \quad (3.47)$$

onde temos diferentes orbitais espaciais para diferentes spin.

A idéia do método é descrever os elétrons de spin  $\alpha$  pelo conjunto de orbitais espaciais  $\{\phi_p^\alpha\}$  e os elétrons de spin  $\beta$  pelo conjunto de orbitais espaciais  $\{\phi_p^\beta\}$  [28]. Substituindo as equações (3.46) e (3.47) na equação (3.25) é possível obter duas novas equações: uma para os elétrons com spin  $\alpha$ .

$$F^\alpha(1)\phi_p^\alpha \alpha = \epsilon^\alpha \phi_p^\alpha \alpha \quad (3.48)$$

e outra para os elétrons com spin  $\beta$

$$F^\beta(1)\phi_p^\beta \beta = \epsilon^\beta \phi_p^\beta \beta \quad (3.49)$$

Substituindo a equação (3.26) na equação (3.48), multiplicando à esquerda por  $\langle \alpha |$  e integrando nas coordenadas de spin, obtemos:

$$F^\alpha(1)\phi_p^\alpha = \epsilon^\alpha \phi_p^\alpha \quad (3.50)$$

onde  $F^\alpha$  é o operador de Fock, escrito em termos dos operadores de Coulomb e de Troca, expresso na forma:

---

<sup>6</sup>Do inglês *Self Consistent Field*.

$$F^\alpha = h + \sum_a (J^\alpha - K^\alpha) + \sum_a J^\beta \quad (3.51)$$

Usando um raciocínio inteiramente análogo, obtemos a equação para os elétrons com spin  $\beta$ :

$$F^\beta(1)\phi_p^\beta = \epsilon^\beta \phi_p^\beta \quad (3.52)$$

onde  $F^\beta$  é o operador de Fock, também escrito em termos dos operadores de Coulomb e de Troca, expresso na forma:

$$F^\beta = h + \sum_a (J^\beta - K^\beta) + \sum_a J^\alpha \quad (3.53)$$

Observe que a interação de Coulomb ocorre entre elétrons  $\alpha$  e  $\beta$ , mas a interação de Troca só ocorre entre elétrons de mesmo spin. As duas equações devem ser calculadas simultaneamente, pois os operadores de Fock  $F^\alpha$  e  $F^\beta$  são acoplados.

### 3.3.3 Contaminação de Spin

O principal problema que o método Hartree-Fock Não-Restrito (UHF) pode ter é a contaminação de spin. Essa contaminação surge porque um único determinante de Slater de diferentes orbitais para diferentes spins não é uma função de onda que satisfaz o operador  $S^2$  e podemos identificá-la através de uma análise no valor esperado de  $S^2$ , isto é,

$$\langle S \rangle = S(S + 1) \quad (3.54)$$

onde  $S(S + 1)$  é a multiplicidade de spin.

Em particular, se o sistema é um dubleto, o valor esperado do operador  $S^2$  é  $0,75\hbar^2$ . Se o valor for maior que  $0,75\hbar^2$ , significa que existe uma contaminação de spin. No entanto, usando o Método Hartree-Fock Restrito para Camada Aberta (ROHF) é possível eliminar essa contaminação. Nesse método a função de onda monodeterminantal é analisada considerando duas partes distintas: orbitais de camadas fechadas e orbitais de camadas abertas.

### 3.3.4 Limitações do Método Hartree-Fock

As metodologias denominadas *ab initio*, que começam com as aproximações de HF, apresentam algumas limitações como, por exemplo, o alto custo computacional de realizar cálculos precisos para sistemas contendo muitos átomos.

Uma função de onda antissimétrica pode ser expandida em termo de um conjunto completo de determinantes de Slater. No entanto, o método de Hartree-Fock se limita em escolher apenas um determinante como função de onda para representar o sistema molecular. A solução geral antissimétrica poderia ser obtida a partir de um conjunto completo de determinantes, o que é impossível computacionalmente. Na prática o que se faz é estabelecer uma relação de precisão associada à expansão de um orbital desconhecido num conjunto de funções base finito.

No método HF, do ponto de vista físico, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, denominado potencial autoconsistente, que descreve sua energia de interação com os outros elétrons através de uma média. Porém, parte da interação entre cada par de elétrons é perdida. A energia perdida associada com o método HF para um dado sistema, também chamada de Energia de Correlação Eletrônica ( $E_{corr}$ ), pode ser determinada por:

$$E_{corr} = E_t - E_{HF} \quad (3.55)$$

onde  $E_t$  representa a energia total do sistema e  $E_{HF}$  é a energia de Hartree-Fock

Embora a energia de correlação seja pequena em comparação com a energia total do sistema, a mesma é de fundamental importância para a descrição dos processos eletrônicos. A falta da correlação eletrônica traz consigo profundas conseqüências quando queremos determinar funções de onda precisas e propriedades delas derivadas [4].

Em busca de recuperar essa energia de correlação, vários métodos denominados pós-HF, citados no início deste capítulo, podem ser usados. Por outro lado, a energia eletrônica pode ser obtida sem usar o método de Hartree-Fock. A seguir discutimos a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, em particular Teoria de Perturbação Møller-Plesset de 2° Ordem.

### 3.4 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

Na seção 3.3.4 discutimos a limitação do método Hartree-Fock, o qual não permite encontrar a energia de correlação eletrônica. Aqui abordamos a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos e, em particular, o método MP2. Este método pós-HF é utilizado nos cálculos realizados para a molécula do ácido fórmico.

O método perturbativo consiste em particionar o Hamiltoniano, isto é,

$$H = H^0 + V \quad (3.56)$$

onde  $V$  é o termo perturbativo e  $H^0$  é o termo não perturbado, para o qual a equação de Schrödinger

$$H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \quad (3.57)$$

nos fornece os autovalores e as autofunções facilmente.

### 3.4.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

A Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) é bastante conhecida. Aqui o Hamiltoniano é escrito do seguinte forma:

$$H = H^0 + \lambda V \quad (3.58)$$

onde  $\lambda$  é o parâmetro de ordenamento, que no final será igual a 1. Observe que se  $\lambda = 0$  o termo perturbativo deixa de existir e a solução do problema em questão é obtido de forma exata [5].

Uma vez obtidos os autovalores e as autofunções de  $H_0$ , podemos usar os mesmos para calcular os valores esperados de  $V$  e assim obter os autovalores e as autofunções de  $H$ , associados à equação no estado fundamental

$$H\varphi_0 = \varepsilon_0\varphi_0 \quad (3.59)$$

Expandindo os autovalores e as autofunções do sistema perturbado em série de Taylor na variável  $\lambda$ , temos

$$\varepsilon_0 = E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + \dots \quad (3.60)$$

$$\varphi_0 = \psi_0^0 + \lambda\psi_0^1 + \lambda^2\psi_0^2 + \dots \quad (3.61)$$

onde  $E_0^n$  e  $\psi_0^n$  são correções de ordem  $n$  dos autovalores e autofunções, respectivamente.

Substituindo as equações (3.60) e (3.61) em (3.59) e igualando os coeficientes de mesmas potências de  $\lambda$ , temos:



A condição de normalização intermediária não permite que  $\psi_0^1$  tenha componente de  $\psi_0^0$ , então,  $C_0^1 = 0$ . Assim, temos

$$\sum_{n \neq 0} C_n^1 (H^0 - E_0^0) \psi_n^0 = (E_0^1 - V) \psi_0^0 \quad (3.67)$$

Multiplicando esta equação por  $\psi_m^{0*}$  e usando a condição de ortogonalidade

$$\langle \psi_m^0 | \psi_n^0 \rangle = \delta_{mn} \quad (3.68)$$

temos:

$$C_m^1 = \frac{\langle \psi_n^0 | V | \psi_0^0 \rangle}{E_0^0 - E_n^0} \quad (3.69)$$

Assim, a correção da função de onda de primeira ordem fica,

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_n^0 | V | \psi_0^0 \rangle}{E_0^0 - E_n^0} \psi_n^0 \quad (3.70)$$

A partir desse resultado podemos obter a correção de segunda ordem para a energia, isto é,

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} \quad (3.71)$$

De modo geral, as correções de energia de ordem  $n$  podem ser obtidas com as autofunções de ordem  $n-1$ .

### 3.4.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Em 1934, Møller-Plesset propôs um tratamento perturbativo para sistemas atômicos e moleculares onde as funções de onda eram os spin-orbitais de Hartree-Fock. Com esse tratamento, conhecido como a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MPPT), é possível obter, em princípio, a energia de correlação eletrônica de uma sistema de  $N$  elétrons. Nesta seção discutiremos a MPPT, particularizando as expressões gerais da Teoria Perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) [4, 20, 29].

Inicialmente, vamos escrever a equação (3.58) fazendo  $\lambda = 1$ , isto é,

$$H = H^0 + V \quad (3.72)$$

onde o Hamiltoniano  $H^0$ , cuja solução é conhecida, é definido na forma

$$H^0 = \sum_i F(i) \quad (3.73)$$

onde  $F$  é o operador de Fock definido na seção (3.3), isto é,

$$F(i) = h(i) - \sum_j [J_j(i) - K_j(i)] \quad (3.74)$$

onde  $J_j(i)$  e  $K_j(i)$  são os operadores de Coulomb e de Troca, respectivamente.

O termo perturbativo é dado pela diferença entre o Hamiltoniano total do sistema e o Hamiltoniano não-perturbado, isto é,

$$H^0 = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j [J_j(i) - K_j(i)] \quad (3.75)$$

Fazendo  $H^0$  atuar na função de onda de Hartree-Fock  $\phi_0$ , obtemos

$$H^0 \phi_0 = E_0^0 \phi_0 \quad (3.76)$$

onde

$$E_0^0 = \sum_c \epsilon_c \quad (3.77)$$

A correção de primeira ordem para a energia do estado fundamental na MPPT, a partir da expressão da equação (3.65), é

$$E_0^1 = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (3.78)$$

onde

$$\langle ac || ac \rangle = (\langle \chi_a \chi_c | \chi_a \chi_c \rangle - \langle \chi_a \chi_c | \chi_c \chi_a \rangle) \quad (3.79)$$

apresentado na seção 3.3.

Usando a equação (3.79), a energia corrigida até a primeira ordem é

$$\epsilon_0 = E_0^{(0)} + E_0^1 = \sum_c \epsilon_c - \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (3.80)$$

Observe que essa energia corrigida é exatamente a energia de Hartree-Fock. Com isso, podemos concluir que, neste caso, a teoria de perturbação não fornece contribuição no método de HF.

A energia de HF é melhorada a partir da correção de energia de segunda ordem,  $E_0^2$ . No cálculo MPPT, essa energia é dada por

$$E_0^{(2)} = \sum_{E \neq 0} \frac{|\langle \phi_0 | V | \phi_{ex}^0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ex}^0} \quad (3.81)$$

onde  $\phi_{ex}^0$  é um conjunto completo de autofunções de  $H^0$ :  $\{\phi_a^r, \phi_{ab}^{rs}, \dots\}$ . Esses conjunto de funções é formado por determinantes de HF mais os determinantes substituídos. Um determinante substituído é construído trocando um ou mais spin-orbitais ocupados (incluídos no determinante HF) por spin-orbitais virtuais. Spin-orbitais do tipo  $\phi_a^r, \phi_{ab}^{rs}, \phi_{abs}^{rst}$ , etc, são denominados determinante com excitações simples, dupla, tripla, etc, respectivamente.

Para o determinante  $\phi_a^r$ , onde o spin-orbital  $a$  foi removido e foi incluído o spin-orbital  $r$ , a equação (3.76) fica

$$H^0 \phi_a^r = \left( \sum_c \epsilon_c - \epsilon_a + \epsilon_r \right) \phi_a^r \quad (3.82)$$

Para o determinante  $\phi_{ab}^{rs}$  onde os spin-orbitais  $a$  e  $b$  foram removidos e os spin-orbitais  $r$  e  $s$ , a equação (3.76) fica

$$H^0 \phi_{ab}^{rs} = \left( \sum_c \epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s \right) \phi_{ab}^{rs} \quad (3.83)$$

É possível verificar que para excitações simples, o Teorema de Brillouin nos garante que não há contribuição para  $E_0^2$ , isto é,

$$\langle \phi_0 | V | \phi_a^r \rangle = \langle \phi_0 | H | \phi_a^r \rangle - E_0^0 \langle \phi_0 | \phi_a^r \rangle = 0 \quad (3.84)$$

Para determinantes com excitações de ordem superior a 2, os elementos de matriz do operador  $V$  são nulos, pois  $V$  contém operadores de uma e duas partículas. Dessa forma, a equação (3.81) pode ser escrita na forma

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \quad (3.85)$$

Observando as equação (3.77) e (3.83), notamos que o denominador da equação (3.85) fica

$$E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs} = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s \quad (3.86)$$

Para um determinante duplamente substituído é possível mostrar que o numerador da equação (3.85) pode ser escrito na forma

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab || rs \rangle \quad (3.87)$$

Assim, a equação da energia com a segunda correção assume a forma:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (3.88)$$

Observe que as restrições  $a < b$  e  $r < s$  evita somar duas vezes os spin-orbitais ocupados e virtuais. Também é possível mostrar que se  $a = b$  e  $r = s$ , a soma se anula. Com isso, a equação (3.88) assume a forma

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (3.89)$$

que é conhecida como correção de segunda de Møller-Plesset (MP2).

Usando a terceira expressão da equação (3.65), podemos encontrar a terceira correção para a energia na MPPT, isto é,

$$E_0^{(3)} = \sum_{a < b} \sum_{c < d} \sum_{r < s} \sum_{t < u} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Phi_{ab}^{rs} | V | \Phi_{cd}^{tu} \rangle \langle \Phi_{cd}^{tu} | V | \Phi_0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs})(E_0^{(0)} - E_{cd}^{tu})} - E_0^{(1)} \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Phi_{ab}^{rs} | V | \Phi_0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs})^2} \quad (3.90)$$

É possível perceber que na correção de segunda e terceira ordem, apenas os determinantes duplamente excitados contribuem, uma vez que são eles que interagem diretamente com  $\Phi_0$ . Na correção de quarta ordem, excitações simples, dupla, tripla e quádrupla contribuem.

É importante salientar que cálculos de ordem 3, ou superior, raramente são utilizados, uma vez que apresentam um alto custo computacional em relação aos cálculos envolvendo a correção de segunda ordem.

Na próxima seção apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que é baseada na função densidade de probabilidade eletrônica.

### 3.5 Teoria do Funcional Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) começou a ser desenvolvida por volta dos anos 60, sendo atribuída ao cientista austríaco, ganhador do Prêmio Nobel da Química em 1998, Walter Kohn [31].

Por meio desse método é possível estudar sistemas de muitos elétrons incluindo a energia de correlação eletrônica, a qual é perdida usando o método HF. Ao contrário dos métodos *ab initio*, o método DFT baseia-se no conceito de densidade de probabilidade eletrônica para descrever os estados eletrônicos e obter as propriedades dos sistemas. É importante

salientar que o custo computacional do método DFT é muito menor do que outros métodos que consideram correlação eletrônica, como MP2, CCSD(T) e CI.

Lembrando que na Teoria Quântica as funções de onda da equação de Schrödinger não-relativística para um sistema de  $N$  elétrons necessitam das  $4N$  coordenadas de todos os  $N$  elétrons do sistema (três coordenadas espaciais e uma de spin). Por outro lado, a densidade eletrônica, que pode ser obtida a partir do quadrado da função de onda integrada sobre  $(N-1)$  coordenadas eletrônicas, tem uma vantagem de ser obtida na dependência de apenas três coordenadas de espaço, independente do número de elétrons em questão.

A idéia central do DFT é escrever a energia de um sistema eletrônico em termos da densidade de probabilidade eletrônica total, isto é, um funcional da densidade eletrônica, representado por  $E[\rho]$ . O conceito de densidade eletrônica foi ponto de partida para o surgimento de vários modelos, como, por exemplo, de Dirac, Thomas e Fermi. Esses modelos serviram como base para o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) a qual está fundamentada nos teoremas de Hohenberg e Kohn.

### 3.5.1 Modelo de Thomas-Fermi

Antes de tratarmos dos teoremas de Hohenberg e Kohn, discutiremos o modelo que surgiu a partir dos trabalhos independentes de Thomas (1927) e Fermi (1928), conhecido como aproximação de Thomas-Fermi. O trabalho de Thomas era baseado nas seguintes hipóteses [4, 20]:

- As correções relativísticas são desprezíveis;
- No átomo há um campo efetivo dado por um potencial  $v$ , dependendo somente da distância  $r$  do núcleo de carga nuclear  $Ze$ , tal que

$$\begin{aligned} v &\rightarrow 0 \quad \text{quando } r \rightarrow \infty \\ vr &\rightarrow Ze \quad \text{quando } r \rightarrow 0; \end{aligned}$$

- Os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume  $h^3$ , sendo  $h$  a constante de Planck;
- O potencial  $v$  é determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

No que segue, discutiremos os resultados obtidos por Thomas-Fermi. Neste modelo a energia total no estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(r)$  composta

de três termos, isto é,

$$E_{TF}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d\tau + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.91)$$

O primeiro termo representa a energia cinética de um gás homogêneo de elétrons, que não interagem entre si, e é obtido por integração da densidade  $\rho = \frac{N}{V}$  (com um valor finito, mesmo quando  $V \rightarrow 0$ ), isto é,

$$T[\rho(r)] = C_f \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (3.92)$$

onde

$$C_f = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (3.93)$$

O segundo termo é a energia potencial eletrostática de atração devido aos núcleos, sendo  $V_{ext}$  o potencial de Coulomb que tem a seguinte forma:

$$V_{ext}(r) = - \sum_j \frac{Z_j}{|r - R_j|} \quad (3.94)$$

Finalmente, o terceiro termo é a interação elétron-elétron (conhecida como energia de Hartree), aproximada pela repulsão clássica de Coulomb entre os elétrons.

A densidade eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional da energia  $E_{TF}$  e é sujeita a seguinte restrição:

$$N = N[\rho(r)] = \int \rho(r) dr \quad (3.95)$$

onde  $N$  é o número total de elétrons.

Matematicamente, isso é possível utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange. Assim, podemos escrever o princípio variacional:

$$\delta\{E_{TF}[\rho(r)] - \mu[\int \rho(r) d\tau - N]\} = 0 \quad (3.96)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange. Dessa equação é possível obter a seguinte expressão:

$$\mu = \frac{\partial E_{TF}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \frac{5}{3} C_f \rho^{\frac{2}{3}}(r) - V_{ele} \quad (3.97)$$

O modelo de Thomas-Fermi precisou passar por inúmeras correções, pois sempre causavam perda de acurácia em troca de uma maior simplicidade para se tratar o problema. A seguir tratamos dos Teoremas de Hohenberg-Kohn, que mostram que a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons é uma função da densidade eletrônica.

### 3.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Admitindo a aproximação de Born-Oppenheimer e desprezando os efeitos relativísticos, reescrevemos a equação de Schrödinger eletrônica (em unidades atômicas) para um sistema com  $M$  núcleos e  $N$  elétrons na forma:

$$\left[ -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i v(r_i) + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ji}} \right] \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon^{ele} \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.98)$$

onde  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  representa as coordenadas dos elétrons,  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  as coordenadas dos núcleos,  $\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$  o operador energia cinética,  $\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ji}}$  a interação elétron-elétron e  $\sum_i v(r_i)$  o potencial externo. Observe que é o potencial externo e o número de elétrons que determinam o Hamiltoniano do sistema. Uma vez conhecidos, podemos, em princípio, determinar as funções de onda eletrônica e as energias permitidas da molécula [1].

A energia total do sistema é dada pela equação:

$$E = \langle \chi | H | \chi \rangle \quad (3.99)$$

onde  $H$  e  $\chi$  representam o Hamiltoniano e as autofunções, respectivamente, da dinâmica eletrônica.

A densidade eletrônica de um sistema de  $N$  elétrons é definida através da equação:

$$\rho(r_1) = N \int dr^3 r_2 \dots \int dr^3 r_N \chi^{ele*}(r) \chi^{ele}(r) \quad (3.100)$$

onde  $\chi(r)$  é a solução do estado fundamental e não degenerado da equação de Schrödinger.

O primeiro teorema afirma que o potencial externo  $v(r_i)$  é um funcional único da densidade de probabilidade eletrônica. Com isso, o Hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as propriedades derivadas deste podem ser obtidos a partir da densidade eletrônica [4, 5].

Para mostrar que, para uma certa densidade, existe um, e somente um, potencial externo, vamos considerar que esta densidade forneça dois potenciais  $v'(r_i)$  e  $v(r_i)$ , que diferem no máximo por uma constante aditiva. Com isso, temos dois Hamiltonianos  $H$  e  $H'$ , um para cada potencial, que terão a mesma densidade eletrônica e os seguintes estados fundamentais normalizados  $\chi$  e  $\chi'$ .

Vamos considerar a função de onda  $\chi'$  e o Hamiltoniano  $H$ . Fazendo uso do método variacional, temos que o valor esperado do Hamiltoniano com essa função de onda fornece uma energia maior do que a energia verdadeira, isto é,

$$E_0 < \langle \chi' | H | \chi' \rangle = \langle \chi' | H' | \chi' \rangle + \langle \chi' | H - H' | \chi' \rangle \quad (3.101)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (3.102)$$

onde  $E'_0$  e  $E_0$  são as energias do estado fundamental de  $H'$  e  $H$ , respectivamente.

De maneira análoga, podemos fazer o mesmo para  $\chi$  e  $H'$ , isto é,

$$E'_0 < \langle \chi | H' | \chi \rangle = \langle \chi | H | \chi \rangle + \langle \chi | H' - H | \chi \rangle \quad (3.103)$$

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (3.104)$$

Adicionando as duas equações, obtemos:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (3.105)$$

que é uma contradição e mostra que não pode existir dois autovalores da energia potencial dados pela mesma densidade eletrônica. Dessa forma, conclui-se que  $\rho$  determina  $N$ ,  $v(r)$  e todas as propriedades do estado fundamental univocamente. Usando a definição da densidade eletrônica, a energia total pode ser reescrita como um funcional da densidade, isto é,

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (3.106)$$

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho] \quad (3.107)$$

onde

$$F[\rho] = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (3.108)$$

O segundo teorema trata sobre o princípio variacional, que estabelece que, para qualquer densidade eletrônica teste  $\rho'(r)$ , de modo que  $\rho'(r) \geq 0$  e  $\int \rho'(r)dr = N$ , a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja,  $E_0 \leq E_v[\rho]$

Usando o primeiro teorema, onde cada densidade eletrônica  $\rho'$  está relacionada a somente um potencial externo  $v'(r)$ , e conseqüentemente a um Hamiltoniano  $H'$  que tem como função de onda a função  $\chi'$ . Esta função pode ser usada como função teste para algum sistema de interesse, que tem potencial  $v(r)$  e Hamiltoniano  $H$ . Logo,

$$\langle \chi' | \chi' \rangle = \int \rho'(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho'] \quad (3.109)$$

$$\langle \chi' | \chi' \rangle = E_v[\rho'] \geq E_v[\rho] \quad (3.110)$$

É possível perceber que  $F_{HK}[\rho']$  não depende do potencial externo, e por isso é um funcional universal da densidade eletrônica. Uma vez tendo a forma desse funcional pode-se aplicar em qualquer sistema físico. A forma da função de densidade do estado fundamental pode ser obtida usando o método variacional na equação (3.107) [1, 4]. Na próxima subseção mostraremos o procedimento utilizado por Kohn e Sham para realizar essa minimização.

### 3.5.3 As equações de Kohn-Sham

O teorema Hohenberg-Kohn não nos diz como calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ , nem como obter  $\rho_0$  sem a função de onda [1, 7]. Isso foi resolvido pelo método Kohn-Sham (KS). Em 1965 Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício (denotado por  $f$ ) com elétrons não interagentes sob uma mesma função de energia potencial  $v_f$ , o que permite considerar a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_f$  do sistema de referência idêntica à densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0$  do sistema real.

Inicialmente, Kohn e Shan definiram o sistema não-interagente por meio de um Hamiltoniano com um potencial local efetivo,  $V^{ef}(r)$  [4]:

$$H^f = \sum_i \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_i^{ef}(r) \right] \quad (3.111)$$

onde não existe termos de repulsão elétron-elétron.

O estado fundamental desse sistema é dado pela seguinte função de onda determinantal:

$$\chi^f = \frac{1}{N!} \det[\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_i, \dots, \chi_N] \quad (3.112)$$

onde  $\chi_i$  são os autoestados denominados orbitais de Kohn-Schan. Esses autoestados são obtidos resolvendo a seguinte equação de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i^{ef}(r) \right] \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.113)$$

Usando o conceito de densidade eletrônica da equação (3.100), podemos escrever a energia cinética, em termos dos orbitais  $\chi_i$ , da seguinte forma:

$$T^f[\rho] = \langle \chi_i | \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \chi_i \rangle \quad (3.114)$$

Observe que esse termo é definido unicamente para o sistema de referência não-interagente. A grande idéia de Kohn-Schan foi colocar a diferença entre a energia cinética do sistema não interagente e a energia cinética exata do sistema de elétrons que interagem, mais os termos de interação elétron-elétron não-clássicos (Troca e Correlação), em um único termo, chamado de energia de exchange:

$$E_{XC}[\rho] \equiv T[\rho] - T^f[\rho] + U_{ee}[\rho] - U_{tc}[\rho] \quad (3.115)$$

onde  $U_{tc}[\rho]$  representa o termo clássico de interação.

Substituindo esse funcional na equação (3.108) temos:

$$F[\rho] = T^f[\rho] + U_{tc}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.116)$$

Com isso pode-se escrever  $T^f[\rho]$  como energia exata do sistema e a energia do sistema passa a ser escrita na forma

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T^f[\rho] + U_{tc}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.117)$$

O potencial efetivo, que é fundamental para estabelecer uma conexão entre o sistema fictício e o real, pode ser obtido por meio do processo de minimização indireta sugerido por Kohn e Sham. Usando a restrição:

$$\int \rho(r)d^3r = N \Leftrightarrow \int \rho(r)d^3r - N = 0 \quad (3.118)$$

e minimizando o funcional energia dado pela (3.117) temos:

$$\delta\{E_v[\rho] - \mu[\int \rho(r)dr - N]\} = 0 \quad (3.119)$$

$$\mu = v(r) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.120)$$

$$\mu = v(r) + \frac{\partial T_f[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial U_{tc}[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.121)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange.

Daí podemos definir o conhecido potencial efetivo de Kohn-Sham (KS):

$$V_{efe}(r) = v(r) + \frac{\partial U_{tc}[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.122)$$

$$V_{efe}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{XC}(r) \quad (3.123)$$

e o potencial de correlação e exchange como

$$v_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.124)$$

de modo que forneça bons resultados para a energia eletrônica do estado fundamental.

Desse procedimento resulta a seguinte equação:

$$h_{efe}\chi_i = \sum_j \varepsilon_i \chi_i \quad (3.125)$$

ou

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{efe} \right] \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.126)$$

denominada equação de Kohn-Sham.

É possível perceber que a equação de Kohn-Sham tem a mesma forma da equação de Hartree-Fock. No entanto, seus respectivos orbitais não são equivalentes, exceto no caso em que o funcional de exchange for exato. Com os orbitais de Kohn-Sham é possível calcular a densidade eletrônica por meio de um processo iterativo, isto é, auto consistente. Inicialmente, faz-se uma estimativa para  $\rho(r)$  que servirá para calcular  $E_{XC}$  e  $V_{XC}$ . Dessa forma, podemos resolver as equações KS e encontrar seus orbitais. Uma vez calculado os orbitais, o processo é repetido até atingir um critério de convergência que possibilita encontrar a energia total do sistema, isto é,

$$E_0 = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r'_1)}{|r_1 - r'_1|} d^3r'_1 d^3r_1 - \int v_{XC}(r_1)\rho_0(r_1)d^3r_1 + E_{XC}[\rho_0] \quad (3.127)$$

Resolver a equação de Kohn-Scham não é tão simples, pois é necessário realizar algumas aproximações para encontrar uma forma explícita para o funcional de troca e correlação, isto é,  $E_{XC}$ . Existem duas aproximações que serão abordadas a seguir, são elas: aproximação da densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA).

### 3.5.4 Aproximação da Densidade Local

Na seção 3.5.1 vimos que Thomas-Fermi utiliza um modelo de gás uniforme de elétrons com densidade  $\rho$  para descrever a energia cinética. Kohn-Sham utilizou o mesmo modelo (gás de elétrons em que a densidade varia lentamente) para escrever o funcional de correlação e troca, isto é,

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho]d^3r \quad (3.128)$$

onde o termo  $\epsilon_{XC}$  denomina-se energia de correlação e exchange de cada elétron de um gás de elétron homogêneo e a integração é em todo espaço. A partir da derivação desse funcional é possível encontrar o potencial de correlação e exchange:

$$v_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.129)$$

$$v_{XC}(r) = \epsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.130)$$

A função  $\epsilon_{XC}$  pode ser dividida em duas contribuições: de correlação e de exchange.

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (3.131)$$

o que nos permite reescrever a equação (3.128) na seguinte forma:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \{ \epsilon_X[\rho] + \epsilon_C[\rho] \} d^3r \quad (3.132)$$

onde o termo  $\epsilon_X(\rho)$  é denominada termo de troca de Dirac e é dado por:

$$\epsilon_X[\rho] = -C_X \int \rho^{\frac{4}{3}} dr \quad (3.133)$$

com

$$C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.134)$$

A aproximação LDA, a mais simples para o termo de “exchange” do DFT, apresenta uma grande eficiência para sistemas onde a densidade varia muito lentamente. No entanto, para sistemas onde a densidade eletrônica for fortemente não-uniforme, a energia de exchange obtida usando o modelo de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Uma forma de contornar esse problema é incluir correções no gradiente da densidade.

### 3.5.5 Aproximação do Gradiente Generalizado

Em sistemas reais a densidade é não homogênea e o modelo LDA apresenta sérios problemas. Uma forma de melhorar a aproximação LDA consiste em incluir correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional  $E_{XC}$ . Sugere-se a inclusão da informação do gradiente da densidade eletrônica,  $\nabla\rho(r)$ , para se levar em conta a não homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica [4].

Uma expressão geral para o funcional na aproximação GGA é:

$$E_{XC}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (3.135)$$

Esse funcional pode ser separado em duas partes: troca e correlação, isto é,

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (3.136)$$

onde  $E_X[\rho]$  é o funcional de troca e  $E_C[\rho]$  é o funcional de correlação.

Os funcionais de troca da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) mais populares são os devidos a Perdew (1986) e a Becke (1988). Em relação aos funcionais de correlação GGA, estes seguem uma forma matemática semelhante, sendo que os mais importantes são propostos por Lee, Yang e Parr (LYP) e Perdew (1986 e 1991) [4].

Os resultados obtidos com o método GGA não são suficientes para descrever todas as propriedades químicas das moléculas. No entanto, é um método bastante confiável quando

tratamos de moléculas que apresentam ligações do tipo covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio.

### 3.5.6 Funcionais da Densidade Híbridos

Os funcionais de densidade híbridos são formados por uma combinação linear do funcional de troca obtido pelo método Hartree-Fock e os funcionais de exchange do método DFT. Esse procedimento é feito partindo de dados experimentais de sistemas moleculares bem conhecidos, e portanto contém parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema [20]. Os parâmetros relacionados à quantidade de cada funcional podem ser arbitrariamente atribuídos e normalmente é bem ajustado para reproduzir alguns conjuntos de observáveis.

Atualmente os funcionais híbridos tem sido amplamente utilizados, uma vez que proporcionam uma melhoria significativa no método GGA para muitas propriedades moleculares, tais como energia de atomização, comprimentos de ligação, frequências vibracionais, etc. Como exemplo temos o funcional B3LYP (Becke, de três parâmetros, Lee-Yang-Parr), B3PW91, B3P86, O3LYP, etc. O funcional B3LYP, usado na maioria dos cálculos do presente trabalho, apresenta a seguinte estrutura:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (3.137)$$

onde  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$ ,  $a_c = 0,81$  são parâmetros determinados empiricamente,  $E_x^{GGA}$  e  $E_c^{GGA}$  são aproximações proposta por Becke.

## 3.6 Funções de Base

Os orbitais atômicos e moleculares, que muitas vezes são desconhecidos, são expandidos como uma combinação linear de um conjunto de funções bases conhecidas. Da mesma forma que a escolha do funcional de troca e correlação é decisivo no método DFT, a escolha do conjunto de funções de bases utilizadas é importante, afinal a densidade eletrônica é escrita em termos dos orbitais moleculares. Em geral, quanto mais próximo do conjunto completo, melhor serão os orbitais e mais precisos serão os cálculos. No entanto, o custo computacional quando se estende um conjunto de base, torna-se maior, da ordem de  $N^3$ , onde  $N$  é igual o número de funções de base. Assim, é necessário que as funções de base sejam escolhidas de forma adequada visando uma maior precisão nos cálculos, levando em consideração o custo

computacionais [32, 33]. As funções de base comumente usadas em cálculos de estrutura eletrônica são: funções tipo Slater (STFs)<sup>7</sup> inspiradas nos orbitais hidrogenóides, e funções do tipo Gaussiana (GTFs)<sup>8</sup>.

As funções tipo Slater tem a seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1} \exp[-\zeta r] \quad (3.138)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização;  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  são as coordenadas esféricas;  $\zeta$  é o expoente orbital;  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são funções harmônicas esféricas;  $n$ ,  $l$  e  $M$  são os números quânticos principal, momento angular e magnético, respectivamente [33, 34]. Apesar das funções de Slater apresentarem características assintóticas desejáveis para representar densidades eletrônicas, estas não são adequadas para cálculos envolvendo integrais de dois ou mais elétrons, o que torna não atrativo do ponto de vista computacional [33].

As funções do tipo gaussianas têm a seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l} \exp[-\zeta r^2] \quad (3.139)$$

e podem ser classificadas de acordo com a convenção:

- $l + m + n = 0 \rightarrow$  função tipo  $S$
- $l + m + n = 1 \rightarrow$  função tipo  $p$
- $l + m + n = 2 \rightarrow$  função tipo  $d$
- $l + m + n = 3 \rightarrow$  função tipo  $f$

Essas funções não possuem o comportamento assintótico correto, diferentemente das funções de Slater. No entanto, são computacionalmente viáveis, o que não acontece com as STFs, por ser possível fazer analiticamente as integrais a dois elétrons. Uma maneira de utilizar as vantagens desses dois procedimentos é descrever funções STFs a partir de combinações de funções GTFs [34].

O uso direto de funções Gaussianas primitivas (PGTO)<sup>9</sup> em cálculos de estrutura molecular é pouco prático devido ao grande número de parâmetros a serem otimizados, o que leva a um alto custo computacional. Com o objetivo de diminuir o número de coeficientes a

---

<sup>7</sup>Do inglês *Slater Type Functions*.

<sup>8</sup>Do inglês *Gaussian Type Functions*.

<sup>9</sup>Do inglês *Primitive Gaussian Type Functions*.

serem otimizados, as funções Gaussianas primitivas (PGTO) são contraídas em um conjunto menor de funções, denominado funções Gaussianas contraídas (CGTO)<sup>10</sup>, por combinações lineares, isto é,

$$\chi^{CGTO} = \sum_i a_i \nu_i^{PGTO} \quad (3.140)$$

onde  $a_i$  é o coeficiente de contração.

Os conjuntos de base são classificados de acordo com o número de funções de base para cada orbital atômico. Como exemplo podemos citar: base mínima, na qual tem-se apenas uma função para cada orbital atômico, duplo-zeta (DZ)<sup>11</sup>; base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital, triplo-zeta (TZ)<sup>12</sup>; e base com três funções ou três conjuntos contraídos. De modo geral, os orbitais de caroço (próximos aos núcleos) não sofrem alteração significativa, com isso não há necessidade de aumentar o número de funções de base. No entanto, os orbitais de valência tem maior flexibilidade, o que permite aumentar o número de funções dando origem a uma outra classe de orbitais como, por exemplo, duplo-zeta de valência (DZV)<sup>13</sup>, triplo-zeta de valência (TZV)<sup>14</sup>, etc [32–34].

Descrevemos a seguir os dois tipos de funções de base contraídas utilizadas no presente trabalho (Tabela 3.1) que são: Bases de Pople e as Bases de Dunning. As funções de base de Pople são do tipo W-abcG onde W representa o número de gaussianas primitivas contraídas e abc representam os números de primitivas usadas nas funções de valência. Como exemplo temos a 3-21G que descreve os orbitais do caroço através da contração de três gaussianas primitivas e as de valência por dois conjuntos independentes de gaussianas. Ainda nessas bases podem ser adicionadas funções difusas e polarizadas.

Na família dos conjuntos de base de Pople, as funções difusas são normalmente dos tipos  $s$  e  $p$  que antecede o símbolo G. Elas são denotadas por " $s$ " ou " $p$ " ou " $s$  +  $p$ ", onde o primeiro sinal indica um conjunto de funções  $s$  e  $p$  para átomos diferentes do hidrogênio, e o segundo sinal indica que a função difusa  $s$  é adicionada também aos hidrogênios. Já as funções de polarização são indicadas depois do símbolo G, com designação separada para átomos pesados e hidrogênio. Em particular, usamos a função de base 6 – 311 + +G(3df, 3dp) pertencente às bases de Pople. Ela apresenta um conjunto de funções difusas  $s$  e  $p$  nos

<sup>10</sup>Do inglês *Contracted Gaussian Type Functions*.

<sup>11</sup>Do inglês *double zeta*.

<sup>12</sup>Do inglês *triple-zeta*.

<sup>13</sup>Do inglês *double-zeta-valence*.

<sup>14</sup>Do inglês *triple-zeta-valence*.

**Tabela 3.1:** *Funções de Base Primitivas e Contraídas.*

Bases	Elementos	Primitivas	Contraídas
6-311++G(3df,3dp)	H	6s, 3p, 1d	4s, 3p, 1d
(Pople)	C e O	12s, 6p, 3d, 1f	5s, 4p, 3d, 1f
aug-cc-pCVDZ	H	5s, 2p	3s, 2p
(Dunning)	C e O	11s, 6p, 2d	5s, 4p, 2d
aug-cc-pCVTZ	H	6s, 3p, 2d	4s, 3p, 2d
(Dunning)	C e O	13s, 8p, 4d, 2f	7s, 6p, 4d, 2f

átomos diferentes do hidrogênio e uma função  $s$  no hidrogênio, três funções de polarização do tipo  $d$  e uma  $f$  para os átomos pesados e três do tipo  $p$  e uma  $d$  para os hidrogênios [32–34].

O conjunto de funções de base de Dunning são do tipo cc-pCVXZ, onde  $X = D, T, Q, 5$  e  $6$ , e auxilia na recuperação de parte da energia de correlação eletrônica. Como exemplo, podemos citar: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, etc. Essas bases são criadas por funções de polarização e podem ser melhoradas incluindo funções difusas. Isso é feito adicionando o prefixo argumento (aug)<sup>15</sup> como, por exemplo aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, etc [32–34]. No presente trabalho utilizamos a função aug-cc-pCVDZ e aug-cc-pCVTZ onde a introdução da letra “C” permite encontrar o efeito da correlação núcleo-valência.

É importante salientar que o conjunto de base tem um número finito de termos, o que significa ser incompleto. Sendo assim, acaba existindo um erro devido ao uso de um conjunto de base finita.

<sup>15</sup>Do inglês *augmented*.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Buscando entender o caminho de fotofragmentação do ácido fórmico, isto é, estudar seu comportamento desde o estado neutro até a região onde encontram-se seus fragmentos após a ionização molecular requer uma série de cálculos envolvendo diversas propriedades. Nesta dissertação esses cálculos foram realizados empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2), implementadas no programa computacional GAMESS US [13, 14].

As propriedades obtidas com as metodologias citadas acima e que serão discutidas nas próximas seções são: os parâmetros geométricos otimizados, as energias eletrônicas, modos normais de vibração, a energia do ponto zero, entre outras. Todas essas grandezas foram encontradas para a molécula do ácido fórmico neutra e ionizada nos seus estados fundamentais, bem como a determinação do estado de transição de um particular caminho de fragmentação, o respectivo caminho de reação, e, por fim, para os fragmentos da molécula.

Assim, este capítulo apresenta os resultados alcançados pelo método proposto a partir de um estudo da molécula do ácido fórmico na configuração *trans*, *cis* e na mudança entre essas duas, bem como uma comparação com resultados teóricos e medidas experimentais selecionados da literatura. Também neste capítulo fazemos uma discussão sobre esses resultados e o seu grau de confiabilidade.

### 4.1 Aspectos Gerais

Inicialmente faremos uma breve revisão sobre graus de liberdade e espectro molecular visando contextualizar as características do ácido fórmico (HCOOH).

No âmbito da aproximação de Bohr-Oppenheimer o estudo de moléculas é realizado

separando o problema eletrônico, que nos fornece o espectro eletrônico, e o problema da dinâmica dos núcleos (em uma superfície de energia potencial), que nos fornece o espectro molecular. Neste contexto, a estrutura eletrônica é tratada para configurações nucleares específicas. Uma molécula não linear possui  $3N$  graus de liberdade, onde  $N$  é o número de átomos. Esses graus de liberdade são associados aos movimentos de translação, rotação externa e vibração interna da molécula e permitem a descrição dos espectros translacional, rotacional e vibracional, respectivamente [23, 36]. A translação é descrita por 3 graus de liberdade associados ao movimento do centro de massa do sistema nas três direções do espaço. A rotação externa é descrita por três ângulos (em geral, os de Euler) que definem a rotação da molécula em torno do seu centro de massa. E a vibração interna que é descrita por  $3N - 6$  coordenadas definidas em função da molécula. No presente caso trabalhamos com distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros.

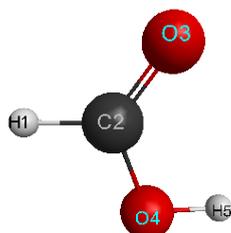
A molécula de interesse no presente trabalho (ácido fórmico) é composta por 5 átomos, apresenta uma geometria planar e não linear, e possui 15 graus de liberdade (três para a translação, três para a rotação externa e nove para modos vibracionais). É importante salientar que dos nove modos vibracionais, 7 são simétricos em relação ao plano da molécula e 2 são assimétricos. Essa molécula possui também elementos de simetria  $E$  e  $\sigma$ , pertencendo ao grupo funcional  $C_s$ .

Neste capítulo mostramos os resultados da aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e da Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset (MP2) no tratamento da molécula do ácido fórmico neutra, ionizada e de seus fragmentos, no estado fundamental, e do estado de transição de um particular caminho de fragmentação. No método DFT utilizamos o funcional B3LYP, um funcional híbrido onde parte da energia de troca é fornecido pelo método Hartree-Fock [1]. Os conjuntos de bases utilizados foram de Pople [6-311++G(3df, 3pd)] e de Dunning [aug-cc-pCVTZ (ACCTC) e aug-cc-pCVDZ (ACCDC)].

## 4.2 Configuração *Trans* do Ácido Fórmico

Iniciamos o estudo com a molécula neutra na configuração *trans* no estado fundamental, pictoricamente mostrada na Figura 4.1. Realizamos um cálculo usando o método DFT com os orbitais moleculares não restrito (UHF). Com as funções de base de Dunning e Pople calculamos a geometria de equilíbrio e a energia eletrônica. Em seguida, na geometria de

equilíbrio calculamos os modos normais de vibração e a energia do ponto zero (ZPE). Ainda para esse isômero, os cálculos foram refeitos com o método perturbativo MP2 usando apenas a base de Pople.



**Figura 4.1:** Configuração da Molécula do Ácido Fórmico Neutra ( $\text{HCOOH}$ ).

Na Tabela 4.1 encontram-se a geometria determinada nos diferentes cálculos, bem como alguns valores teóricos e experimentais extraídos da literatura. É possível observar que os nossos resultados estão em concordância com os resultados teóricos e experimentais das referências [37] e [38, 39], respectivamente, diferindo apenas da ordem de aproximadamente  $0.3 \text{ \AA}$  nas ligações interatômicas e  $0.2^\circ$  nos ângulos de ligações. O método  $\text{CCSD(T)}^1/\text{VQZ}$  é de grande confiabilidade do ponto de vista computacional e apresenta alto nível de eficiência nos cálculos de estrutura eletrônica. Assim, com base nos dados das referências, podemos validar a confiabilidade dos nossos resultados. Os modos normais de vibração calculados no presente trabalho estão dispostos na tabela A.4 do Apêndice B, juntamente com outros resultados da literatura.

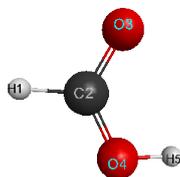
Os mesmos cálculos foram realizados para a molécula ionizada (ver Figura 4.2) e os valores dos parâmetros geométricos otimizados obtidos estão na Tabela 4.2. Observe que neste caso, em que a molécula está ionizada, os parâmetros apresenta um bom acordo com os da referência [37]. No entanto, comparando com a geometria da molécula neutra (Tabela 4.1), é possível observar a variação de algumas coordenadas. A ligação C-H apresenta um aumento em torno de  $0.1 \text{ \AA}$ , as ligações H-O e O=C também aumentaram, enquanto a ligação O-C diminuiu. Além disso, o ângulo H-C=O teve um decréscimo considerável enquanto os ângulos O-C=O e H-O-C aumentaram. As variações observadas entre esses parâmetros geométricos estão relacionadas com a perda do elétron quando a molécula ioniza.

<sup>1</sup>Do inglês *coupled-cluster with single, double, and perturbative triple excitations*

**Tabela 4.1:** Geometria de Equilíbrio da Molécula HCOOH Neutra no Estado Fundamental. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente.

Parâmetros	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	CCSD(T) cc-pVTZ Ref. [40]	Exp. Ref. [38,39]
R(HC)	1.096	1.103	1.096	1.092	1.095	1.097
R(O=C)	1.196	1.204	1.197	1.202	1.202	1.204
R(O-C)	1.344	1.350	1.345	1.344	1.347	1.342
R(HO)	0.970	0.973	0.970	0.969	0.969	0.972
A(O-C=O)	125.1	125.0	125.1	125.0	125.0	124.8
A(H-C=O)	125.1	125.1	125.2	125.2	125.2	123.2
A(H-O-C)	107.7	107.5	106.3	106.3	106.2	106.3
D(HOC=O)	0.0	0.0	0.0	0.0		

As frequências vibracionais desse estado podem ser encontradas no Apêndice B, na Tabela A.5, juntamente com outros resultados da literatura.



**Figura 4.2:** Configuração da Molécula do Ácido Fórmico Ionizada (HCOOH<sup>+</sup>).

Comparando as Figuras 4.1 e 4.2 é possível notar que a ilustração do ácido fórmico ionizado apresenta uma ligação dupla entre o carbono C(2) e oxigênio O(4), o que não seria possível. O que acontece é uma perda da característica de ligação simples e dupla na molécula ionizada.

O procedimento adotado para encontrar o estado de transição da fragmentação  $\text{HCOOH}^+ \rightarrow \text{H} + \text{COOH}^+$  consistiu em realizar os cálculos de otimização de geometria para várias distâncias H-C fixas, até encontrar um máximo. Essa geometria está, a princípio, próximo à geometria do estado de transição, de forma que a usamos como ponto de partida para o processo de otimização da geometria (agora com todos os parâmetros geométricos livres) do estado de transição. Encontrada essa geometria, realiza-se o cálculo dos modos normais de vibração para verificar se é um ponto de sela real, ou seja, que contém um frequência ima-

**Tabela 4.2:** Geometria de Equilíbrio da Molécula  $\text{HCCOH}^+$  no Estado Fundamental. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente.

Parâmetros	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	CCSD(T) cc-pVQZ Ref. [40]
R(HC)	1.104	1.103	1.109	1.10	1.094	1.094	1.098
R(O=C)	1.249	1.249	1.256	1.25	1.258	1.258	1.260
R(O-C)	1.270	1.269	1.277	1.27	1.264	1.263	1.274
R(HO)	0.982	0.982	0.985	0.982	0.980	0.980	0.980
A(O-C=O)	125.6	125.6	125.4	125.6	125.0	125.2	125.0
A(H-C=O)	115.8	115.7	115.8	115.8	115.9	115.6	114.7
A(H-O-C)	116.0	116.0	115.5	116.1	115.1	115.2	116.2
D(HOC=O)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

ginária. Caso isso não se verifique, são feitas modificações na geometria da molécula (ponto próximo da geometria do estado de transição) para uma nova otimização dessa geometria.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 são os parâmetros geométricos do estado de transição encontrados usando o procedimento descrito. Observando esta tabela é possível perceber que a distância de ligação H-C (coordenada de dissociação) é em torno de 2.0 Å nos cálculos com o método DFT, enquanto o MP2 fornece um valor de 1.5 Å para o UHF e de 1.7 Å para o ROHF. Os valores dos demais parâmetros, usando os dois métodos, também apresentam diferenças, mas no geral são próximos dos resultados da referência [35], que são obtidos com o método CCSD(T), conceitualmente mais precisos do que os empregados na presente dissertação. Considerando os valores da referência [35] como o mais preciso, verificamos que o cálculo MP2/ROHF apresenta o resultado mais próximo, mas os obtidos com o método DFT não estão tão discrepantes.

Uma forma de analisar a qualidade de um cálculo é verificar o valor médio do operador  $S^2$  (momento de spin ao quadrado). Desta forma, apresentamos o valor de  $\langle S^2 \rangle$  para os diferentes cálculos realizados, conforme mostrado na Tabela 4.4, e verificamos uma discrepância enorme para o cálculo MP2/UHF, revelando uma grande contaminação de spin. Esse fenômeno está associado ao fato de não termos um único orbital para um certo “spin up” (para cima) e “spin down” (para baixo). Os cálculos DFT/B3LYP não restritos apresentam, por outro lado, uma baixa contaminação de spin, portanto representando estados fisicamente mais razoáveis.

**Tabela 4.3:** *Parâmetros Geométricos do Estado de Transição. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente.*

Parâmetros	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	CCSD(T) ANO1 Ref. [35]
R(HC)	2.032	1.969	2.101	2.034	1.525	1.721	1.803
R(O=C)	1.129	1.131	1.135	1.130	1.135	1.145	1.141
R(O-C)	1.231	1.234	1.238	1.232	1.253	1.243	1.245
R(HO)	0.989	0.989	0.992	0.989	0.988	0.984	0.986
A(O-C=O)	170.2	168.5	172.0	170.2	160.7	164.0	166.0
A(H-C=O)	98.8	99.9	98.2	98.9	101.7	101.3	100.8
A(H-O-C)	117.5	117.2	116.6	117.5	112.9	114.6	114.8
D(HOC=O)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**Tabela 4.4:** *Valor Médio de  $S^2$ , em unidade de  $\hbar^2$ , na Configuração Trans.*

Método	Íon	Estado de Transição
DFT/UHF/6-311++G(3df,3dp)	0.0755	0.752
DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	0.755	0.751
DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	0.750	0.752
DFT/ROHF/6-311++G(3df,3dp)	0.750	0.750
MPZ/UHF/6-311++G(3df,3dp)	0.763	0.821
MP2/ROHF/6-311++G(3df,3dp)	0.750	0.750

Com os parâmetros da Tabela 4.3 calculamos os modos normais de vibração do estado de transição (ver Tabela 4.5) e identificamos, através da frequência imaginária (última linha da Tabela 4.5), a existência de um ponto de sela. A Tabela 4.5 permite uma comparação dos nossos cálculo com os da Ref. [35]. Esse ponto de sela indica a existência de um caminho que liga a geometria de equilíbrio à fragmentação do ácido fórmico ionizado com a perda de um hidrogênio (H).

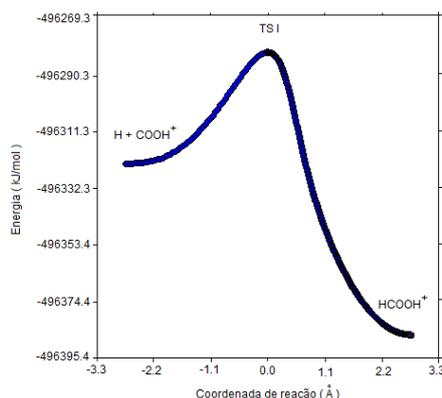
Analisando a Tabela 4.5, percebemos que nossos resultados, usando o método DFT, subestimam os valores encontramos na literatura e mostram-se bastante razoáveis. Por outro lado, o método MP2 forneceram frequências bastante elevadas, isto é, maiores que  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Com a determinação do estado de transição, procedemos ao cálculo do caminho fragmentação completo, desde a geometria de equilíbrio da molécula até à sua fragmentação

**Tabela 4.5:** Modos Normais de Vibração da Molécula no Estado de Transição na Configuração Trans, em  $\text{cm}^{-1}$ .

Modos Normais	DFT/UHF	DFT/ROHF	DFT/UHF	DFT/UHF	MP2/UHF	MP2/ROHF	CCSD(T)
Vibração	6-311++G	6-311++G	aug-cc-pCVDZ	aug-cc-pCVTZ	6-311++G	6-311++G	ANO1
	(2d,2p)	(2d,2p)			(2d,2p)	(2d,2p)	Ref. [35]
$\nu_9$	3509	3504	3497	3493	3533	3590	
$\nu_8$	2367	2356	2362	2363	2463	2285	
$\nu_7$	1233	1229	1212	1230	1333	1236	
$\delta_6$	1060	1060	1073	1060	1102	1092	
$\delta_5$	602	612	579	602	849	692	
$\nu_4$	592	596	578	594	688	631	
$\delta_3$	483	520	450	481	675	627	
$\delta_2$	249	263	228	253	320	331	
Frequência							
Imaginária	421	438	362	414	1043	1012	848

devido a fotoionização do ácido fórmico, utilizando a chave IRC (coordenada intrínseca de reação). A ilustração desse caminho pode ser observada na Figura 4.3 para o cálculo empregando a metodologia MP2/UHF. Nesta figura podemos ver como a energia da molécula (eixo vertical) varia em função da geometria otimizada (eixo horizontal) variando a distância da ligação H-C.

**Figura 4.3:** Barreira Trans do Ácido Fórmico.

A Figura 4.3 representa o gráfico da energia eletrônica em função da coordenada de reação, que liga reagente ao produto, passando pelo estado de transição. Nota-se que para a molécula se dissociar é necessário que ela tenha uma energia suficiente para vencer a barreira de energia. Logo, é de suma importância calcularmos a energia de ativação da barreira, a

energia da barreira e a energia do canal. Para isso, foi preciso calcular a energia do ponto zero (mostradas na tabela 4.6) e a energia adiabática para a molécula nos seguintes casos: neutra, simplesmente ionizada, no estado de transição e fragmentada.

**Tabela 4.6:** *Energia do Ponto Zero da Molécula do Ácido Fórmico Neutra, Ionizada, no Estado de Transição e Fragmentada na configuração trans. Energia em kJ/mol.*

Energia do Ponto Zero	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)
Neutra	88.2928	88.3074	88.1719	88.2248	89.0946	89.4351
Íon	83.9401	84.0635	83.8160	83.8843	86.5296	86.6195
Estado de Transição	60.3450	60.6698	59.6947	60.2814	65.5780	62.7197
Fragmentos	58.8380	58.7500	58.4912	58.7788	58.3357	59.0476

A energia adiabática do estado fundamental é dada pela soma da energia total eletrônica  $E_T$  com a energia do ponto zero, isto é,

$$E_{ad} = E_T + \sum_{i=1}^9 \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (4.1)$$

onde o termo  $\sum_{i=1}^9 \frac{1}{2} \hbar \omega_i$  é a soma das energias associadas aos modos normais de vibração. As energias eletrônicas da molécula do ácido fórmico neutro, ionizado, no estado de transição e de seu fragmentos, na configuração *trans*, foram encontradas e estão dispostos na Tabela A.1 do Apêndice B. Com a equação 4.1 obtemos as energias adiabáticas para as quatro situações da tabela 4.6.

A partir dessas energias podemos encontrar também a energia do canal, subtraindo a energia adiabática do estado de transição da energia adiabática da molécula neutra. A energia de ativação da barreira é encontrada subtraindo a energia adiabática do estado de transição da energia adiabática da molécula ionizada. Já a energia da barreira *trans* é encontrada subtraindo a energia adiabática do estado de transição da energia adiabática dos fragmentos.

Na Tabela 4.7 é possível ver todos esses valores para os métodos e funções de bases usados no presente trabalho, além dos valores obtidos na Ref. [35]. Entre parênteses estão as diferenças (em módulo) entre os nossos resultados e os valores da Ref. [35]. Assim, para a energia de ativação da barreira é possível ver que o resultado obtido a nível MP2/UHF subestima o valor da Ref. [35], por outro lado o valor obtido usando MP2/UHF para a

barreira superestima o valor da literatura. Analisando os cálculos a DFT, podemos perceber que para a energia de ativação da barreira nossos resultados superestimam, em geral, os valores obtidos na Ref. [35], enquanto que para energia da barreira subestimam.

Inicialmente consideramos a hipótese de que os valores das energias de ativação e da barreira, calculadas nesse trabalho, estariam sofrendo contaminação de spin ( $S^2$ ). Por esse motivo, os cálculos foram refeitos eliminando a contaminação de spin. Verifica-se que houve uma mudança na energia de ativação (Tabela 4.7), entretanto menores que o da literatura. Por outro lado, os valores da energia da barreira também mostraram-se menores para o método DFT/ROHF, contrário do valor do MP2/ROHF que forneceu um valor mais elevado

**Tabela 4.7:** *Energia de Ativação da Barreira e da Barreira (em kJ/mol).*

Energia	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	CCSD(T) ANO1 Ref. [35]
Ativação	115.23(1.03)	120.48(6.28)	116.38(2.18)	110.60(3.6)	84.99(29.21)	107.15(7.05)	114.2
Barreira	4.959(15.25)	13.48 (6.72)	8.92 (11.28)	6.375(13.82)	48.99(28.79)	73.98 (53.78)	20.2

Ainda na Tabela 4.7 deve-se notar também que os resultados encontrados com o método DFT usando diferentes conjunto de funções de base apresentam boa coerência, o que não acontece com os valores obtidos via MP2. Isso significa que além da escolha do método, funções de base também incidem na acurácia dos resultados. Assim, podemos concluir, a princípio, que o sistema nessa configuração tem uma melhor descrição com o método DFT.

É importante salientar que para acontecer a fotofragmentação do ácido fórmico é necessário que a molécula tenha energia suficiente para vencer a barreira (energia do canal). Essa energia é dada pela energia adiabática do estado de transição subtraída pela energia adiabática da molécula neutra. Na Tabela 4.8 encontram-se os valores da energia do canal, comparadas com o valor experimental obtido pelo nosso grupo de pesquisa na Ref. [1]. Para comparação direta convertemos nossos valores de energia para eV. Os valores entre parênteses representam a diferença de energia (em módulo) em relação ao valor experimental.

Na Tabela 4.8 a comparação com a energia experimental da referência [1] mostra que os métodos MP2/UHF e MP2/ROHF forneceram a energia do canal com diferença maior, em torno de 0.2 eV e 0.47 eV, respectivamente, que o experimental, enquanto que os resultados com DFT deram uma diferença muito menor, em torno de 0.05 eV dentro da margem de erro experimental. A partir dessa comparação podemos afirmar que, dentre as meto-

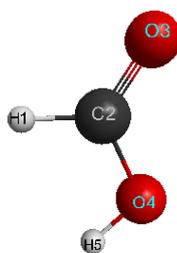
**Tabela 4.8:** Energia do Canal (em eV).

Energia	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	Exp. [1]
Canal	12.28(0.04)	12.32(0.08)	12.29(0.05)	12.29(0.05)	12.44(0.2)	12.71 (0.47)	12.24±0,05

dologias utilizadas neste trabalho, a Teoria do Funcional de Densidade se apresenta mais apropriada para tratarmos o sistema em questão. Em particular, os cálculos usando a base 6-311++G(3df,3dp) forneceram resultados mais regulares e coerentes em relação aos dados de comparação.

### 4.3 Configurações *Cis* do Ácido Fórmico

A configuração *cis* do ácido fórmico, ilustrado na Figura 4.4, tem sido pouco estudada do ponto de vista teórico. No âmbito experimental é provável que algumas propriedades não tenham sido medidas, como, por exemplo, o espectro vibracional. Esse fato pode ser justificado pela sua menor abundância na natureza em fase gasosa [41].

**Figura 4.4:** Configuração *Cis*.

No presente trabalho iniciamos o estudo da configuração *cis* do ácido fórmico com a determinação da geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada. A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros geométrico otimizados da molécula HCOOH na configuração *cis*. Note que os parâmetros calculados nos níveis DFT e MP2 mostram bom acordo com o resultado CCSD(T)/ANO1<sup>2</sup> da literatura [37].

<sup>2</sup>Do inglês Atomic Natural Orbitais

Comparando as Tabelas 4.1 e 4.9 percebemos que as distâncias H-C e O-C, bem como o ângulo H-O-C, sofre um acréscimo quando a molécula muda da configuração *trans* para *cis*. Essa mudança é de fundamental importância para entender a elevação da energia na configuração *cis* do ácido fórmico, uma vez que altera a energia da molécula.

**Tabela 4.9:** Geometria de Equilíbrio da Molécula HCOOH Neutra na Configuração Cis. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente.

Parâmetros	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G) (3df,3dp)	CCSD(T) VTZ [37]
R(HC)	1.102	1.108	1.102	1.098	1.101
R(O=C)	1.189	1.196	1.190	1.195	1.195
R(O-C)	1.350	1.356	1.351	1.351	1.353
R(HO)	0.965	0.968	0.965	0.964	0.963
A(O-C=O)	122.4	122.2	122.4	122.3	122.5
A(H-C=O)	123.9	124.0	124.0	124.1	123.9
A(H-O-C)	110.1	109.9	110.1	108.8	108.4
D(HOC=O)	180.0	180.0	180.0	180.0	

Os parâmetros calculados para geometria de equilíbrio da molécula ionizada (HCOOH<sup>+</sup>) encontram-se na Tabela 4.10. Analisando essa tabela percebemos que os valores encontrados apresentam uma boa concordância para os dois métodos utilizados neste trabalho, em particular, para a ligação H-C na qual acontece a quebra da molécula estudada na presente dissertação. Como dito anteriormente, para esse estado não encontramos valores na literatura para uma possível comparação.

Comparando com a geometria de equilíbrio do íon na configuração *trans*, percebemos um aumento apenas na ligação H-C, o que também pode ter contribuído para a elevação da energia, mas menor que na molécula neutra.

A partir dos parâmetros da molécula ionizada, realizamos o mesmo procedimento da Seção 4.2, isto é, variamos a ligação H-C com sucessivas otimizações até atingir um máximo para a energia eletrônica no caminho de reação. Utilizamos essa última geometria (na qual a energia é máxima no caminho de reação) e encontramos o estado de transição. Na Tabela 4.12 estão os valores dos parâmetros geométricos encontrados para este estado de transição usando diferentes métodos.

Por meio da Tabela 4.12 é possível notar que os resultados obtidos com o método DFT

**Tabela 4.10:** Geometria de Equilíbrio da Molécula  $\text{HCCOH}^+$  no Estado Fundamental. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente.

Parâmetros	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)
R(HC)	1.109	1.108	1.115	1.109	1.096
R(O=C)	1.246	1.246	1.253	1.247	1.258
R(O-C)	1.267	1.266	1.273	1.268	1.263
R(HO)	0.978	0.978	0.981	0.978	0.976
A(O-C=O)	123.1	123.0	122.82	123.1	120.1
A(H-C=O)	112.4	112.4	112.54	112.4	114.1
A(H-O-C)	114.6	114.6	114.03	114.6	113.3
D(HOC=O)	180.0	180.0	-180.0	180.0	180.0

apresentam uma maior concordância com os valores da literatura [35] obtidos usando o método CCSD(T)/ANO1. O método MP2 nos fornece valores para os parâmetros H-C e O-C=O com diferenças relativamente altas, quando comparado com os da Ref. [35].

Uma alternativa para melhorar a geometria de equilíbrio com MP2 seria um novo cálculo com o objetivo de eliminar a contaminação do spin  $S^2$ , como mostra a tabela 4.11, usando os spin-orbitais ROHF.

**Tabela 4.11:** Contaminação de Spin  $S^2$ , em unidades de  $\hbar^2$ , na configuração CIS.

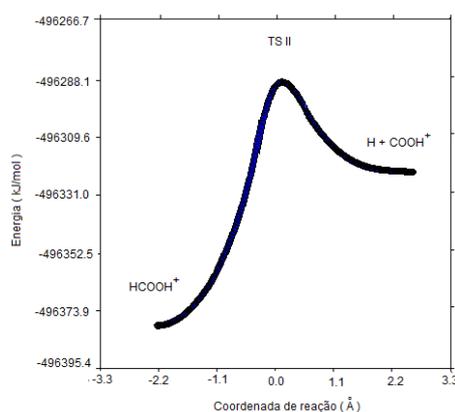
Método	Íon	Estado de Transição
DFT/UHF/6-311++G(2d,2p)	0.0755	0.752
DFT/UHF/ aug-cc-pCVDZ	0.755	0.752
DFT/UHF/aug-cc-pCVTZ	0.755	0.752
DFT/ROHF/6-311++G(2d,2p)	0.750	0.750
MPZ/UHF/6-311++G(2d,2p)	0.764	0.828
MP2/ROHF/6-311++G(2d,2p)	0.750	0.750

Ao compararmos a geometria de equilíbrio nos estados de transição no caminho de fragmentação a partir da configuração *trans*-ácido fórmico e da configuração *cis*-ácido fórmico, percebemos que na *cis* acontece um decréscimo nos parâmetros H-C, O=C, H-O, O-C=O e H-C=O. Essa diminuição pode justificar a redução da barreira *cis*, ilustrada na Figura 4.5, onde temos a energia da molécula (eixo vertical) varia em função da geometria otimizada (eixo horizontal) variando a distância da ligação H-C.

**Tabela 4.12:** *Parâmetros Geométricos do Estado de Transição. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente.*

Parâmetros	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	CCSD(T) ANO1 [35]
R(HC)	2.018	1.950	2.079	2.019	1.503	1.800
R(O=C)	1.129	1.130	1.135	1.130	1.130	1.140
R(O-C)	1.233	1.235	1.239	1.234	1.255	1.245
R(HO)	0.983	0.982	0.987	0.983	0.979	0.980
A(O-C=O)	161.0	159.3	162.0	160.9	153.7	157.6
A(H-C=O)	98.33	99.1	97.9	98.3	100.0	100.1
A(H-O-C)	119.7	119.8	118.4	119.7	118.4	117.6
D(HOC=O)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180

Com o cálculo de coordenada de reação intrínseca, onde usamos como ponto de partida a geometria do estado de transição, obtemos o caminho de fragmentação, ilustrado na Figura 4.5.

**Figura 4.5:** *Barreira CIS do Ácido Fórmico.*

Outras propriedades do sistema que também foram calculadas são os modos normais de vibrações, que podem ser vistos na Tabela 4.13 e as energias eletrônicas da molécula do ácido fórmico neutro, ionizado, no estado de transição e de seus fragmentos, na configuração *cis*, e podem ser vistos na Tabela A.3 do Apêndice B. Observando as frequências imaginárias, percebemos que os cálculos DFT forneceram resultados que subestimam os resultados obtidos com o método MP2 (em torno de  $1277 \text{ cm}^{-1}$ ) e o resultado da literatura (aproximadamente  $800 \text{ cm}^{-1}$ ). Dessa análise, entendemos que nossos cálculos DFT são melhores.

Os resultados para a energia do ponto zero encontram-se na Tabela 4.14. Usando a

**Tabela 4.13:** *Modos Normais de Vibração da Molécula no Estado de Transição na Configuração Cis, em  $cm^{-1}$ .*

Modos	DFT/UHF	DFT/ROHF	DFT/UHF	DFT/UHF	MP2/UHF	CCSD(T)
Vibracionais	6-311++G	6-311++G	aug-cc-pCVDZ	aug-cc-pCVTZ	6-311++G	ANO1
	(2d,2p)	(2d,2p)			(2d,2p)	[35]
$\nu_9$	3544	3566	3528	3537	3605	
$\nu_8$	2360	2350	2355	2357	2467	
$\nu_7$	1234	1229	1219	1232	1263	
$\delta_6$	1059	1055	1081	1061	1123	
$\delta_5$	599	611	588	602	821	
$\nu_4$	599	604	578	598	725	
$\delta_3$	497	539	464	496	676	
$\delta_2$	194	200	185	207	179	
Frequência						
Imaginária	465	499	402	457	1276	801

equação 4.1, definida na Seção 4.2, calculamos a energia adiabática da molécula nos seguintes casos: neutra e ionizada, no estado de transição e fragmentada. Com essas energias podemos calcular a energia de ativação da barreira, da barreira e do canal, como mostra a Tabela 4.15.

**Tabela 4.14:** *Energia do Ponto Zero (em kJ/mol) na Configuração Cis.*

Energia do	DFT/UHF	DFT/ROHF	DFT/UHF	DFT/UHF	MP2/UHF	MP2/ROHF
Ponto Zero	6-311++G	6-311++G	aug-cc-pCVDZ	aug-cc-pCVTZ	6-311++G	6-311++G
	(3df,3dp)	(3df,3dp)			(3df,3dp)	(3df,3dp)
Neutra	87.2373	87.2377	86.9539	87.2215	87.9629	87.9312
Íon	83.6464	83.7912	83.5421	83.6449	86.8735	86.9363
Estado de Transição	60.3441	60.7572	59.8054	60.3552	64.9642	
Fragmentos	60.1238	60.2355	58.6204	60.1003	60.9824	

Na Tabela 4.15, os valores entre parênteses são as diferenças entre as energias obtidas em cada cálculo e o valor da literatura [35]. Observe que para a energia de ativação da barreira os valores obtidos com o MP2 subestima o valor encontrado na literatura. Por outro lado, os resultados encontrados com o método DFT mostram-se próximos ao valor da Ref. [35]. Nota-se também que quando usamos o método DFT com a base aug-cc-pCVTZ encontramos o mesmo valor da literatura.

Para a energia da barreira é possível ver, através da Tabela 4.15, que o valor obtido usando o método MP2 superestima o valor da Ref. [35], já os resultados obtidos via DFT, usando as bases citadas na Seção 4.1, apresentam diferentes valores, mas não muito longe do da literatura. Por exemplo, o valor encontrado usando a base aug-cc-pCVTZ que é em torno de 16.5 kJ/mol.

Esses dados mostram que, dentre os métodos que utilizamos, o método DFT é o mais apropriado para a molécula em estudo quando procuramos um método não muito custoso computacionalmente, como é o caso do método CCSD(T). Tanto para a energia de ativação como para energia da barreira, esse método gera resultados mais próximos dos valores da literatura que usa o método CCSD(T), considerado um dos mais eficientes para tratar esses sistemas. Os cálculos no nível MP2 apresentam grandes diferenças de energia em relação à Ref. [35], que podem ter sido geradas pela contaminação de spin conforme pode ser visto no valor médio de  $S^2$ , Tabela 4.11.

Dentre as bases utilizadas com o método DFT, percebemos que o cálculo da energia de ativação com a base de Dunning (aug-cc-pCVTZ) forneceu exatamente o mesmo resultado da literatura. Notamos também que a melhor energia da barreira é obtida usando essa mesma base. Isso evidencia que a escolha da base é decisiva na eficiência dos cálculos.

**Tabela 4.15:** *Energia de Ativação da Barreira e da Barreira Cis (em kJ/mol).*

Energia	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	CCSD(T)/ ANO1 [35]
Ativação	109.9(3)	105.2(1.67)	106.9(0.0)	105.6(1.34)	85.1(21.7)	106.9
Barreira	21.1(5.1)	9.8(6.1)	16.7 (0.8)	22.4(6.5)	60.1(44.1)	15.9

De maneira análoga ao que foi feito na Seção 4.2, calculamos a energia do canal de fragmentação da molécula na configuração *cis*, isto é, a energia necessária que a molécula precisa para vencer a barreira *cis*. Esses dados são apresentados na Tabela 4.16.

**Tabela 4.16:** *Energia do Canal (em eV).*

Energia	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)
Canal	12.07	12.32	12.04	12.10	12.29

Percebam que os valores das energias do canal apresentam uma boa concordância entre os diferentes métodos/funções de base. No entanto, resultados teóricos e experimentais não foram encontrados para uma possível comparação.

## 4.4 Estado de Transição Entre as Configurações *Trans-Cis* do Ácido Fórmico

Para encontrar a molécula na configuração *cis*, a partir da configuração *trans* do ácido fórmico, foram necessários a realização de sucessivas otimizações. Inicialmente, tentamos encontrar o *cis* do ácido fórmico variando o valor do ângulo de ligação H-O-C no plano da molécula, o que se mostrou errado. Entretanto, quando alteramos o ângulo diedro O=C-O-H fazendo o hidrogênio sair do plano da molécula, conseguimos encontrar a configuração *cis* passando por um estado de transição, representado na Figura 4.4. Na Tabela 4.17 encontram-se os valores dos parâmetros geométricos do estado de transição para cada conjunto de método e base empregados.

**Tabela 4.17:** Geometria do Estado de Transição entre as Configurações *Trans* e *Cis*. Comprimento e ângulos das ligações em Å e graus, respectivamente.

Parâmetros	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)
R(HC)	1.112	1.111	1.115	1.112	1.099	1.099
R(O=C)	1.238	1.239	1.245	1.240	1.247	1.246
R(O-C)	1.279	1.279	1.290	1.280	1.276	1.274
R(HO)	0.977	0.977	0.981	0.977	0.975	0.974
A(O-C=O)	123.6	123.4	121.9	123.5	121.4	121.8
A(H-C=O)	113.1	113.3	114.4	113.2	114.2	113.9
A(H-O-C)	122.6	122.8	121.2	122.7	121.4	122.0
D(HOC=O)	-92.1	-92.2	-92.0	-92.2	-91.9	-91.8

É possível notar na Tabela 4.17 que os valores dos parâmetros geométricos apresentam uma concordância satisfatória para os diferentes cálculos. Na literatura não foram encontrados outros valores para uma possível comparação. No entanto, se compararmos com o estado de transição na configuração *trans*, percebemos que a distância entre os átomos H-C e O-H são menores e as demais distâncias e ângulos são maiores. Além disso, o átomo de

#### 4.4. ESTADO DE TRANSIÇÃO ENTRE AS CONFIGURAÇÕES TRANS-CIS DO ÁCIDO FÓRMICO

hidrogênio do radical OH fica localizado praticamente a 90° do plano da molécula.

Os modos normais de vibração encontram-se na tabela 4.18. Analisando os valores das frequências imaginárias, para cada conjunto de método e base utilizados, podemos ver que os cálculos DFT mostram-se bastante próximo, mas menores que os do MP2. Também encontramos as energias eletrônicas no estado de transição, entre os isômeros trans e cis, e encontra-se na Tabela A.2 do Apêndice B.

**Tabela 4.18:** Modos normais de vibração da Molécula no estado de transição entre as configuração Trans e Cis do Ácido Fórmico, em  $cm^{-1}$

Modos	DFT/UHF	DFT/ROHF	DFT/UHF	DFT/UHF	MP2/UHF	MP2/ROHF
Vibracionais	6-311++G	6-311++G	aug-cc-pCVDZ	aug-cc-pCVTZ	6-311++G	6-311++G
	(2d,2p)	(2d,2p)			(2d,2p)	(2d,2p)
$\nu_9$	3650	3651	3638	3643	3690	3719
$\nu_8$	2887	2901	2949	2895	3080	3095
$\nu_7$	1534	1540	1508	1532	1607	1629
$\delta_6$	1300	1305	1287	1300	1352	1359
$\delta_5$	1182	1185	1180	1180	1235	1234
$\nu_4$	1027	1028	1032	1029	1066	1069
$\delta_3$	789	790	814	789	801	792
$\delta_2$	283	299	242	287	499	506
Frequência						
Imaginária	772	773	762	773	800	800

Aqui também percebemos que houve uma pequena contaminação de spin a partir da análise do  $S^2$ , conforme foi mostrado na Tabela 4.19, similar ao que foi observado no estudo da configuração *trans* (Seção 4.2). Da mesma forma, refizemos os cálculos usando os spin-orbitais ROHF para obtermos resultados que formalmente não exibem contaminação de spin.

A energia do ponto zero também foi calculada e é mostrada na Tabela 4.20. Pode-se verificar que os cálculos no nível DFT apresentam diferenças em torno 5 kJ/mol, em relação aos resultados obtidos com o método MP2, e variam muito pouco entre si quando mudamos a base e a versão do método Hartree-Fock utilizado.

A Figura 4.6 representa uma ilustração do caminho de menor energia entre as configurações *trans* e *cis*, descrevendo a barreira *trans-cis*, encontrada por meio do cálculo IRC. Esta ilustração (Figura 4.6) foi encontrada usando o método DFT/UHF. Nesta figura pode-

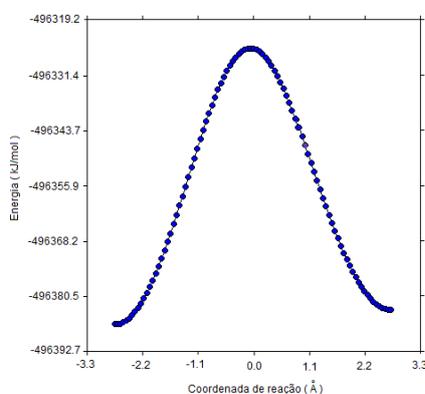
**Tabela 4.19:** Valor Médio de  $S^2$ , em unidade de  $\hbar^2$ , no Estado de Transição.

Método	Estado de Transição
DFT/UHF/6-311++G(2d,2p)	0.756
DFT/UHF/ aug-cc-pCVDZ	0.756
DFT/UHF/ aug-cc-pCVTZ	0.756
DFT/ROHF/6-311++G(2d,2p)	0.750
MPZ/UHF/6-311++G(2d,2p)	0.768
MPZ/ROHF/6-311++G(2d,2p)	0.750

**Tabela 4.20:** Energia do Ponto Zero (em kJ/mol) do Estado de Transição na Configuração Trans-Cis.

Energia do Ponto Zero	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)
Estado de Transição	75.68	75.67	75.70	75.96	79.75	80.19

mos ver como a energia da molécula (eixo vertical) varia em função da geometria otimizada (eixo horizontal) variando o ângulo entre os átomos H-O-C.

**Figura 4.6:** Barreira TRANS-CIS do Ácido Fórmico.

Observando esta figura podemos perceber a existência de uma pequena elevação entre os isômeros *cis* e *trans* da molécula do ácido fórmico ionizado. A diferença de energia eletrônica entre esses dois isômeros, a qual denominamos de energia de elevação ( $E_{elev.}$ ) é encontrada subtraindo as energias adiabáticas do íons nas configurações *trans* e *cis* e estão expostas na Tabela 4.21.

Analisando a Tabela 4.21 podemos observar que os nossos cálculos para a energia de elevação da configuração *cis* em relação a *trans* forneceram valores menores que o resultado

**Tabela 4.21:** Energia Elevação elevação entre os isômeros *cis* e *trans* e da Barreira entre as duas (em kJ/mol).

Energia	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2 cc-pVDZ Ref. [35]
$E_{elev.}(neutra)$	15.9	7.0	15.7	15.7	16.8	16.4	
$E_{elev.}(ion)$	1.3	1.2	1.3	1.4	1.7	1.2	3
Barreira	49.3	50.2	49.3	49.6	55.8	56.1	62

encontrado na literatura, igual 3 kJ/mol [35]. Ainda observando a tabela podemos ver que os resultados obtidos via DFT mostram-se bastante próximos. Já os obtidos a nível MP2 apresentam uma diferença maior. Note que na Ref. [1] foi mostrado que o método DFT com a base 6-311++G(3df,3dp) apresenta uma excelente descrição desta diferença de energia entre as configurações *trans* e *cis* para o ácido fórmico neutro.

Além disso, podemos perceber que o dado de referência foi obtido com uma base menor do que as bases que utilizamos no presente trabalho. Isso nos dá fortes indícios de que nossos resultados estão mais consistentes, em particular o valores obtidos usando o método DFT.

Ainda na Tabela 4.21 podemos comparar a a diferença de energia de elevação da barreira entre os isômeros *cis* e *trans* da molécula do ácido fórmico neutra. Analisando os valores dessa energia, percebemos que tanto os resultados dos cálculo DFT, como do MP2 estão razoáveis.

Estamos também interessados em saber qual a energia da barreira que liga os isômeros *trans* e *cis*, ilustrada na Figura 4.6. Essa energia é calculada pela diferença entre a energia adiabática da molécula no estado de transição e da molécula ionizada. Com a energia total e a energia do ponto zero encontramos a energia adiabática no estado de transição, enquanto a energia adiabática da molécula ionizada mostramos na seção 4.2. Os resultados estão dispostos na Tabela 4.21.

A Tabela 4.21 permite uma comparação entre nossos resultados para a energia da barreira *trans-cis*, bem como apresenta o valor encontrado na literatura [35]. Podemos observar que as energias calculadas no nível DFT mostram-se bastante coerentes quando mudamos de base, diferindo de aproximadamente 6 kJ/mol em relação ao método MP2. Em comparação com o valor encontrado na Ref. [35], os nossos resultados com o DFT e com o MP2 diferem de aproximadamente 12 kJ/mol e 7 kJ/mol, respectivamente.

Note que o resultado da Ref. [35] foi obtido usando também o método MP2 com uma base menor. Pela análise da barreira do caminho de fragmentação na configuração *trans*, temos que o método MP2 superestima o valor da barreira. Assim, levando em consideração a qualidade do conjunto de funções de base e também da coerência dos resultados obtidos, podemos concluir que o método DFT mostra-se um bom comportamento na descrição do sistema.

## 4.5 Discussões

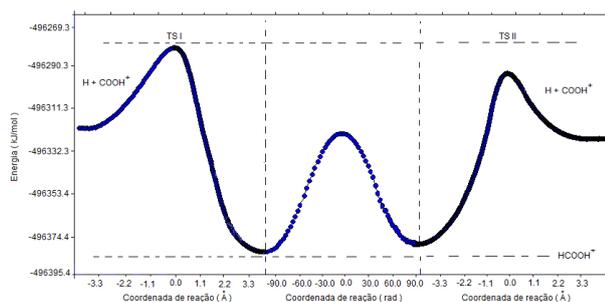
Para encontrar o caminho de fragmentação dos isômeros *trans*-ácido fórmico e *cis*-ácido fórmico (um dos objetivos do trabalho) utilizamos duas metodologias: DFT e MP2.

O caminho de fragmentação completo está ilustrado na Figura 4.7, onde indicamos as energias calculadas. É importante salientar que essa figura foi obtida com o cálculo MP2 e sua utilização é justificada por apresentar uma melhor ilustração do caminho de fragmentação.

Em relação ao isômeros *trans*, o valor encontrado na literatura [35] para a energia de ativação é 114,2 kJ/mol e para a energia da barreira é 20,2 kJ/mol, sendo 94 kJ/mol a diferença entre estas duas energias. Os nossos cálculos foram realizados usando um conjunto de funções de base melhor. Como mostra a Tabela 4.7, o melhor resultado foi 115,22 kJ/mol obtido com DFT/UHF usando a base 6-311++G(3df,3dp). Com o método perturbativo o melhor valor foi 107,15 kJ/mol, com MP2/ROHF e a mesma base. No entanto, quando calculamos a energia da barreira, essa base mostrou-se menos apropriada, enquanto a base aug-cc-pCVDZ apresentou resultado mais coerente, fornecendo uma energia de 13,48 kJ/mol. Com o MP2 o menor valor foi 48,99 kJ/mol, que diverge muito dos outros cálculos. A diferença da energia de ativação e da barreira também foi analisada e percebemos que o DFT/UHF/aug-cc-pCVDZ forneceu melhor resultado.

Ainda para a configuração *trans*, fizemos uma análise da energia do canal, isto é, a energia necessária para a molécula vencer a barreira. Na Ref. [1] encontramos o valor experimental para a energia do canal de  $(12,24 \pm 0,05 \text{ eV})$ . Nos nossos cálculos, Tabela 4.8, o método DFT/UHF apresentou concordância com o valor experimental, fornecendo a energia de 12,28 eV, com a base 6-311++G(3df,3dp). O melhor valor no nível MP2 foi 12,44 eV, obtido com o MP2/UHF/6-311++G(3df,3dp).

Para o isômero *cis*, o valor encontrado na literatura [35] para a energia de ativação da barreira é 106,9 kJ/mol e para a energia da barreira é 15,9 kJ/mol, sendo 91,0 kJ/mol a



**Figura 4.7:** *Caminho de Fragmentação da Molécula HCOOH.*

diferença entre estas duas energias. Analisando a Tabela 4.15 é possível perceber que os melhores resultados foram obtidos usando o método DFT/UHF com o conjunto de funções de base aug-cc-pCVTZ. A energia de ativação e da barreira foram 106,9 kJ/mol (igual ao valor encontrado na Ref. [35]) e 16,69 kJ/mol, respectivamente. No nível MP2/UHF/6-311++G(3df,3dp) os resultados encontrados para a energia de ativação e da barreira foram 85,14 kJ/mol e 60,06 kJ/mol, respectivamente.

Analisando a energia do canal, é possível verificar que os valores encontrados a nível DFT e MP2 estão de acordo com o da literatura. No entanto para o método DFT/UHF/aug-cc-pCVDZ, que é em torno de 12.1 eV, temos o melhor valor. Dessa análise podemos concluir que nossos resultados para o método DFT são bastante razoáveis.

Na Tabela 4.21 podemos ver os valores da energia da barreira *trans-cis*-ácido fórmico encontrados no presente trabalho e na literatura. O valor encontrado na literatura é de 62 kJ/mol e o resultado que mais se aproxima é 56.08 kJ/mol, encontrado com o método MP2/ROHF/6-311++G(3df,3dp). No entanto, percebemos que os resultados mais coerentes foram encontrados usando o método DFT, aproximadamente 50kJ/mol.

Um outro fenômeno que percebemos nessa mudança de configuração é uma elevação da energia do *cis*-ácido fórmico em relação ao *trans*-ácido fórmico. Na Ref. [35] encontramos um valor de 3 kJ/mol, obtido com uma base menor do que as bases que utilizamos no presente trabalho, para essa elevação. Na Tabela 4.21 percebam que nossos valores, usando os dois

métodos, apresentam uma boa concorância.

De modo geral, o método mais coerente para os cálculos envolvendo os isômeros *trans*-ácido fórmico e *cis*-ácido fórmico foi o DFT/UHF. No entanto, para a mudança de configuração *trans-cis*, o método MP2 também mostrou-se razoável.

É importante salientar que na busca de resultados confiáveis, o conjunto de funções de base é decisivo. Os resultados usados para comparação, como, por exemplo da Ref. [35], obtidos com o método CCSD(T), e da Ref. [1], que possui valores teóricos e experimentais confiáveis, serviram como parâmetros para dar credibilidade e confiança aos dados obtidos no presente trabalho.

# Capítulo 5

## Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho abordamos o processo de fotofragmentação molecular provocado pela radiação eletromagnética de alta energia e apresentamos um estudo teórico no qual foi possível entender o caminho de fragmentação do ácido fórmico no estado fundamental. Em particular, do seguinte canal:  $\text{HCOOH} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{COOH}^+ + e^-$ , nas configurações *trans* e *cis*.

Inicialmente definimos o problema molecular, bem como a equação de Schrödinger independente do tempo associado ao problema eletrônico. Apresentamos a separação adiabática e a aproximação de Born-Oppenheimer, que são de fundamental importância para separar a estrutura eletrônica da dinâmica dos núcleos em sistemas moleculares [3, 4]. Também utilizamos o formalismo semiclássico do eletromagnetismo para discutirmos o processo de interação da radiação com a matéria [24, 25].

Buscando encontrar propriedades que permitam entender o processo proposto no presente trabalho, fizemos uso de dois métodos teóricos computacionais de estrutura eletrônica: a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional B3LYP e a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2), ambos implementados no programa GAMESS [5, 6]. Para os cálculos realizados com os dois isômeros *trans* e *cis* fizemos uso dos seguintes tipos de conjunto de funções de bases: as funções de base aug-cc-pCVDZ e aug-cc-pCVTZ (ambas de Dunning) e 6-311++G(3df, 3pd)(de Pople) [32, 33].

Dentre as várias propriedades obtidas com os métodos DFT e MP2, temos: os parâmetros geométricos otimizados, as energias eletrônicas, os modos normais de vibração e a energia do ponto zero, todas calculadas para as geometrias de equilíbrio dos isômeros *trans* e *cis* da molécula do ácido fórmico neutra, ionizada e no estado de transição. No capítulo 4 fizemos uma discussão dessas grandezas e também das energias da barreira, de ativação e

do canal, obtidas com os métodos DFT e MP2 para as diferentes funções de bases citadas acima. Ainda neste capítulo discutimos os valores encontrados, comparando com valores disponíveis na literatura.

Analisando os resultados obtidos para a energia de ativação da barreira e para a energia da barreira, e comparando com outros resultados da literatura, verificamos que para as configurações *trans* e *cis* os resultados com o método DFT foram os mais consistentes. Em particular, usando o método DFT/UHF com o conjunto de funções de base 6-311++G(3df,3dp) obtivemos o melhor valor para o *trans*-ácido fórmico que foi de 115,22 kJ/mol, enquanto que para o *cis*-ácido fórmico o melhor valor foi usando a base aug-cc-pCVTZ (aproximadamente 107 kJ/mol). Esse resultado foi igual ao encontrado na Ref. [35]. Já para a energia da barreira, as funções de base aug-cc-pCVTZ forneceram o melhor resultado para a configuração *trans*-ácido fórmico (aproximadamente 13,5 kJ/mol), enquanto que para a configuração *cis* a base aug-cc-pCVTZ foi mais razoável.

As energias do canal para as configurações *trans* e *cis* também foram obtidas. Comparando a energia do canal isômero *trans*, com um valor experimental encontrado na literatura, percebemos que nossos resultados estão em concordância. Para a configuração *cis* não encontramos valores na literatura.

Na mudança de configuração entre os isômeros *trans* e *cis* do ácido fórmico, percebemos que nossos resultados mostram-se melhores do que os da referência [35], tanto para a energia da barreira como também para a energia de elevação do *cis*-ácido fórmico em relação ao *trans*-ácido fórmico.

Em nossa análise, os resultados obtidos utilizando o método DFT foram mais razoáveis e mostraram-se melhores do que outros encontrados na literatura. Observamos também que a energia do canal apresenta um bom acordo com o valor experimental.

As perspectivas de continuidade deste trabalho consiste em estudar o outro caminho de fragmentação do ácido fórmico no estado fundamental ( $\text{HCOOH} + h\nu \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{OH} + e^-$ ), os caminhos de dissociação dos dímeros do ácido fórmico, bem como estudo teórico e experimental do ácido fórmico deuterado. Outra pesquisa importante a ser realizado é o estudo dos caminhos de fragmentação da molécula da formamida ( $\text{HCONH}_2$ ). Em particular do seguinte canal:  $\text{HCONH}_2 + h\nu \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{CO} + e^-$ .

# Apêndice A

## Tabelas

No presente apêndice mostramos algumas tabelas com resultados teóricos das energias eletrônicas e dos modos normais de vibração da molécula do ácido fórmico nas configurações *Trans*, *Cis* e entre as duas. Para os modos normais de vibração apresentamos, neste apêndice, apenas os resultados para os isômeros neutros e ionizados. Por outro lado, para as energias eletrônicas mostramos os valores dos isômeros neutros e ionizados, no estado de transição e dos fragmentos.

**Tabela A.1:** *Energia Eletrônica da Molécula do Ácido Fórmico Neutra, Ionizada, no Estado de Transição e Fragmentada na Configuração Trans. Energia em Hartree.*

Energia	DFT/UHF	DFT/UHF	DFT/UHF	DFT/ROHF	MP2/UHF	M
Eletrônica	6-311++G (3df,3dp)	aug-cc-pCVDZ	aug-cc-pCVTZ	6-311++G (3df,3dp)	6-311++G (3df,3dp)	6-
Neutra	-189.756343886	-189.7096183669	-189.7590703356	-189.7563441758	-189.4900100338	-189
Íon	-189.3469318074	-189.3006753629	-189.3498939871	-189.3446938502	-189.0637866941	-189
Estado de Transição	-189.2940547301	-189.2455964224	-189.2965745608	-189.2936578392	-189.0234325426	-189
Fragmentos	-189.2953696537	-189.2502745866	-189.2994013184	-189.2953547827	-189.0393371166	-189

**Tabela A.2:** *Energia Eletrônica da Molécula do Ácido Fórmico no Estado de Transição Entre as Configurações Trans e Cis. Energia em Hartree.*

Energia Eletrônica	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)
Estado de Transição	-189.3250120466	-189.2784429503	-189.3280034550	-189.3227042535	-189.0399472907

**Tabela A.3:** *Energia Eletrônica da Molécula do Ácido Fórmico Neutra, Ionizada, no Estado de Transição e Fragmentada na Configuração Cis. Energia em Hartree.*

Energia Eletrônica	DFT/UHF 6-311++G (3df,3dp)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	DFT/ROHF 6-311++G (3df,3dp)	MP2/UHF 6-311++G (3df,3dp)
Neutra	-189.7499434714	-189.7065011138	-189.7527304113	-189.7499434713	-189.4832015291
Íon	-189.3463431003	-189.3001077734	-189.3493192212	-189.3440588786	-189.0632598288
Estado de Transição	-189.2955930459	-189.2509833782	-189.2997218293	-189.2950767615	-189.0224868021
Fragmentos	-189.3035312565	-189.2464374354	-189.3059842824	-189.3034222888	-189.0438482774

**Tabela A.4:** *Modos normais de vibração da Molécula neutra na configuração Trans, em  $cm^{-1}$ .*

Modos Vibracionais	DFT/UHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/ROHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (2d,2p)	MP2/ROHF 6-311++G (2d,2p)	Exp. [10, 40]
$\nu_9$	3752	3760	3747	3739	3789	3799	3569
$\nu_8$	3016	3015	3042	3024	3096	3109	2942
$\nu_7$	1814	1815	1800	1811	1802	1805	1776
$\delta_6$	1401	1400	1385	1399	1409	1411	1381
$\delta_5$	1298	1297	1295	1297	1301	1303	1223
$\nu_4$	1124	1126	1122	1122	1134	1136	1104
$\delta_3$	1048	1049	1045	1051	1054	1062	1033
$\delta_2$	674	668	677	674	677	691	642
$\delta_1$	633	632	626	631	631	634	625

**Tabela A.5:** Modos normais de vibração da Molécula ionizada na configuração Trans, em  $cm^{-1}$ .

Modos Vibacionais	DFT/UHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/ROHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (2d,2p)	MP2/ROHF 6-311++G (2d,2p)	Lit. Exp. [39]
$\nu_9$	3613	3612	3607	3604	3645	3647	3026
$\nu_8$	2947	2954	2965	2954	3095	3098	1495
$\nu_7$	1531	1538	1520	1529	1619	1629	
$\delta_6$	1374	1377	1365	1373	1413	1415	
$\delta_5$	1207	1207	1204	1204	1219	1214	1196
$\nu_4$	1176	1176	1172	1174	1183	1184	1196
$\delta_3$	1002	1002	999	1005	1039	1038	
$\delta_2$	705	706	704	704	727	727	
$\delta_1$	477	481	474	476	524	527	510

**Tabela A.6:** Modos normais de vibração da Molécula neutra na configuração Cis, em  $cm^{-1}$ .

Modos Vibacionais	DFT/UHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/ROHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (2d,2p)
$\nu_9$	3789	3790	3759	3781	3830
$\nu_8$	2928	2928	2948	2937	3010
$\nu_7$	1859	1859	1844	1855	1839
$\delta_6$	1412	1412	1397	1411	1417
$\delta_5$	1269	1269	1282	1268	1274
$\nu_4$	1103	1126	1103	1102	1116
$\delta_3$	1028	1049	1022	1031	1029
$\delta_2$	666	668	653	664	662
$\delta_1$	527	632	528	531	527

**Tabela A.7:** *Modos normais de vibração da Molécula ionizada na configuração Cis, em  $cm^{-1}$ .*

Modos Vibracionais	DFT/UHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/ROHF 6-311++G (2d,2p)	DFT/UHF aug-cc-pCVDZ	DFT/UHF aug-cc-pCVTZ	MP2/UHF 6-311++G (2d,2p)
$\nu_9$	3648	3648	3641	3640	3687
$\nu_8$	2888	2901	2908	2896	3086
$\nu_7$ )	1615	1621	1604	1613	1698
$\delta_6$	1332	1335	1329	1331	1385
$\delta_5$	1191	1190	1185	1189	1224
$\nu_4$	1168	1167	1175	1167	1175
$\delta_3$	974	976	966	978	1031
$\delta_2$	640	639	638	644	679
$\delta_1$	526	528	519	525	558

# Apêndice B

## Arquivos de Entrada do GAMESS

Apresentamos neste apêndice alguns exemplos de arquivos de entrada do GAMESS utilizados para os tipos de cálculos realizados nesta dissertação, a saber: otimização de geometria, estados de transição, modos normais de vibração e coordenadas de reação intrínseca (IRC) para a determinação do caminho de reação.

O Primeiro é um arquivo de entrada usado para encontrar o caminho de reação do ácido fórmico na barreira *trans*, o segundo calcula os modos normais de vibração do isômero na configuração *cis*, ambos usando o método DFT/B3LYP. Por outro lado, os arquivos restantes são empregados ao método PM2, onde o 3º calcula a energia da molécula na configuração *trans* e o 4º busca a geometria de equilíbrio na configuração *cis*.

```
1. $CONTRL SCFTYP=UHF DFTTYP=B3LYP MULT=2 ICHARG=1
RUNTYP=IRC COORD=ZMT NZVAR=9 $END
$SYSTEM MEMORY=100000000 MEMDDI=150 $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=100 STRIDE=0.2 SADDLE=.T. TSENGY=.T.
FORWRD=.T. $END
$ZMAT IZMAT(1)=1,1,2, 1,2,3, 1,2,4, 1,4,5,
2,3,2,1, 2,4,2,1, 2,5,4,2,
3,4,2,1,3, 3,5,4,2,1
$END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=6311GBAS $END
$GUESS GUESS=HUCKEL MIX=.T. $END
$DATA
HCOOH C1
```

```
H
C 1 Ba
O 2 Bb 1 Aa
O 2 Bc 1 Ab 3 Da
H 4 Bd 2 Ac 1 Db
```

```
Ba=2.0329054
```

```
Bb=1.1298611
```

```
Bc=1.2319948
```

```
Bd=0.9896091
```

```
Aa=98.8601077
```

```
Ab=90.9223809
```

```
Ac=117.5377690
```

```
Da=-179.9999196
```

```
Db=-179.9987354
```

```
$END
```

```
$HESS
```

```
ENERGY IS -189.2940482731 E(NUC) IS 70.1011705122
```

```
1 1 7.89347836E-03-1.12509543E-03-5.11099322E-06 2.36125755E-03 2.58540042E-03
```

```
1 2-3.22159975E-06-5.56747668E-03-7.88050772E-03 6.20347835E-06-4.58938033E-03
```

```
1 3 5.26186645E-03-7.36112053E-06-7.80768657E-05 1.17530389E-03-3.93616554E-06
```

```
⋮
```

2. \$CONTRL SCFTYP=UHF DFTTYP=B3LYP MULT=1 RUNTYP=HESSIAN  
COORD=ZMT NZVAR=9 \$END \$DFT nrad=96 nrad0=24 nthe=40 nthe0=10  
nphi=60 nphi0=20 \$end \$SYSTEM MEMORY=100000000 MEMDDI=150 \$END  
\$ZMAT IZMAT(1)=1,1,2, 1,2,3, 1,2,4, 1,4,5,  
2,3,2,1, 2,4,2,1, 2,5,4,2,  
3,4,2,1,3, 3,5,4,2,1  
\$END  
\$SCF DIRSCF=.T. CONV=1.0E-5 \$END  
\$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=6311GBAS \$END

```
$GUESS GUESS=HUCKEL MIX=.T. $END
```

```
$DATA
```

```
HCOOH
```

```
C1
```

```
H
```

```
C 1 Ba
```

```
O 2 Bb 1 Aa
```

```
O 2 Bc 1 Ab 3 Da
```

```
H 4 Bd 2 Ac 1 Db
```

```
Ba=1.1028758
```

```
Bb=1.1899971
```

```
Bc=1.3509873
```

```
Bd=0.9654359
```

```
Aa=123.9937935
```

```
Ab=113.5277327
```

```
Ac=110.1364998
```

```
Da=180.00000000
```

```
Db=0.0000000
```

```
$END
```

```
3. $CONTRL SCFTYP=UHF MLEVEL=2 MULT=2 ICHARG=1 RUNTYP=ENERGY
```

```
COORD=ZMT NZVAR=9 $END $SYSTEM MEMORY=100000000 MEMDDI=150
```

```
$END $ZMAT IZMAT(1)=1,1,2, 1,2,3, 1,2,4, 1,4,5,
```

```
2,3,2,1, 2,4,2,1, 2,5,4,2,
```

```
3,4,2,1,3, 3,5,4,2,1
```

```
$END
```

```
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=6311GBAS $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL MIX=.T. $END
```

```
$DATA
```

```
HCOOH
```

```
C1
```

```
H
C 1 Ba
O 2 Bb 1 Aa
O 2 Bc 1 Ab 3 Da
H 4 Bd 2 Ac 1 Db
```

```
Ba=1.0999538
```

```
Bb=1.2475465
```

```
Bc=1.2763323
```

```
Bd=0.9759327
```

```
Aa=114.2372299
```

```
Ab=124.0117492
```

```
Ac=121.4536861
```

```
Da=173.3874763
```

```
Db=95.1599395
```

```
$END
```

```
4. $CONTRL SCFTYP=UHF MLEVEL=2 MULT=2 ICHARG=1 RUNTYP=OPTIMIZE
COORD=ZMT NZVAR=9 $END $SYSTEM MEMORY=100000000 MEMDDI=150
$END $ZMAT IZMAT(1)=1,1,2, 1,2,3, 1,2,4, 1,4,5,
2,3,2,1, 2,4,2,1, 2,5,4,2,
3,4,2,1,3, 3,5,4,2,1
$END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 nstep=70 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=6311GBAS $END
$GUESS GUESS=HUCKEL MIX=.T. $END
$DATA
HCOOH
C1
H
C 1 Ba
O 2 Bb 1 Aa
```

O 2 Bc 1 Ab 3 Da  
H 4 Bd 2 Ac 1 Db

Ba=1.0921272

Bb=1.2319660

Bc=1.27181080

Bd=0.9887859

Aa=115.9780616

Ab=115.9702698

Ac=118.0967903

Da=180.00000000

Db=180.00000000

\$END



# Referências Bibliográficas

- [1] Arruda, M. S., Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região da Valência, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2009.
- [2] Oró, J., in: *Lifes's Origin: The Beginnings of Biological Evolution*, ed. J. W. Schopf (University of California Press, 2002) .
- [3] Prudente, F. V. , Estudo do Processo de Fotodissociação de Moléculas, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 1996.
- [4] Mohallem, J. R. and F. V. Prudente, in: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, eds. N. H. Morgon and K. Coutinho. Livraria da Física, 2007.
- [5] Szabo, A. and Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, 1996).
- [6] Messiah, A., *Quantum Mechanics*, 1999.
- [7] Mundim, S. P. , *Espectroscopia de Multicoincidência Aplicada ao Estudo da Fotofragmentação de Moléculas*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, (2007).
- [8] Lopes, E. G. P., *Espectroscopia de Multicoincidência Por Tempo de Vôo Aplicada ao Estudo dos Orbitais de Valência de Moléculas Simples*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, (2008).
- [9] He, H. Y. and Fang, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16139.
- [10] Bertie, J. E. and K. H. Michelian, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 886.
- [11] Francisco, J. S., *J. Chem. Phys.* 96 (1992)1167.
- [12] Ruscic, B., M. Schwarz, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 91, (1989) 6772.

- [13] Schmidt, M. W., Baldrige, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S. J., Windus, T. L., Dupuis, M. and Montgomery, J. A., *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
- [14] Jensen, Jan H. *Molecular Modeling Basics*. New York: CRC Press, 1968.
- [15] Prudente, F. V., *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, (1999).
- [16] Cohen-Tannoudji C., Diu B. e Laloe F., *Quantum Mechanics Vol. 2*, Wiley, New York (1977).
- [17] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*, rev. ed. edn, Addison-Wesley, Reading, MA, 1994.
- [18] Griffiths, D.J., *Mecânica Quântica*: Pearson, 2010.
- [19] Bitencourt, A. C. P., *Estudo de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com Sistemas Moleculares: Transições Radiativas e Fotodissociação com Acoplamento Não Adiabático*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2004.
- [20] Vianna, J. D. M., A. Fazzio, e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [21] Diniz, L. G., *Estudo de Dímeros (H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Além da Aproximação de Born-Oppenheimer*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [22] Demtröder, W., *Atoms, Molecules and Photons*. Ed. Springer, 2005.
- [23] Bernath, P.F., *Spectra of Atoms and Molecules*. Ed. Oxford University Press, 2<sup>o</sup> Edition, 2005.
- [24] Jackson, J. D., *Classical Electrodynamics* (John Wiley e Sons, INC., 1998).
- [25] Griffiths, D.J., *Eletrodinâmica*: Pearson, 2010.
- [26] Goldstein H., *Classical Mechanics*, 2o Edição, Addison-Wesley, Massachusetts (1980).
- [27] Salmón, O. D. R., *Estudo Teórico Computacional da Interação de Átomos com Fullerenos*, Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2005.

- [28] Maneiro, A. M., O Método de Partição Modificado e um Processo de Otimização de Base Atômica Aplicados a Sistemas Diatômicos, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 1998.
- [29] Maneiro, A. M. P., O método de partição modificado e um processo de otimização de base atômica aplicados a sistemas diatômicos, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 1998.
- [30] Roothaan, C. C. J., 1951, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69
- [31] Hohenberg, P., and Kohn, W., *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [32] Junior, J. R. L., Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's Isolados em Matrizes Criogênicas, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraíba, 2008.
- [33] Arruda, P. M., Algumas Considerações sobre o Conjunto de Bases para Cálculos de Propriedades Elétricas, Dissertação de Mestrado, UFES, 2009.
- [34] Filho, E. B. A., Estudo Conformacional de Adutos de Baylissiliman com Atividade Biofarmacológica, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraíba, 2008.
- [35] Shuman, N. S., Johnson, M., Stevens, W. R., Harding, M. E.,
- [36] Sala, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho; Editora Unesp: São Paulo, 1995.
- [37] J. Demaison, M. Herman, and J. Liévin, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164305.
- [38] Davis, R. W., A. G. Robiette, M. C. L. Gerry, E. Bjarnov and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectr.* 81 (1980) 93.
- [39] Leach, S., M. Schwell, D. Talbi, G. Berthier, K. Hottmann, H.-W. Jochims and H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* 286 (2003) 15
- [40] Rudberg, E., T. Brinck, *Chemical Physics* 302 (2004) 217
- [41] Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J Am Chem Soc* 1997, 119, 11715.
- [42] Bjarnov, E. and Hocking, W. M., *Naturforsch, Z. A* 33 (1978) 610.