



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do
Monóxido de Carbono ($X^1\Sigma^+$) e do Óxido Nítrico ($X^2\Pi$):
Um Estudo com o Método MCSCF**

Hélio Tsuzuki

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do
Monóxido de Carbono ($X^1\Sigma^+$) e do Óxido Nítrico ($X^2\Pi$):
Um Estudo com o Método MCSCF**

Hélio Tsuzuki

Orientador: Prof. Delmiro M. Baqueiro

Co-orientador: Prof. Arthur Matos Neto

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

Salvador - 2002

As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do Monóxido de Carbono ($X^1\Sigma^+$) e do Óxido Nítrico ($X^2\Pi$): Um Estudo com o Método MCSCF

Copyright© 2002 Hélio Tsuzuki

e-mail: heliotsuzuki@netscape.net

URL: <http://helo.t.vila.bol.com.br>

T882 Tsuzuki, Hélio

As funções potencial eletrônico e momento de dipolo do monóxido de carbono ($X^1\Sigma^+$) e do óxido nítrico ($X^2\Pi$): um estudo com o método MCSCF / Hélio Tsuzuki. – Salvador: H. Tsuzuki, 2002.

106 p. : il., + 1 CD.

Orientador: Prof. Delmiro M. Baqueiro.

Co-orientador: Prof. Arthur Matos Neto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física, 2002.

1. Física atômica. 2. Física molecular. I. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. II Baqueiro, Delmiro M. III. Título.

CDU : 539.139

Abstract

In this work, by using the method MCSCF, electronic potential curves and dipole moment functions of the Carbon Monoxide (CO) and of the Nitric Oxide (NO), on their fundamentals states, have been calculated. The choice of the configurations was carried through following two procedures: simple and double substitutions and complete subspace. The resultss obtained with the two procedures had been compared between themself and with other ab initio and semi-empirical calculations. The obtained curves are in good agreement with theoretical and experimental results found in literature.

Resumo

Neste trabalho, curvas de potencial eletrônico e funções momento de dipolo do Monóxido de Carbono e do Óxido Nítrico, CO e NO, nos seus estados fundamentais, usando o método MCSCF foram calculadas. A escolha das configurações foi realizada seguindo dois procedimentos: substituições simples e duplas e subespaço completo. Os resultados obtidos com os dois procedimentos foram comparadas entre si e com outros cálculos ab initio e semi-empíricos. As curvas obtidas estão em boa concordância com resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura.

Agradecimentos

Primordialmente

A minha mãe e aos meus irmãos, minha eterna gratidão.

Especialmente

Ao Prof. Delmiro Baqueiro que me aceitou, que me ajudou e orientou neste trabalho.

Ao Prof. Arthur Matos pela colaboração, pelos ensinamentos e discursões..

Aos meus amigos Nonato e João pelo apoio.

Aos meus colegas do Mestrado pelos momentos de alegria.

Aos funcionários do Instituto.

(Este trabalho foi financiado pela CAPES)

“Nunca se percebe o que já foi feito; a gente só nota
o que está por fazer.”

Marie Curie

Dedico este trabalho em
memória do meu pai.

Conteúdo

| | |
|---|------------|
| Lista de Figuras | vii |
| Lista de Tabelas | ix |
| Introdução | 1 |
| 1 Teoria do Orbital Molecular na Segunda Quantização | 5 |
| 1.1 Considerações Gerais | 5 |
| 1.2 Partículas Idênticas e Segunda Quantização | 6 |
| 1.2.1 O Campo Quantizado | 8 |
| 1.2.2 A Representação Número de Partícula | 11 |
| 1.3 O Procedimento Variacional | 14 |
| 1.3.1 O Modelo de Partícula Independente | 20 |
| Hartree-Fock Restrito Camada Fechada (RHF) | 24 |
| Hartree-Fock Restrito Camada Aberta (ROHF) | 25 |
| Hartree-Fock Não Restrito (UHF) | 26 |
| O Método de Campo Autoconsistente e a Aproximação de Roothaan. | 28 |
| 1.3.2 O Modelo de Interação de Configurações (CI) | 31 |
| 1.3.3 O Método Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF) | 32 |
| 2 A Função Momento de Dipolo Elétrico | 35 |
| 2.1 Considerações Gerais | 35 |
| 2.2 A Interação de Moléculas com Campos Elétricos | 35 |
| 2.3 O Momento de Dipolo e as Transições Nucleares | 37 |
| 2.4 Determinação da Função Momento de Dipolo por Procedimentos Semi-Empíricos | 40 |
| 3 Resultados | 43 |
| 3.1 Considerações Gerais | 43 |
| 3.2 A Composição da Expansão Multiconfiguracional | 44 |
| 3.2.1 Métodos de Solução das Equações MCSCF | 45 |
| 3.2.2 O Subespaço Multiconfiguracional | 45 |
| 3.2.3 A Escolha da Base Atômica | 47 |
| 3.3 As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO | 48 |
| 3.3.1 Resultados Obtidos com Substituições Simples e Duplas (SD) | 48 |
| 3.3.2 Resultados Obtidos com Subespaços Completos (FORS) | 51 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.3.3 | Comparação dos Resultados Obtidos com Substituições SD e com FORS | 53 |
| 3.3.4 | Comparação com Outros Resultados | 54 |
| 3.4 | As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO | 57 |
| 3.4.1 | Resultados Obtidos com Substituições SD | 58 |
| 3.4.2 | Resultados Obtidos com FORS | 58 |
| 3.4.3 | Comparação dos Resultados Obtidos com Substituições SD e com FORS | 60 |
| 3.4.4 | Comparação com Outros Resultados | 61 |
| 3.5 | Tabelas | 63 |
| 4 | Conclusões e Perspectivas | 73 |
| A | Aproximação de Born-Oppenheimer | 75 |
| A.1 | Considerações Gerais | 75 |
| A.2 | A Separação dos Movimentos Eletrônico e Nuclear | 75 |
| A.3 | A Situação Adiabática | 78 |
| A.4 | Os Movimentos Vibracional e Rotacional | 79 |
| B | Alguns Resultados Relevantes do Método MCSCF | 83 |
| B.1 | Considerações Gerais | 83 |
| B.2 | Teorema de Brillouin Generalizado | 84 |
| B.3 | Hermiticidade dos Multiplicadores de Lagrange | 86 |
| C | Elementos da Teoria de Perturbação Dependente do Tempo | 89 |
| C.1 | Considerações Gerais | 89 |
| C.2 | A Molécula em um Campo Elétrico Externo | 89 |
| C.3 | Probabilidades de Transição | 92 |
| D | Algoritmos de Automação na Execução do Programa GAMESS | 95 |
| D.1 | Considerações Gerais | 95 |
| D.2 | Ciclo MCSCF Iniciado com uma Solução RHF | 95 |
| D.3 | Ciclo MCSCF (em $R + \Delta R$) Iniciado com uma Solução MCSCF (em R) | 98 |
| D.4 | Algoritmo para Coleta de Dados Relevantes dos Arquivos de Saída | 101 |
| | Bibliografia | 103 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 3.1 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados RHF, MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 4) | 49 |
| 3.2 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 5) | 50 |
| 3.3 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 6) | 50 |
| 3.4 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 8) | 51 |
| 3.5 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (FORS) com Número de Orbitais Virtuais = 2, 3, 4 e 5 | 52 |
| 3.6 | Função Potencial Eletrônico do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5) | 53 |
| 3.7 | Função Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5) | 54 |
| 3.8 | Função Potencial Eletrônico do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 6), Langhoff e Bauschlicher (1995), e Cooper e Kirby (1987) | 55 |
| 3.9 | Função Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 6), Kiriyaama e Rao (2000), Bouanich (1983) Langhoff e Bauschlicher (1995), Cooper e Kirby (1987) | 56 |
| 3.10 | Função Potencial Eletrônico do CO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5), Langhoff (1995), Cooper e Kirby (1987) | 56 |
| 3.11 | Função Potencial Eletrônico do CO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5), Kiriyaama (2000), Bouanich (1983), Langhoff e Bauschlicher (1995), Cooper e Kirby (1987) | 57 |
| 3.12 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com Número de Orbitais Virtuais = 4, 5 e 6 | 59 |
| 3.13 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF (FORS) com Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4 | 59 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.14 | Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e FORS (Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4) | 60 |
| 3.15 | Função Potencial Eletrônico do NO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e Langhoff (1994) | 61 |
| 3.16 | Função Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) Langhoff (1994), Rawllins (1998) e Drabbels e Wodtke (1997) | 62 |
| 3.17 | Função Potencial Eletrônico do NO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4) e Langhoff (1994) | 62 |
| 3.18 | Função Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4), Langhoff (1994), Rawllins (1998) e Drabbels e Wodtke (1997) | 63 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Energias eletrônicas (Hartree) do CO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculadas com substituições SD, usando as partidas 1 (RHF) e 2 (MCSCF). | 64 |
| 3.2 | Momento de dipolo (Debyes) do CO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculados com substituições SD, usando as partidas 1 (RHF) e 2 (MCSCF). | 66 |
| 3.3 | Energias Eletrônicas (Hartree) e Momento de Dipolo (Debye) do CO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculados com procedimento FORS. . . . | 67 |
| 3.4 | Energias Eletrônicas (Hartree) e Momento de Dipolo (Debye) do NO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculados com substituições SD. | 69 |
| 3.5 | Energias Eletrônicas (Hartree) e Momento de Dipolo (Debye) do NO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculados com procedimento FORS. . . . | 70 |

Introdução

O estudo, por métodos teóricos, de propriedades de moléculas, nos seus estados estacionários, tem sido um assunto de grande interesse desde o surgimento da Mecânica Quântica. A aproximação adiabática, formulada inicialmente por Born-Oppenheimer[1] permite separar o movimento eletrônico do nuclear. De fato, nesta aproximação, a solução do movimento eletrônico pode ser encontrada para núcleos considerados fixos e uma superfície de potencial eletrônico construída para várias configurações espaciais, modificando os parâmetros que caracterizam a geometria da molécula. Para moléculas diatômicas, por exemplo, somente um parâmetro, o espaçamento internuclear, define a geometria molecular, e a superfície de potencial eletrônico torna-se uma curva. O movimento nuclear, na citada aproximação, é realizado sob a ação desse potencial eletrônico e pode ser decomposto aproximadamente em movimentos de vibração e rotação.

Assim, a solução do movimento eletrônico é o primeiro passo para a obtenção do estado da molécula. Muitos métodos têm sido propostos para encontrar os estados estacionários eletrônicos, e, dentre esses, é assunto de interesse neste trabalho o método variacional. Neste método, a solução do movimento eletrônico é encontrada em um sub-espaço finito do espaço de Hilbert completo. Aplicado a um modelo de partículas independentes, o método variacional leva às conhecidas equações de Hartree-Fock [2, 3, 4] e, considerando partículas interagentes, leva aos métodos CI (do inglês: *Configuration Interaction*) e MCSCF (do inglês, *Multiconfigurational Self Consistent Field*) [5, 6, 7, 8, 9, 10].

O momento de dipolo é uma propriedade molecular de grande interesse. A sua determinação teórica tem sido tema de muitos trabalhos. Em moléculas neutras, o momento de dipolo é o primeiro termo da distribuição de carga e, desse modo, é importante para a descrição da interação de uma molécula com um campo elétrico externo. Assim, o estudo teórico dessa grandeza física torna-se essencial para a descrição das transições chamadas de dipolo elétrico, das linhas espectrais e de suas intensidades.

Na aproximação adiabática, dispondo de um conjunto de soluções eletrônicas calculadas com os núcleos fixados em várias disposições espaciais da molécula, o momento de dipolo pode ser calculado. Os vários valores de dipolo assim determinados compõem uma superfície de dipolo elétrico, chamada usualmente de função momento de dipolo eletrônico. Esta função, mediada sob uma mesma solução nuclear, dá o valor esperado do momento de dipolo da molécula no respectivo estado molecular (eletrônico, vibracional e rotacional). Por outro lado, considerando dois estados nucleares distintos, esta *mediação* permite obter informações sobre a intensidade da transição entre os dois estados nucleares, através da regra de ouro de Fermi.

É objetivo deste trabalho encontrar teoricamente superfícies de potencial eletrônico e funções momento de dipolo eletrônico usando o método MCSCF. Duas moléculas diatômicas serão estudadas: o Monóxido de Carbono (CO) e o Óxido Nítrico (NO), nos seus estados eletrônicos fundamentais. A escolha desses sistemas pode ser justificada por vários argumentos: são moléculas de grande interesse em vários ramos da ciência como, por exemplo, astrofísica e ciências ambientais; são moléculas simples, permitindo que sejam realizados cálculos exaustivos com bases amplas; o cálculo do potencial eletrônico e das funções momento de dipolo desses sistemas tem sido tema de interesse [11, 12, 13, 14, 15, 16], inclusive atualmente [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Por outro lado, na últimas

duas décadas, o desenvolvimento do procedimento MCSCF e de algoritmos e processadores numéricos mais rápidos tem permitido que esse método seja utilizado para cálculos exaustivos de propriedades moléculares. O método MCSCF é também ponto de partida para cálculos perturbativos e de interação de configurações multi-referência.

A apresentação do trabalho é realizada como segue: no primeiro capítulo, o procedimento variacional é apresentado a partir do método de Segunda Quantização[28, 29, 30, 31, 32] e uma equação variacional geral é derivada; casos particulares desta equação, o modelo de partículas independentes de Hartree-Fock e o método MCSCF, são discutidos; no segundo capítulo, a interação entre uma molécula (considerada como uma distribuição de cargas) e um campo elétrico é estudada e os procedimentos de obtenção da função momento de dipolo apresentados; no terceiro capítulo, os resultados dos cálculos realizados são mostrados e discutidos; no Capítulo 4, as conclusões e perspectivas do trabalho realizado são mostradas.

O trabalho contém, ainda, quatro apêndices: no primeiro, os elementos básicos da aproximação de Born-Oppenheimer são apresentados; no segundo, alguns resultados importantes dos métodos MCSCF são derivados; no terceiro, os elementos básicos da teoria de perturbação dependente do tempo são mostrados e a *regra de ouro* de Fermi derivada; no quarto, algoritmos utilizados para a automação da entrada e saída de dados são apresentados.

Capítulo 1

Teoria do Orbital Molecular na Segunda Quantização

1.1 Considerações Gerais

O estudo de propriedades de sistemas atômicos e moleculares foi uma das primeiras aplicações da Mecânica Quântica. Dessa época, até os dias atuais, métodos tem sido desenvolvidos para os estudos desses sistemas e valores esperados e elementos de matrizes de grandezas de interesse tem sido calculados. No caso de átomos, ou seja, elétrons movendo-se sob a ação de um único núcleo, o movimento translacional pode ser separado via centro de massa e o problema reduz-se, diretamente, ao movimento de elétrons interagentes sob a ação de um campo central. Aplicado à moléculas, o movimento translacional pode também ser separado. Entretanto, graus de movimentos internos (vibrações e rotações) permanecem e devem ser descritos. A aproximação de Born-Oppenheimer (vide apêndice A) permite separar os movimentos nucleares dos eletrônicos. Neste trabalho, o estudo do movimento eletrônico, na aproximação Born-Oppenheimer, é o assunto de interesse.

A formulação da segunda quantização tem sido empregada, principalmente nos últimos trinta anos, no desenvolvimento de métodos para o estudo de moléculas. Embora se possa dizer que essa formulação, em princípio, seja equivalente à formulação no espaço das coordenadas, ela introduz no âmbito do estudo de moléculas métodos e técnicas da teoria de campos e partículas que podem tornar mais direta e elegante a derivação dos métodos da física molecular e, inclusive, facilitar o desenvolvimento de algoritmos computacionais[33].

Ao longo deste capítulo, a formulação da segunda quantização é apresentada, os operadores de criação e destruição definidos, e uma equação variacional eletrônica geral para um sistema composto por núcleos e elétrons submetidos ao potencial coulombiano gerado pelos mesmos é derivada. Situações específicas são estudadas, por exemplo, o modelo de partículas independentes de Hartree-Fock, CI e MCSCF. Algumas dessas equações, em particular as equações MCSCF, são utilizadas no decorrer deste trabalho.

1.2 Partículas Idênticas e Segunda Quantização

A solução do problema eletrônico pressupõe a construção do espaço de Hilbert para um sistema composto de N elétrons. Esta construção pode ser realizada através do produto tensorial de espaços de um elétron \mathcal{E} , ou seja,

$$\mathcal{E}(1, 2, 3, \dots, N) = \mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2) \otimes \dots \otimes \mathcal{E}(N) \quad (1.1)$$

e os espaços de um elétron podem ser gerados a partir de uma base ortonormal

$$|\psi_{i_1}(1)\rangle \equiv |\psi_{i_1}(r_1, \zeta_1)\rangle \equiv |\psi_{i_1}\rangle, \quad i_1 = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.2)$$

com r_1 e ζ_1 representando, respectivamente, coordenadas espaciais e de spin e i_1 definindo um conjunto conveniente de números quânticos necessários à descrição completa do sistema (por exemplo, para elétrons em átomos, este conjunto de variáveis dinâmicas é composto

pela energia e pelos *momenta* angulares orbital e intrínseco).

Uma base para o sistema de N corpos é gerada pelo produto direto das bases dos espaços fatores

$$|\psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N)\rangle \equiv |\psi_{i_1}(1)\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_{i_N}(N)\rangle \quad (1.3)$$

com $i_1, i_2, \dots, i_n = 1, 2, 3, \dots$

A identidade dos elétrons cria restrições sobre os possíveis estados dinâmicos acessíveis ao sistema de N corpos. O spin do elétron é semi-inteiro, e, pode-se mostrar que [30] os estados a N corpos para um sistema multieletrônico definem o setor anti-simétrico do espaço produto $\mathcal{E}(1, 2, 3, \dots, N)$. Uma base desse subespaço pode ser formada pela aplicação, sobre a base do espaço completo, o operador de projeção (usualmente chamado de anti-simetrizador)

$$S_- = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{\eta_{P_i}} P_i \quad (1.4)$$

onde η_{P_i} é o número de transposições necessárias para gerar uma dada permutação P_i . Os vetores base do espaço anti-simétrico podem, assim, serem escritos como

$$S_- |\psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N)\rangle = \frac{1}{N!} \det \begin{pmatrix} |\psi_{i_1}(1)\rangle & \dots & |\psi_{i_N}(1)\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |\psi_{i_1}(N)\rangle & \dots & |\psi_{i_N}(N)\rangle \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Assim, uma base ortonormalizada, anti-simétrica, para o sistema de N elétrons pode ser expressa como

$$|\Phi_I\rangle = |\psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N)\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\psi_{i_1}(1)\rangle & |\psi_{i_2}(1)\rangle & \dots & |\psi_{i_N}(1)\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |\psi_{i_1}(N)\rangle & |\psi_{i_2}(N)\rangle & \dots & |\psi_{i_N}(N)\rangle \end{vmatrix}, \quad (1.6)$$

onde

$$|\psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N)\rangle_- = \sqrt{N!} S_- |\psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N)\rangle$$

desde que

$$\langle \psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N) | S_- | \psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N) \rangle = \frac{1}{N!}, \quad (1.7)$$

os $|\Phi_I\rangle$ sendo usualmente chamados de determinantes de Slater. Segue, então, que qualquer estado do sistema de N elétrons pode ser escrito como uma combinação linear desses determinantes,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_I c_I(t) |\Phi_I\rangle \quad (1.8)$$

A informação física contida no determinante de Slater, em vista da indistingui-
bilidade, é apenas o número de corpos em cada estado de uma partícula. Assim, pode-se
pensar em uma formulação que diretamente contemple o número de partículas em cada
estado. Neste procedimento, um determinante de Slater pode ser representado por um
conjunto infinito de zeros e uns (em vista do princípio de exclusão de Pauli), ou seja,

$$|\Phi_I\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty\rangle, \quad (1.9)$$

com a restrição de que a soma dos n_i seja N , o número total de partículas do sistema.

Deste modo, o estado geral $|\Psi(t)\rangle$ pode ser escrito como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1, \dots, n_\infty=0}^1 c(n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty; t) |n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty\rangle \quad (1.10)$$

Esta é a formulação *natural* para um problema de N partículas idênticas com spin
semi-inteiro¹ (conhecida como representação número), já que, de partida, a indistinguibi-
lidade é incorporada. A representação número é a base para a formulação conhecida como
segunda quantização.

1.2.1 O Campo Quantizado

A utilização do formalismo da segunda quantização exige a introdução de um
campo de operadores $\hat{\psi}(x, t)$, com $x = (\vec{r}, \zeta)$ designando as coordenadas espaciais e de

¹Com spin inteiro, os n_i podem assumir qualquer valor no conjunto dos naturais, mantendo-se a restrição de que sua soma seja N .

spin, atuando sobre um espaço de Hilbert[29]. Esse campo é usualmente denominado campo de Schrödinger quantizado e, no caso de sistemas fermiônicos não-relativísticos, é definido através das seguintes relações algébricas

$$\begin{aligned} \left[\widehat{\psi}(x, t), \widehat{\psi}^\dagger(x', t) \right]_+ &= \delta(x - x') \\ \left[\widehat{\psi}(x, t), \widehat{\psi}(x', t) \right]_+ &= 0 \\ \left[\widehat{\psi}^\dagger(x, t), \widehat{\psi}^\dagger(x', t) \right]_+ &= 0, \end{aligned} \quad (1.11)$$

onde $\widehat{\psi}^\dagger(x, t)$ é o conjugado hermitiano de $\widehat{\psi}(x, t)$ e $[a, b]_+ = ab + ba$.

A dinâmica do sistema é dada, na descrição de Heisenberg, pela relação

$$i \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\psi}(x, t) = \left[\widehat{H}, \widehat{\psi}(x, t) \right], \quad (1.12)$$

onde \widehat{H} é o Hamiltoniano do campo,

$$\widehat{H} \equiv \int dx \widehat{\psi}^\dagger(x, t) h \widehat{\psi}(x, t) + \frac{1}{2} \int dx dx' \widehat{\psi}^\dagger(x, t) \widehat{\psi}^\dagger(x', t) g \widehat{\psi}(x', t) \widehat{\psi}(x, t) \quad (1.13)$$

com h representando a energia cinética e a interação com campos externos e g descreve a interação entre os férmions. A evolução temporal do sistema é, então, governada pela equação não-linear

$$i \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\psi}(x, t) = h \widehat{\psi}(x, t) + \int dx' \widehat{\psi}^\dagger(x', t) g \widehat{\psi}(x', t) \widehat{\psi}(x, t). \quad (1.14)$$

Na imagem de Schrödinger (na qual são os estados que dependem do tempo) a dinâmica do sistema é escrita como

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \widehat{H} |\Psi(t)\rangle. \quad (1.15)$$

A solução geral desta equação pode ser posta na forma[29]

$$|\Psi(t)\rangle = \Phi_0(t) |0\rangle + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{N!}} \int dx_1 \dots dx_N \Phi_N(t; x_1, \dots, x_N) |x_1 \dots x_N\rangle \quad (1.16)$$

sendo

$$|x_1 \dots x_N\rangle = \widehat{\psi}^\dagger(x_1) \dots \widehat{\psi}^\dagger(x_N) |0\rangle \quad (1.17)$$

os auto-estados do operador número de ocupação \widehat{N} com autovalor $N = 0, 1, 2, \dots$, ou seja,

$$\widehat{N} |x_1 \dots x_N\rangle = N |x_1 \dots x_N\rangle \quad (1.18)$$

sendo \widehat{N} dado por

$$\widehat{N} \equiv \int dx \widehat{\psi}^\dagger(x) \widehat{\psi}(x). \quad (1.19)$$

O auto-estado $|0\rangle$, associado ao autovalor 0 e ortonormalizado, é usualmente referido como estado de vácuo, o que permite interpretar os operadores de campo $\widehat{\psi}(x)$ e $\widehat{\psi}^\dagger(x)$ como entes que destroem e criam um férmion no ponto x , respectivamente. Segue então que

$$\Phi_N(t; x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle x_1 \dots x_N | \Psi(t) \rangle \quad (1.20)$$

pode ser interpretado como amplitude de probabilidade de encontrar N férmions (quanta do campo) presentes e localizados nos pontos $x_1 \dots x_N$, no instante t . Note-se que, em virtude das relações algébricas impostas ao campo, as amplitudes Φ_N e os vetores-base $|x_1 \dots x_N\rangle$ são naturalmente anti-simetrizados.

Vale observar que, nas situações que o número de férmions não varia com o tempo (o caso não-relativístico), os estados do campo são descritos pelos auto-estados do operador \widehat{N}

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int dx_1 \dots dx_N \Phi_N(t; x_1, \dots, x_N) |x_1 \dots x_N\rangle, \quad (1.21)$$

com as amplitudes de probabilidade $\Phi_N(t; x_1, \dots, x_N)$ satisfazendo a equação de Schrödinger para um sistema de N partículas

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_N(t; x_1, \dots, x_N) = H \Phi_N(t; x_1, \dots, x_N). \quad (1.22)$$

onde

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N g_{ij} . \quad (1.23)$$

Assim, esta equivalência (entre os estados do campo de Schrödinger anti-simétrico quantizado, com N quanta presentes, e os estados de um sistema de N -férmions) permite o emprego da linguagem e das técnicas da Teoria Quântica de Campos no tratamento de sistemas fermiônicos. Em particular, as matrizes densidades reduzidas a um e a dois corpos, $\gamma(x, x'; t)$ e $\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2; t)$ utilizadas nos desenvolvimentos de métodos de cálculo de propriedades de sistemas de férmions interagentes podem serem escritas como valores esperados de formas multilineares do operador de campo, ou seja,

$$\gamma(x, x'; t) = \langle \Psi(t) | \widehat{\psi}^\dagger(x) \widehat{\psi}(x') | \Psi(t) \rangle , \quad (1.24)$$

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2; t) = \langle \Psi(t) | \widehat{\psi}^\dagger(x'_1) \widehat{\psi}^\dagger(x'_2) \widehat{\psi}(x_2) \widehat{\psi}(x_1) | \Psi(t) \rangle . \quad (1.25)$$

1.2.2 A Representação Número de Partícula

A descrição do campo quantizado de Schrödinger anti-simétrico $\widehat{\psi}(x)$, até aqui, foi desenvolvida no espaço das *configurações*. Entretanto, usualmente, as grandezas mais relevantes são as energias, momenta lineares, angulares e intrínsecos e não as posições das partículas. Assim, torna-se necessário introduzir operadores, \widehat{a}_i^\dagger e \widehat{a}_i , que criem ou destruam partículas com energias e momenta conhecidos. Esses operadores são definidos, de forma implícita, através do campo de Schrödinger, ou seja,

$$\begin{aligned} \widehat{\psi}(x) &= \sum_i \psi_i(x) \widehat{a}_i \\ \widehat{\psi}^\dagger(x) &= \sum_i \psi_i^*(x) \widehat{a}_i^\dagger, \end{aligned} \quad (1.26)$$

sendo $\{\psi_i(x)\}$ um conjunto ortonormal e completo de funções a uma partícula. Os operadores \hat{a}_i e \hat{a}_i^\dagger , considerando as equações de anticomutação para os campos (1.11), atendem às seguintes relações

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger]_+ &= \delta_{ij} \\ [\hat{a}_i, \hat{a}_j]_+ &= 0 \\ [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger]_+ &= 0, \end{aligned} \tag{1.27}$$

as duas últimas relações implicam que $(\hat{a}_i)^2 = (\hat{a}_i^\dagger)^2 = 0$, e expressam o *princípio de exclusão de Pauli*.

De modo explícito, \hat{a}_i e \hat{a}_i^\dagger podem ser dados em termos do campo de Schrödinger como

$$\begin{aligned} \hat{a}_i &= \int dx \psi_i(x) \hat{\psi}(x) \\ \hat{a}_i^\dagger &= \int dx \psi_i^*(x) \hat{\psi}^\dagger(x). \end{aligned} \tag{1.28}$$

As funções a uma partícula $\psi_i(x)$, podem ser obtidas calculando o valor esperado de $\hat{\psi}(x) \hat{a}_i^\dagger$ sobre o estado de vácuo, ou seja,

$$\psi_i(x) = \langle 0 | \hat{\psi}(x) \hat{a}_i^\dagger | 0 \rangle, \tag{1.29}$$

o que reforça a interpretação de que o operador \hat{a}_i^\dagger cria um elétron no estado descrito por $|\psi_i\rangle$.

O operador número, dado em (1.19) pode ser expresso como,

$$\hat{N} = \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = \sum_i \hat{n}_i \tag{1.30}$$

onde os \hat{n}_i representam os operadores número a um corpo, com

$$\hat{n}_i^2 = \hat{n}_i \tag{1.31}$$

e, como esperado, seus autovalores são 0 ou 1 (novamente o princípio de Pauli).

Uma base para o tratamento do problema de N férmions, na representação número de partícula, pode ser dada como

$$|\Phi_I\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty\rangle = \prod_i \hat{a}_i^\dagger |0\rangle$$

com a restrição

$$N = \sum_i n_i. \quad (1.32)$$

A solução geral para um problema de N férmions interagentes é dada por

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1, \dots, n_\infty=0}^1 c(n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty; t) |n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty\rangle$$

O Hamiltoniano do sistema (1.13), pode ser reescrito como

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \hat{\gamma}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \hat{\Gamma}_{ij,kl} \quad (1.33)$$

onde

$$\hat{\gamma}_{ij} = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (1.34)$$

e

$$\hat{\Gamma}_{ij,kl} = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \quad (1.35)$$

que são, na representação número, os equivalentes aos operadores densidade a um e a dois corpos, cujos valores esperados foram dados em (1.24) e (1.25).

Assim, a matriz densidade reduzida a um corpo, pode ser expressa como

$$\begin{aligned} \gamma(x, x') &= \sum_{ij} \psi_i^*(x) \psi_j(x') \langle \Psi | \hat{\gamma}_{ij} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{ij} \psi_i^*(x) \psi_j(x') \gamma_{ij} \end{aligned} \quad (1.36)$$

com

$$\gamma_{ij} = \langle \Psi | \hat{\gamma}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{IJ} c_I^* c_J \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_J \rangle. \quad (1.37)$$

De modo similar, a matriz densidade reduzida a dois corpos pode ser posta na forma

$$\begin{aligned}\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) &= \sum_{ijkl} \psi_i^*(x'_1) \psi_k^*(x'_2) \psi_l(x_2) \psi_j(x_1) \langle \Psi | \hat{\Gamma}_{ij,kl} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{ijkl} \psi_i^*(x'_1) \psi_k^*(x'_2) \psi_l(x_2) \psi_j(x_1) \Gamma_{ij,kl}\end{aligned}\quad (1.38)$$

com

$$\Gamma_{ij,kl} = \langle \Psi | \hat{\Gamma}_{ij,kl} | \Psi \rangle = \sum_{IJ} c_I^* c_J \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j | \Phi_J \rangle. \quad (1.39)$$

1.3 O Procedimento Variacional

O problema que nos interessa diretamente é encontrar soluções para os estados estacionários eletrônicos de uma molécula. Como já dito anteriormente, no âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer a molécula pode ser considerada como um estado ligado de elétrons interagentes sob a ação de um potencial criado por núcleos fixos. O operador hamiltoniano eletrônico da molécula \hat{H}_e dado por (1.33)

$$\hat{H}_e = \sum_{i,j} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \hat{\gamma}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \hat{\Gamma}_{ij,kl} \quad (1.40)$$

com h e g dados por²

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \quad (1.41)$$

$$g = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.42)$$

onde h contém a energia cinética do elétron e a interação elétron-núcleo e g representa a interação elétron-elétron.

²Estão em unidades atômicas, $\hbar = 1$, $e = 1$, $m = 1$, e $a_0 = 1$. A unidade de energia é hartree, 1 hartree $\cong 27,2116$ eV $\cong 219.475$ cm⁻¹, e a unidade de comprimento é borh, 1 borh $\cong 0,529177$ Å

Os estados estacionários do sistema são encontrados resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}_e |\Psi_E\rangle = E |\Psi_E\rangle. \quad (1.43)$$

com

$$|\Psi_E\rangle = \sum_{n_1, \dots, n_\infty=0}^1 c_E(n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty) |n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty\rangle \equiv \sum_I (c_I)_E |\Phi_I\rangle, \quad (1.44)$$

e somos conduzidos à forma matricial da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\mathcal{H}\mathcal{C}_E = E\mathcal{C}_E \quad (1.45)$$

onde os elementos de \mathcal{H} são dados por

$$\mathcal{H}_{IJ} = \langle \Phi_I | H_e | \Phi_J \rangle \quad (1.46)$$

e \mathcal{C}_E é um vetor dos coeficientes $c_E(n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty) \equiv (c_I)_E$.

Deste modo, pelo menos em princípio, as soluções podem ser encontradas. Entretanto, alguns questões necessitam ser examinadas:

a) a expansão em determinantes de Slater é infinita e, para efeitos práticos, deve ser truncada em alguma ordem; por esta razão, a qualidade desses determinantes de Slater deve ser a melhor possível para que, com um pequeno número desses elementos, propriedades do sistema possam ser calculadas em boa concordância com dados empíricos;

b) a qualidade dos determinantes de Slater depende da qualidade dos estados de uma partícula; em particular, os orbitais moleculares devem conter informações da simetria molecular e da interação elétron-eletron; uma base a uma partícula poderia ser encontrada resolvendo-se a equação de Schrödinger para o hamiltoniano do *core* h ,

$$h |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (1.47)$$

mas, embora esta base contenha informações de simetria não carrega qualquer informação da interação entre os elétrons.

Assim, torna-se necessário encontrar um procedimento para, de maneira sistemática, obter bons orbitais moleculares. Este procedimento é o método variacional.

A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser interpretada como a equação de condição para a existência de extremo de um funcional $\mathcal{F}(\Psi)$, definido no espaço de Hilbert anti-simétrico e dado por,

$$\mathcal{F}(\Psi) = \langle \Psi_E | \hat{H} | \Psi_E \rangle, \quad (1.48)$$

ou seja,

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \Psi_E} = \hat{H} | \Psi_E \rangle - E | \Psi_E \rangle = 0, \quad (1.49)$$

e, deste modo, no espaço de Hilbert completo, o procedimento variacional é completamente análogo à solução da equação de autovalor (1.43).

Na interpretação variacional pode-se considerar que não somente os coeficientes mas também os estados de um corpo são incógnitas, ou seja, pode-se escrever,

$$\mathcal{F}(\Psi) \equiv \mathcal{F}(\mathcal{C}_I, \psi_i). \quad (1.50)$$

A variação de $\mathcal{F}(\mathcal{C}_I, \psi_i)$ está sujeita aos vínculos de normalização de $|\Psi_E\rangle$ e de ortonormalidade da base a um corpo, de modo que

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.51)$$

$$\sum_I |c_I|^2 = 1 \quad (1.52)$$

A solução deste problema variacional pode ser encontrada utilizando o método de multiplicadores de Lagrange, ou seja, definindo um funcional auxiliar \mathcal{I} dado por

$$\mathcal{I} = \mathcal{F} - \lambda_0 \left(\sum_I |c_I|^2 - 1 \right) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (1.53)$$

e, desse modo, assegurando que as variáveis c_I e ψ_i podem ser consideradas independentes.

Calculando o diferencial de \mathcal{I} obtém-se

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{I} = & \sum_{ij} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \delta\gamma_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \delta\Gamma_{ij,kl} + \sum_{ij} (\langle \delta\psi_i | h | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | h | \delta\psi_j \rangle) \gamma_{ij} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (\langle \delta\psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle + \langle \psi_i \delta\psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle + \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \delta\psi_l \rangle + \langle \psi_i \psi_k | g | \delta\psi_j \psi_l \rangle) \Gamma_{ij,kl} \\ & - \lambda_0 \sum_I (\delta c_I^* c_I + c_I^* \delta c_I) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \delta\psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \delta\psi_j \rangle), \end{aligned} \quad (1.54)$$

o que pode ser reescrito, considerando as definições e propriedades das matrizes densidade reduzidas γ_{ij} e $\Gamma_{ij,kl}$, como

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{I} = & \sum_{ij} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \sum_{IJ} (\delta c_I^* c_J + c_I^* \delta c_J) \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_J \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \sum_{IJ} (\delta c_I^* c_J + c_I^* \delta c_J) \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j | \Phi_J \rangle \\ & + \sum_{ij} (\langle \delta\psi_i | h | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | h | \delta\psi_j \rangle) \gamma_{ij} + \sum_{ijkl} (\langle \delta\psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle + \langle \psi_i \psi_k | g | \delta\psi_j \psi_l \rangle) \Gamma_{ij,kl} \\ & - \lambda_0 \sum_I (\delta c_I^* c_I + c_I^* \delta c_I) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \delta\psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \delta\psi_j \rangle), \end{aligned} \quad (1.55)$$

e, após algumas operações algébricas, posto na forma

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{I} = & \sum_I \delta c_I^* \left(\sum_{ij} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \sum_J c_J \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_J \rangle \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \sum_J c_J \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j | \Phi_J \rangle - \lambda_0 c_I \right) \\ & + \sum_i \langle \delta\psi_i | \sum_j h | \psi_j \rangle \gamma_{ij} + \sum_{jkl} \langle \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \Gamma_{ij,kl} - \sum_j \lambda_{ij} | \psi_j \rangle + c.c., \end{aligned} \quad (1.56)$$

A condição de extremo de \mathcal{I} ,

$$\delta\mathcal{I} = 0, \quad (1.57)$$

e o fato das variações nos c_I e $|\psi_j\rangle$ (e seus complexos conjugados e duais, respectivamente) serem independentes implicam que os coeficientes associados a essas variações devem se anular. Dessa maneira, obtém-se

$$0 = \sum_J \left(\sum_{ij} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_J \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j | \Phi_J \rangle \right) c_J - \lambda_0 c_I \quad (1.58)$$

ou, ainda,

$$\sum_J \mathcal{H}_{IJ} c_J = \lambda_0 c_I, \quad (1.59)$$

o que permite interpretar o multiplicador de lagrange λ_0 (ver a equação (1.45)) como as energias dos estados estacionários. De modo análogo, anulando-se os coeficientes associados à variação dos $|\psi_j\rangle$, encontra-se

$$\sum_j F_{ij} |\psi_j\rangle = \sum_j \lambda_{ij} |\psi_j\rangle, \quad (1.60)$$

onde

$$F_{ij} = h\gamma_{ij} + \sum_{kl} \langle \psi_k | g | \psi_l \rangle \Gamma_{ij,kl}. \quad (1.61)$$

representa uma matriz de operadores de uma partícula, e os multiplicadores de Lagrange λ_{ij} compõem uma matriz hermitiana (vide apêndice B.3).

Uma inspeção direta da forma dos operadores F_{ij} indica que (1.61) representa um conjunto de equações acopladas e não-lineares de terceira ordem nos $|\psi_l\rangle$.

As duas equações (1.59) e (1.60) descrevem as condições de extremo do funcional \mathcal{I} e foram definidas para o espaço de Hilbert anti-simétrico completo. São equações acopladas, desde que os melhores $|\psi_j\rangle$ que comporão os determinantes de Slater são encontrados de (1.60) enquanto que as matrizes densidade γ_{ij} e $\Gamma_{ij,kl}$, dadas por (1.37) e (1.39) são obtidas de (1.59).

Uma forma conveniente de expressar os multiplicadores de Lagrange λ_{ij} , e que servirá, mais adiante, para discutir o significado físico dessas quantidades é fazer $\lambda_{ij} = \gamma_{ij}\epsilon_i$ e reescrever a equação anterior como

$$\sum_j F_{ij} |\psi_j\rangle = \sum_j \gamma_{ij} \epsilon_i |\psi_j\rangle. \quad (1.62)$$

A energia eletrônica total, o valor esperado de (1.40), pode ser expresso como

$$E_e = \sum_{i,j} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \gamma_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \Gamma_{ij,kl} \quad (1.63)$$

e as energias orbitais podem ser postas na forma

$$\epsilon_i = \frac{1}{\gamma_{ij}} \sum_j \langle \psi_i | F_{ij} | \psi_j \rangle \quad (1.64)$$

de modo que a energia eletrônica total pode ser reescrita como

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \gamma_{ij} (\epsilon_i \delta_{ij} + \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle) \quad (1.65)$$

É usual escrever a energia eletrônica total adicionando a interação coulombiana entre os núcleos. Esta adição torna-se importante quando se quer estudar geometrias de equilíbrio das moléculas. Deste modo, no que segue, a energia eletrônica será considerada como

$$E_e = \sum_{i,j} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \gamma_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \Gamma_{ij,kl} + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.66)$$

A interpretação variacional da equação de autovalor(1.43) conduz a equações acopladas que permitem determinar, simultaneamente, as melhores funções-base para compor os determinantes de Slater e os coeficientes associados aos mesmos. Note-se que, no espaço completo, nem a equação de autovalor e muito menos as equações variacionais podem ser resolvidas exatamente, desde que a expansão em determinantes é, em princípio, infinita.

O espectro de energia é limitado inferiormente, o que assegura que qualquer solução conduz a uma cota superior da energia do sistema³. Desta forma, é possível definir procedimentos sistemáticos de aproximação formulando o problema variacional em convenientes subespaços do espaço de Hilbert completo. Neste subespaço escolhido, o procedimento variacional permite obter uma boa descrição do estado fundamental do sistema e, impondo condições subsidiárias (por exemplo, escolhendo o spin total do sistema), pode ser utilizado para descrever estados excitados.

Desse modo, as vantagens do procedimento variacional tornam-se evidentes, desde que permite encontrar: a) estados de uma partícula que incorporam parte expressiva da interação entre os elétrons; b) uma combinação linear com um número pequeno de termos que contém informações relevantes do sistema em estudo.

As equações (1.59) e (1.60) são equações *master* do método variacional. Nas seções que seguem, em subespaços escolhidos do espaço de Hilbert completo, o procedimento variacional será aplicado e as equações de condição em cada subespaço estudado serão apresentadas como casos particulares das equações gerais. Note-se que, usualmente, as equações variacionais, em cada subespaço escolhido, são derivadas separadamente e não da forma unificada que será aplicada neste trabalho[10].

1.3.1 O Modelo de Partícula Independente

A escolha mais simples do subespaço de atuação do procedimento variacional é considerar um subespaço de uma dimensão, ou seja, supor que a combinação linear de determinantes reduz-se a um único determinante de Slater $|\Phi_0\rangle$ (que, em princípio, tem a forma funcional de uma solução para um sistema de N partículas sem interação). Este procedimento é usualmente chamado de modelo Hartree-Fock.

³Esta é uma forma de expressar o teorema de Ritz [30]

Neste caso, as densidades a uma e duas partículas, (1.37) e (1.39) ficam dadas por

$$\gamma_{ij}^{\text{HF}} = n_i \delta_{ij}, \quad (1.67)$$

$$\Gamma_{ij,kl}^{\text{HF}} = n_i n_k (\delta_{ij} \delta_{kl} - \delta_{il} \delta_{jk}), \quad (1.68)$$

$$= n_i n_k (1 - P_{jl}) \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (1.69)$$

onde P_{jl} é um operador que permuta os índices j e l . Com essas expressões para as densidades, os operadores F_{ij} (que definem uma matriz $N \times N$ de operadores) tornam-se

$$\begin{aligned} F_{ij} &= h\gamma_{ij}^{\text{HF}} + \sum_{kl} \langle \psi_k | g | \psi_l \rangle \Gamma_{ij,kl}^{\text{HF}} \\ &= hn_i \delta_{ij} + \sum_{kl} \langle \psi_k | g | \psi_l \rangle n_i n_k (1 - P_{jl}) \delta_{ij} \delta_{kl} \\ &= \left(n_i h + n_i \sum_k \langle \psi_k | g | \psi_k \rangle n_k (1 - P_{jk}) \right) \delta_{ij} \\ &= n_i \left(h + \sum_k n_k \langle \psi_k | g | \psi_k \rangle - \sum_k n_k \langle \psi_k | g P_{jk} | \psi_k \rangle \right) \delta_{ij} \\ &= n_i \left(h + \sum_k n_k \langle \psi_k | g (1 - P_{jk}) | \psi_k \rangle \right) \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (1.70)$$

O conjunto de equações

$$\sum_j F_{ij} |\psi_j\rangle = \sum_j \gamma_{ij} \epsilon_i |\psi_j\rangle$$

pode ser reescrito, substituindo F_{ij} pela expressão dada em (1.70), como

$$\sum_j (n_i h + n_i \sum_k n_k \langle \psi_k | g (1 - P_{jk}) | \psi_k \rangle) \delta_{ij} |\psi_j\rangle = \sum_j n_i \delta_{ij} \epsilon_i |\psi_j\rangle \quad (1.71)$$

e realizando as somas, obtém-se

$$F_{ii} |\psi_i\rangle \equiv n_i h + n_i \sum_{k=1}^N n_k \langle \psi_k | g (1 - P_{ik}) | \psi_k \rangle |\psi_i\rangle = n_i \epsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.72)$$

Note, ainda, que os números de ocupação n_i e n_k são todos unitários e podem ser omitidos, permitindo escrever,

$$F |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.73)$$

onde

$$F = h + \sum_{k=1}^N \langle \psi_k | g(1 - P_{ik}) | \psi_k \rangle. \quad (1.74)$$

As equações acima, usualmente chamadas equações de Hartree-Fock, permite obter os spin-orbitais que comporão o determinante de Slater $|\Phi_0\rangle$ e os ϵ_i podem ser interpretados como energias orbitais associadas aos $|\psi_i\rangle$. Note-se, novamente, que o conjunto de equações acima é não linear (em terceira ordem nos $|\psi_i\rangle$) e acoplado (o operador de Hartree-Fock $F_{ii} \equiv F$, depende dos spin-orbitais moleculares).

A energia eletrônica total do sistema, neste caso, torna-se

$$E_{\text{HF}} = \sum_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ik} \langle \psi_i \psi_k | g(1 - P_{ik}) | \psi_i \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.75)$$

Na derivação até aqui realizada, nenhuma consideração foi feita sobre os estados de spin dos spin-orbitais moleculares $|\psi_i\rangle$. Entretanto, a combinação dos estados de spin define a multiplicidade do estado e conduz a problemas variacionais distintos. Para tornar explícito o subespaço de Hilbert escolhido, os $|\psi_i\rangle$ serão postos na forma

$$|\psi_i\rangle = |\varphi_i\rangle |\zeta_i\rangle, \quad (1.76)$$

com os $|\varphi_i\rangle$ sendo chamados de orbitais moleculares e os $|\zeta_i\rangle$ descrevendo os estados de spin das partículas. Esta fatoração não representa qualquer restrição sobre o estado $|\psi_i\rangle$ desde que o operador hamiltoniano do sistema não depende de spin.

Números de ocupação $n_{i\uparrow}$ e $n_{i\downarrow}$, associados às projeções de spin de $|\psi_i\rangle$, devem ser definidos. Agora, os números de ocupação n_i são definidos sobre o conjunto dos $|\varphi_i\rangle$ e dados por

$$n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \quad (1.77)$$

podendo assumir os valores 0, 1, 2, mantida a restrição de que a soma dos n_i deve ser N , o número total de elétrons. De modo análogo, as matrizes densidades a um e a dois corpos

γ_{ij}^{HF} e $\Gamma_{ij,kl}^{HF}$ são definidas sobre o conjunto dos orbitais moleculares e expressas como

$$\gamma_{ij}^{HF} = n_i \delta_{ij} = (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) \delta_{ij}, \quad (1.78)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij,kl}^{HF} &= n_i n_k \delta_{ij} \delta_{kl} - (n_{i\uparrow} n_{k\uparrow} + n_{i\downarrow} n_{k\downarrow}) \delta_{il} \delta_{jk} \\ &= (n_i n_k - P_{jl} (n_{i\uparrow} n_{k\uparrow} + n_{i\downarrow} n_{k\downarrow})) \delta_{ij} \delta_{kl} \end{aligned} \quad (1.79)$$

Os elementos de matriz dos operadores h e g são

$$\langle \psi_i | h | \psi_j \rangle = \langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle \delta_{\zeta_i \zeta_j} \quad (1.80)$$

$$\langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle = \langle \varphi_i \varphi_k | g | \varphi_j \varphi_l \rangle \delta_{\zeta_i \zeta_j} \delta_{\zeta_k \zeta_l} \quad (1.81)$$

e os operadores F_{ij} podem ser escritos como

$$\begin{aligned} F_{ij} &= h \gamma_{ij}^{HF} + \sum_{kl} \langle \varphi_k | g | \varphi_l \rangle \delta_{\zeta_k \zeta_l} \Gamma_{ij,kl}^{HF} \\ &= \left(h n_i + \sum_{kl} \langle \varphi_k | g | \varphi_l \rangle \delta_{\zeta_k \zeta_l} (n_i n_k - (n_{i\uparrow} n_{k\uparrow} + n_{i\downarrow} n_{k\downarrow}) P_{jl}) \delta_{kl} \right) \delta_{ij} \\ &= \left(h n_i + \sum_k n_i n_k \langle \varphi_k | g | \varphi_l \rangle - \sum_k \frac{n_i}{n_i} (n_{i\uparrow} n_{k\uparrow} + n_{i\downarrow} n_{k\downarrow}) \langle \varphi_k | g | \varphi_k \rangle P_{jk} \right) \delta_{ij} \\ &= n_i \left(h + \sum_k n_k \langle \varphi_k | g | \varphi_l \rangle - \frac{1}{n_i} \sum_k (n_{i\uparrow} n_{k\uparrow} + n_{i\downarrow} n_{k\downarrow}) \langle \varphi_k | g | \varphi_k \rangle P_{jk} \right) \delta_{ij} \end{aligned}$$

e, novamente, substituindo F_{ij} na equação (1.60) encontra-se

$$\begin{aligned} F_{ii} |\varphi_i\rangle &= n_i \left(h + \sum_{k=1}^p \left\langle \varphi_k \left| g \left(n_k - \frac{1}{n_i} (n_{i\uparrow} n_{k\uparrow} + n_{i\downarrow} n_{k\downarrow}) P_{ik} \right) \right| \varphi_k \right\rangle \right) |\varphi_i\rangle \\ &= n_i \epsilon_i |\varphi_i\rangle, \end{aligned} \quad (1.82)$$

onde $i = 1, \dots, p$ com p sendo o número de orbitais moleculares $|\varphi_i\rangle$ empregados no determinante $|\Phi_0\rangle$ e deve satisfazer a restrição

$$N \geq p \geq N/2,$$

onde o limite superior significa que todos os $|\varphi_i\rangle$ são simplesmente ocupados e o limite inferior que são todos duplamente ocupados (para N par). Note que, agora, desde que os

números de ocupação n_i e n_k permanecem na definição de F_{ii} , a equação (1.82) representa, efetivamente, um conjunto de p equações não-lineares acopladas.

A energia eletrônica total pode ser reescrita como

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^p n_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^p [n_i n_k \langle \varphi_i \varphi_k | g | \varphi_i \varphi_k \rangle - (n_{i\uparrow} n_{k\uparrow} + n_{i\downarrow} n_{k\downarrow}) \langle \varphi_i \varphi_k | g | \varphi_i \varphi_k \rangle] + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.83)$$

A escolha dos números de ocupação dos orbitais moleculares, ou seja, a forma específica de $|\Phi_0\rangle$, permite encontrar formas particulares dos operadores F_{ii} e escrever o sistema de equações (1.82) para os orbitais moleculares. Nas subseções seguintes, algumas situações serão discutidas.

Hartree-Fock Restrito Camada Fechada (RHF)

Nesta situação, os orbitais moleculares $|\varphi_i\rangle$ são considerados, todos, duplamente ocupados (N é par, $p = N/2$). Assim, o sistema (1.82) pode ser reescrito como

$$F_{ii} |\varphi_i\rangle \equiv 2 \left(h + \sum_{k=1}^{N/2} \langle \varphi_k | g (2 - P_{ik}) | \varphi_k \rangle \right) |\varphi_i\rangle = 2\epsilon_i |\varphi_i\rangle, \quad i = 1, N/2. \quad (1.84)$$

e pode-se associar um único operador $F \equiv F_{ii}/2$ dado por

$$F = h + \sum_{k=1}^{N/2} \langle \varphi_k | g (2 - P_{ik}) | \varphi_k \rangle \quad (1.85)$$

de modo a obter

$$F |\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle \quad \text{para } i = 1, \dots, N/2.$$

onde as energias orbitais $\epsilon_i = \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle$ são dadas por

$$\epsilon_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{k=1}^{N/2} \langle \varphi_i \varphi_k | g (2 - P_{ik}) | \varphi_i \varphi_k \rangle. \quad (1.86)$$

A energia eletrônica total, expressa em termos dos ϵ_i , torna-se

$$\begin{aligned}
 E_{\text{RHF}} &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \sum_{i,k=1}^{N/2} \langle \varphi_i \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_i \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
 &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,k=1}^{N/2} \langle \varphi_i \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_i \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.87)
 \end{aligned}$$

Note que, a energia total, não pode ser posta como uma soma dos ϵ_i pois, se assim fosse feito, a interação entre um par (i, k) seria contada duplamente.

Hartree-Fock Restrito Camada Aberta (ROHF)

Neste caso os números de ocupação n_i associados aos orbitais moleculares são definidos de modo a permitir a descrição de estados de alta multiplicidade de spin. Escrevendo o número de elétrons do sistema como $N = 2N_d + M$, onde N_d é o número de orbitais moleculares duplamente ocupados e M o número de singularmente ocupados (todos com a mesma projeção s_z de spin) pode-se representar estados de multiplicidade $M + 1$. Com número de partículas N ímpar, estados dubletos, quartetos, etc podem ser representados. Com N par, tripletos, quintetos, etc podem ser descritos. Nesta situação, o sistema de equações (1.82) pode ser reescrito como dois conjuntos de equações acopladas

$$\begin{aligned}
 F_{ii} |\varphi_i\rangle &= \left(h + \sum_{k=1}^{N_d} \langle \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_k \rangle + \sum_{k=N_d+1}^{N_d+M} \langle \varphi_k | g(1 - \frac{1}{2} P_{ik}) | \varphi_k \rangle \right) |\varphi_i\rangle \\
 &= \epsilon_i |\varphi_i\rangle, \quad \text{para } i = 1, \dots, N_d,
 \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned}
 F_{ii} |\varphi_i\rangle &= \left(h + \sum_{k=1}^{N_d} \langle \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_k \rangle + \sum_{k=N_d+1}^{N_d+M} \langle \varphi_k | g(1 - P_{ik}) | \varphi_k \rangle \right) |\varphi_i\rangle \\
 &= \epsilon_i |\varphi_i\rangle, \quad \text{para } i = N_d + 1, \dots, N_d + M.
 \end{aligned}$$

As duas formas do operador de Hartree-Fock F_{ii} podem ser condensadas escrevendo-

se

$$F = h + \sum_{k=1}^{N_d} \langle \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_k \rangle + \sum_{k=N_d+1}^{N_d+M} \langle \varphi_k | g(1 - \sigma_i P_{ik}) | \varphi_k \rangle \quad (1.88)$$

com σ_i expresso como

$$\sigma_i = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{para } i = 1, \dots, N_d \\ 1 & \text{para } i = N_d + 1, \dots, N_d + M \end{cases}$$

e, portanto, as equações ROHF podem ainda ser escritas

$$F |\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle,$$

com as energias orbitais ϵ_i dadas por

$$\epsilon_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{k=1}^{N_d} \langle \varphi_i \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_i \varphi_k \rangle + \sum_{k=N_d+1}^{N_d+M} \langle \varphi_i \varphi_k | g(1 - P_{ik} \sigma_i) | \varphi_i \varphi_k \rangle. \quad (1.89)$$

A energia eletrônica total é, neste caso, expressa como

$$\begin{aligned} E_{\text{ROHF}} &= \sum_{i=1}^{N_d+M} n_i \epsilon_i - \sum_{i=1}^{N_d} \sum_{k=1}^{N_d+M} \langle \varphi_i \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_i \varphi_k \rangle \\ &\quad - \sum_{i=N_d+1}^{N_d+M} \sum_{k=N_d+1}^{N_d+M} \langle \varphi_i \varphi_k | g(1 - P_{ik} \sigma_i) | \varphi_i \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= \sum_{i=1}^{N_d} n_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_d} \sum_{k=1}^{N_d+M} \langle \varphi_i \varphi_k | g(2 - P_{ik}) | \varphi_i \varphi_k \rangle \\ &\quad + \sum_{i=N_d+1}^{N_d+M} \sum_{k=N_d+1}^{N_d+M} \langle \varphi_i \varphi_k | g(1 - P_{ik} \sigma_i) | \varphi_i \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.90) \end{aligned}$$

Por fim, vale salientar que se número de orbitais é par e todos os orbitais são duplamente ocupados as equações para o caso RHF são novamente obtidas.

Hartree-Fock Não Restrito (UHF)

Nesta situação, os números de ocupação n_i são todos unitários, ou seja, N orbitais moleculares distintos devem ser determinados. O estado do sistema é dito com polarização

de spin ou não-restrito, desde que é dada liberdade para os orbitais moleculares que representam projeções de spin distintas. A multiplicidade do estado (que depende do spin total) é levada em conta assumindo que A orbitais têm projeção de spin *para cima* enquanto que B orbitais têm projeção de spin *para baixo*, com $N = A + B$. Um estado assim representado tem multiplicidade $|A - B| + 1$. Estados singletos, dubletos, tripletos, etc podem ser estudados, escolhendo convenientemente A e B , dependendo se o número de partículas do sistema N par ou ímpar. Com estas condições, as equações (1.82) assumem as formas

$$F_{ii}^{\uparrow} |\varphi_i^{\uparrow}\rangle = \epsilon_i^{\uparrow} |\varphi_i^{\uparrow}\rangle \quad \text{para } i = 1, \dots, A \quad (1.91)$$

$$F_{ii}^{\downarrow} |\varphi_i^{\downarrow}\rangle = \epsilon_i^{\downarrow} |\varphi_i^{\downarrow}\rangle \quad \text{para } i = A + 1, \dots, N. \quad (1.92)$$

com os operadores F_{ii}^{\uparrow} e F_{ii}^{\downarrow} dados pelas expressões

$$F_{ii}^{\uparrow} = h + \sum_{k=1}^N \langle \varphi_k | g | \varphi_k \rangle - \sum_{k=1}^A \langle \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_k \rangle \quad (1.93)$$

$$F_{ii}^{\downarrow} = h + \sum_{k=1}^N \langle \varphi_k | g | \varphi_k \rangle - \sum_{k=1+A}^N \langle \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_k \rangle \quad (1.94)$$

e, assim, dois conjuntos de equações distintos, para as duas projeções de spin, devem ser solucionados.

É importante ressaltar, novamente, que os dois conjuntos de equações do UHF são acopladas, desde que os operadores F_{ii}^{\uparrow} e F_{ii}^{\downarrow} dependem de todos os orbitais moleculares.

As energias orbitais são, neste caso,

$$\epsilon_i^{\uparrow} = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{k=1}^N \langle \varphi_i \varphi_k | g | \varphi_i \varphi_k \rangle - \sum_{k=1}^A \langle \varphi_i \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_i \varphi_k \rangle \quad (i = 1, \dots, A) \quad (1.95)$$

$$\epsilon_i^{\downarrow} = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{k=1}^N \langle \varphi_i \varphi_k | g | \varphi_i \varphi_k \rangle - \sum_{k=A+1}^N \langle \varphi_i \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_i \varphi_k \rangle \quad (i = A + 1, \dots, N) \quad (1.96)$$

e a energia eletrônica total é dada por

$$\begin{aligned}
E_{\text{UHF}} &= \sum_{i=1}^A \varepsilon_{ii}^{\uparrow} + \sum_{i=A+1}^N \varepsilon_{ii}^{\downarrow} - \sum_{i,k=1}^N \langle \varphi_i \varphi_k | g | \varphi_i \varphi_k \rangle \\
&\quad + \sum_{i,k=1}^A \langle \varphi_i \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_i \varphi_k \rangle + \sum_{i,k=A+1}^N \langle \varphi_i \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_i \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,k=1}^N \langle \varphi_i \varphi_k | g | \varphi_i \varphi_k \rangle \\
&\quad - \sum_{i,k=1}^A \langle \varphi_i \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_i \varphi_k \rangle - \sum_{i,k=A+1}^N \langle \varphi_i \varphi_k | g P_{ik} | \varphi_i \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.97)
\end{aligned}$$

Note que se o número de partículas é par e $A = B$, às equações UHF reduzem-se as equações RHF.

O Método de Campo Autoconsistente e a Aproximação de Roothaan.

O conjunto de equações de condição de extremo do funcional energia, na aproximação Hartree-Fock, é como já expresso, acoplado e não linear. O procedimento padrão para obter soluções deste problema é chamado de método de campo autoconsistente (SCF, do inglês: *Self Consistent Field*). Este método é um procedimento de linearização das equações de Hartree-Fock e consiste em propor um conjunto de solução de partida $|\varphi_i\rangle_0$, definir um operador F_0 , resolver uma equação de autovalor, encontrando um novo conjunto $|\varphi_i\rangle_1$ e, iterativamente, repetir o processo até que $F_{n+1} \approx F_n$ ⁴.

É importante observar que o método autoconsistente, em cada ciclo, transforma as equações de Hartree-Fock em equações de autovalor, que tem, em princípio, infinitas soluções. Assim, em cada ciclo, deve-se escolher um conjunto de p orbitais moleculares $|\varphi_i\rangle$, aqueles cujas energias orbitais ϵ_i são as menores (usualmente chamado de princípio de *aufbau*) para compor os F_i .

⁴Existem outros procedimentos de solução desses sistemas de Hartree-Fock, pela solução direta das equações não-lineares, ou aplicando outros processos de linearização[34, 35].

O procedimento de campo autoconsistente foi inicialmente aplicado a átomos. Neste caso, devido à simetria de campo central, o problema pode ser resolvido, no espaço das configurações, considerando apenas a coordenada radial (desde que, a parte angular, devida a simetria esférica dá, naturalmente, como solução as funções harmônicas esféricas). Mesmo assim, a solução do conjunto de equações integro-diferenciais na coordenada radial oferece grandes dificuldades, principalmente para átomos com um número grande de elétrons.

No caso de moléculas, a quebra da simetria esférica torna muito difícil, ou mesmo impraticável, encontrar os orbitais moleculares. Um procedimento para encontrar soluções autoconsistentes para moléculas, no âmbito do método Hartree-Fock restrito (RHF)[2], foi apresentado por Roothaan em 1951 e estendido posteriormente para as formulações UHF[4] e ROHF[3] e consiste em escrever os orbitais moleculares $|\varphi_i\rangle$ como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals*), ou seja,

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\mu} a_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle \quad (1.98)$$

com $|\chi_{\mu}\rangle$ sendo um conjunto, em princípio infinito, de orbitais atômicos (funções de simetria esférica). Representando $|\varphi_i\rangle$ como uma combinação linear em

$$F|\varphi_i\rangle = \left(h + \sum_{k=1}^{N/2} \langle \varphi_k | g (2 - P_{ik}) | \varphi_k \rangle \right) |\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (1.99)$$

obtém-se

$$\mathcal{F}a_i = \epsilon_i \mathcal{S}a_i \quad (1.100)$$

com os elementos de matriz $\mathcal{F}_{\mu\nu}$ dados por

$$\mathcal{F}_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | h | \chi_{\nu} \rangle + \mathcal{P}_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} (2 - P_{\nu\lambda}) \langle \chi_{\mu} \chi_{\lambda} | g | \chi_{\nu} \chi_{\sigma} \rangle \quad (1.101)$$

onde

$$\mathcal{P}_{\mu\nu} = \sum_i a_{i\mu}^* a_{i\nu} \quad (1.102)$$

e

$$\mathcal{S}_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu \chi_\nu \rangle. \quad (1.103)$$

Com este procedimento, as equações integro-diferenciais do método RHF foram substituídas por um conjunto de equações algébricas, nas quais os coeficientes a_i (e portanto as $|\varphi_i\rangle$) são as incógnitas. Os elementos de matriz do operador a em um corpo h e a dois corpos g são conhecidos já que a base é dada e podem ser calculados de uma única vez. É importante observar que as equações permanecem não lineares (em terceira ordem nos $a_{i\nu}$) e acopladas (através dos elementos da matriz de população $\mathcal{P}_{\mu\nu}$). A maneira padrão de resolver este conjunto de equações é, novamente, através do método de campo autoconsistente. Uma boa partida é considerar todos os $\mathcal{P}_{\mu\nu}$ nulos, ou seja,

$$\mathcal{P}_{\mu\nu}^0 = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{F}_{\mu\nu}^0 = \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle,$$

resolver as equações algébricas determinando os a_i^0 e ϵ_i^0 , construir uma nova matriz de população $\mathcal{P}_{\mu\nu}^1$ e, daí, uma nova matriz $\mathcal{F}_{\mu\nu}^1$ e resolver novamente as equações algébricas. O processo é repetido até que a matriz de população obtida em um ciclo é igual a matriz do ciclo anterior, ou seja, $\mathcal{P}_{\mu\nu}^{n+1} \approx \mathcal{P}_{\mu\nu}^n$.

É importante notar que, para efetuar os cálculos, a combinação linear deve ter um número finito de termos, maior ou igual ao número de orbitais moleculares que se quer determinar. Se o número de funções-base atômicas m é maior que $N/2$, encontra-se um número de orbitais moleculares além dos necessários para compor a matriz de população \mathcal{P} . Neste caso, a matriz de população é construída usando-se os $N/2$ orbitais de menor energia ϵ_i . Os orbitais excedentes, chamados de virtuais, podem ser utilizados em formulações multideterminantis.

Do mesmo modo, formulações semelhantes podem também ser desenvolvidas para os outros casos no âmbito do modelo de partículas independentes.

1.3.2 O Modelo de Interação de Configurações (CI)

O procedimento de Hartree-Fock, descrito acima, permite obter orbitais moleculares excedentes (virtuais, já que não representam estados ocupados) além daqueles que compõem o determinante Slater $|\Phi_0\rangle$. Esses orbitais virtuais podem ser utilizados para substituir orbitais presentes em $|\Phi_0\rangle$ e, assim, compor um conjunto de determinantes de Slater $|\Phi_I\rangle$, e escrever

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_I c_I |\Phi_I\rangle, \quad (1.104)$$

onde $|\Phi_I\rangle$ pode ser um determinante construído substituindo apenas um orbital molecular presente em $|\Phi_0\rangle$, usualmente chamado simplesmente excitado, ou substituindo dois ou mais orbitais, o que leva aos determinantes com dupla, tripla, \dots , excitações. A construção depende do número de orbitais moleculares ocupados e virtuais. Em um dado subespaço de uma partícula (composto de m orbitais, p ocupados e $m - p$ virtuais), um estado $|\Psi\rangle$ que contém todas as substituições possíveis é chamado de CI completo (ou *full CI*).

Observe-se que os orbitais moleculares de Hartree-Fock, por conter parte da interação entre os elétrons são estados de uma partícula *melhores* do que os do *core*. É de se esperar, então, que combinações limitadas de determinantes construídos a partir de soluções Hartree-Fock permitam encontrar valores esperados de grandezas físicas em boa concordância com dados empíricos, diminuindo substancialmente a dimensão dos cálculos.

Desse modo, com as funções a uma partícula dadas o conjunto de equações variacionais reduz-se a equação (1.59), escrita na forma

$$\sum_J^{(\text{finito})} \mathcal{H}_{IJ} c_J = \lambda_0 c_I, \quad (1.105)$$

que pode ser revolvida separadamente, permitindo encontrar raízes múltiplas, tantas quanto forem os determinantes utilizados na expansão. Novamente, o teorema de Ritz assegura

que o menor autovalor associado λ_0 é uma cota superior da energia exata do estado fundamental.

1.3.3 O Método Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)

O método de interação de configurações anteriormente descrito representa um grande avanço na determinação de propriedades de moléculas, em particular aquelas diretamente dependentes da distribuição de carga, como o momento de dipolo. Por exemplo, para a molécula de CO, o momento de dipolo calculado na aproximação Hartree-Fock tem direção contrária[36] à obtida experimentalmente. Cálculos com interação de configurações conseguem recuperar o sinal correto; contudo, o número de configurações necessárias para se obter números em boa concordância com dados empíricos pode crescer muito, tornando o cálculo custoso, mesmo para uma molécula pequena como CO.

Esta dificuldade tem origem na escolha das funções moleculares utilizadas para compor os determinantes de Slater (configurações) empregadas no cálculo CI. Os orbitais moleculares utilizados no CI são soluções de um problema Hartree-Fock, (considerado como um problema autônomo), o que assegura a inclusão de parte da interação eletrônica. Note, entretanto, que os orbitais virtuais não são otimizados na aproximação Hartree-Fock desde que somente os ocupados são empregados na definição do operador de Hartree-Fock (ver a equação (1.82)). Desse modo, para avançar no procedimento variacional todos os orbitais moleculares que participam da expansão multideterminantal devem ser otimizados. Isto é assegurado pela solução simultânea do conjunto de equações

$$\sum_J^{(\text{finito})} \mathcal{H}_{IJ} c_J = \lambda_0 c_I, \quad (1.106)$$

$$\sum_j F_{ij} |\psi_j\rangle = \sum_j \gamma_{ij} \epsilon_i |\psi_j\rangle \quad i, j = 1, \dots, m \quad (1.107)$$

onde $m > p$ representa o número de orbitais moleculares utilizados para compor a combinação linear de determinantes. Note que, agora, os dois conjuntos de equações tem dimensão finita, ou seja, escolhida a combinação linear de determinantes, todos os orbitais participantes da mesma são otimizados resolvendo-se as equações F_{ij} .

É importante ressaltar que os $|\psi_i\rangle$ determinados dessa maneira carregam, através das densidades reduzidas γ_{ij} e $\Gamma_{ij,kl}$, informações da combinação linear de determinantes e incorporam parte expressiva da energia de correlação, exceto a correlação dinâmica[37]. Assim, é de se esperar que um número reduzido de determinantes (comparado com o método CI) permita obter valores esperados de grandezas físicas de interesse em boa concordância com dados empíricos.

É muito difícil resolver essas equações na forma de operador, como já discutido no caso Hartree-Fock. De maneira similar, os orbitais são expandidos em uma base de funções atômicas, ou seja,

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\mu} a_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle \quad (1.108)$$

e o conjunto de equações (1.107) pode ser posto na forma matricial [33, 38]

$$\mathbf{h}\mathbf{a}\boldsymbol{\gamma} + \mathcal{Z} = \boldsymbol{\lambda}\mathcal{S}\mathbf{a} \quad (1.109)$$

com

$$\mathcal{Z}_{\mu k} = \sum_{ijl} \sum_{\lambda\nu\sigma} a_{l\lambda}^+ a_{\nu i} a_{\sigma j} \langle \chi_{\mu} \chi_{\lambda} | g | \chi_{\nu} \chi_{\sigma} \rangle \boldsymbol{\Gamma}_{ij,kl} \quad (1.110)$$

e \mathbf{h} , \mathbf{a} , \mathcal{S} , $\boldsymbol{\gamma}$ e $\boldsymbol{\Gamma}$ representando, na base dos orbitais atômicos, as matrizes do hamiltoniano a um corpo, dos coeficientes LCAO, da superposição de orbitais atômicos e das densidades a um e a dois corpos, respectivamente.

O método de campo autoconsistente é o caminho natural de solução dessas equações. Disposto de um conjunto de orbitais moleculares de partida (que podem ser obtidas

um problema Hartree-Fock), compõem-se os determinantes de Slater e a equação de autovalor do Hamiltoniano é resolvida. As matrizes densidades reduzidas são calculadas e, assim, as equações (1.109) podem ser resolvidas e encontrado novos orbitais moleculares. Este novo conjunto de orbitais é usado para construir a combinação linear e os coeficientes c_I podem ser determinados e, então, novos γ_{ij} e $\Gamma_{ij,kl}$ são gerados e o processo é repetido até que um certo critério de convergência seja atingido. A obtenção de soluções de (1.106) e (1.107), mesmo na forma matricial, é um problema complexo, desde que várias equações tipo Hartree-Fock devem ser resolvidas simultaneamente.

Por fim, vale ressaltar que o método MCSCF desde a sua formulação inicial por Hartree e Black, em 1933, e Frenkel, em 1934, tem recebido contribuições de muitos autores, entre os quais podem ser citados McWeeny (1955), Löwdin (1955), que reescreveram, reinterpretaram e desenvolveram procedimentos alternativos para a solução das equações (1.106) e (1.107). Uma revisão destes procedimentos pode ser encontrada no McWeeny[33].

Capítulo 2

A Função Momento de Dipolo Elétrico

2.1 Considerações Gerais

O conceito de função momento de dipolo elétrico decorre, naturalmente, da separação de Born-Oppenheimer. Esta função desempenha papel importante no cálculo de intensidades de transições vibracionais e rotacionais, que ocorrem na região do infravermelho e microondas. Assim, dados espectroscópios de moléculas nas regiões de frequências mencionadas podem ser preditos por procedimentos puramente teóricos. Neste capítulo, a interação de um sistema molecular com um campo elétrico externo e a determinação teórica da função momento de dipolo elétrico de moléculas serão discutidos.

2.2 A Interação de Moléculas com Campos Elétricos

Uma molécula, classicamente, pode ser representada como uma distribuição de carga $\rho(\mathbf{r})$ diferente de zero em uma pequena região do espaço e nula no resto do mesmo.

É suposto que a ação do campo elétrico externo modifique a distribuição de carga mas que todas as partículas continuem limitadas a se mover em uma pequena região do espaço (estado ligado).

A energia de interação de uma distribuição de cargas ρ com um campo elétrico externo \mathbf{E} (que, em geral, depende de coordenadas espaciais e do tempo) pode ser expressa, classicamente, como

$$U(t) = \int \phi(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

onde $\phi(\mathbf{r}, t)$ é o potencial elétrico criado pelo campo.

O potencial $\phi(\mathbf{r}, t)$ pode ser expandido em série de Taylor em torno de uma origem arbitrária do sistema de referência, ou seja,

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \phi(0, t) + \sum_i r_i E_i + \sum_{ij} r_i r_j \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{\partial}{\partial r_j} \phi + \dots \quad (2.2)$$

onde

$$E_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} \phi \quad (2.3)$$

e a energia de interação pode ser expressa como

$$U(t) = q\phi(0, t) - \sum_i \mu_i E_i + \dots \quad (2.4)$$

onde

$$q = \int \rho dV \quad (2.5)$$

$$\mu_i = \int r_i \rho dV \quad (2.6)$$

Do ponto de vista quântico, seguindo o princípio da correspondência, a distribuição de carga é representada pelo operador densidade do sistema e o momento de dipolo elétrico dá lugar ao operador momento de dipolo elétrico μ .

Em uma molécula neutra, a interação com um campo elétrico externo se dá, em primeira ordem, através do momento de dipolo. Por esta razão, o momento de dipolo

desempenha um papel importante no estudo de transições causadas por campos elétricos oscilantes. No apêndice C, através da teoria de perturbação dependente do tempo, a interação de uma molécula neutra com uma onda eletromagnética será estudada, e uma relação para as intensidades das linhas espectrais, usualmente conhecida como *regra de ouro* de Fermi, será derivada. Essa relação indica que as intensidades são proporcionais ao quadrado do elemento não-diagonal da matriz do momento de dipolo calculado entre os estados inicial e final, ou seja,

$$I \propto \langle \Psi_{inicial} | \mu | \Psi_{final} \rangle^2. \quad (2.7)$$

2.3 O Momento de Dipolo e as Transições Nucleares

Utilizando o formalismo introduzido na subseção (1.2.1), o operador momento de dipolo elétrico fica na forma

$$\hat{\mu} = - \int dx \hat{\psi}^\dagger(x, t) r \hat{\psi}(x, t) + \sum_A Z_A R_A, \quad (2.8)$$

ou ainda, utilizando (1.26) pode ser reescrito como

$$\hat{\mu} = - \sum_{i,j} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \hat{\gamma}_{ij} + \sum_A Z_A R_A. \quad (2.9)$$

Seu valor esperado é dado por

$$\langle \mu \rangle = \langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle. \quad (2.10)$$

Na aproximação adiabática, os estados estacionários da molécula $|\Psi\rangle$ podem ser postos na forma (ver apêndice A)

$$|\Psi\rangle = |\Theta_{rot}\rangle |\phi_{vib}\rangle |\Psi_{elet}\rangle \quad (2.11)$$

e, dessa maneira, o valor esperado $\langle \mu \rangle$ é dado por

$$\langle \mu \rangle = \langle \Theta_{rot} | \langle \phi_{vib} | \langle \Psi_{elet} | \hat{\mu} | \Psi_{elet} \rangle | \phi_{vib} \rangle | \Theta_{rot} \rangle.$$

O valor esperado do momento de dipolo pode ser encontrado calculando inicialmente a quantidade

$$\begin{aligned}
\langle \mu \rangle_e &= \langle \Psi_{elet} | \hat{\mu} | \Psi_{elet} \rangle_e \\
&= - \sum_{i,j} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \gamma_{ij} + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \\
&= \langle \mu_{elet} \rangle_e + \langle \mu_{nuclear} \rangle_e
\end{aligned} \tag{2.12}$$

onde a carga do elétron é considerada unitária, Z_A é a carga do núcleo A e $|\Psi_{elet}\rangle$ é calculada com os núcleos em posições $\{\mathbf{R}_A\}$. Considerando que o problema eletrônico tenha sido resolvido para qualquer conjunto de $\{\mathbf{R}_A\}$ (na região de confinamento da molécula) tem-se

$$\langle \mu \rangle_e \equiv \boldsymbol{\mu}_e(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{2.13}$$

que é uma função dos \mathbf{R}_A , usualmente chamada função momento de dipolo elétrico (MDE).

O valor esperado $\langle \mu \rangle$ é obtido mediando a função momento de dipolo nas soluções vibracional e rotacional. Assim, a forma funcional da função momento de dipolo torna-se relevante. Note que a função $\boldsymbol{\mu}_e(\{\mathbf{R}_A\})$ pode ser expandida em torno da geometria de equilíbrio $\{\mathbf{R}_A^0\}$ de modo a se obter

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\mu}_e(\{\mathbf{R}_A\}) &= \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_A \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \boldsymbol{\mu}_e(\{\mathbf{R}_A\}) |_{\mathbf{R}_A^0} \cdot \mathbf{R}_A + \dots \\
&= \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_A \boldsymbol{\mu}_1^A \cdot \mathbf{R}_A + \dots
\end{aligned} \tag{2.14}$$

e, desse modo,

$$\begin{aligned}
\langle \mu \rangle &= \langle \Theta_{rot} | \langle \phi_{vib} | \boldsymbol{\mu}_e(\{\mathbf{R}_A\}) | \phi_{vib} \rangle | \Theta_{rot} \rangle + \dots \\
&= \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_A \boldsymbol{\mu}_1^A \cdot \langle \Theta_{rot} | \langle \phi_{vib} | \mathbf{R}_A | \phi_{vib} \rangle | \Theta_{rot} \rangle + \dots
\end{aligned} \tag{2.15}$$

ou seja, o valor esperado $\langle \mu \rangle$ é igual ao encontrado na posição de mínimo do potencial eletrônico, $\boldsymbol{\mu}_0$, acrescido das contribuições de $\boldsymbol{\mu}_1^A$, $\boldsymbol{\mu}_2^{AB}$ e de ordens superiores.

No estudo de transições nucleares, na aproximação de dipolo, induzidas por campos externos deve-se calcular os elementos de matriz da função momento de dipolo entre estados nucleares distintos, ou seja,

$$\langle \Psi_{inicial} | \mu | \Psi_{final} \rangle = \langle \Theta'_{rot} | \langle \phi'_{vib} | \boldsymbol{\mu}(\{\mathbf{R}_A\}) | \phi_{vib} \rangle | \Theta_{rot} \rangle \quad (2.16)$$

e, portanto, uma boa função momento de dipolo torna-se essencial. Desde que os estados nucleares na equação anterior são ortogonais, $\boldsymbol{\mu}_0$ não contribui para a intensidade das linhas espectrais; os coeficientes $\boldsymbol{\mu}_1^A, \boldsymbol{\mu}_2^{AB}, \dots$, que representam as derivadas de $\boldsymbol{\mu}(\{\mathbf{R}_A\})$ em relação aos \mathbf{R}_A são os termos importantes para uma boa previsão teórica da intensidade de uma linha espectral.

Assim, a determinação teórica de intensidades espectrais exige, além de boas superfícies de potencial eletrônico (necessárias para o cálculo de soluções vibracionais e rotacionais) boas funções momento de dipolo. Observe que ambas as funções (potencial eletrônico e momento de dipolo) são, de fato, hipersuperfícies cuja dimensão depende do número de parâmetros (comprimentos e ângulos de ligação) necessários para a definição da estrutura molecular. Para moléculas diatômicas as duas hipersuperfícies tornam-se curvas (dependentes de um único parâmetro).

A parte eletrônica de (2.12) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \langle \mu_{elet} \rangle_e &= - \sum_{i,j} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \gamma_{ij} \\ &= - \sum_{i,j} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \sum_{IJ} c_I^* c_J \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_J \rangle, \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde usou-se (1.37)

Em cálculos com uma base atômica finita, como é o usual, o valor esperado $\langle \mu_{elet} \rangle$ pode ser escrito como

$$\langle \mu_{elet} \rangle_e = - \sum_{i,j} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \gamma_{ij} = - \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu} a_{i\mu}^* a_{j\nu} \langle \chi_\mu | \mathbf{r} | \chi_\nu \rangle \gamma_{ij}, \quad (2.18)$$

onde $a_{j\nu}$ são dados como em (1.98). Definindo a quantidade

$$\mathcal{P}_{\mu\nu} = \sum_{i,j} a_{i\mu}^* a_{j\nu} \gamma_{ij} = \sum_{i,j} a_{i\mu}^* a_{j\nu} c_I^* c_J \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_J \rangle \quad (2.19)$$

pode-se escrever

$$\langle \mu_{elet} \rangle = - \sum_{\mu,\nu} \mathcal{P}_{\mu\nu} \mathbf{r}_{\mu\nu} = - \sum_{\mu,\nu} \mathcal{P}_{\mu\nu} \mathbf{r}_{\nu\mu} = -\text{traço}(\mathcal{P}\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

onde usou-se o fato de que a base atômica é composta por funções reais. Restringindo a expansão a um único determinante (modelo de partículas independentes) a matriz $\{\mathcal{P}_{\mu\nu}\}$ reduz-se à conhecida matriz de população $\{\mathbf{P}_{\mu\nu}\}$.

É importante ressaltar que o momento de dipolo é um operador de uma partícula. Assim, a melhoria na determinação do seu valor esperado depende dos elementos de matriz de μ com determinantes que sejam diferentes apenas de um único orbital molecular. Por outro lado, devido ao teorema de Brillouin[39], a melhoria da energia depende dos elementos de matriz de \hat{H}_e que se diferenciem por dois orbitais. Assim, para que uma expansão multideterminantal permita uma melhoria simultânea na determinação da energia e do momento de dipolo ela deve conter, pelo menos determinantes com substituições simples e duplas.

2.4 Determinação da Função Momento de Dipolo por Procedimentos Semi-Empíricos

A equação de autovalor para o movimento nuclear radial de uma molécula diatômica na aproximação adiabática (ver apêndice A), pode ser posta na forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \Omega_{n,\nu,j}(r) \right) + \left[-\frac{j(j+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_{n,\nu,j} - V_n(r)) \right] \Omega_{n,\nu,j}(r) = 0 \quad (2.21)$$

onde $V_n(r)$ é um potencial anarmônico. Note que os termos b_{nn} foram desprezados, pois a solução angular foi tomada como sendo harmônicos esféricos.

Esta equação pode ser resolvida, por procedimentos numéricos e as soluções radiais $\Omega_{n,\nu,j}(r)$ encontradas. Assim, é suposto, daqui em diante, que o conjunto de soluções do movimento nuclear

$$\langle r, \theta, \varphi | n, \nu, j, m \rangle = \Omega_{n,\nu,j}(r) Y_j^m(\theta, \varphi) \quad (2.22)$$

é conhecido.

A função momento de dipolo (2.13) para moléculas diatômicas torna-se

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 r + \mu_2 r^2 + \dots \quad (2.23)$$

com

$$\mu_1 = \frac{\partial}{\partial r} \mu, \quad \mu_2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \mu, \quad \dots \quad (2.24)$$

Desse modo seus elementos de matriz são expressos como

$$\mu_{\nu j m}^{\nu' j' m'} = \mu_1 \langle \nu, j, m | r | \nu', j', m' \rangle + \mu_2 \langle \nu, j, m | r^2 | \nu', j', m' \rangle + \dots \quad (2.25)$$

e, desde que as soluções são conhecidas, todas as integrais podem ser calculadas.

As intensidades das linhas espectrais de transições nucleares induzidas por campo elétrico externo são proporcionais (vide apêndice C) aos quadrados dos elementos de matriz $\mu_{\nu j m}^{\nu' j' m'}$. Assim, dispondo de um conjunto de intensidades espectrais, obtém-se um sistema de equações lineares em μ_1, μ_2, \dots , e deste modo a função momento de dipolo determinada [24, 11]. Observe-se que, desde que foram calculadas de seus quadrados, as quantidades $\mu_{\nu j m}^{\nu' j' m'}$ são conhecidas a menos de um sinal, e, por esta razão, regras para a escolha de sinais devem ser estabelecidas.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Considerações Gerais

Neste capítulo, resultados de cálculos de funções potencial eletrônico e momento de dipolo das moléculas CO e NO, nos seus respectivos estados fundamentais, serão apresentados. A escolha dessas moléculas pode ser justificada por vários argumentos: são moléculas diatômicas, e, por isso, permitem que cálculos, com bases amplas, sejam realizados; são moléculas de grande interesse em vários ramos da ciência como, por exemplo, astrofísica e ciências ambientais; o cálculo das funções momento de dipolo desses sistemas é assunto atualmente em discussão.

Os cálculos foram realizados no modelo de partículas independentes de Hartree-Fock e com o método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF). Sabe-se que na aproximação Hartree-Fock o momento de dipolo permanente (o valor da função momento de dipolo para a geometria de equilíbrio) dessas moléculas está em desacordo com dados experimentais e, inclusive, no caso de CO, é determinado com polaridade trocada [36]. O uso do método CI restaura a polaridade correta do dipolo de CO, desde que sejam incluídas mono-substituições[36]. Entretanto, para distâncias internucleares afastadas da

região de equilíbrio, torna-se necessária uma expansão contendo muitos determinantes para se obter curvas de momento de dipolo concordantes com dados empíricos. Espera-se que o método MCSCF permita encontrar boas funções momento de dipolo com um número reduzido de configurações.

Os resultados foram obtidos utilizando o programa GAMESS[40] versão (outubro de 2000 R4) em computadores tipo PC sob Linux.

3.2 A Composição da Expansão Multiconfiguracional

A definição do subespaço de atuação do método variacional MCSCF tem sido assunto de estudo. A própria natureza dos elementos que compõem a expansão tem sido discutida. Uma expansão na qual os elementos são determinantes de Slater pode permitir contaminação de spin, ou seja, que o autoestado representado pela expansão não seja autoestado de spin. Uma maneira de corrigir esta dificuldade é definir cada elemento da expansão como uma combinação de determinantes de Slater, usualmente chamada de CSF (do inglês, *configuration state function*), que represente adequadamente as projeções de spin, de modo a evitar essa contaminação. Ressalte-se que as equações do método MCSCF apresentadas no primeiro capítulo permanecem válidas independentemente da natureza dos componentes da expansão[33].

Nos primeiros cálculos realizados com o método MCSCF na década de 60 as dificuldades computacionais exigiam que a expansão fosse composta de umas poucas configurações otimizadas, o chamado método OVC (do inglês, *optimized valence configuration*)[6, 14, 16]. Neste método, as configurações eram escolhidas pela sua importância, ou seja, pela contribuição para a energia. Fazendo a escolha das configurações dessa maneira, pode-se introduzir no método características empíricas indesejáveis.

3.2.1 Métodos de Solução das Equações MCSCF

No apêndice B, mostrou-se que o teorema de Brillouin generalizado e a hermiticidade dos multiplicadores de Lagrange são formas equivalentes às equações variacionais obtidas na seção (1.3). Essa equivalência permite encontrar novos métodos de solução do conjunto de equações acopladas. De fato, o uso, por exemplo, do teorema de Brillouin transforma um sistema de equações não lineares em um problema linear equivalente, o procedimento de Super-CI. Entretanto, no teorema de Brillouin a variação da energia é realizada em primeira ordem. Para assegurar a condição de mínimo, deve-se considerar a variação da energia pelo menos em segunda ordem. Isto pode ser feito, realizando um método de gradiente em 2a ordem[37].

3.2.2 O Subespaço Multiconfiguracional

Atualmente, as rotinas computacionais disponíveis (e em particular o programa GAMESS) permitem a escolha de dois procedimentos sistemáticos. Para que estes dois procedimentos tornem-se claros é suposto que um mesmo conjunto de orbitais ocupados são disponibilizados para substituições.

O primeiro desses procedimentos, utiliza dois parâmetros para a construção do subespaço, ou seja, o grau de substituição máximo desejado (que deve ser menor ou igual ao número de spin-orbitais moleculares ocupados disponíveis para substituição) e o número de orbitais virtuais disponibilizados (que deve ser maior ou igual ao grau de substituição máximo).

O segundo procedimento, utiliza apenas um parâmetro, o número de orbitais virtuais disponibilizados e realiza todas as substituições possíveis (e, por isto, é chamado de subespaço completo). Este procedimento, é muitas vezes citado pelas siglas FORS (do

inglês, *full optimized reaction space*)[41] e CAS-SCF (do inglês, *complete active space-self consistent field*)[42, 43, 44]. O procedimento FORS é implementado no programa GAMESS.

Os dois procedimentos devem, em princípio, serem idênticos se o grau de substituição máximo e o número de orbitais virtuais disponibilizados forem iguais. Entretanto, se estes parâmetros são distintos, os dois procedimentos levam a subespaço com características bastante diferentes.

Para exemplificar, a molécula de CO, que é assunto de estudo neste trabalho, tem 14 elétrons, dos quais 10 são elétrons da chamada camada de valência. Considere-se que todos os 10 elétrons de valência são disponibilizados para substituição. E, também, que a base finita é composta de 50 funções atômicas, ou seja, pode-se construir, com esta base, 100 spin-orbitais moleculares.

Na construção do subespaço 1, seguindo o procedimento de substituição máxima, considere-se que o grau de excitação máxima é 3 e que o número de orbitais virtuais disponibilizados é 10. Assim, o subespaço gerado é composto de todas as substituições simples, duplas e triplas que podem ser realizadas substituindo orbitais ocupados por virtuais.

No procedimento de subespaço completo, tome-se, por exemplo, o número de orbitais virtuais disponibilizados igual a 5. Assim, o subespaço 2 contém todas as possíveis substituições, ou seja, as substituições simples, duplas, triplas, quádruplas, quántuplas, . . . , décuplas.

Os subespaços assim construídos são bastante distintos. O subespaço 1, gerado pelo procedimento de substituição máxima, contém configurações simples, duplas e triplas não presentes no subespaço 2, gerado pelo procedimento de espaço completo, desde que um

número maior de orbitais virtuais é disponibilizado. Por outro lado, o subespaço 2 contém configurações quádruplas, quártuplas, . . . , décuplas não presentes no subespaço 1.

Neste trabalho, os dois procedimentos serão utilizados para construir as funções momento de dipolo das moléculas CO e NO e as vantagens e desvantagens dos dois procedimentos serão discutidas.

3.2.3 A Escolha da Base Atômica

No modelo de partículas independentes, a utilização de uma base finita LCAO (método Hartree-Fock-Roothaan) introduziu o conceito de limite Hartree-Fock, ou seja, o limite no qual a inclusão de uma nova função na base atômica não altera significativamente os resultados [45]. Decerto este conceito depende da grandeza que se quer determinar. A qualidade dos orbitais moleculares é determinada pela qualidade da base atômica. Em particular, para grandezas que dependem diretamente da distribuição de carga, como o momento de dipolo, uma boa base desempenha papel essencial.

Para uma boa determinação da função momento de dipolo, que é o tema deste trabalho, a base atômica deve ser igualmente boa para pequenos espaçamentos internucleares, na região de equilíbrio e para grandes espaçamentos. Assim, deve conter elementos que representem estados excitados dos átomos ou mesmo funções difusas.

Em cálculos multiconfiguracionais, a qualidade da base atômica é de especial relevância, pois, pode-se dizer, somente informações contidas na base podem ser recuperadas. Por esta razão, cálculos multiconfiguracionais, com bases mínimas, são desaconselhados [46, 47].

Neste trabalho, bases N311 com funções de polarização do tipo d e f foram utilizadas. Usou-se também, em alguns casos que serão citados oportunamente, funções difusas. Em todos os cálculos, o padrão de bases implantado pelo GAMESS foi aplicado.

3.3 As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO

Nesta seção, os resultados para as funções potencial eletrônico (PE) e momento de dipolo elétrico (MDE), obtidos com os procedimentos de substituição máxima e sub-espço completo (FORS) são apresentados. Todos os cálculos MCSCF para CO foram obtidos sem imposição de simetria. O procedimento de convergência utilizado foi o método gradiente de Newton-Raphson de segunda ordem [33]. Uma comparação com outros resultados, encontrados com métodos *ab initio* e semi-empírico será realizada. Na apresentação dos resultados optou-se por incorporar, ao longo do texto, uma representação gráfica dos resultados. No final do capítulo, as tabelas que originaram os gráficos mostrados serão exibidas. No apêndice D exemplos de entradas de dados que originaram os resultados serão mostrados.

3.3.1 Resultados Obtidos com Substituições Simples e Duplas (SD)

A figura 3.1 mostra gráficos das funções PE e MDE utilizando uma base N311(3d1f). Utilizou-se, nestes cálculos, 4 orbitais virtuais. São apresentados resultados de cálculos RHF, e de cálculos MCSCF.

Os cálculos MCSCF foram realizados com dois procedimentos de partidas distintos: na partida RHF (partida 1), o ciclo MCSCF foi iniciado com uma solução RHF para a distância internuclear respectiva; na partida MCSCF (partida 2), usou-se a solução RHF para $R_{CO} = 1.1\text{Å}$ como partida e obteve-se a solução MCSCF; a partir daí a solução MCSCF para um ponto foi obtida, recursivamente, utilizando como partida a solução MCSCF de um ponto vizinho. A partida MCSCF tem duas vantagens: o cálculo converge mais rapidamente e permite realizar cálculos em situações nas quais o cálculo RHF não

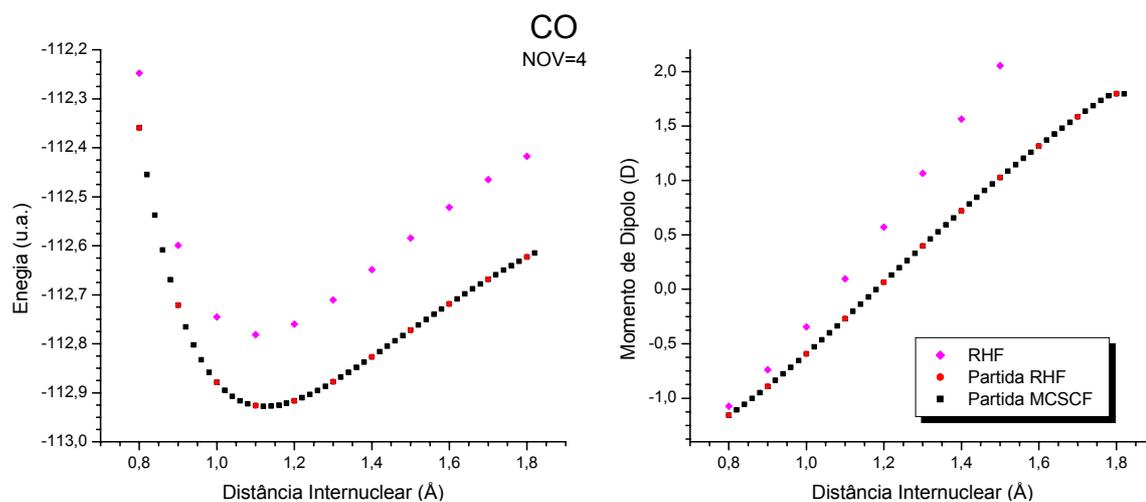


Figura 3.1: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados RHF, MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 4)

converge.

A comparação dos resultados mostrados na figura 3.1 mostra que as funções PE e MDE obtidas a partir da solução RHF são muito distintas das funções obtidas com o MCSCF. Com respeito à função MDE a inclinação e o valor esperado do dipolo na posição de equilíbrio são muito diferentes. No que segue, desde que conclusões semelhantes podem ser sempre inferidas, os resultados obtidos com o método RHF serão omitidos.

A comparação dos resultados MCSCF, expressos na figura 3.1, com partidas 1 e 2, com 4 orbitais virtuais, indica que a solução MCSCF não depende do procedimento de partida. Essa afirmação pode também realizada pela inspeção direta dos valores calculados, mostrados na tabela 3.1. Os valores esperados do potencial eletrônico e momento de dipolo, em toda a região pesquisada, são basicamente os mesmos, com pequenas diferenças que podem ser consideradas como relacionadas ao limite de convergência.

As figuras 3.2 e 3.3 mostram resultados das funções PE e MDE e permitem comparar os resultados obtidos com as partidas 1 e 2 utilizando 5 e 6 orbitais virtuais. Os comportamentos dessas curvas são muito semelhantes. Entretanto, o exame das tabelas

3.1 e 3.2 mostra que com 5 e 6 orbitais virtuais os valores esperados de dipolo e energia para as várias distâncias internucleares apresentam diferenças que não podem mais ser justificadas por limite de convergência. Essas diferenças indicam que as soluções obtidas dependem do procedimento de partida.

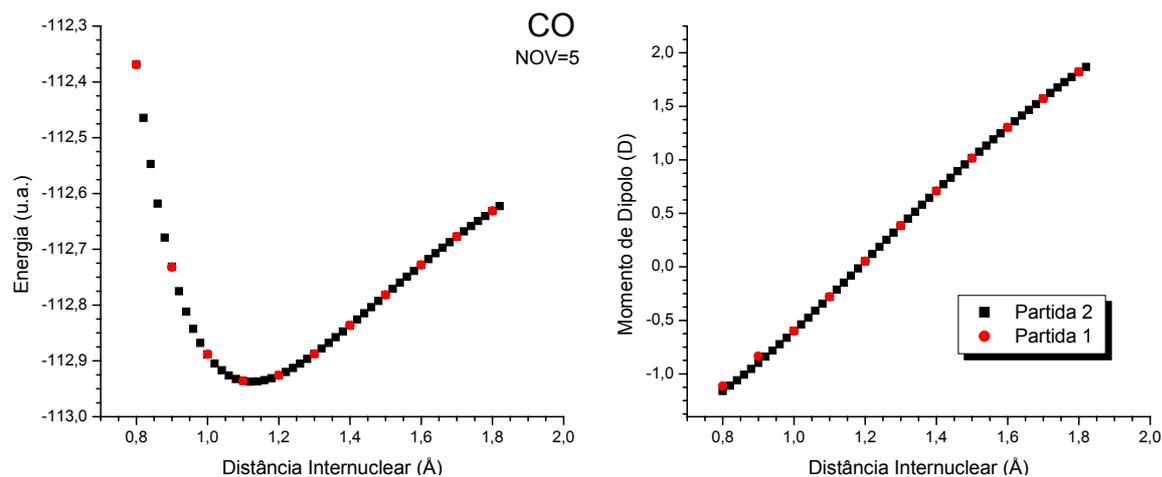


Figura 3.2: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 5)

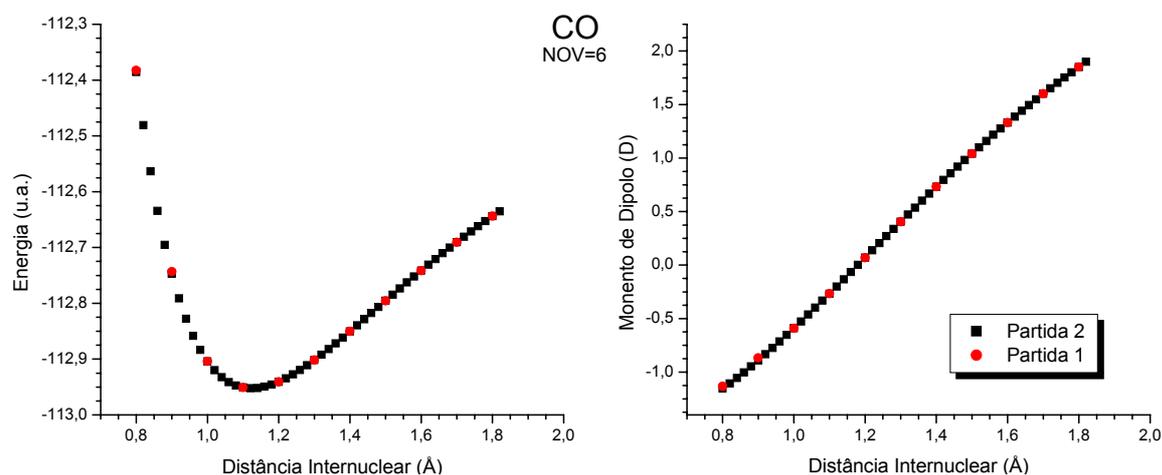


Figura 3.3: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 6)

Essa afirmação fica mais evidente observando os resultados obtidos com 8 orbitais virtuais, a figura 3.4 e as tabelas 3.1 e 3.2. Neste caso, o comportamento das curvas de PE

obtidas com as duas partidas é semelhante. Entretanto, as curvas de MDE geradas pelos dois procedimentos de partida têm comportamentos significativamente distintos, deixando inclusive de ser uma curva suave em toda a região pesquisada. Esse resultado reforça a interpretação de que partidas distintas podem levar a soluções diferentes, o que, na literatura, é referido como múltiplas soluções MCSCF[48].

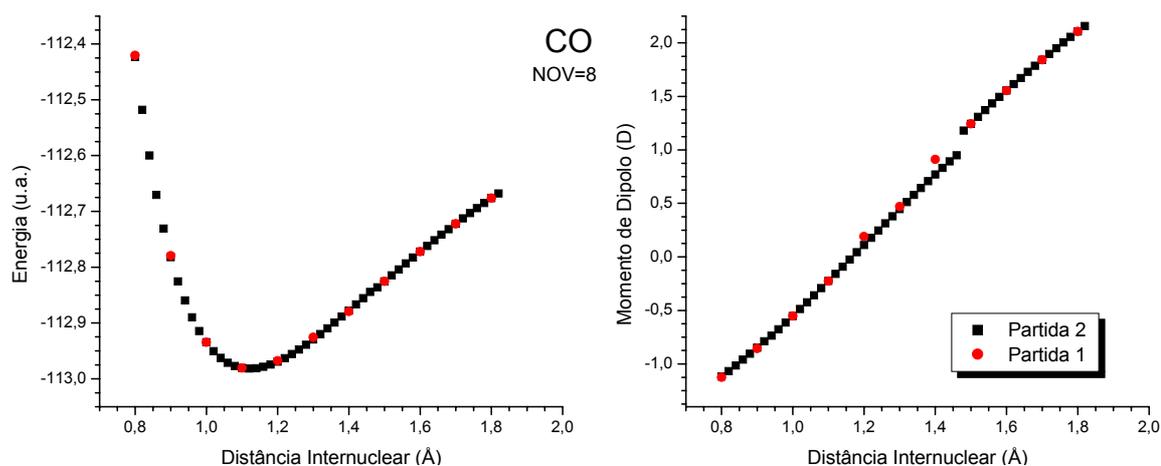


Figura 3.4: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com partidas 1 e 2 (Número de Orbitais Virtuais = 8)

O mínimo do potencial eletrônico, calculado com o procedimento de partida 2, com 4, 5, 6 orbitais virtuais situa-se em torno de 1,124 Å, em boa concordância com o dado experimental, 1,128229(1)Å .[49]

O valor esperado do momento de dipolo no ponto de equilíbrio experimental, com 4, 5, 6 orbitais virtuais (partida 2) está em torno de 0,18 D, tem polaridade correta mas difere apreciavelmente do dado experimental 0,10980(3)D[49]; com 8 orbitais virtuais obtém-se 0,133D, em boa concordância com o dado experimental.

3.3.2 Resultados Obtidos com Subespaços Completos (FORS)

A figura 3.5 mostra os gráficos das funções PE e MDE, obtidas com o procedimento de espaço completo (FORS) utilizando 2, 3, 4 e 5 orbitais virtuais. No sentido de permitir

a extensão da distância internuclear pesquisada, à base N311 3d-1f foram acrescentadas funções difusas de simetria s e p. Todos os resultados apresentados foram obtidos com o procedimento de partida 2. Os dados que permitiram a confecção dos gráficos são mostrados na tabela 3.3.

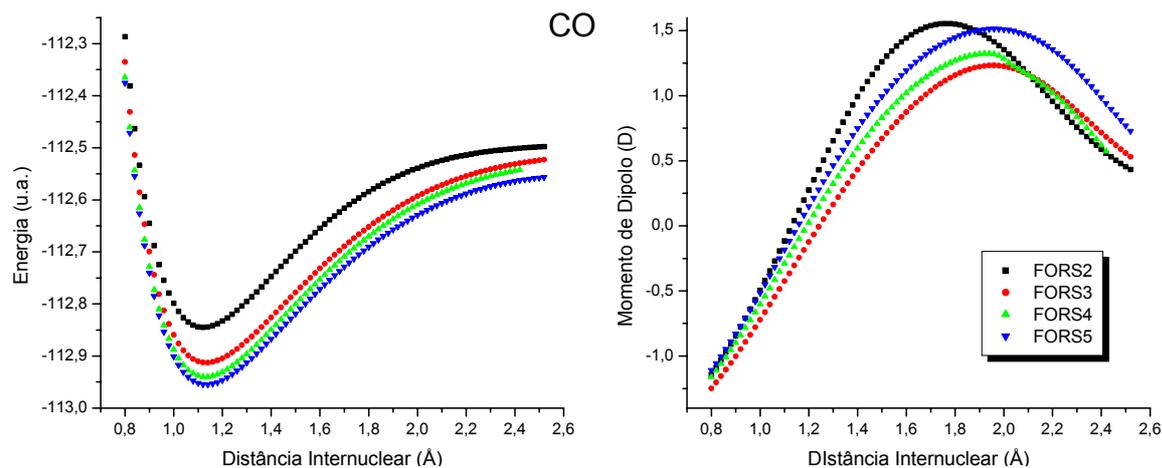


Figura 3.5: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF (FORS) com Número de Orbitais Virtuais = 2, 3, 4 e 5

Os gráficos das funções PE assim calculadas são muito semelhantes, mas pode-se observar um comportamento, para distâncias internucleares grandes, suavemente diferente para a curva encontrada com 2 orbitais virtuais. Neste caso, o mínimo do potencial eletrônico ocorreu em 1.122Å. Com 3, 4, 5 orbitais virtuais, as curvas mantêm inclinações semelhantes em toda a região estudada, com mínimo de potencial oscilando entre 1,131Å (para 4 orbitais virtuais) e 1,133Å (para 3 e 5 orbitais virtuais).

No que se refere às funções MDE, todas as curvas têm comportamentos distintos, no que se refere ao dipolo no ponto de equilíbrio, à inclinação na região próxima do equilíbrio à tendência para grandes distâncias internucleares. No ponto de equilíbrio experimental, os valores esperados do momento de dipolo, para 2, 3, 4, 5 orbitais virtuais foram 0,01D, 0,34D, 0,20D e 0,09D, respectivamente; o último desses em boa concordância com o dado

experimental.

3.3.3 Comparação dos Resultados Obtidos com Substituições SD e com FORS

A figura 3.6 mostra gráficos de PE calculados com SD 5, 6 e FORS 4, 5. Verifica-se que as curvas SD e FORS têm comportamentos distintos para grandes distâncias. A posição do mínimo de potencial apresenta, também, diferenças. Em todos os cálculos que contém apenas substituições simples e duplas, o mínimo de potencial está próximo de $1,122\text{\AA}$, ou seja, em uma distância internuclear menor do que a distância de equilíbrio determinada experimentalmente; nos cálculos FORS 4, 5 o mínimo de potencial está próximo de $1,132\text{\AA}$, maior do que a distância de equilíbrio experimental.

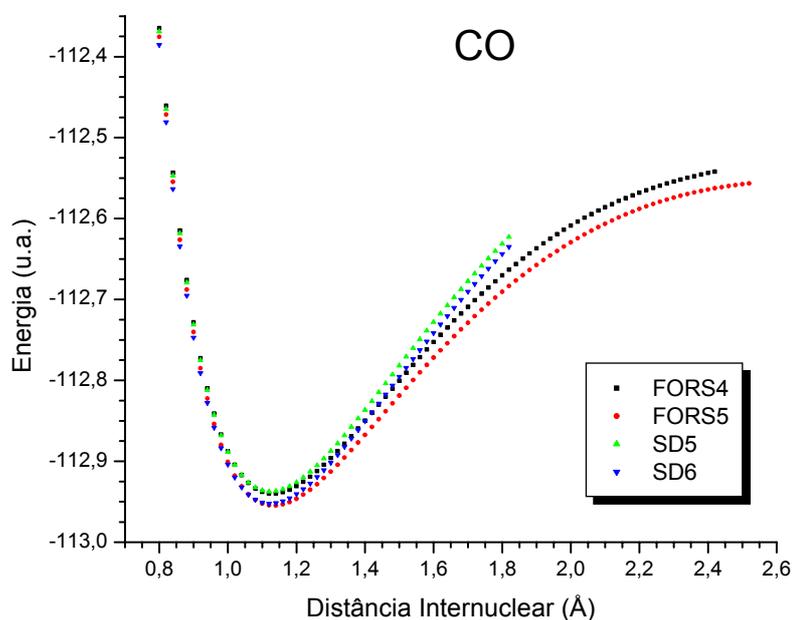


Figura 3.6: Função Potencial Eletrônica do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5)

Comportamentos distintos também aparecem nas curvas de dipolo obtidas com SD e FORS. A figura 3.7 mostra curvas de MDE obtidas com os dois procedimentos.

Observa-se que a curva obtida com SD 5 e 6 tarda em modificar a sua inclinação; este comportamento não é seguido pelo cálculo FORS 4 e 5, o que parece indicar que a diferença de comportamento deve-se à introdução de substituições triplas, quádruplas, quántuplas, ... até óctuplas para FORS 4 e até décuplas para FORS 5, que não estão presentes no procedimento SD.

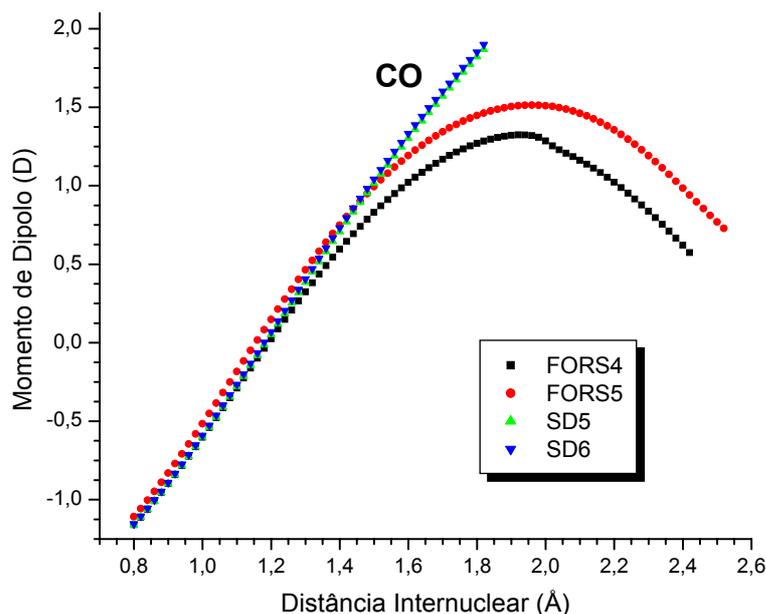


Figura 3.7: Função Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5)

3.3.4 Comparação com Outros Resultados

A figura 3.8 mostra as curvas de PE obtidas neste trabalho (SD 6) e por outros autores, usando procedimentos *ab initio*: Langhoff e Bauschlicher[22] realizaram cálculos MCSCF seguidos de *coupled-cluster* (acoplamento de pares); Cooper e Kirby [27] realizaram cálculos MCSCF. A curva SD 6, notadamente o comportamento para distâncias internucleares grandes, é bastante distinta das outras duas curvas.

A figura 3.9 mostra as curvas de MDE calculados por procedimentos *ab initio*

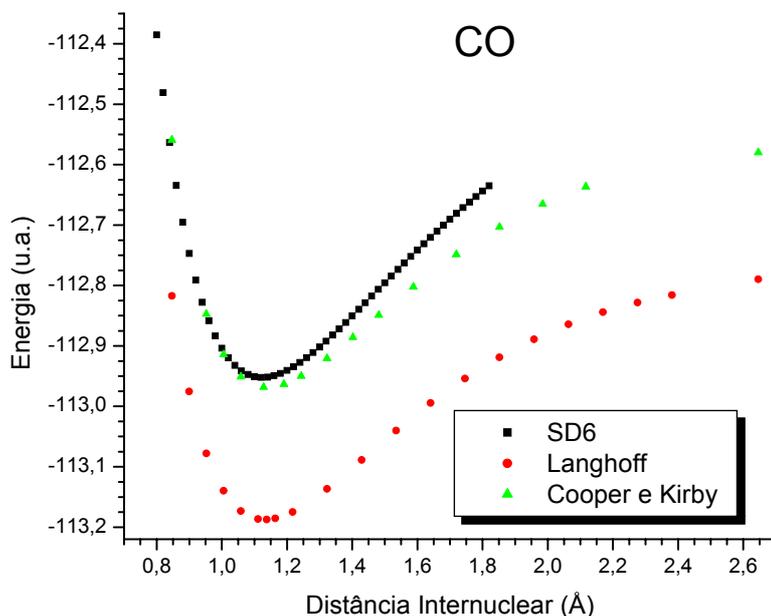


Figura 3.8: Função Potencial Eletrônica do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 6), Langhoff e Bauschlicher (1995), e Cooper e Kirby (1987)

neste trabalho (SD 6), por Langhoff e Bauschlicher e por Cooper e Kirby. As curvas obtidas por procedimentos semi-empíricos, Kiriya e Rao [17] e Bouanich e co-autores [11] são também mostradas (observa-se uma boa concordância entre as várias curvas, notadamente na região próxima ao equilíbrio).

As curvas PE e MDE, obtidas com o procedimento de subespaço completo com 4 e 5 orbitais virtuais são mostradas na figura 3.10 e 3.11 juntamente com resultados de outros autores (observe-se a boa concordância dos resultados com 4 orbitais virtuais com os de Cooper-Kirby; com 5 orbitais os resultados apresentados neste trabalho são muito semelhantes aos obtidos por Langhoff).

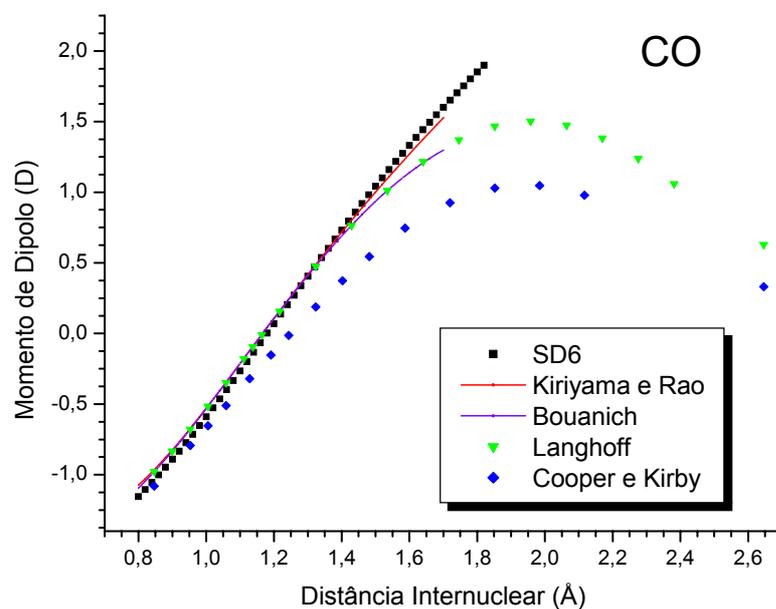


Figura 3.9: Função Momento de Dipolo do CO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 6), Kiriya e Rao (2000), Bouanich (1983) Langhoff e Bauschlicher (1995), Cooper e Kirby (1987)

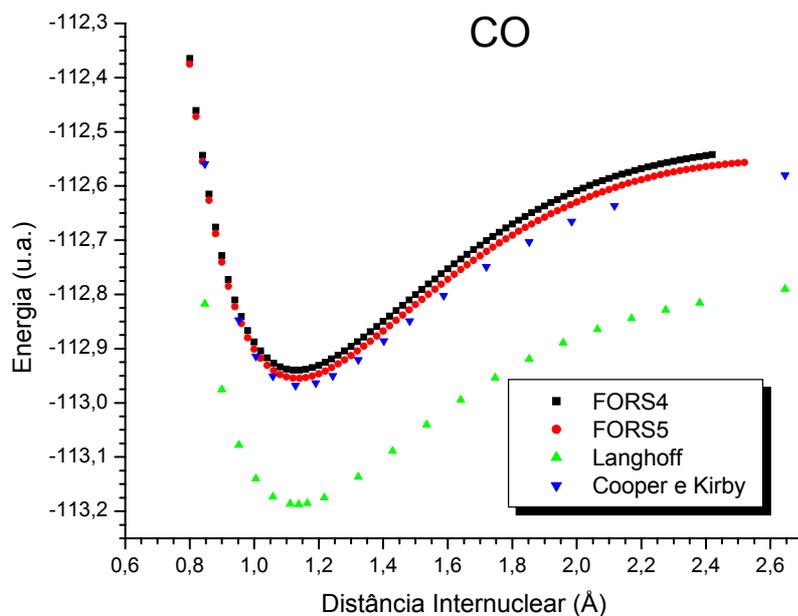


Figura 3.10: Função Potencial Eletrônico do CO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5), Langhoff (1995), Cooper e Kirby (1987)

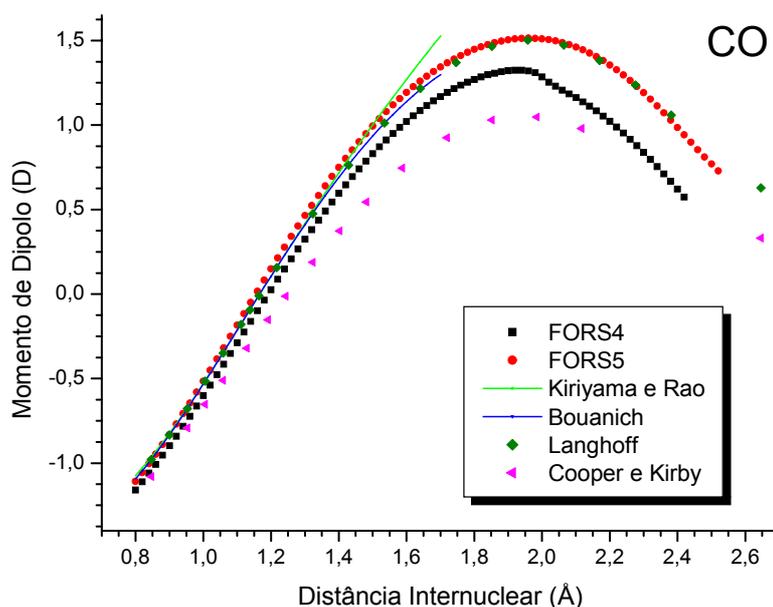


Figura 3.11: Função Potencial Eletrônico do CO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 4 e 5), Kiriya (2000), Bouanich (1983), Langhoff e Bauschlicher (1995), Cooper e Kirby (1987)

3.4 As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO

Nesta seção, os resultados de PE e MDE obtidos para o estado fundamental de NO serão mostrados.

O óxido nítrico tem número ímpar de elétrons e seu estado fundamental é um dubleto ($X^2\Pi$). Os cálculos de partida, no modelo de elétrons independentes, foram realizados com o método Hartree-Fock restrito camada aberta (ROHF), com sete orbitais duplamente ocupados e um simplesmente ocupados. No procedimento MCSCF, os dois orbitais duplamente ocupados mais internos foram congelados. Assim, os 6 orbitais ocupados restantes foram postos disponíveis para substituições. Usou-se as bases N311-3d-1f para os cálculos SD e, do mesmo modo que para CO, foram acrescentados orbitais difusos s e p para os cálculos FORS. Devido à maior complexidade, os cálculos MCSCF com pro-

cedimento FORS foram realizados com imposição de simetria c_2v . Testes realizados com imposição e sem imposição de simetria levaram à mesma solução. Novamente foi utilizado o procedimento de convergência de Newton-Raphson.

Note-se que as mesmas observações com respeito aos procedimentos de partida 1 e 2 permanecem válidas para o óxido nítrico, ou seja, a obtenção de soluções diferentes com partidas distintas. Em vista disto, somente os resultados obtidos com o procedimento de partida 2 serão exibidos e discutidos.

3.4.1 Resultados Obtidos com Substituições SD

A figura 3.12 apresenta gráficos das funções PE e MDE obtidos com 4, 5 e 6 orbitais virtuais. As curvas de potencial mostram-se muito semelhantes em toda a região pesquisada, com mínimos que oscilam entre 1,146 (para 4 e 6 orbitais virtuais) e 1,145 (para 5 orbitais virtuais), em boa concordância com o valor determinado experimentalmente, 1,153 763(5)Å[50]. As curvas de dipolo mostram diferenças mais acentuadas, notadamente para distâncias internucleares grandes. No equilíbrio experimental, os valores esperados do momento de dipolo eletrônico (considerando núcleos fixos) foram 0,16 D, 0,17 D e 0,05 D, para 4, 5, 6 orbitais virtuais, respectivamente, os dois primeiros em boa concordância com o dado experimental, 0,15872(2)D [50].

3.4.2 Resultados Obtidos com FORS

As curvas de potencial e de dipolo encontradas com o procedimento FORS (3 e 4 orbitais virtuais) são mostradas na figura 3.13. Novamente, as curvas PE são muito semelhantes em toda a extensão estudada, com mínimos em 1,155 e 1,157, em boa concordância com o valor medido. As curvas MDE mostram comportamentos distintos, embora com tendências semelhantes para pequenas e grandes distâncias internucleares. No equilíbrio

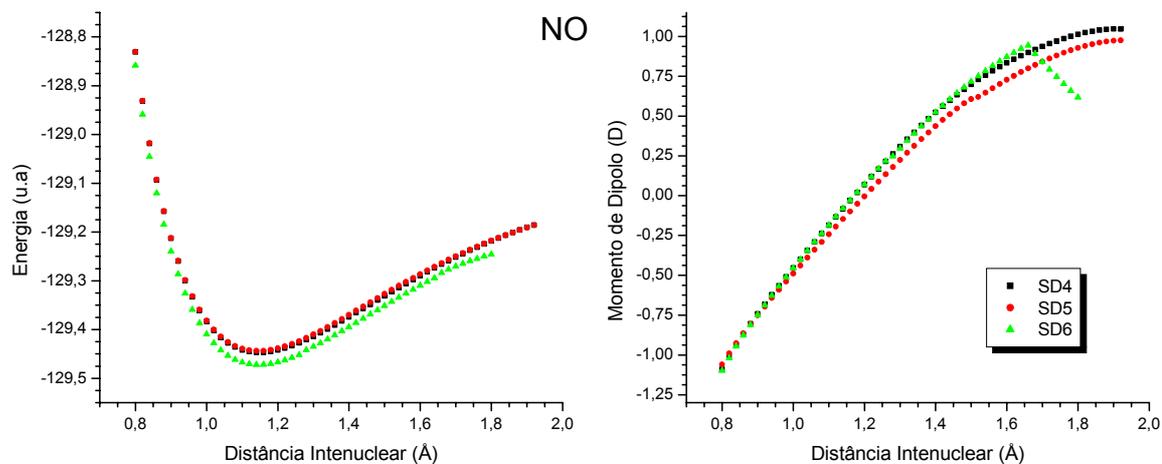


Figura 3.12: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF (SD) com Número de Orbitais Virtuais = 4, 5 e 6

experimental, conduz aos valores esperados de momento de dipolo eletrônico (com núcleos fixos) 0,16 D e 0,06 D, para 3 e 4 orbitais virtuais, respectivamente, o primeiro em boa concordância com o valor determinado experimentalmente.

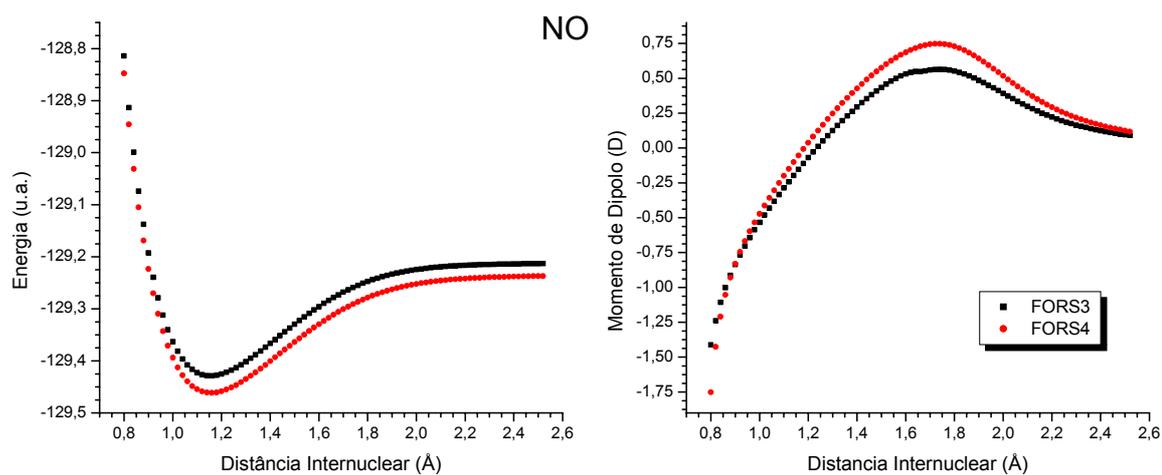


Figura 3.13: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF (FORS) com Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4

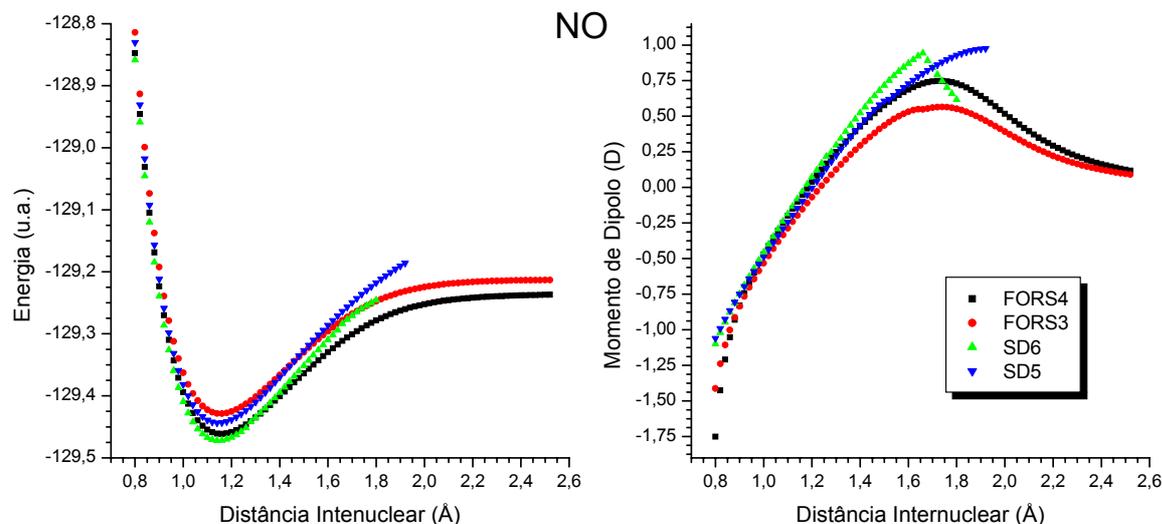


Figura 3.14: Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e FORS (Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4)

3.4.3 Comparação dos Resultados Obtidos com Substituições SD e com FORS

A figura 3.14 compara as curvas de PE e MDE obtidas com os procedimentos SD e FORS. Observa-se, com respeito às curvas PE, de modo semelhante ao constatado para CO, que os cálculos SD levam a distâncias internucleares de equilíbrio (mínimo do potencial) menores do que o dado experimental, enquanto que os cálculos FORS superestimam esta quantidade. Do mesmo modo, as tendências das curvas PE para distâncias internucleares grandes espelham os resultados encontrados para CO.

Comportamento semelhante ao já indicado para CO é obtido para as curvas MDE. Próximo da distância internuclear de equilíbrio, as curvas MDE têm comportamentos semelhantes, o que não é observado para distâncias grandes.

3.4.4 Comparação com Outros Resultados

Note que os resultados obtidas nas figuras 3.15 e 3.16 apresentam características semelhantes aos que foi vista com a molécula de CO na comparação com os procedimetos SD com os demais autores: Langhoff e co-autores[23], Rawlins e co-autores[18], Drabbels e Wodtke[19].

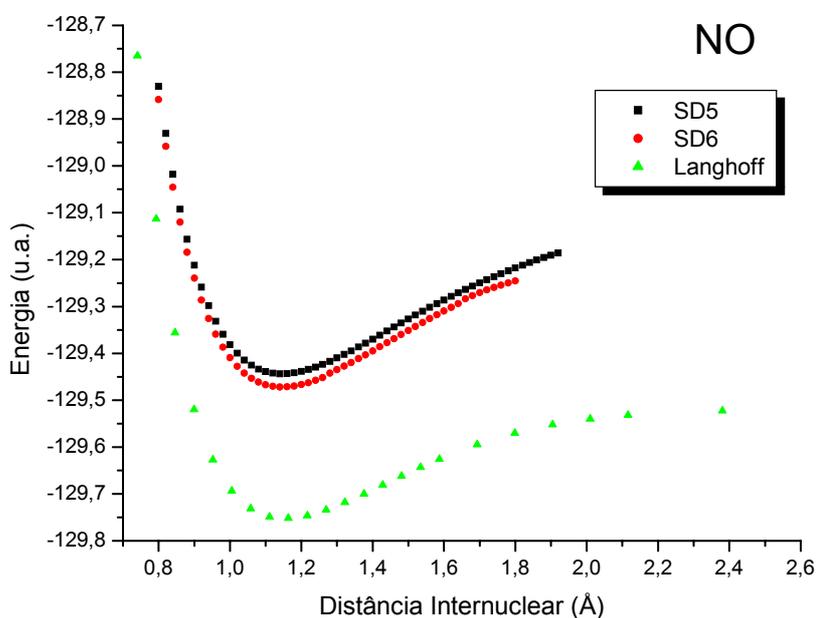


Figura 3.15: Função Potencial Eletrônica do NO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) e Langhoff (1994)

A figura 3.17 compara as curvas PE obtidas neste trabalho com o procedimento FORS com os resultados de outros autores: Langhoff e co-autores [23] realizou cálculos MCSCF seguidos de coupled cluster;

E a figura 3.18 compara as curvas MDE obtidas com o procedimento FORS com de outros autores: Langhoff e co-autores[23],Rawlins e co-autores [18] e Drabbels com Wodke[19]. Estes dois últimos são semi-empíricos.

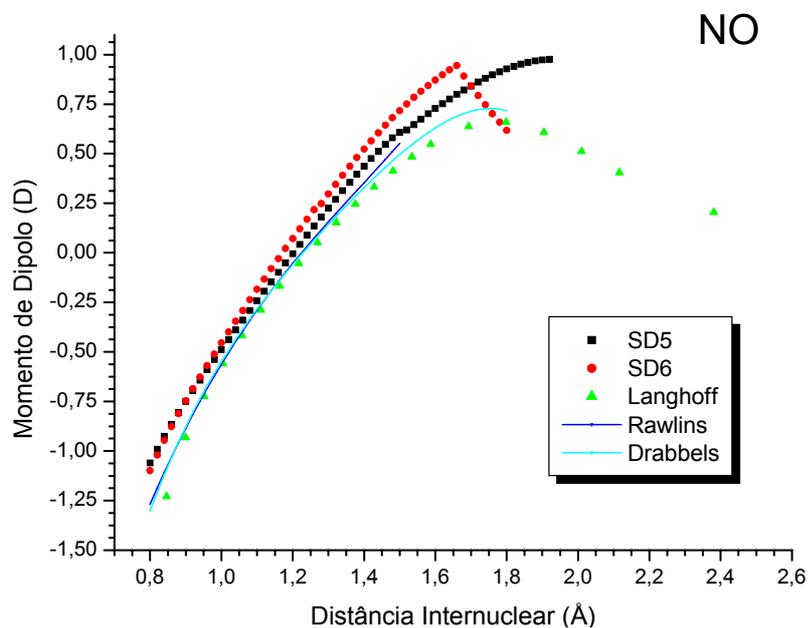


Figura 3.16: Função Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF com SD (Número de Orbitais Virtuais = 5 e 6) Langhoff (1994), Rawlins (1998) e Drabbels e Wodtke (1997)

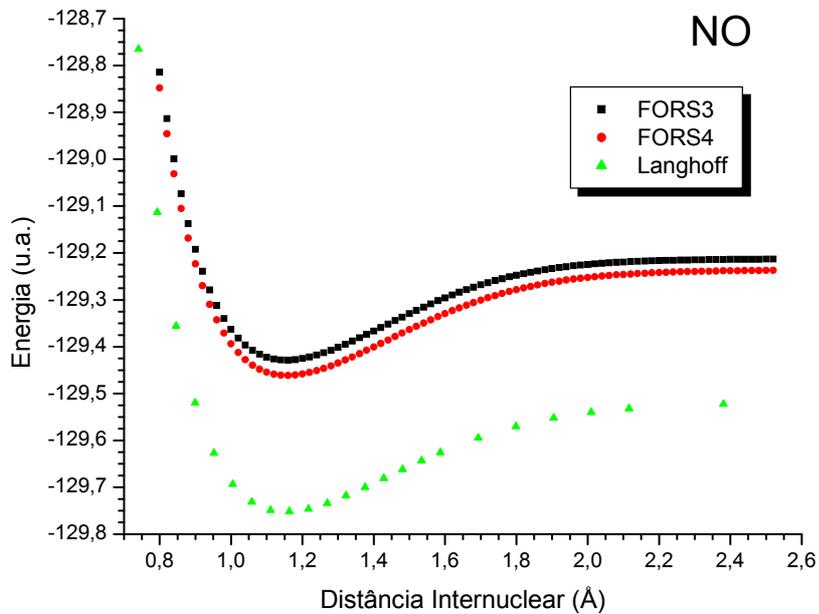


Figura 3.17: Função Potencial Eletrônico do NO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4) e Langhoff (1994)

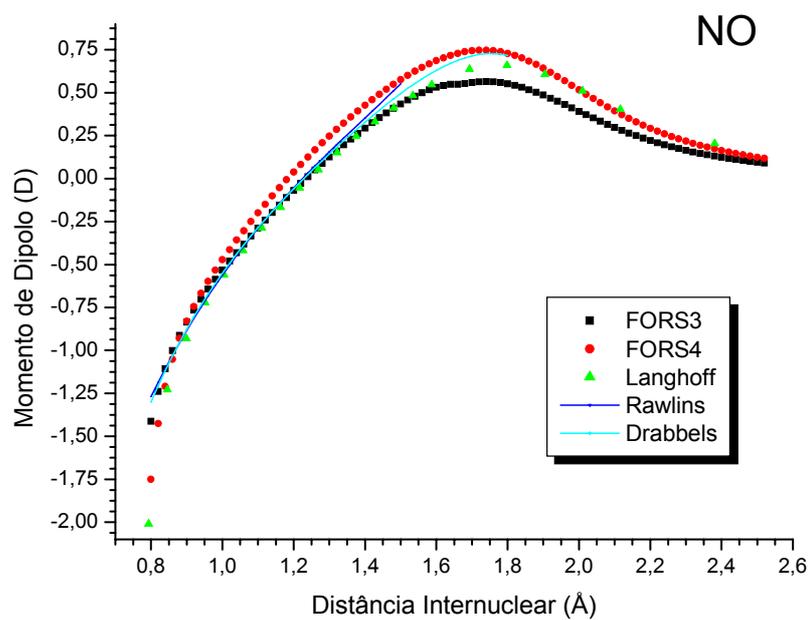


Figura 3.18: Função Momento de Dipolo do NO: Comparação de Resultados MCSCF com FORS (Número de Orbitais Virtuais = 3 e 4), Langhoff (1994), Rawlins (1998) e Drabbels e Wodtke (1997)

3.5 Tabelas

Tabela 3.1: Energias eletrônicas (Hartree) do CO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculadas com substituições SD, usando as partidas 1 (RHF) e 2 (MCSCF).

| R | NOV = 4 | | NOV = 5 | |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Partida 2 | Partida 1 | Partida 2 | Partida 1 |
| 0,800 | -112,3590858882 | -112,3590858881 | -112,3688245624 | -112,3690435253 |
| 0,820 | -112,4547693791 | - | -112,4644921883 | - |
| 0,840 | -112,5374082515 | - | -112,5471167351 | - |
| 0,860 | -112,6085220272 | - | -112,6182176638 | - |
| 0,880 | -112,6694519527 | - | -112,6791361852 | - |
| 0,900 | -112,7213823291 | -112,7213823292 | -112,7310565801 | -112,7322536652 |
| 0,920 | -112,7653596564 | - | -112,7750253323 | - |
| 0,940 | -112,8023096668 | - | -112,8119681497 | - |
| 0,960 | -112,8330522472 | - | -112,8427048757 | - |
| 0,980 | -112,8583142684 | - | -112,8679623117 | - |
| 1,000 | -112,8787406182 | -112,8787406179 | -112,8883852479 | -112,8883852475 |
| 1,020 | -112,8949037066 | - | -112,9045459691 | - |
| 1,040 | -112,9073117462 | - | -112,9169525395 | - |
| 1,060 | -112,9164160850 | - | -112,9260561397 | - |
| 1,080 | -112,9226176542 | - | -112,9322575199 | - |
| 1,100 | -112,9262727433 | -112,9262727433 | -112,9359127805 | -112,9359127805 |
| 1,120 | -112,9276980592 | - | -112,9373384321 | - |
| 1,121 | -112,9277159834 | - | -112,9373563744 | - |
| 1,122 | -112,9277290772 | - | -112,9373694860 | - |
| 1,123 | -112,9277373731 | - | -112,9373777992 | - |
| 1,124 | -112,9277409034 | - | -112,9373813469 | - |
| 1,125 | -112,9277397007 | - | -112,9373801612 | - |
| 1,126 | -112,9277337977 | - | -112,9373742752 | - |
| 1,127 | -112,9277232262 | - | -112,9373637203 | - |
| 1,128 | -112,9277080183 | - | -112,9373485289 | - |
| 1,129 | -112,9276882053 | - | -112,9373287321 | - |
| 1,140 | -112,9271752232 | - | -112,9368159030 | - |
| 1,160 | -112,9249546947 | - | -112,9345954589 | - |
| 1,180 | -112,9212592642 | - | -112,9308997020 | - |
| 1,200 | -112,9162870654 | -112,9162870650 | -112,9259265834 | -112,9259265834 |
| 1,220 | -112,9102142842 | - | -112,9198521138 | - |
| 1,240 | -112,9031975207 | - | -112,9128327260 | - |
| 1,260 | -112,8953758875 | - | -112,9050073739 | - |
| 1,280 | -112,8868728946 | - | -112,8964994178 | - |
| 1,300 | -112,8777981084 | -112,8777981079 | -112,8874182834 | -112,8874182834 |
| 1,320 | -112,8682486524 | - | -112,8778609634 | - |
| 1,340 | -112,8583105349 | - | -112,8679133443 | - |
| 1,360 | -112,8480598460 | - | -112,8576514039 | - |
| 1,380 | -112,8375638229 | - | -112,8471422757 | - |
| 1,400 | -112,8268818073 | -112,8268818081 | -112,8364452057 | -112,8364452068 |
| 1,420 | -112,8160660969 | - | -112,8256124035 | - |
| 1,440 | -112,8051627089 | - | -112,8146898031 | - |
| 1,460 | -112,7942120749 | - | -112,8037177565 | - |
| 1,480 | -112,7832496429 | - | -112,7927316334 | - |
| 1,500 | -112,7723064344 | -112,7723064366 | -112,7817623722 | -112,7817623745 |
| 1,520 | -112,7614095465 | - | -112,7708369801 | - |
| 1,540 | -112,7505825967 | - | -112,7599789686 | - |
| 1,560 | -112,7398461223 | - | -112,7492087478 | - |
| 1,580 | -112,7292179610 | - | -112,7385439922 | - |
| 1,600 | -112,7187135856 | -112,7187135863 | -112,7279999575 | -112,7279999587 |
| 1,620 | -112,7083464248 | - | -112,7175897790 | - |
| 1,640 | -112,6981281704 | - | -112,7073247383 | - |
| 1,660 | -112,6880690829 | - | -112,6972145101 | - |
| 1,680 | -112,6781783266 | - | -112,6872673943 | - |
| 1,700 | -112,6684643730 | -112,6684643722 | -112,6774905371 | -112,6774905364 |
| 1,720 | -112,6589355870 | - | -112,6678901618 | - |
| 1,740 | -112,6496012594 | - | -112,6584718060 | - |
| 1,760 | -112,6404740198 | - | -112,6492406201 | - |
| 1,780 | -112,6315778293 | - | -112,6402017818 | - |
| 1,800 | -112,6229842752 | -112,6229842846 | -112,6313612286 | -112,6313612279 |
| 1,820 | -112,6147988903 | - | -112,6227272613 | - |

continua na página seguinte

| continuação da página anterior | | | | |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| R | NOV = 6 | | NOV = 8 | |
| | Partida 2 | Partida 1 | Partida 2 | Partida 1 |
| 0,800 | -112,3854739945 | -112,3825230380 | -112,4229484588 | -112,4203807543 |
| 0,820 | -112,4810114453 | - | -112,5179749019 | - |
| 0,840 | -112,5635091323 | - | -112,5999664504 | - |
| 0,860 | -112,6344864020 | - | -112,6704459386 | - |
| 0,880 | -112,6952844083 | - | -112,7307568527 | - |
| 0,900 | -112,7470874249 | -112,7431659137 | -112,7820848380 | -112,7794684795 |
| 0,920 | -112,7909419646 | - | -112,8254771246 | - |
| 0,940 | -112,8277737867 | - | -112,8594645195 | - |
| 0,960 | -112,8584027927 | - | -112,8897813548 | - |
| 0,980 | -112,8835558363 | - | -112,9146405399 | - |
| 1,000 | -112,9038777434 | -112,9038777433 | -112,9346850311 | -112,9346850308 |
| 1,020 | -112,9199408111 | - | -112,9504857309 | - |
| 1,040 | -112,9322530868 | - | -112,9625495249 | - |
| 1,060 | -112,9412657035 | - | -112,9713265272 | - |
| 1,080 | -112,9473793322 | - | -112,9772164894 | - |
| 1,100 | -112,9509499633 | -112,9509499633 | -112,9805745608 | -112,9805745608 |
| 1,120 | -112,9522939675 | - | -112,9817163397 | - |
| 1,121 | -112,9523079030 | - | -112,9817204218 | - |
| 1,122 | -112,9523170145 | - | -112,9817197042 | - |
| 1,123 | -112,9523213349 | - | -112,9817142194 | - |
| 1,124 | -112,9523208966 | - | -112,9817039997 | - |
| 1,125 | -112,9523157321 | - | -112,9816890775 | - |
| 1,126 | -112,9523058740 | - | -112,9816694853 | - |
| 1,127 | -112,9522913541 | - | -112,9816452549 | - |
| 1,128 | -112,9522722045 | - | -112,9816164182 | - |
| 1,129 | -112,9522484564 | - | -112,9815830063 | - |
| 1,140 | -112,9516926092 | - | -112,9809223778 | - |
| 1,160 | -112,9493959667 | - | -112,9784420965 | - |
| 1,180 | -112,9456264366 | - | -112,9744972866 | - |
| 1,200 | -112,9405817505 | -112,9405817507 | -112,9692851187 | -112,9675731624 |
| 1,220 | -112,9344376895 | - | -112,9629808553 | - |
| 1,240 | -112,9273504495 | - | -112,9557402109 | - |
| 1,260 | -112,9194587450 | - | -112,9477014541 | - |
| 1,280 | -112,9108856967 | - | -112,9389872939 | - |
| 1,300 | -112,9017404936 | -112,9017404937 | -112,9297065422 | -112,9256785704 |
| 1,320 | -112,8921198965 | - | -112,9199556209 | - |
| 1,340 | -112,8821095676 | - | -112,9098198983 | - |
| 1,360 | -112,8717852689 | - | -112,8993749023 | - |
| 1,380 | -112,8612139281 | - | -112,8886874141 | - |
| 1,400 | -112,8504545955 | -112,8504545956 | -112,8778164748 | -112,8795056853 |
| 1,420 | -112,8395592958 | - | -112,8668143654 | - |
| 1,440 | -112,8285737887 | - | -112,8557277057 | - |
| 1,460 | -112,8175382613 | - | -112,8445999764 | - |
| 1,480 | -112,8064879263 | - | -112,8362795735 | - |
| 1,500 | -112,7954535742 | -112,7954535755 | -112,8254234462 | -112,8254234457 |
| 1,520 | -112,7844620669 | - | -112,8146077682 | - |
| 1,540 | -112,7735367752 | - | -112,8038561198 | - |
| 1,560 | -112,7626979651 | - | -112,7931889797 | - |
| 1,580 | -112,7519631620 | - | -112,7826240803 | - |
| 1,600 | -112,7413474601 | -112,7413474607 | -112,7721767092 | -112,7721767089 |
| 1,620 | -112,7308638143 | - | -112,7618599866 | - |
| 1,640 | -112,7205232954 | - | -112,7516851104 | - |
| 1,660 | -112,7103353194 | - | -112,7416615723 | - |
| 1,680 | -112,7003078616 | - | -112,7317973558 | - |
| 1,700 | -112,6904476442 | -112,6904476438 | -112,7220991047 | -112,7220991039 |
| 1,720 | -112,6807603156 | - | -112,7125722875 | - |
| 1,740 | -112,6712506073 | - | -112,7032213302 | - |
| 1,760 | -112,6619224909 | - | -112,6940497475 | - |
| 1,780 | -112,6527793233 | - | -112,6850602545 | - |
| 1,800 | -112,6438240129 | -112,6438240112 | -112,6762548814 | -112,6762548805 |
| 1,820 | -112,6350591954 | - | -112,6676350692 | - |

Tabela 3.2: Momento de dipolo (Debyes) do CO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculados com substituições SD, usando as partidas 1 (RHF) e 2 (MCSCF).

| R | NOV = 4 | | NOV = 5 | | NOV = 6 | | NOV = 8 | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Partida 2 | Partida 1 |
| 0,800 | -1,15664 | -1,15665 | -1,16010 | -1,11259 | -1,15496 | -1,13260 | -1,11879 | -1,12484 |
| 0,820 | -1,10743 | - | -1,11143 | - | -1,10594 | - | -1,06823 | - |
| 0,840 | -1,05617 | - | -1,06070 | - | -1,05481 | - | -1,01573 | - |
| 0,860 | -1,00305 | - | -1,00808 | - | -1,00177 | - | -0,96144 | - |
| 0,880 | -0,94825 | - | -0,95378 | - | -0,94700 | - | -0,90555 | - |
| 0,900 | -0,89195 | -0,89196 | -0,89794 | -0,83503 | -0,89068 | -0,86640 | -0,84819 | -0,85599 |
| 0,920 | -0,83429 | - | -0,84073 | - | -0,83297 | - | -0,78953 | - |
| 0,940 | -0,77537 | - | -0,78226 | - | -0,77397 | - | -0,73764 | - |
| 0,960 | -0,71531 | - | -0,72262 | - | -0,71378 | - | -0,67679 | - |
| 0,980 | -0,65417 | - | -0,66189 | - | -0,65248 | - | -0,61488 | - |
| 1,000 | -0,59204 | -0,59207 | -0,60015 | -0,60020 | -0,59016 | -0,59021 | -0,55203 | -0,55203 |
| 1,020 | -0,52898 | - | -0,53749 | - | -0,52690 | - | -0,48829 | - |
| 1,040 | -0,46510 | - | -0,47398 | - | -0,46279 | - | -0,42376 | - |
| 1,060 | -0,40048 | - | -0,40972 | - | -0,39790 | - | -0,35848 | - |
| 1,080 | -0,33523 | - | -0,34480 | - | -0,33235 | - | -0,29260 | - |
| 1,100 | -0,26948 | -0,26948 | -0,27938 | -0,27938 | -0,26629 | -0,26629 | -0,22620 | -0,22620 |
| 1,120 | -0,20321 | - | -0,21342 | - | -0,19969 | - | -0,15934 | - |
| 1,121 | -0,19989 | - | -0,21011 | - | -0,19634 | - | -0,15594 | - |
| 1,122 | -0,19656 | - | -0,20680 | - | -0,19300 | - | -0,15265 | - |
| 1,123 | -0,19324 | - | -0,20349 | - | -0,18965 | - | -0,14929 | - |
| 1,124 | -0,18992 | - | -0,20018 | - | -0,18631 | - | -0,14594 | - |
| 1,125 | -0,18659 | - | -0,19687 | - | -0,18297 | - | -0,14258 | - |
| 1,126 | -0,18327 | - | -0,19356 | - | -0,17963 | - | -0,13922 | - |
| 1,127 | -0,17994 | - | -0,19024 | - | -0,17628 | - | -0,13587 | - |
| 1,128 | -0,17661 | - | -0,18693 | - | -0,17293 | - | -0,13251 | - |
| 1,129 | -0,17328 | - | -0,18362 | - | -0,16959 | - | -0,12915 | - |
| 1,140 | -0,13662 | - | -0,14712 | - | -0,13273 | - | -0,09215 | - |
| 1,160 | -0,06979 | - | -0,08056 | - | -0,06551 | - | -0,02471 | - |
| 1,180 | -0,00281 | - | -0,01381 | - | 0,00190 | - | 0,04288 | - |
| 1,200 | 0,06424 | 0,06422 | 0,05301 | 0,05300 | 0,06938 | 0,06938 | 0,11053 | 0,19041 |
| 1,220 | 0,13125 | - | 0,11982 | - | 0,13686 | - | 0,17813 | - |
| 1,240 | 0,19814 | - | 0,18654 | - | 0,20425 | - | 0,24561 | - |
| 1,260 | 0,26485 | - | 0,25309 | - | 0,27148 | - | 0,31287 | - |
| 1,280 | 0,33128 | - | 0,31940 | - | 0,33846 | - | 0,37983 | - |
| 1,300 | 0,39738 | 0,39736 | 0,38538 | 0,38538 | 0,40512 | 0,40512 | 0,44640 | 0,46967 |
| 1,320 | 0,46307 | - | 0,45099 | - | 0,47139 | - | 0,51250 | - |
| 1,340 | 0,52829 | - | 0,51615 | - | 0,53722 | - | 0,57803 | - |
| 1,360 | 0,59298 | - | 0,58081 | - | 0,60254 | - | 0,64289 | - |
| 1,380 | 0,65711 | - | 0,64491 | - | 0,66731 | - | 0,70703 | - |
| 1,400 | 0,72062 | 0,72061 | 0,70841 | 0,70842 | 0,73145 | 0,73147 | 0,77029 | 0,91139 |
| 1,420 | 0,78346 | - | 0,77126 | - | 0,79493 | - | 0,83231 | - |
| 1,440 | 0,84562 | - | 0,83343 | - | 0,85771 | - | 0,89266 | - |
| 1,460 | 0,90705 | - | 0,89489 | - | 0,91976 | - | 0,94883 | - |
| 1,480 | 0,96774 | - | 0,95560 | - | 0,98103 | - | 1,17943 | - |
| 1,500 | 1,02768 | 1,02769 | 1,01556 | 1,01560 | 1,04151 | 1,04157 | 1,24424 | 1,24424 |
| 1,520 | 1,08685 | - | 1,07474 | - | 1,10119 | - | 1,30814 | - |
| 1,540 | 1,14526 | - | 1,13314 | - | 1,16003 | - | 1,37112 | - |
| 1,560 | 1,20289 | - | 1,19075 | - | 1,21803 | - | 1,43316 | - |
| 1,580 | 1,25977 | - | 1,24758 | - | 1,27520 | - | 1,49427 | - |
| 1,600 | 1,31591 | 1,31594 | 1,30363 | 1,30368 | 1,33152 | 1,33159 | 1,55445 | 1,55444 |
| 1,620 | 1,37131 | - | 1,35892 | - | 1,38701 | - | 1,61370 | - |
| 1,640 | 1,42599 | - | 1,41345 | - | 1,44169 | - | 1,67204 | - |
| 1,660 | 1,47995 | - | 1,46725 | - | 1,49555 | - | 1,72947 | - |
| 1,680 | 1,53317 | - | 1,52033 | - | 1,54861 | - | 1,78602 | - |
| 1,700 | 1,58562 | 1,58562 | 1,57269 | 1,57273 | 1,60091 | 1,60097 | 1,84171 | 1,84166 |
| 1,720 | 1,63716 | - | 1,62434 | - | 1,65243 | - | 1,89654 | - |
| 1,740 | 1,68749 | - | 1,67525 | - | 1,70321 | - | 1,95054 | - |
| 1,760 | 1,73571 | - | 1,72536 | - | 1,75325 | - | 2,00372 | - |
| 1,780 | 1,77836 | - | 1,77453 | - | 1,80253 | - | 2,05608 | - |
| 1,800 | 1,79796 | 1,79682 | 1,82247 | 1,82240 | 1,85105 | 1,85106 | 2,10762 | 2,10752 |
| 1,820 | 1,79532 | - | 1,86841 | - | 1,89875 | - | 2,15833 | - |

Tabela 3.3: Energias Eletrônicas (Hartree) e Momento de Dipolo (Debye) do CO com as distâncias internucleares R(Å) calculados com procedimento FORS.

| R | Energia Eletrônica | | | | Momento de Dipolo | | | |
|-------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------|----------|----------|
| | NOV = 2 | NOV = 3 | NOV = 4 | NOV = 5 | NOV = 2 | NOV = 3 | NOV = 4 | NOV = 5 |
| 0,700 | -111,5481286550 | -111,5901159906 | -111,6204762013 | -111,6302807322 | -1,37701 | -1,44634 | -1,36796 | -1,32936 |
| 0,720 | -111,7390021900 | -111,7822444629 | -111,8124242118 | -111,8224160087 | -1,33697 | -1,41194 | -1,33190 | -1,29111 |
| 0,740 | -111,9056370880 | -111,9501254128 | -111,9801456021 | -111,9903349441 | -1,29333 | -1,37473 | -1,29280 | -1,24964 |
| 0,760 | -112,0508552118 | -112,0965851458 | -112,1264619076 | -112,1368577953 | -1,24641 | -1,33499 | -1,25093 | -1,20522 |
| 0,780 | -112,1771539599 | -112,2241238309 | -112,2538690321 | -112,2644793560 | -1,19646 | -1,29293 | -1,20654 | -1,15811 |
| 0,800 | -112,2867419052 | -112,3349515878 | -112,3645733470 | -112,3754050112 | -1,14368 | -1,24874 | -1,15983 | -1,10854 |
| 0,820 | -112,3815711191 | -112,4310211080 | -112,4605242981 | -112,4715832997 | -1,08826 | -1,20260 | -1,11100 | -1,05670 |
| 0,840 | -112,4633663188 | -112,5140570686 | -112,5434437507 | -112,5547352369 | -1,03036 | -1,15464 | -1,06020 | -1,00279 |
| 0,860 | -112,5336510092 | -112,5855823519 | -112,6148522241 | -112,6263805361 | -0,97014 | -1,10502 | -1,00762 | -0,94697 |
| 0,880 | -112,5937707870 | -112,6469415563 | -112,6760923566 | -112,6878610692 | -0,90775 | -1,05388 | -0,95341 | -0,88942 |
| 0,900 | -112,6449143257 | -112,6993220895 | -112,7283499982 | -112,7403619649 | -0,84332 | -1,00133 | -0,89770 | -0,83029 |
| 0,920 | -112,6881322568 | -112,7437731272 | -112,7726731510 | -112,7849305510 | -0,77698 | -0,94751 | -0,84062 | -0,76973 |
| 0,940 | -112,7243540363 | -112,7812225466 | -112,8099888478 | -112,8224932358 | -0,70886 | -0,89252 | -0,78235 | -0,70787 |
| 0,960 | -112,7544028204 | -112,8124918111 | -112,8411179920 | -112,8538703384 | -0,63907 | -0,83649 | -0,72300 | -0,64486 |
| 0,980 | -112,7790083109 | -112,8383088765 | -112,8667881814 | -112,8797889084 | -0,56775 | -0,77952 | -0,66269 | -0,58085 |
| 1,000 | -112,7988179300 | -112,8593193483 | -112,8876448060 | -112,9008938141 | -0,49503 | -0,72174 | -0,60155 | -0,51597 |
| 1,020 | -112,8144064481 | -112,8760961217 | -112,9042606417 | -112,9177573321 | -0,42104 | -0,66326 | -0,53973 | -0,45037 |
| 1,040 | -112,8262844024 | -112,8891477850 | -112,9171442228 | -112,9308875174 | -0,34595 | -0,60421 | -0,47735 | -0,38419 |
| 1,060 | -112,8349055228 | -112,8989260267 | -112,9267472332 | -112,9407355947 | -0,26988 | -0,54469 | -0,41455 | -0,31758 |
| 1,080 | -112,8406732595 | -112,9058321378 | -112,9334709986 | -112,9477024523 | -0,19300 | -0,48484 | -0,35146 | -0,25068 |
| 1,100 | -112,8439465863 | -112,9102227923 | -112,9376722595 | -112,9521444178 | -0,11546 | -0,42474 | -0,28808 | -0,18361 |
| 1,120 | -112,8450450971 | -112,9124151092 | -112,9396682353 | -112,9543783220 | -0,03744 | -0,36454 | -0,22483 | -0,11654 |
| 1,122 | -112,8450465747 | -112,9125245732 | -112,9397576876 | -112,9544914002 | -0,02962 | -0,35858 | -0,21854 | -0,10987 |
| 1,124 | -112,8450294438 | -112,9126151640 | -112,9398281985 | -112,9545855056 | -0,02180 | -0,35256 | -0,21222 | -0,10317 |
| 1,126 | -112,8449939677 | -112,9126871422 | -112,9398800289 | -112,9546608984 | -0,01398 | -0,34654 | -0,20590 | -0,09648 |
| 1,128 | -112,8449404081 | -112,9127407667 | -112,9399134376 | -112,9547178373 | -0,00615 | -0,34053 | -0,19958 | -0,08978 |
| 1,130 | -112,8448690214 | -112,9127762910 | -112,9399286787 | -112,9547565757 | 0,00168 | -0,33451 | -0,19327 | -0,08315 |
| 1,131 | - | - | -112,9399295657 | - | - | - | -0,19017 | - |
| 1,132 | -112,8447800633 | -112,9127939681 | -112,9399260050 | -112,9547773663 | 0,00951 | -0,32849 | -0,18695 | -0,07641 |
| 1,133 | - | -112,9127961924 | - | -112,9547811089 | - | -0,32543 | - | -0,07306 |
| 1,134 | -112,8446737854 | -112,9127940467 | -112,9399056653 | -112,9547804576 | 0,01734 | -0,32247 | -0,18064 | -0,06972 |
| 1,136 | -112,8445504369 | -112,9127767729 | -112,9398679061 | -112,9547660957 | 0,02518 | -0,31646 | -0,17433 | -0,06303 |
| 1,138 | -112,8444102639 | -112,9127423899 | -112,9398129707 | -112,9547345236 | 0,03301 | -0,31044 | -0,16802 | -0,05636 |
| 1,140 | -112,8442535088 | -112,9126911367 | -112,9397410983 | -112,9546859805 | 0,04085 | -0,30436 | -0,16168 | -0,04965 |
| 1,160 | -112,8418255993 | -112,9113017588 | -112,9381418864 | -112,9533181024 | 0,11924 | -0,24431 | -0,09877 | 0,01696 |
| 1,180 | -112,8379877012 | -112,9084701713 | -112,9350939744 | -112,9504977652 | 0,19757 | -0,18448 | -0,03623 | 0,08316 |
| 1,200 | -112,8329417217 | -112,9043948807 | -112,9307960739 | -112,9464234154 | 0,27563 | -0,12499 | 0,02583 | 0,14880 |
| 1,220 | -112,8268678436 | -112,8992523941 | -112,9254249231 | -112,9412715577 | 0,35318 | -0,06592 | 0,08727 | 0,21377 |
| 1,240 | -112,8199268758 | -112,8931995675 | -112,9191376355 | -112,9351991036 | 0,43006 | -0,00738 | 0,14799 | 0,27794 |
| 1,260 | -112,8122623385 | -112,8863756938 | -112,9120737866 | -112,9283454581 | 0,50603 | 0,05054 | 0,20789 | 0,34120 |
| 1,280 | -112,8040023138 | -112,8789043747 | -112,9043572873 | -112,9208343897 | 0,58084 | 0,10775 | 0,26675 | 0,40342 |
| 1,300 | -112,7952610677 | -112,8708951752 | -112,8960980283 | -112,9127756824 | 0,65424 | 0,16418 | 0,32466 | 0,46452 |
| 1,320 | -112,7861404944 | -112,8624451282 | -112,8873933875 | -112,9042666312 | 0,72602 | 0,21965 | 0,38145 | 0,52438 |
| 1,340 | -112,7767313762 | -112,8536400409 | -112,8783295487 | -112,8953933693 | 0,79592 | 0,27437 | 0,43703 | 0,58283 |
| 1,360 | -112,7671144904 | -112,8445557480 | -112,8689827007 | -112,8862320584 | 0,86366 | 0,32789 | 0,49131 | 0,63994 |
| 1,380 | -112,7573615665 | -112,8352591192 | -112,8594201066 | -112,8768499666 | 0,92906 | 0,38044 | 0,54423 | 0,69554 |
| 1,400 | -112,7475361242 | -112,8258090793 | -112,8497010648 | -112,8673064229 | 0,99185 | 0,43187 | 0,59571 | 0,74958 |
| 1,420 | -112,7376941892 | -112,8162574446 | -112,8398777644 | -112,8576536734 | 1,05182 | 0,48212 | 0,64569 | 0,80198 |
| 1,440 | -112,7278849195 | -112,8066496992 | -112,8299960520 | -112,8479376459 | 1,10878 | 0,53114 | 0,69412 | 0,85270 |
| 1,460 | -112,7181511726 | -112,7970256978 | -112,8200961294 | -112,8381986457 | 1,16258 | 0,57889 | 0,74096 | 0,90167 |
| 1,480 | -112,7085299959 | -112,7874202738 | -112,8102131569 | -112,8284719577 | 1,21306 | 0,62532 | 0,78616 | 0,94879 |

continua na página seguinte

| continuação da página anterior | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|---------|---------|---------|
| R | Energia Eletrônica | | | | Momento de Dipolo | | | |
| | NOV = 2 | NOV = 3 | NOV = 4 | NOV = 5 | NOV = 2 | NOV = 3 | NOV = 4 | NOV = 5 |
| 1,500 | -112,6990531014 | -112,7778637987 | -112,8003778082 | -112,8187883920 | 1,26013 | 0,67040 | 0,82969 | 0,99414 |
| 1,520 | -112,6897473252 | -112,7683826881 | -112,7906167736 | -112,8091747900 | 1,30371 | 0,71408 | 0,87152 | 1,03765 |
| 1,540 | -112,6806350628 | -112,7589998462 | -112,7809531972 | -112,7996544517 | 1,34380 | 0,75626 | 0,91162 | 1,07928 |
| 1,560 | -112,6717347027 | -112,7497350479 | -112,7714070741 | -112,7902475234 | 1,38029 | 0,79706 | 0,94984 | 1,11902 |
| 1,580 | -112,6630610640 | -112,7406053263 | -112,7619955991 | -112,7809713582 | 1,41321 | 0,83636 | 0,98658 | 1,15686 |
| 1,600 | -112,6546258130 | -112,7316252754 | -112,7527335234 | -112,7718408235 | 1,44259 | 0,87413 | 1,02126 | 1,19279 |
| 1,620 | -112,6464378707 | -112,7228073458 | -112,7436333893 | -112,7628685859 | 1,46851 | 0,91034 | 1,05446 | 1,22681 |
| 1,640 | -112,6385037934 | -112,7141620996 | -112,7347058532 | -112,7540653607 | 1,49088 | 0,94494 | 1,08557 | 1,25893 |
| 1,660 | -112,6308281193 | -112,7056984379 | -112,7259598509 | -112,7454401348 | 1,50981 | 0,97789 | 1,11504 | 1,28916 |
| 1,680 | -112,6234136911 | -112,6974238072 | -112,7174028565 | -112,7370003713 | 1,52534 | 1,00915 | 1,14271 | 1,31743 |
| 1,700 | -112,6162619292 | -112,6893443733 | -112,7090410389 | -112,7287521787 | 1,53760 | 1,03867 | 1,16858 | 1,34385 |
| 1,720 | -112,6093730821 | -112,6814651853 | -112,7008794349 | -112,7207004825 | 1,54647 | 1,06638 | 1,19261 | 1,36844 |
| 1,740 | -112,6027464227 | -112,6737903062 | -112,6929220850 | -112,7128491617 | 1,55209 | 1,09223 | 1,21480 | 1,39109 |
| 1,760 | -112,5963804247 | -112,6663229357 | -112,6851721628 | -112,7052011730 | 1,55451 | 1,11615 | 1,23513 | 1,41186 |
| 1,780 | -112,5902728942 | -112,6590655057 | -112,6776320754 | -112,6977586635 | 1,55378 | 1,13807 | 1,25355 | 1,43076 |
| 1,800 | -112,5844210873 | -112,6520197751 | -112,6703035521 | -112,6905230773 | 1,55003 | 1,15791 | 1,26966 | 1,44777 |
| 1,820 | -112,5788217932 | -112,6451868993 | -112,6631877880 | -112,6834952420 | 1,54313 | 1,17560 | 1,28450 | 1,46288 |
| 1,840 | -112,5734713974 | -112,6385674921 | -112,6562853790 | -112,6766754504 | 1,53322 | 1,19105 | 1,29694 | 1,47608 |
| 1,860 | -112,5683659347 | -112,6321616817 | -112,6495965268 | -112,6700635358 | 1,52034 | 1,20418 | 1,30724 | 1,48736 |
| 1,880 | -112,5635011226 | -112,6259691540 | -112,6431210295 | -112,6636589375 | 1,50455 | 1,21492 | 1,31531 | 1,49670 |
| 1,900 | -112,5588723849 | -112,6199891898 | -112,6368583758 | -112,6574607592 | 1,48591 | 1,22320 | 1,32083 | 1,50406 |
| 1,920 | -112,5544748713 | -112,6142206979 | -112,6308078158 | -112,6514678271 | 1,46460 | 1,22897 | 1,32375 | 1,50942 |
| 1,940 | -112,5503034615 | -112,6086622424 | -112,6249685555 | -112,6456787331 | 1,44045 | 1,23214 | 1,32356 | 1,51275 |
| 1,960 | -112,5463527738 | -112,6033120607 | -112,6193401540 | -112,6400918841 | 1,41369 | 1,23267 | 1,31927 | 1,51396 |
| 1,980 | -112,5426171649 | -112,5981680842 | -112,6139237431 | -112,6347055372 | 1,38445 | 1,23055 | 1,30875 | 1,51310 |
| 2,000 | -112,5390907276 | -112,5932279488 | -112,6087272518 | -112,6295178356 | 1,35288 | 1,22575 | 1,28510 | 1,51010 |
| 2,020 | -112,5357672956 | -112,5884890104 | -112,6037659180 | -112,6245268424 | 1,31913 | 1,21828 | 1,25409 | 1,50491 |
| 2,040 | -112,5326404418 | -112,5839483502 | -112,5990333271 | -112,6197305649 | 1,28341 | 1,20816 | 1,22920 | 1,49750 |
| 2,060 | -112,5297034866 | -112,5796027829 | -112,5945145133 | -112,6151269786 | 1,24595 | 1,19543 | 1,20685 | 1,48784 |
| 2,080 | -112,5269495073 | -112,5754488614 | -112,5901983931 | -112,6107140455 | 1,20699 | 1,18017 | 1,18487 | 1,47589 |
| 2,100 | -112,5243713554 | -112,5714828832 | -112,5860766366 | -112,6064897279 | 1,16680 | 1,16246 | 1,16193 | 1,46163 |
| 2,120 | -112,5219616840 | -112,5677008971 | -112,5821423112 | -112,6024519969 | 1,12565 | 1,14241 | 1,13768 | 1,44508 |
| 2,140 | -112,5197129744 | -112,5640987077 | -112,5783893878 | -112,5985988345 | 1,08384 | 1,12015 | 1,11145 | 1,42616 |
| 2,160 | -112,5176175797 | -112,5606718869 | -112,5748122215 | -112,5949282249 | 1,04166 | 1,09584 | 1,08357 | 1,40489 |
| 2,180 | -112,5156677649 | -112,5574157817 | -112,5714055624 | -112,5914381391 | 0,99954 | 1,06964 | 1,05368 | 1,38130 |
| 2,200 | -112,5138557631 | -112,5543255320 | -112,5681642880 | -112,5881265101 | 0,95744 | 1,04175 | 1,02206 | 1,35538 |
| 2,220 | -112,5121738221 | -112,5513960827 | -112,5650834478 | -112,5849911930 | 0,91576 | 1,01256 | 0,98847 | 1,32718 |
| 2,240 | -112,5106142590 | -112,5486222088 | -112,5621581251 | -112,5820299210 | 0,87474 | 0,98190 | 0,95316 | 1,29664 |
| 2,260 | -112,5091695155 | -112,5459985322 | -112,5593834715 | -112,5792402152 | 0,83458 | 0,95019 | 0,91615 | 1,26388 |
| 2,280 | -112,5078322044 | -112,5435195507 | -112,5567546703 | -112,5766193124 | 0,79545 | 0,91763 | 0,87781 | 1,22907 |
| 2,300 | -112,5065951545 | -112,5411796635 | -112,5542669813 | -112,5741640904 | 0,75749 | 0,88445 | 0,83786 | 1,19220 |
| 2,320 | -112,5054514503 | -112,5389732012 | -112,5519156796 | -112,5718709174 | 0,72081 | 0,85086 | 0,79661 | 1,15356 |
| 2,340 | -112,5043944652 | -112,5368944573 | -112,5496961122 | -112,5697356204 | 0,68550 | 0,81707 | 0,75416 | 1,11328 |
| 2,360 | -112,5034178824 | -112,5349377155 | -112,5476037014 | -112,5677533846 | 0,65162 | 0,78328 | 0,71062 | 1,07165 |
| 2,380 | -112,5025157154 | -112,5330972809 | -112,5456339662 | -112,5659187255 | 0,61920 | 0,74965 | 0,66607 | 1,02904 |
| 2,400 | -112,5016823169 | -112,5313675091 | -112,5437825450 | -112,5642255386 | 0,58825 | 0,71635 | 0,62058 | 0,98563 |
| 2,420 | -112,5009123838 | -112,5297428322 | -112,5420452302 | -112,5626670629 | 0,55877 | 0,68353 | 0,57409 | 0,94187 |
| 2,440 | -112,5002009609 | -112,5282177910 | - | -112,5612360308 | 0,53074 | 0,65131 | - | 0,89792 |
| 2,460 | -112,4995434253 | -112,5267870465 | - | -112,5599246164 | 0,50431 | 0,61980 | - | 0,85437 |
| 2,480 | -112,4989354880 | -112,5254454081 | - | -112,5587246418 | 0,47908 | 0,58906 | - | 0,81137 |
| 2,500 | -112,4983731708 | -112,5241878460 | - | -112,5576276289 | 0,45518 | 0,55924 | - | 0,76935 |
| 2,520 | -112,4978527990 | -112,5230095091 | - | -112,5566250078 | 0,43253 | 0,53027 | - | 0,72863 |

Tabela 3.4: Energias Eletrônicas (Hartree) e Momento de Dipolo (Debye) do NO com as distâncias internucleares R(Å) calculados com substituições SD.

| R | Energia Eletrônica | | | Momento de Dipolo | | |
|-------|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------|----------|
| | NOV = 4 | NOV = 5 | NOV = 6 | NOV = 4 | NOV = 5 | NOV = 6 |
| 0,800 | -128,8167996619 | -128,8274323330 | -128,8584126086 | -1,08895 | -1,08506 | -1,09918 |
| 0,820 | -128,9173396121 | -128,9279459557 | -128,9586407860 | -1,01988 | -1,01645 | -1,02001 |
| 0,840 | -129,0043016685 | -129,0148827276 | -129,0453563263 | -0,95576 | -0,95291 | -0,94637 |
| 0,860 | -129,0792886171 | -129,0898438972 | -129,1201554538 | -0,89545 | -0,89323 | -0,87701 |
| 0,880 | -129,1437110756 | -129,1542395571 | -129,1844421228 | -0,83808 | -0,83652 | -0,81099 |
| 0,900 | -129,1988121252 | -129,2093125741 | -129,2394527486 | -0,78297 | -0,78208 | -0,74760 |
| 0,920 | -129,2456889267 | -129,2561600042 | -129,2862779558 | -0,72959 | -0,72939 | -0,68630 |
| 0,940 | -129,2853111735 | -129,2957514787 | -129,3258811434 | -0,67754 | -0,67803 | -0,62668 |
| 0,960 | -129,3185370479 | -129,3289451349 | -129,3591145386 | -0,62648 | -0,62768 | -0,56841 |
| 0,980 | -129,3461268023 | -129,3565011885 | -129,3867328364 | -0,57619 | -0,57809 | -0,51126 |
| 1,000 | -129,3687545741 | -129,3790937416 | -129,4094050609 | -0,52647 | -0,52909 | -0,45506 |
| 1,020 | -129,3870184113 | -129,3973208052 | -129,4277245995 | -0,47719 | -0,48053 | -0,39966 |
| 1,040 | -129,4014491458 | -129,4117131714 | -129,4422180796 | -0,42823 | -0,43230 | -0,34497 |
| 1,060 | -129,4125179631 | -129,4227419800 | -129,4533529206 | -0,37953 | -0,38432 | -0,29092 |
| 1,080 | -129,4206431977 | -129,4308255181 | -129,4615441119 | -0,33102 | -0,33654 | -0,23746 |
| 1,100 | -129,4261962008 | -129,4363350893 | -129,4671600514 | -0,28267 | -0,28891 | -0,18456 |
| 1,120 | -129,4295065969 | -129,4396002745 | -129,4705277761 | -0,23446 | -0,24141 | -0,13222 |
| 1,140 | -129,4308668698 | -129,4409135267 | -129,4719375140 | -0,18635 | -0,19402 | -0,08042 |
| 1,144 | -129,4309282845 | -129,4409653171 | -129,4720076990 | -0,17682 | -0,18461 | -0,07016 |
| 1,145 | -129,4309333126 | -129,4409679283 | -129,4720148573 | -0,17442 | -0,18224 | -0,06759 |
| 1,146 | -129,4309342707 | -129,4409664648 | -129,4720179198 | -0,17202 | -0,17988 | -0,06502 |
| 1,147 | -129,4309311877 | -129,4409609557 | -129,4720169152 | -0,16962 | -0,17751 | -0,06246 |
| 1,148 | -129,4309240935 | -129,4409514308 | -129,4720118732 | -0,16722 | -0,17515 | -0,05989 |
| 1,149 | -129,4309130167 | -129,4409379188 | -129,4720028224 | -0,16482 | -0,17278 | -0,05733 |
| 1,150 | -129,4308979864 | -129,4409204488 | -129,4719897914 | -0,16242 | -0,17042 | -0,05477 |
| 1,151 | -129,4308790314 | -129,4408990495 | -129,4719728089 | -0,16002 | -0,16805 | -0,05221 |
| 1,152 | -129,4308561801 | -129,4408737494 | -129,4719519032 | -0,15762 | -0,16569 | -0,04965 |
| 1,160 | -129,4305364911 | -129,4405343099 | -129,4716467852 | -0,13837 | -0,14672 | -0,02919 |
| 1,180 | -129,4287455411 | -129,4386927459 | -129,4698839836 | -0,09050 | -0,09952 | 0,02145 |
| 1,200 | -129,4256979602 | -129,4355929175 | -129,4668515905 | -0,04276 | -0,05237 | 0,07146 |
| 1,220 | -129,4215744580 | -129,4314142495 | -129,4627290363 | 0,00484 | 0,00164 | 0,12080 |
| 1,240 | -129,4165351351 | -129,4263953839 | -129,4576752557 | 0,05228 | 0,04936 | 0,16941 |
| 1,260 | -129,4107218546 | -129,4206070092 | -129,4518309600 | 0,09960 | 0,09690 | 0,21725 |
| 1,280 | -129,4042604544 | -129,4141736001 | -129,4419599767 | 0,14685 | 0,14436 | 0,24790 |
| 1,300 | -129,3972628656 | -129,4072058753 | -129,4349322213 | 0,19425 | 0,19193 | 0,29700 |
| 1,320 | -129,3898294087 | -129,3998027391 | -129,4274612310 | 0,24231 | 0,24017 | 0,34466 |
| 1,340 | -129,3820519826 | -129,3920572638 | -129,4196284714 | 0,29257 | 0,31704 | 0,39118 |
| 1,360 | -129,3740228651 | -129,3841237484 | -129,4115083445 | 0,35074 | 0,36336 | 0,43655 |
| 1,380 | -129,3658434439 | -129,3759787850 | -129,4031671040 | 0,41072 | 0,40707 | 0,48071 |
| 1,400 | -129,35753383663 | -129,3676774704 | -129,3946634922 | 0,45658 | 0,44915 | 0,52358 |
| 1,420 | -129,3491420805 | -129,3592704483 | -129,3860494993 | 0,49896 | 0,48971 | 0,56509 |
| 1,440 | -129,3406987662 | -129,3508027737 | -129,3773710894 | 0,53853 | 0,52878 | 0,60520 |
| 1,460 | -129,3322504235 | -129,3423143158 | -129,3686689097 | 0,57476 | 0,56628 | 0,64387 |
| 1,480 | -129,3238296355 | -129,3338402991 | -129,3599789652 | 0,60838 | 0,60214 | 0,68108 |
| 1,500 | -129,3154608256 | -129,3254118238 | -129,3513332704 | 0,64063 | 0,63633 | 0,71685 |
| 1,520 | -129,3071677994 | -129,3170563462 | -129,3427605384 | 0,67163 | 0,66882 | 0,75120 |
| 1,540 | -129,2989731218 | -129,3087981096 | -129,3342868687 | 0,70137 | 0,69964 | 0,78407 |
| 1,560 | -129,2908970640 | -129,3006584991 | -129,3259357619 | 0,72983 | 0,72886 | 0,81513 |
| 1,580 | -129,2829572831 | -129,2926563724 | -129,3177258125 | 0,75707 | 0,75667 | 0,84409 |
| 1,600 | -129,2751687766 | -129,2848082174 | -129,3096684591 | 0,78314 | 0,78336 | 0,87132 |
| 1,620 | -129,2675439802 | -129,2771276906 | -129,3017708638 | 0,80808 | 0,80928 | 0,89743 |
| 1,640 | -129,2600930064 | -129,2696247462 | -129,2940388478 | 0,83190 | 0,83451 | 0,92292 |
| 1,660 | -129,2528239709 | -129,2623060352 | -129,2835325979 | 0,85452 | 0,85883 | 0,94375 |
| 1,680 | -129,2457433792 | -129,2551763030 | -129,2768003240 | 0,87584 | 0,88205 | 0,89107 |
| 1,700 | -129,2388565445 | -129,2482392618 | -129,2705509989 | 0,89565 | 0,90397 | 0,84108 |
| 1,720 | -129,2321680150 | -129,2414979738 | -129,2647561106 | 0,91366 | 0,92442 | 0,79287 |
| 1,740 | -129,2256820083 | -129,2349551091 | -129,2593928310 | 0,92949 | 0,94314 | 0,74672 |
| 1,760 | -129,2194028388 | -129,2286131880 | -129,2544384664 | 0,94269 | 0,95985 | 0,70226 |
| 1,780 | -129,2133351817 | -129,2224748435 | -129,2498709436 | 0,95263 | 0,97415 | 0,65921 |
| 1,800 | -129,2074831012 | -129,2165431309 | -129,2456688507 | 0,95984 | 0,98557 | 0,61755 |

Tabela 3.5: Energias Eletrônicas (Hartree) e Momento de Dipolo (Debye) do NO com as distâncias internucleares $R(\text{Å})$ calculados com procedimento FORS.

| R | Energia Eletrônica | | Momento de Dipolo | |
|-------|--------------------|-----------------|-------------------|----------|
| | NOV=3 | NOV=4 | NOV=3 | NOV=4 |
| 0,800 | -128,8141745187 | -128,8476298218 | -1,41252 | -1,75114 |
| 0,820 | -128,9133140619 | -128,9457360093 | -1,23908 | -1,42630 |
| 0,840 | -128,9993011600 | -129,0310505793 | -1,10735 | -1,20960 |
| 0,860 | -129,0736202719 | -129,1049259344 | -1,00163 | -1,05239 |
| 0,880 | -129,1376056694 | -129,1686285849 | -0,91284 | -0,93021 |
| 0,900 | -129,1924488648 | -129,2233093405 | -0,83548 | -0,82985 |
| 0,920 | -129,2392110472 | -129,2700018188 | -0,76609 | -0,74373 |
| 0,940 | -129,2788362301 | -129,3096297238 | -0,70239 | -0,66726 |
| 0,960 | -129,3121639437 | -129,3430167840 | -0,64288 | -0,59755 |
| 0,980 | -129,3399406930 | -129,3708968003 | -0,58653 | -0,53274 |
| 1,000 | -129,3628303687 | -129,3939232463 | -0,53263 | -0,47160 |
| 1,020 | -129,3814232805 | -129,4126778026 | -0,48071 | -0,41328 |
| 1,040 | -129,3962443435 | -129,4276781960 | -0,43042 | -0,35724 |
| 1,060 | -129,4077601364 | -129,4393850094 | -0,38151 | -0,30305 |
| 1,080 | -129,4163853338 | -129,4482079157 | -0,33382 | -0,25046 |
| 1,100 | -129,4224882904 | -129,4545111094 | -0,28723 | -0,19930 |
| 1,120 | -129,4263961039 | -129,4586182432 | -0,24167 | -0,14937 |
| 1,140 | -129,4283990457 | -129,4608167545 | -0,19711 | -0,10072 |
| 1,141 | -129,4284539387 | - | -0,19491 | - |
| 1,142 | -129,4285047491 | -129,4609417154 | -0,19271 | -0,09591 |
| 1,143 | -129,4285515075 | - | -0,19052 | - |
| 1,144 | -129,4285942432 | -129,4610504041 | -0,18832 | -0,09112 |
| 1,145 | -129,4286329864 | - | -0,18613 | - |
| 1,146 | -129,4286677661 | -129,4611430567 | -0,18393 | -0,08635 |
| 1,147 | -129,4286986118 | - | -0,18175 | - |
| 1,148 | -129,4287255522 | -129,4612199055 | -0,17956 | -0,08158 |
| 1,149 | -129,4287486168 | - | -0,17738 | - |
| 1,150 | -129,4287678333 | -129,4612811804 | -0,17519 | -0,07683 |
| 1,151 | -129,4287832314 | - | -0,17302 | - |
| 1,152 | -129,4287948382 | -129,4613271084 | -0,17084 | -0,07208 |
| 1,153 | -129,4288026833 | - | -0,16867 | - |
| 1,154 | -129,4288067944 | -129,4613579151 | -0,16649 | -0,06735 |
| 1,155 | -129,4288071993 | - | -0,16432 | - |
| 1,156 | -129,4288039260 | -129,4613738227 | -0,16216 | -0,06263 |
| 1,157 | -129,4287970009 | -129,4613762572 | -0,15999 | -0,06035 |
| 1,158 | -129,4287864517 | -129,4613750485 | -0,15783 | -0,05792 |
| 1,159 | -129,4287723061 | - | -0,15567 | 0 |
| 1,160 | -129,4287545911 | -129,4613618107 | -0,15351 | -0,05324 |
| 1,180 | -129,4276909627 | -129,4604797807 | -0,11084 | -0,00689 |
| 1,200 | -129,4254103337 | -129,4583713781 | -0,06912 | 0,03837 |
| 1,220 | -129,4220916936 | -129,4552144759 | -0,02833 | 0,08247 |
| 1,240 | -129,4178934220 | -129,4511666302 | 0,01151 | 0,12545 |
| 1,260 | -129,4129555959 | -129,4463673482 | 0,05039 | 0,16730 |
| 1,280 | -129,4074020767 | -129,4409401350 | 0,08830 | 0,20801 |
| 1,300 | -129,4013423617 | -129,4349943074 | 0,12523 | 0,24756 |
| 1,320 | -129,3948732748 | -129,4286266479 | 0,16116 | 0,28594 |
| 1,340 | -129,3880804500 | -129,4219228505 | 0,19607 | 0,32314 |
| 1,360 | -129,3810396890 | -129,4149588404 | 0,22995 | 0,35914 |
| 1,380 | -129,3738181421 | -129,4078019164 | 0,26277 | 0,39394 |
| 1,400 | -129,3664753977 | -129,4005117971 | 0,29450 | 0,42752 |
| 1,420 | -129,3590644402 | -129,3931415340 | 0,32510 | 0,45985 |
| 1,440 | -129,3516325116 | -129,3857383084 | 0,35447 | 0,49091 |
| 1,460 | -129,3442218339 | -129,3783441487 | 0,38261 | 0,52066 |
| 1,480 | -129,3368703629 | -129,3709965590 | 0,40939 | 0,54907 |

continua na página seguinte

| continuação da página anterior | | | | |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|-------------------|---------|
| R | Energia Eletrônica | | Momento de Dipolo | |
| | NOV=3 | NOV=4 | NOV=3 | NOV=4 |
| 1,500 | -129,3296123753 | -129,3637290464 | 0,43465 | 0,57608 |
| 1,520 | -129,3224789183 | -129,3565715792 | 0,45829 | 0,60162 |
| 1,540 | -129,3154984456 | -129,3495509874 | 0,48004 | 0,62559 |
| 1,560 | -129,3086970756 | -129,3426912563 | 0,49959 | 0,64789 |
| 1,580 | -129,3020989439 | -129,3360137758 | 0,51674 | 0,66841 |
| 1,600 | -129,2957265785 | -129,3295375229 | 0,53111 | 0,68693 |
| 1,620 | -129,2896012697 | -129,3232791599 | 0,54215 | 0,70339 |
| 1,640 | -129,2837439656 | -129,3172531135 | 0,54929 | 0,71758 |
| 1,660 | -129,2781853598 | -129,3114715881 | 0,54841 | 0,72929 |
| 1,680 | -129,2729595603 | -129,3059445596 | 0,55346 | 0,73835 |
| 1,700 | -129,2680165339 | -129,3006797589 | 0,55983 | 0,74459 |
| 1,720 | -129,2633538505 | -129,2956826585 | 0,56374 | 0,74785 |
| 1,740 | -129,2589714409 | -129,2909564857 | 0,56493 | 0,74795 |
| 1,760 | -129,2548678895 | -129,2865022549 | 0,56333 | 0,74499 |
| 1,780 | -129,2510399656 | -129,2823188587 | 0,55900 | 0,73881 |
| 1,800 | -129,2474823650 | -129,2784031775 | 0,55208 | 0,72951 |
| 1,820 | -129,2441879328 | -129,2747502359 | 0,54275 | 0,71721 |
| 1,840 | -129,2411477685 | -129,2713533943 | 0,53119 | 0,70209 |
| 1,860 | -129,2383515637 | -129,2682045508 | 0,51753 | 0,68443 |
| 1,880 | -129,2357880145 | -129,2652943657 | 0,50257 | 0,66444 |
| 1,900 | -129,2334448006 | -129,2626124764 | 0,48607 | 0,64268 |
| 1,920 | -129,2313093050 | -129,2601477379 | 0,46846 | 0,61930 |
| 1,940 | -129,2293685528 | -129,2578884161 | 0,44995 | 0,59475 |
| 1,960 | -129,2276093722 | -129,2558224012 | 0,43095 | 0,56938 |
| 1,980 | -129,2260189407 | -129,2539373896 | 0,41151 | 0,54355 |
| 2,000 | -129,2245844485 | -129,2522210568 | 0,39157 | 0,51757 |
| 2,020 | -129,2232936479 | -129,2506612053 | 0,37256 | 0,49172 |
| 2,040 | -129,2221346083 | -129,2492458973 | 0,35339 | 0,46626 |
| 2,060 | -129,2210960493 | -129,2479635654 | 0,33445 | 0,44138 |
| 2,080 | -129,2201670496 | -129,2468031042 | 0,31618 | 0,41722 |
| 2,100 | -129,2193374853 | -129,2457539450 | 0,29851 | 0,39398 |
| 2,120 | -129,2185977785 | -129,2448061043 | 0,28153 | 0,37169 |
| 2,140 | -129,2179389859 | -129,2439502230 | 0,26538 | 0,35043 |
| 2,160 | -129,2173528800 | -129,2431775831 | 0,24992 | 0,33024 |
| 2,180 | -129,2168317697 | -129,2424801077 | 0,23538 | 0,31118 |
| 2,200 | -129,2163687000 | -129,2418503854 | 0,22162 | 0,29314 |
| 2,220 | -129,2159572821 | -129,2412816119 | 0,20868 | 0,27614 |
| 2,240 | -129,2155917359 | -129,2407675884 | 0,19649 | 0,26016 |
| 2,260 | -129,2152668046 | -129,2403026872 | 0,18520 | 0,24514 |
| 2,280 | -129,2149778461 | -129,2398818272 | 0,17457 | 0,23107 |
| 2,300 | -129,2147206507 | -129,2395004200 | 0,16458 | 0,21789 |
| 2,320 | -129,2144914389 | -129,2391543430 | 0,15534 | 0,20554 |
| 2,340 | -129,2142868938 | -129,2388399023 | 0,14673 | 0,19402 |
| 2,360 | -129,2141041039 | -129,2385537908 | 0,13861 | 0,18319 |
| 2,380 | -129,2139404040 | -129,2382930538 | 0,13111 | 0,17308 |
| 2,400 | -129,2137935387 | -129,2380550499 | 0,12403 | 0,16365 |
| 2,420 | -129,2136614428 | -129,2378374416 | 0,11748 | 0,15480 |
| 2,440 | -129,2135423582 | -129,2376381340 | 0,11134 | 0,14651 |
| 2,460 | -129,2134347215 | -129,2374552643 | 0,10559 | 0,13872 |
| 2,480 | -129,2133371304 | -129,2372871763 | 0,10026 | 0,13145 |
| 2,500 | -129,2132484339 | -129,2371323979 | 0,09519 | 0,12460 |
| 2,520 | -129,2131675356 | -129,2369896186 | 0,09050 | 0,11817 |

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação, inicialmente derivou-se as equações variacionais da física atômica e molecular utilizando-se a linguagem da segunda quantização. Em seguida, empregando-se o método MCSCF (do inglês, *Multiconfigurational Self Consistent Field*) construiu-se curvas do potencial eletrônico (PE) e do momento de dipolo elétrico (MDE) para as moléculas do monóxido de carbono (CO) e do óxido nítrico (NO).

Dos resultados obtidos observa-se que as curvas de PE são fortemente sensíveis ao procedimento de construção das configurações: com configurações simples e duplas (SD) levam a distâncias de equilíbrio subestimadas, ocorrendo o inverso com subespaços completos (FORS). Por outro lado, as curvas de MDE são fortemente sensíveis à extensão do espaço de configurações (número de orbitais virtuais disponibilizados para substituições) e à base atômica utilizada.

As curvas de PE e MDE encontradas foram, ainda, comparadas com resultados conhecidos na literatura, e apresentam boa concordância.

Por fim, este trabalho abre a perspectiva de novos desenvolvimentos, como por exemplo: utilizar a solução MCSCF como ponto de partida para incluir correlação ex-

terna, em particular, realizar cálculos MR-CI (interação de configurações multireferência); calcular linhas e intensidades vibracionais a partir das curvas de PE e MDE; estudar estados excitados do CO e do NO; estender o estudo para outros sistemas, por exemplo, a água.

Apêndice A

Aproximação de Born-Oppenheimer

A.1 Considerações Gerais

Neste apêndice, de forma sucinta, a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares, conhecida como aproximação Born-Oppenheimer (BO), será realizada. As situações adiabática e não-adiabática serão definidas.

É importante observar que aproximação BO, formulada inicialmente em 1927[1], é assunto atualmente em discussão[51, 52].

A.2 A Separação dos Movimentos Eletrônico e Nuclear

Uma molécula é um estado ligado de um sistema composto por elétrons e núcleos. O termo estado ligado significa que, desconsiderando as translações, o sistema permanece confinado em uma pequena região do espaço. O hamiltoniano de uma molécula pode ser

escrito como

$$H = T + V = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{A.1})$$

onde os operadores T_e e T_N representam, respectivamente, as partes eletrônica e nuclear do operador energia cinética total T e V_{ee} , V_{eN} e V_{NN} expressam os potenciais coulombiano de interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente, compondo um potencial V .

Os termos cinéticos são postos na forma

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad \text{e} \quad T_N = - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (\text{A.2})$$

com m_e e M_A representando as massas do elétron e do núcleo A , respectivamente, e os operadores diferenciais são definidos em relação às coordenadas dos elétrons r_i e dos núcleos R_A . Os conjuntos de coordenadas eletrônicas e nucleares serão expressos, no que segue, como $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_i\}$ e $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_A\}$.

A equação de autovalor do hamiltoniano pode ser escrita como

$$H |\Psi_E\rangle = E |\Psi_E\rangle \quad (\text{A.3})$$

onde $|\Psi_E\rangle$ descreve o estado de movimento de todas as partículas componentes do sistema, elétrons e núcleos.

As massas nucleares são, aproximadamente cerca de 10^3 - 10^5 vezes a massa do elétron e, pode se mostrar que os valores esperados das energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos atendem a relação

$$\frac{\langle T_N \rangle}{\langle T_e \rangle} \sim \frac{m_e}{M}, \quad (\text{A.4})$$

onde M é uma massa nuclear.

Assim, desde que energia cinética nuclear é pequena comparada à eletrônica, uma

aproximação inicial pode ser realizada, ou seja, e um novo operador hamiltoniano definido

$$H_e = H - T_N \quad (\text{A.5})$$

e uma nova equação de autovalor resolvida

$$H_e |\psi_n^e\rangle = \Phi_n(\mathbf{R}) |\psi_n^e\rangle \quad (\text{A.6})$$

É importante ressaltar que o operador H_e depende das posições dos núcleos \mathbf{R} através de V_{eN} e V_{NN} . Do mesmo modo, os autovalores $\Phi_n(\mathbf{R})$ e auto-estados $|\psi_n^e\rangle$ dependem parametricamente de \mathbf{R} para o qual a equação de autovalor foi resolvida.

Supondo que esta equação possa ser resolvida para qualquer \mathbf{R} na região de confinamento da molécula, um conjunto completo de auto-estados $|\psi_n^e\rangle$ com autovalores associados $\Phi_n(\mathbf{R})$ é obtido e $|\Psi_E\rangle$ pode ser expresso como uma expansão

$$|\Psi_E\rangle = \sum_n |\varphi_n^N\rangle |\psi_n^e\rangle \quad (\text{A.7})$$

onde os coeficientes $|\varphi_n^N\rangle$ dependem somente das coordenadas nucleares \mathbf{R} .

A equação de autovalor (A.3) é agora expressa como

$$H \sum_n |\varphi_n^N\rangle |\psi_n^e\rangle = E \sum_n |\varphi_n^N\rangle |\psi_n^e\rangle \quad (\text{A.8})$$

e, multiplicando os dois lados por $\langle\psi_n^e|$, obtém-se

$$(T_N + \Phi_n(R) - E) |\varphi_n^N\rangle + \sum_{n'} C_{nn'} |\varphi_{n'}^N\rangle = 0 \quad (\text{A.9})$$

onde

$$C_{nn'}(\mathbf{R}, \nabla) = \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A} (a_{nn'}^{(A)} \nabla_A + b_{nn'}^{(A)}) \quad (\text{A.10})$$

e

$$\begin{aligned} a_{nn'}^{(A)}(\mathbf{R}) &= i\hbar \langle\psi_n^e| \nabla_A |\psi_{n'}^e\rangle \\ b_{nn'}^{(A)}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2} \langle\psi_n^e| \nabla_A^2 |\psi_{n'}^e\rangle \end{aligned}$$

com $a_{nn}^{(A)} = 0$ (∇_A é ímpar), o que torna os elementos diagonais de $C_{nn'}$ operadores multiplicativos dependentes somente de \mathbf{R} . Desse modo, a equação (A.9) pode ser posta na forma

$$(T_N + \Phi_n(R) - E) |\varphi_N\rangle_n + \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A} b_{nn}^{(A)} |\varphi_N\rangle_n + \sum_{n' \neq n} C_{nn'} |\varphi_N\rangle_{n'} = 0 \quad (\text{A.11})$$

e é a equação para o movimento nuclear.

A.3 A Situação Adiabática

Na equação (A.11), o terceiro termo descreve o acoplamento das várias soluções eletrônicas e depende, através dos coeficientes $C_{nn'}$, do gradiente e do Laplaciano (em relação às coordenadas nucleares) das soluções eletrônicas, ou seja, de como variam as soluções eletrônicas quando os núcleos sofrem um pequeno deslocamento.

A razão entre as massas eletrônicas e nucleares permite considerar que os elétrons executam movimentos em toda a extensão da molécula (o que define o estado de movimento eletrônico) antes que os núcleos executem qualquer deslocamento apreciável. Assim, é de se esperar que movimentos nucleares de pequena amplitude não modificam a solução eletrônica (no sentido de alterar os números quânticos representativos da solução). Assim sendo, o terceiro termo pode ser abandonado e esta aproximação define o limite adiabático, no qual a solução eletrônica (caracterizada por um conjunto de números quânticos) adapta-se, adiabaticamente, ao movimento nuclear.

Na aproximação adiabática, o potencial sob a ação do qual os núcleos se movimentam é dado por

$$V_n(\mathbf{R}) = \Phi_n(\mathbf{R}) + \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} b_{nn}^{(A)}(\mathbf{R}) \quad (\text{A.12})$$

onde o segundo termo é uma correção do potencial eletrônico $\Phi_n(R)$. Assim, nesta aproximação

mação o estado estacionário fica dado por

$$|\Psi_E\rangle = |\varphi_n^N\rangle |\psi_n^e\rangle \quad (\text{A.13})$$

Note que, novamente, a razão entre as massas do elétron e dos núcleos permite considerar o termo em $b_{nn}^{(A)}$ pequeno e sob determinadas condições, ser anulado. Neste caso, a própria forma de representar $\Phi_n(\mathbf{R})$ torna-se importante. No limite de pequenos movimentos nucleares o potencial eletrônico pode ser posto na forma harmônica e, nessa aproximação, o termo em $b_{nn}^{(A)}$ não contribue.

A.4 Os Movimentos Vibracional e Rotacional

Na aproximação adiabática o movimento nuclear pode ser separado em movimentos vibracionais e rotacionais. Por uma questão de simplicidade, esta separação será realizada para o caso de moléculas diatômicas.

A equação de autovalor (A.11) pode ser posta na forma

$$(T_N + V_n(\mathbf{R}) - E) |\varphi_n^N\rangle = 0 \quad (\text{A.14})$$

No caso de molécula diatômica, existem 6 graus de liberdade para o movimento nuclear. Desses graus de liberdade, 3 são associados à translação do centro de massa da molécula e os 3 restantes a uma partícula de massa efetiva movendo-se em torno do c.m.

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}. \quad (\text{A.15})$$

E a equação (A.14) pode ser reescrita como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_n(\mathbf{R})\right) |\varphi_{n,m}^N\rangle = E_{n,m} |\varphi_{n,m}^N\rangle. \quad (\text{A.16})$$

Em coordenadas esféricas, o operador laplaciano é dado por

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{A.17})$$

e, substituindo-o na equação anterior, considerando que os termos em θ e φ dão lugar ao operador momento angular \widehat{L}^2 , obtém-se

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\hbar^2}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{1}{R^2} \widehat{L}^2 \right) + V_n(\mathbf{R}) \right] \varphi_{m,n}^N(R, \theta, \varphi) = E_{m,n} \varphi_{m,n}^N(R, \theta, \varphi), \quad (\text{A.18})$$

com o potencial $V_n(\mathbf{R})$ dado por

$$V_n(\mathbf{R}) = \Phi_n(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} [b_{nn}(R) + b_{nn}(\theta, \varphi)], \quad (\text{A.19})$$

desde que $b_{nn}(\mathbf{R})$ pode também ser decomposto aditivamente.

Para encontrar as soluções de (A.18) é conveniente fazer a mudança de variável $R = r + R^0$ e escrever $\varphi_{m,n}^N(R, \theta, \varphi)$ como

$$\varphi_{m,n}^N(R, \theta, \varphi) = \phi(r) \Theta(\theta, \varphi) \quad (\text{A.20})$$

com

$$\phi(r) = \frac{1}{r + R^0} \eta(r). \quad (\text{A.21})$$

A equação (A.18), com essas substituições, torna-se

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{1}{\eta(r)} \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \Phi_n(r + R^0) + \frac{\hbar^2}{2\mu} b_{nn}(r + R^0) \right] \eta(r) \\ & + \frac{1}{\Theta(\theta, \varphi)} \frac{1}{2\mu(r + R^0)^2} \left[\hbar^2 b_{nn}(\theta, \varphi) + \widehat{L}^2 \right] \Theta(\theta, \varphi) - E_{m,n}. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Assumindo que $r \ll R^0$ os termos em r e nas coordenadas angulares θ, φ podem ser separados, obtendo-se

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \Phi_n(r + R^0) + \frac{\hbar^2}{2\mu} b_{nn}(r + R^0) \right] \eta_\nu(r) = E_{n,\nu} \eta_\nu(r) \quad (\text{A.23})$$

e

$$\frac{1}{2\mu(R^0)^2} \left[\hbar^2 b_{nn}(\theta, \varphi) + \widehat{L}^2 \right] \Theta_j(\theta, \varphi) = E_{n,\nu,j} \Theta_j(\theta, \varphi) \quad (\text{A.24})$$

com

$$E_{n,\nu} + E_{n,\nu,j} = E_{m,n} \quad (\text{A.25})$$

A primeira dessas equações de autovalor, considerando $b_{nn}(r + R^0)$ muito pequeno, é uma equação para o movimento radial sob a ação do potencial eletrônico Φ_n . Na aproximação harmônica de Φ_n , o movimento nuclear radial descreve oscilações harmônicas em torno de R^0 , cujas soluções e autovalores podem ser obtidos exatamente.

A segunda equação surge da aproximação $r \ll R^0$, usualmente chamada de aproximação de rotor rígido. Considerando $b_{nn}(\theta, \varphi)$ muito pequeno descreve rotações livres da partícula de massa efetiva em relação ao centro de massa da molécula, cujas soluções são os harmônicos esféricos.

Assim, na aproximação adiabática, associada à descrição de rotor rígido, o estado de uma molécula pode ser posto na forma

$$|\Psi_{n,\nu,j}\rangle = |\psi_n^e\rangle \left| \phi_\nu^{vib} \right\rangle \left| \Theta_{,j}^{rot} \right\rangle \quad (\text{A.26})$$

com autovalores associados

$$E_{n,\nu,j} = E_n + E_\nu + E_j. \quad (\text{A.27})$$

Apêndice B

Alguns Resultados Relevantes do Método MCSCF

B.1 Considerações Gerais

Nesta apêndice, o teorema de Brillouin generalizado e a hermiticidade dos multiplicadores de Lagrange serão demonstrados. A importância desses resultados reside no fato de que a hermiticidade dos multiplicadores (e também do teorema generalizado de Brillouin) é condição necessária e suficiente para que os orbitais moleculares sejam soluções das equações MCSCF. Essa equivalência tem sido utilizada para o desenvolvimento de algoritmos computacionais para encontrar as soluções da equação MCSCF.

B.2 Teorema de Brillouin Generalizado

O valor esperado do hamiltoniano, dado em (1.40) é

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
 &= \sum_{i,j} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \gamma_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_l \rangle \Gamma_{ij,kl}
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

onde $|\Psi\rangle$ é um vetor do espaço de Hilbert suposto normalizado.

Uma variação na energia pode ser realizada fazendo uma transformação unitária em $|\Psi\rangle$ dada por

$$|\Psi\rangle \rightarrow |\tilde{\Psi}\rangle = \hat{U} |\Psi\rangle,$$

onde \hat{U} é um operador unitário e desse modo, $|\tilde{\Psi}\rangle$, é normalizado.

O valor esperado da energia \tilde{E} , no estado transformado é escrita como

$$\begin{aligned}
 \tilde{E} &= \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} | \Psi \rangle.
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

e a sua variação toma a forma

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \tilde{E} - E \\
 &= \langle \Psi | \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} - \hat{H} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \delta \hat{H} | \Psi \rangle
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

com $\delta \hat{H}$ dado por

$$\delta \hat{H} = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} - \hat{H}. \tag{B.4}$$

O operador unitário \hat{U} pode ser posto na forma

$$\hat{U} = e^{\hat{D}}, \quad \hat{D}^\dagger = -\hat{D}, \tag{B.5}$$

e, daí, pode-se escrever

$$\begin{aligned}\delta\hat{H} &= e^{-\hat{D}}\hat{H}e^{\hat{D}} - \hat{H} \\ &= \hat{H} + [\hat{H}, \hat{D}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{D}], \hat{D}] + \dots - \hat{H}.\end{aligned}\quad (\text{B.6})$$

A condição de extremo do funcional energia torna-se, então,

$$\delta E = 0 \Leftrightarrow \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{D}] | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{B.7})$$

A variação do funcional energia, como descrita no primeiro capítulo, é realizada sobre os spin-orbitais moleculares. Assim, para que a variação aqui introduzida corresponda à apresentada na seção 1.3, o operador \hat{D} deve ser um operador a um corpo[33], cuja forma segundo quantizada é

$$\hat{D} = \sum_{n,m} \Lambda_{nm} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m \quad (\text{B.8})$$

com $\Lambda_{nm} = -\Lambda_{nm}^*$.

A variação da energia pode, então, em primeira ordem, ser posta na forma

$$\delta E = \sum_{n,m} \Lambda_{nm} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m] | \Psi \rangle \quad (\text{B.9})$$

e, desde que os coeficientes Λ_{nm} são linearmente independentes, tem-se, como condição necessária e suficiente para a existência de extremo do funcional, que

$$\delta E = 0 \implies \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m] | \Psi \rangle = 0.$$

O resultado

$$\langle \Psi | [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m] | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{B.10})$$

é conhecido como Teorema de Brillouin generalizado.

É importante ressaltar, desde que a variação no funcional energia é formalmente equivalente à introduzida na seção 1.3, que um estado $|\Psi\rangle$ que satisfaça o teorema de Brillouin é solução, também, do conjunto de equações variacionais derivados naquela seção.

Assim, o teorema de Brillouin Generalizado permite encontrar soluções no âmbito do método MCSCF. Um método para obter soluções que atendam à condição de Brillouin é usualmente referido na literatura como Super-CI[33].

O teorema de Brillouin foi apresentado inicialmente em 1968 [33] de forma distinta à mostrada aqui. De fato, usando-se (B.9) e seu complexo conjugado, e considerando a antihermiticidade dos coeficiente Λ_{nm} tem-se

$$\begin{aligned} \text{Re } \delta E &= \sum_{m < n} \left\{ \Lambda_{nm} \langle \Psi | \left[\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m \right] | \Psi \rangle + \Lambda_{nm}^* \langle \Psi | \left[\hat{H}, \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n \right] | \Psi \rangle \right\} \\ &= \sum_{m < n} \Lambda_{nm} \langle \Psi | \left\{ \hat{H} \left(\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m - \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n \right) + \left(\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m - \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n \right) \hat{H} \right\} | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{B.11}) \end{aligned}$$

o que pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \text{Re } \delta E &= \sum_{m < n} \Lambda_{nm} \left\{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi (n \rightarrow m) - \Psi (m \rightarrow n) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \Psi (m \rightarrow n) - \Psi (n \rightarrow m) | \hat{H} | \Psi \rangle \right\} = 0 \end{aligned}$$

e, desde que δE é real, a condição de Brillouin pode ser posta na forma

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi (n \rightarrow m) - \Psi (m \rightarrow n) \rangle = 0 \quad \text{para todo } n, m \quad (\text{B.12})$$

que é o resultado derivado inicialmente para uma função de onda real.

B.3 Hermiticidade dos Multiplicadores de Lagrange

O lado esquerdo da equação (B.10), usando as relações de anti-comutação (1.27) e propriedades das integrais $\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_l \rangle$, pode ser expresso como

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \left[\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m \right] | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m - \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_i \langle \psi_i | h | \psi_n \rangle \langle \Psi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m | \Psi \rangle + \sum_{i,k,l} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_n \psi_l \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_m | \Psi \rangle \\ &\quad - \sum_j \langle \psi_m | h | \psi_j \rangle \langle \Psi | \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | \Psi \rangle - \sum_{j,k,l} \langle \psi_m \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \langle \Psi | \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j | \Psi \rangle \\ &= \lambda_{nm}^* - \lambda_{mn}, \quad (\text{B.13}) \end{aligned}$$

e, deste modo, a condição de extremo (B.10), pode ser posta na forma

$$\lambda_{nm}^* - \lambda_{mn} = 0. \quad (\text{B.14})$$

Deste modo, a hermiticidade dos multiplicadores de Lagrange é também condição necessária e suficiente (posto primeiramente por Hinze[7]) para assegurar que (1.60) seja satisfeita. O que também permite desenvolver algoritmos para encontrar-se soluções MCSCF[7].

O teorema de Brillouin pode, pela inspeção direta de B.11, ser expresso como

$$\left\langle \left(\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m - \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n \right) \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (\text{B.15})$$

notação introduzida por Hinze[7, 53]. Note que o primeiro termo à direita dessa equação anterior pode ser expresso como

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle &= \sum_j \langle \psi_n | h | \psi_j \rangle \left\langle \Psi \left| \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_j \right| \Psi \right\rangle + \sum_{jkl} \langle \psi_n \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \left\langle \Psi \left| \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \right| \Psi \right\rangle \\ &\quad - \sum_{ij} \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle \left\langle \Psi \left| \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_j \right| \Psi \right\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_j \psi_l \rangle \left\langle \Psi \left| \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_l \hat{a}_j \right| \Psi \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

e o segundo termo pode ser obtido permutando n por m , o que permite, novamente, obter a condição de hermiticidade para funções reais

$$\left\langle \left(\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m - \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n \right) \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = \lambda_{nm} - \lambda_{mn} = 0. \quad (\text{B.17})$$

Apêndice C

Elementos da Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

C.1 Considerações Gerais

A descrição teórica do espectro de moléculas é o tema de interesse neste apêndice. Através da teoria de perturbação dependente do tempo, a interação de uma molécula com o campo elétrico externo é estudada e chega-se às probabilidades de transição e regra de ouro de Fermi.

C.2 A Molécula em um Campo Elétrico Externo

O problema que nos interessa estudar é a dinâmica de uma molécula sob a ação de uma perturbação externa, por exemplo, um campo elétrico variável no tempo. O sentido do termo perturbação é de que o campo externo não destrua o sistema (a molécula deve

continuar em um estado ligado) modificado pela atuação do campo. Assim, o hamiltoniano total do sistema pode ser expresso como:

$$H(t) = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}(t) \quad (\text{C.1})$$

onde λ é um parâmetro pequeno com

$$H^{(1)}(t) = 0 \text{ para } t < 0 \quad (\text{C.2})$$

e

$$H^{(1)}(t) = V_1(t) \text{ para } t \geq 0 \quad (\text{C.3})$$

Os estados estacionários do sistema podem ser escritos, para $t < 0$, como

$$H^{(0)} |\psi_n\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n\rangle \equiv \hbar\omega_n |\psi_n\rangle \quad (\text{C.4})$$

e sua evolução temporal é dada por

$$|\Psi_n(t)\rangle = |\psi_n\rangle e^{-i\omega_n t}$$

Para $t > 0$, o estado do sistema pode ser dado como uma combinação linear de estados não perturbados

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n(t)\rangle \quad (\text{C.5})$$

onde $|c_n(t)|^2$ dá a probabilidade de encontrar o sistema no estado $|\Psi_n(t)\rangle$ no instante t . A determinação desses coeficientes é obtida a partir da equação de Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \left(H^{(0)} + V_1(t) \right) |\Psi\rangle \quad (\text{C.6})$$

o que nos permite obter uma sequência infinita de equações acopladas para os coeficientes $\{c_k(t)\}$, ou seja,

$$i\hbar \frac{\partial c_k}{\partial t} = \lambda \sum_n \langle k | V_1(t) | n \rangle c_n. \quad (\text{C.7})$$

Os $c_k(t, \lambda)$ podem ser expressos como uma série de potências em λ ,

$$c_k(t) = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \dots \quad (\text{C.8})$$

com os termos em ordem zero, $c_k^{(0)}$, sendo constantes.

Desse modo, as várias ordens em λ podem ser escritas como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_k^{(s)}(t) = \sum_n \langle k | V^1(t) | n \rangle c_n^{(s-1)}(t), \quad (\text{C.9})$$

com $s = 0, 1, 2, 3, \dots$ e os coeficientes para potências negativas em λ anulando-se.

Para determinar as condições iniciais desse conjunto de equações, o sistema é considerado estar, em $t \leq 0$, no estado $|\Psi_l(t)\rangle$, o que implica em $c_k(0) = \delta_{kl}$ e, portanto, a expansão dos $c_k(t)$ conduz à seguinte condição inicial

$$c_k^0(t=0) = \delta_{kl} \text{ e } c_k^{s>0}(t=0) = 0$$

Assim, a solução em ordem zero é $c_k^0(t) = \delta_{kl}$ e em primeira ordem $c_k(t)$ é dada por

$$c_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{kl}^1(t') dt' \quad (\text{C.10})$$

com

$$V_{kl}^1(t') = \langle k | V^1(t') | l \rangle$$

Segue, então que a solução aproximada até primeira ordem em λ é

$$c_k(t) = \delta_{kl} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{kl}^1(t') dt' \quad (\text{C.11})$$

A perturbação $V^1(t)$ pode ser posta na forma

$$V^1(t) = \mathcal{V}^{(1)} f(t)$$

o que permite escrever os elementos de matriz da perturbação

$$\begin{aligned} V_{kl}^{(1)}(t) &\equiv \langle \Psi_k | V^{(1)}(t) | \Psi_l \rangle = \langle \psi_k | \mathcal{V}^{(1)} | \psi_l \rangle e^{i\omega_{kl}t} f(t) \\ &= \mathcal{V}_{kl}^{(1)} e^{i\omega_{kl}t} f(t) \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

onde

$$\hbar\omega_{kl} \equiv \hbar(\omega_k - \omega_l) = E_k - E_l$$

e, dessa maneira, reescrever em primeira ordem, para $k \neq l$

$$c_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{V}_{kl}^{(1)} \int_0^t e^{i\omega_{kl}t'} f(t') dt'. \quad (\text{C.13})$$

A probabilidade de transição do estado ψ_l para o estado ψ_k em um intervalo de tempo t sob a influência da perturbação $V^1(t)$ pode ser posta na forma

$$P_{l \rightarrow k} = |c_k|^2 = \left| \frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{\hbar} \right|^2 \left| \int_0^t e^{i\omega_{kl}t'} f(t') dt' \right|^2 \quad (\text{C.14})$$

C.3 Probabilidades de Transição

A situação física de maior interesse é a interação de uma onda eletromagnética, e em particular da componente elétrica dessa onda, com uma distribuição de cargas (por exemplo, átomos e moléculas). Neste caso, supondo uma onda harmônica, a perturbação pode ser escrita como

$$V^1(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \mathcal{V}^{(1)} \cos \omega t & t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{C.15})$$

e a probabilidade de transição $P_{l \rightarrow k}$ pode ser expressa como

$$\begin{aligned} P_{l \rightarrow k}(\omega; t) &= \left| \frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{\hbar} \right|^2 \left| \int_0^t e^{i\omega_{kl}t'} \cos \omega t' dt' \right|^2 \\ &= \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{kl}-\omega)t/2} \text{sen}(\omega_{kl}-\omega)t/2}{(\omega_{kl}-\omega)/2} + \frac{e^{i(\omega_{kl}+\omega)t/2} \text{sen}(\omega_{kl}+\omega)t/2}{(\omega_{kl}+\omega)/2} \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

onde usou-se a fórmula de Euler e a identidade $e^{i\theta} - 1 = 2ie^{i\theta/2} \text{sen}(\theta/2)$.

A expressão anterior apresenta dois valores de ω bastante distintos para os quais a probabilidade de transição induzida é significativamente diferente de zero. Essas frequên-

cias, chamadas de ressonantes, são

$$\omega = \omega_{kl} \implies E_k > E_l \quad (\text{C.17})$$

$$\omega = -\omega_{kl} \implies E_k < E_l$$

que correspondem à absorção e emissão de radiação, respectivamente.

Assim, para frequências da perturbação ω próximas de ω_{kl} , o primeiro termo é dominante e pode-se escrever a probabilidade de transição com absorção de radiação como

$$P_{l \rightarrow k}(\omega; t) = \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 \left[\frac{\text{sen}(\omega_{kl} - \omega) t/2}{(\omega_{kl} - \omega)/2} \right]^2 \quad (\text{C.18})$$

e, na ressonância, levantando-se a indeterminação na expressão, tem-se

$$P_{l \rightarrow k}(\omega; t) = \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 t^2. \quad (\text{C.19})$$

Este resultado, que foi obtido em primeira ordem de perturbação é válido apenas para tempos pequenos (da ordem do período da onda incidente) é proporcional ao quadrado do tempo de exposição, e não linear no tempo, como seria de se esperar. Este resultado aparece devido ao fato de que a onda incidente é suposta monocromática. Entretanto, a onda incidente é, de fato, um *pacote* de ondas com um contínuo de frequências em torno do valor ω , com uma largura pequena mas finita. Se assim for considerado, deve-se integrar $P_{l \rightarrow k}(\omega; t)$ em ω antes de levantar a indeterminação, ou seja,

$$P_{l \rightarrow k}(t) = \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 \int_0^\infty \left[\frac{\text{sen}(\omega - \omega_{kl}) t/2}{(\omega_{kl} - \omega)/2} \right]^2 \rho(\omega) d\omega \quad (\text{C.20})$$

onde $\rho(\omega)$ é a distribuição espectral do pacote de ondas. Próximo da ressonância, $\omega_{kl} \simeq \omega$, e $\rho(\omega) \simeq \rho(\omega_{kl})$. Assim, multiplicando e dividindo por t^2 e estendendo a definição da integral, obtemos

$$\begin{aligned} P_{l \rightarrow k}(t) &= \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 t \rho(\omega_{kl}) \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\text{sen}x}{x} \right]^2 dx \\ &= \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 t \rho(\omega_{kl}) \pi \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

onde $x = (\omega_{kl} - \omega) t/2$.

Assim, a probabilidade de transição por unidade de tempo pode ser escrita como

$$\begin{aligned} w_{l \rightarrow k} &= \frac{1}{t} P_{l \rightarrow k}(t) \\ &= \pi \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 \rho(\omega_{kl}). \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

resultado que é conhecido como regra de ouro de Fermi.

Um resultado idêntico é obtido para o caso de emissão induzida por radiação, no qual o segundo termo à direita de (C.16) é dominante.

No caso de uma perturbação constante para $t \geq 0$ a regra de ouro de Fermi transforma-se em:

$$w_{l \rightarrow k} = 4\pi \left(\frac{\mathcal{V}_{kl}^{(1)}}{2\hbar} \right)^2 \rho(\omega_{kl}). \quad (\text{C.23})$$

Por fim vale frizar que o caso de uma molécula na aproximação de Born-Oppenheimer, considerando acoplamento tipo dipolo, ou seja, considerar $\vec{E}(t) = \vec{E} \cos \omega t$, e, assim a perturbação pode ser posta na forma

$$V^1 = \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (\text{C.24})$$

e, considerando uma direção arbitrária z tem-se que

$$w_{l \rightarrow k} = \pi E_z^2 \left(\frac{\mu_{z,kl}}{2\hbar} \right)^2 \rho(\omega_{kl}) \quad (\text{C.25})$$

onde $\mu_{kl}^{(1)}$ é o elemento de matriz do dipolo entre os estados l e k .

Apêndice D

Algoritmos de Automação na Execução do Programa GAMESS

D.1 Considerações Gerais

Neste apêndice, alguns algoritmos utilizados para a execução do programa GAMESS, serão apresentados. Esses algoritmos objetivam realizar os cálculos, para várias distâncias internucleares, de maneira automática. Uma outra vantagem deste procedimento é evitar erros nos arquivos de entrada e saída de dados, denominando esses arquivos e recuperando dados de interesse (distância internucleares, energia, momento de dipolo, etc) de forma sistemática.

D.2 Ciclo MCSCF Iniciado com uma Solução RHF

Este algoritmo, chamado de partida 1, gera o arquivo de entrada do RHF e executa o programa GAMESS. Após obter o resultado convergido gera a entrada para o ciclo MCSCF e executa novamente o programa GAMESS.

Se por exemplo for compilado com o nome partidal.x

uso: ./partidal.x distância_inicial distância_final passo 2_(para_SD) NOV

Algoritmo para a partida 1 para molécula do CO.

```
//Feito por HELIO TSUZUKI em 07/03/2002
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <fcntl.h>
#include <string.h>
void herro(char erro_text[])
{
    fprintf(stderr, "\n%s\n", erro_text);
}
double raio, raiof, passo;
FILE *fp[2];
char buf1[80], buf2[80];
char buf[80], vec[4], end[4], norb[4];
long posivec, posiend;
main(argc, argv)
int argc;
char **argv;
{
    if(argc!=6)
        exit(0);
    raio=atof(argv[1]);
    passo=atof(argv[3]);
    raiof=atof(argv[2])+passo*0.5; //para garantir que va ate o final
//argv[4]=iexcit e argv[5]=nval
while (raio <= raiof)
{
    sprintf(buf2, "/home/tsuzuki/scr/RHFfn311d3f1difCO%1.5lf.dat", raio);
    if((fp[1]=fopen(buf2, "r"))==NULL)
    {
        sprintf(buf1, "RHFfn311d3f1difCO%1.5lf.inp", raio);
        if((fp[0]=fopen(buf1, "w"))==NULL)
        {
            fprintf(stderr, "Erro ao abrir o arquivo");
            exit(1);
        }
    }
    fprintf(fp[0], " $CONTRL SCFTYP=RHF $END");
    fprintf(fp[0], "\n $SYSTEM TIMLIM=20 MEMORY=1000000 $END");
    fprintf(fp[0], "\n $BASIS GBASIS=N311 NGAUSS=6 DIFFSP=.TRUE. DIFFS=");
    fprintf(fp[0], ".FALSE.\n NPFUNC=0 NDFUNC=3 NFFUNC=1 $END");
    fprintf(fp[0], "\n $GUESS GUESS=HUCKEL $END");
    fprintf(fp[0], "\n $DATA");
    fprintf(fp[0], "\nCO.... CALCULO RHF ... BASE=N311 .... ");
    fprintf(fp[0], "GEOM. EXPERIMENTAL");
```

```

fprintf(fp[0],"\nC1");
fprintf(fp[0],"\nCARBON 6.0");
fprintf(fp[0],"\nOXYGEN 8.0 0.0 0.0 %f",raio);
fprintf(fp[0],"\n $END");
fprintf(fp[0],"\n $DRT GROUP=C1 $END");
fclose(fp[0]);
fprintf(stderr,"%f",raio);
sprintf(buf1,
"./rungms RHFN311d3f1difCO%1.5lf 01 > RHFN311d3f1difCO%1.5lf.log\n",
raio,raio);
system(buf1);
}
sprintf(buf1,"CO311d3f1dife%s_%s_%1.5lf.inp",argv[4],argv[5],raio);
if((fp[0]=fopen(buf1,"w"))==NULL)
{
fprintf(stderr,"Erro ao abrir o arquivo1");
exit(1);
}
if((fp[1]=fopen(buf2,"r"))==NULL)
{
fprintf(stderr,"Erro ao abrir o arquivo2");
exit(1);
}
do
{
fgets(buf,80,fp[1]);
posivec=ftell(fp[1]);
fscanf(fp[1],"%s",&vec); /*Procura $VEC*/
}while(strncmp(vec,"$VEC",4));
fseek(fp[1],posivec,SEEK_SET);
fgets(buf,80,fp[1]);
do{
strcpy(norb,end);
fgets(buf,80,fp[1]);
fscanf(fp[1],"%s",&end); /*Procura $END*/
}while(strncmp(end,"$END",4));
posiend=ftell(fp[1]);
fprintf(fp[0]," $CONTRL SCFTYP=MCSCF RUNTYP=ENERGY $END");
fprintf(fp[0],"\n $SYSTEM TIMLIM=2000 MEMORY=5000000 $END");
fprintf(fp[0],"\n $BASIS GBASIS=N311 NGAUSS=6 DIFFSP=.TRUE. DIFFS=.FALSE. ");
fprintf(fp[0],"\n NPFUNC=0 NDFUNC=3 NFFUNC=1 $END");
fprintf(fp[0],"\n CO.....CALCULO MCSCF/N311 ..... GEOM. EXP.....");
fprintf(fp[0],"\n $DATA");
fprintf(fp[0],"\nMONOXIDO..... CALCULO RHF ... BASE=N311 .... GEOM. ");
fprintf(fp[0],"EXPERIMENTAL");
fprintf(fp[0],"\nC1");
fprintf(fp[0],"\nCARBON 6.0 0.0000000000 0.0000000000 ");
fprintf(fp[0],"0.0000000000");

```

```

fprintf(fp[0],"\nOXYGEN 8.0 0.0000000000 0.0000000000 %f",raio);
fprintf(fp[0],"\n $END");
fprintf(fp[0],"\n $GUESS GUESS=MOREAD NORB=%s $END",norb);
fprintf(fp[0],"\n $MCSCF CISTEP=GUGA MAXIT=950 FORS=.FALSE. SOSCF=.FALSE.");
fprintf(fp[0],"\n FULLNR=.TRUE. $END\n");
//fprintf(fp[0],"\n $FORCE NVIB=2 $END\n");
fprintf(fp[0],"\n $DRT GROUP=C1 IEXCIT=%s NMCC=2 NDOC=5 NVAL=%s NEXT=0 $END\n",
argv[4],argv[5]);
fseek(fp[1],posivec,SEEK_SET);
do
{
fgets(buf,80,fp[1]);
fprintf(fp[0],"%s",buf);
}while(ftell(fp[1])<=posiend);
fclose(fp[0]);
fclose(fp[1]);
fprintf(stderr," MCSCF\n");
sprintf(buf1,
"./rungms C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf 01 > C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf.log\n",
argv[4],argv[5],raio,argv[4],argv[5],raio);
system(buf1);
sprintf(buf1,"mv /home/tsuzuki/scr/C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf.dat ./",
argv[4],argv[5],raio);
system(buf1);
raio=raio+passo;
}
}

```

D.3 Ciclo MCSCF (em $R + \Delta R$) Iniciado com uma Solução

MCSCF (em R)

Este algoritmo utiliza um resultado convergido MCSCF para gerar o arquivo de entrada para o cálculo MCSCF do ponto vizinho (chamado de partida 2). Por isso precisamos de um ponto que pode ser obtida pelo método anterior. A convergência obtida dessa forma é mais rápida do que pela gerada pela partida 1.

Se por exemplo for compilado com o nome partida2.x

uso: ./partida2.x distância_do_calculo_anterior distância_final passo 2_(para_SD)

Segue o algoritmo para a partida 2 para a molécula do CO.

```
//Feito por HELIO TSUZUKI em 07/03/2002
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <fcntl.h>
#include <string.h>
void herro(char erro_text[])
{
    fprintf(stderr, "\n%s\n", erro_text);
}
double raio, raiof, passo;
FILE *fp[2];
char buf1[80], buf2[80];
char buf[80], vec[4], end[4], norb[4];
long posivec, posiend;
main(argc, argv)
int argc;
char **argv;
{
    if(argc!=6)
        exit(0);
    raio=atof(argv[1]);
    passo=atof(argv[3]);
    raiof=atof(argv[2])+passo*0.5; //para garantir que va ate o final
//argv[4]=iexcit e argv[5]=nval
while (raio <= raiof)
{
    sprintf(buf2, "C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf.dat", argv[4], argv[5], raio);
    if((fp[1]=fopen(buf2, "r"))==NULL)
    {
        fprintf(stderr, "Erro ao abrir o arquivo");
        exit(1);
    }
    sprintf(buf1, "C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf.inp", argv[4], argv[5], raio+passo);
    if((fp[0]=fopen(buf1, "w"))==NULL)
    {
        fprintf(stderr, "Erro ao abrir o arquivo1");
        exit(1);
    }
do
{
fgets(buf, 80, fp[1]);
/*Procura VEC Optimizado*/
}while(strncmp(buf, "--- OPTIMIZED MCSCF", 19));
do
{
fgets(buf, 80, fp[1]);
posivec=ftell(fp[1]);
```

```

fscanf(fp[1],"%s",&vec); /*Procura $VEC*/
}while(strncmp(vec,"$VEC",4));
fseek(fp[1],posivec,SEEK_SET);
fgets(buf,80,fp[1]);
do{
strcpy(norb,end);
fgets(buf,80,fp[1]);
fscanf(fp[1],"%s",&end); /*Procura $END*/
}while(strncmp(end,"$END",4));
posiend=ftell(fp[1]);
fprintf(fp[0]," $CONTRL SCFTYP=MCSCF RUNTYP=ENERGY $END");
fprintf(fp[0]," \n $SYSTEM TIMLIM=2000 MEMORY=5000000 $END");
fprintf(fp[0]," \n $BASIS GBASIS=N311 NGAUSS=6 DIFFSP=.TRUE. DIFFS=.FALSE. ");
fprintf(fp[0]," \n NPFUNC=0 NDFUNC=3 NFFUNC=1 $END");
fprintf(fp[0]," \n CO.....CALCULO MCSCF/N311 ..... GEOM. EXP.....");
fprintf(fp[0]," \n $DATA");
fprintf(fp[0]," \nMONOXIDO..... CALCULO RHF ... BASE=N311 .... GEOM. ");
fprintf(fp[0],"EXPERIMENTAL");
fprintf(fp[0]," \nC1");
fprintf(fp[0]," \nCARBON 6.0 0.0000000000 0.0000000000 ");
fprintf(fp[0],"0.0000000000");
fprintf(fp[0]," \nOXYGEN 8.0 0.0000000000 0.0000000000 %f",raio+passo);
fprintf(fp[0]," \n $END");
fprintf(fp[0]," \n $GUESS GUESS=MOREAD NORB=%s $END",norb);
fprintf(fp[0]," \n $MCSCF CISTEP=GUGA MAXIT=950 FORS=.FALSE. SOSCF=.FALSE.");
fprintf(fp[0]," \n FULLNR=.TRUE. $END\n");
//fprintf(fp[0]," $FORCE NVIB=2 $END\n");
fprintf(fp[0]," $DRT GROUP=C1 IEXCIT=%s NMCC=2 NDOC=5 NVAL=%s NEXT=0 $END\n",
argv[4],argv[5]);
fseek(fp[1],posivec,SEEK_SET);
do
{
fgets(buf,80,fp[1]);
fprintf(fp[0],"%s",buf);
}while(ftell(fp[1])<=posiend);
fclose(fp[0]);
fclose(fp[1]);
fprintf(stderr," MCSCF\n");
sprintf(buf1,
"./rungms C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf 01 > C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf.log\n",
argv[4],argv[5],raio+passo,argv[4],argv[5],raio+passo);
system(buf1);
sprintf(buf1,"mv /home/tsuzuki/scr/C0n311d3f1dife%s_%s_%1.5lf.dat ./",argv[4],
argv[5],raio+passo);
system(buf1);
raio=raio+passo;
}
}

```

D.4 Algoritmo para Coleta de Dados Relevantes dos Arquivos de Saída

Este algoritmo serve para coleta das distâncias internucleares, valores de energia, número de interações, momento de dipolo e tempo de execução, dos arquivos de saída.

Se por exemplo for compilado com o nome MC.x

uso: ./MC.x distância_inicial distância_final passo arquivos_ saída > arquivo_dados

Segue o algoritmo para a coleta de dados.

```
//Modificado em 26/03/2001 por Helio Tsuzuki
//Este programa procura a energia MCSCF final
//Feito por HELIO TSUZUKI em 16/12/2000
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <fcntl.h>
#include <string.h>

void herro(char erro_text[])
{
    fprintf(stderr, "\n%s\n", erro_text);
}

void ReadWrite(FILE *fp0)
{
    char buf[80], ener[15], dip[15];
    long posiener;
    int i;
    double tempo;
    do
    {
        posiener=ftell(fp0);
        fgets(buf,80,fp0);      /*Procura Energia*/
    }while(strncmp(buf," INPUT CARD>OXYGEN",18));
    fseek(fp0,posiener,SEEK_SET);
    for(i=0;i<6;i++)
        fscanf(fp0,"%s",&buf);
    printf("%s",buf);
    do
    {
        posiener=ftell(fp0);
        fgets(buf,80,fp0);
        /*Procura Energia*/
    }while(strncmp(buf," FINAL MCSCF ENERGY IS",22));
    fseek(fp0,posiener,SEEK_SET);
}
```

```

for(i=0;i<5;i++)
fscanf(fp0,"%s",&ener);
printf(" %s",ener);
fscanf(fp0,"%s",&buf);
fscanf(fp0,"%s",&buf);
printf(" %s",buf);
do
{
fgets(buf,80,fp0);      /*Procura Energia*/
}while(strncmp(buf,"      ELECTROSTATIC MOMENTS",31));
for(i=0;i<5;i++)
fgets(buf,80,fp0);
for(i=0;i<3;i++)
fscanf(fp0,"%s",&dip);
printf(" %s",dip);
for(i=0;i<2;i++)
fgets(buf,80,fp0);
for(i=0;i<10;i++)
fscanf(fp0,"%s",&buf);
tempo=atof(buf);
printf(" %f\n",tempo);
fclose(fp0);
}
char buf2[30];
double raio, passo, raiof;
FILE *fp[2];
main(argc, argv)
int argc;
char **argv;
{
    if(argc!=5)
        exit(0);
    raio=atof(argv[1]);
    passo=atof(argv[3]);
    raiof=atof(argv[2])+passo*0.5; //para garantir que va ate o final
while (raio <= raiof)
{
    fprintf(stderr,"%s%1.6lf.log\n",argv[4],raio);
    sprintf(buf2,"%s%1.5lf.log",argv[4],raio);
    if((fp[0]=fopen(buf2,"r"))==NULL)
    {
        exit(1);
        fprintf(stderr,"Erro");
    }
    ReadWrite(fp[0]);
    raio=raio+passo;
}
}

```

Bibliografia

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. d. Phys.*, **84**, 457 (1927).
- [2] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**(2), 69 (1951).
- [3] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**(2), 179 (1960).
- [4] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
- [5] J. Hinze and C. C. J. Roothaan, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **40**, 37 (1967).
- [6] G. Das and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **56**(4) 1769 (1972).
- [7] J. Hinze, *J. Chem. Phys.*, **59**(12), 6424 (1973).
- [8] J. Hinze, *Adv. Chem. Phys.*, **26**, 213 (1974).
- [9] A. Golebiewski, J. Hinze and E. Yurtsever, *J. Chem. Phys.*, **70**(3), 1101 (1979).
- [10] A. Redondo, *Phys. Rev. A*, **39**(9), 4366 (1989); comment Cioslowski and Levy, *Phys. Rev. A*, **40**(11), 6727 (1989); reply A. Redondo, *Phys. Rev. A*, **40**(11), 6728 (1989).
- [11] Bouanich JP, Thanh NV, Rossi I. *JQSRT*, **30**, 9 (1983).
- [12] D. M. Cooper, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **74**(2), 1200 (1981).
- [13] K. Kirby-Docken, B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **66**(10), 4309 (1977).

- [14] F. P. Billingsley II, *J. Chem. Phys.*, **62**(3), 864 (1975).
- [15] F. P. Billingsley II, *J. Chem. Phys.*, **63**(5), 2267 (1975).
- [16] F. P. Billingsley II, M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **60**(11), 4130 (1974).
- [17] F. Kiriya, B. S. Rao, *JQRST*, **65**, 673 (2000);note J-P Bouanich, *JQRST*, **69**, 1 (2001).
- [18] W. T. Rawlins, J. C. Person, M. E. Fraser, S. M. Miller, W. A. M. Blumberg, *J. Chem. Phys.*, **109**(9), 3409 (1998).
- [19] M. Drabbels and A. M. Wodtke, *J. Chem Phys.*, **106**(8), 3024 (1997).
- [20] Peterson, *J. Mol. Struct. (Teochem)*, **400**, 93 (1997).
- [21] K. W. Holtzclaw, W. T. Rawlins an B. D. Green, *JQSRT*, **55**(4), 481 (1996).
- [22] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.*, **102**(13), 5220 (1995).
- [23] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 416 (1994).
- [24] M. N. Spencer, C. Chackerian Jr. and L. P. Giver, *J. Mol. Spectrosc.*, **165**, 506 (1994).
- [25] J. M. Hure and E. Roueff, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 335 (1993).
- [26] G. E. Scuseria, M. D. Miller, F. Jensen and J. Geertsen, *J. Chem. Phys.*, **94**(10), 6660 (1991).
- [27] D. L. Cooper and K. Kirby, *J. Chem. Phys.*, **87**(1), 424 (1987).
- [28] D. H. Kobe, *Am. J. Phys.*, **34**, 1150 (1966).

- [29] C. P. Enz, *A Course on Many-Body Theory Applied to Solid-State Physics*, Lecture Notes in Physics **11**. (World Scientific Publishing, Singapore, 1992).
- [30] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*. (Hermann, Paris, 1977)
- [31] Alex Antonelli, *Estudo de efeitos de exchange-correlação em sistemas eletrônicos não homogêneos*, Tese de Mestrado, (USP, São Paulo, 1977).
- [32] A. F. R. Toledo Piza, *Mecânica Quântica*. (<http://www.usp.br/~piza>, São Paulo, 2001)
- [33] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. (Academic Press, 1989).
- [34] L. A. C. Malbouisson, J. D. M. Vianna, *J. Chim. Phys.*, **87**, 2017 (1990).
- [35] R. Carbó, L. Domingo, J.-J. Peris, *Advances in Quantum Chemistry* - vol. 15, 215 (1982).
- [36] S. Green, *J. Chem. Phys.*, **54**(3), 827 (1971).
- [37] M. W. Schmidt and M. S. Gordon, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 233 (1998).
- [38] Ivan Souza Costa, *Sobre a Determinação Teórica do Momento de Dipolo Elétrico Permanente de Moléculas. Um estudo Comparativo de Métodos Ab Initio e Semi-Empíricos*, Dissertação de Mestrado, (UFBA-Instituto de Física, Salvador, 1998)
- [39] A. Szabo and Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. (Dover Publications, N. Y., 1996).
- [40] M.W.Schmidt, K.K.Baldridge, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).

- [41] K. Ruedenberg, M. W. Schmidt, M. M. Gilbert, *Chem. Phys.*, **71**, 51 (1982).
- [42] J. M. Bofill, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **90**(7), 3637 (1989).
- [43] P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, **155**(2), 189 (1989).
- [44] B. O. Roos, P. R. Taylor, *Chem. Phys.*, **48**, 157 (1980).
- [45] W. J. Hehre, L. Radom, P. v.R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. (John Willey & Sons, N. Y., 1986).
- [46] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 437 (1999).
- [47] H. Larsen, C. Hättig, J. Olsen, P. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.*, **291**, 536 (1998).
- [48] A. Zaitsevskii, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, **228**, 458 (1994).
- [49] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/Html/Tables/CO.html>
- [50] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/Html/Tables/NO.html>
- [51] H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A*, **36**(4), 1544 (1987).
- [52] F. M. Fernández, *Phys. Rev. A*, **50**(4), 2953 (1994).
- [53] E. Yurtsever and J. Hinze, *J. Chem. Phys.*, **71**(3), 1511 (1979).