



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

**GEZIANE DOS SANTOS PEREIRA**

**CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL DA MOLÉCULA DE  
OXIGÊNIO UTILIZANDO MÉTODO MCSCF**

Salvador-BA  
2021

**GEZIANE DOS SANTOS PEREIRA**

**CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL DA MOLÉCULA DE  
OXIGÊNIO UTILIZANDO MÉTODO MCSCF**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos obrigatórios para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcelos Prudente  
Co-Orientador: Prof. Dr. Marcos Melo de Almeida

Salvador-BA  
2021

**GEZIANE DOS SANTOS PEREIRA**

**CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL DA MOLÉCULA DE  
OXIGÊNIO UTILIZANDO MÉTODO MCSCF**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos obrigatórios para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovado em Salvador, 17 de Novembro de 2021.

Membros da Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva  
(Membro Titular Interno – IF-UFBA)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows  
(Membro Titular Externo - UFF)

---

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente  
(Orientador – IF-UFBA)

Salvador\BA  
2021

“Ninguém chega do outro lado do mar sem passar pelas águas,  
sem enfrentar os ventos, sem ter que vencer as tempestades.

Ninguém alcança nada sem ter que lutar, chorar às vezes.

Os obstáculos vão surgir, a maldade vai tentar sabotar o seu  
caminho e você terá duas opções: prosseguir ou desistir...

A escolha é sua, eu só espero que você prossiga, porque  
aquele que vai até o fim, alcança o melhor de deus.

Não tenha medo, tenha fé.”

(Autor desconhecido)

*Dedico este trabalho a minha filha Valentina, aos meus pais e amigos e à todas as mulheres cientistas.*

## **AGRADECIMENTOS**

Neste momento, dedica-se este trabalho, em primeiro lugar, a Deus que se fez presente através de amigos, familiares, colaboradores e professores, para que eu pudesse conquistar essa oportunidade e alcançar mais um objetivo profissional.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Frederico Vasconcelos Prudente, Prof. Dr. Marcos Melo de Almeida, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Aline Medina dos Santos por mostrar o caminho que eu deveria percorrer, pelas orientações, pela paciência e pela compreensão.

Agradeço à minha família pela compreensão, apoio e carinho. Agradeço aos meus ancestrais por me dado a vida e permitir que eu faça na vida um 'pouquinho' diferente.

Agradeço aos amigos, colegas de trabalho por compreender a minha ausência e me dar forças nos momentos difíceis.

Agradeço a mim mesma por não ter desistido diante das dificuldades e conseguir cuidar das minhas obrigações e afeições da melhor maneira possível. Gratidão a mim.

Para finalizar, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento, com a concessão da bolsa de Mestrado e ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (IFUFBA).

## RESUMO

Neste trabalho procurou-se determinar as Curvas de Energia Potencial da molécula de Oxigênio ( $O_2$ ) neutro do estado ligado ao estado dissociativo. Estas curvas foram obtidas através do software GAMESS. Neste software foram realizados cálculos de Hartree Fock (HF) e posteriormente MCSCF (campo auto consistente multiconfiguracional). Os estados encontrados  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $A'_u{}^3\Delta$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $1^5\Pi_g$ ,  $1^5\Sigma_u^-$ ,  $1^5\Sigma_g^+$ ,  $2^5\Sigma_g^+$ ,  $1^1\Pi_u$ ,  $1^5\Delta_g$ ,  $1^5\Pi_u$ . Dentre os estados citados, o estado fundamental,  $X^3\Sigma_g^-$ , obteve o seu mínimo aproximadamente igual aos valores encontrados na literatura. Sobre a molécula de  $O_2$ : foram determinadas as curvas de energia potencial (CEPs) para os estados singletos, tripletos e quintupletos empregando metodologias *ab initio* de estrutura eletrônica; a partir das CEP's foram encontradas as constantes espectroscópicas. Esses resultados foram calculados a partir da aproximação de Born-Oppenheimer e de Born Huang empregando os determinantes de Hartree-Fock-Roothaan para resolver o problema eletrônico através da equação de Schrödinger independente do tempo. Na segunda etapa, foi realizado uma análise qualitativa das curvas acima para determinar os estados 'lentos' e 'rápidos' entre si. Esses resultados foram comparados com os resultados de outros trabalhos experimentais e teóricos sendo observada uma boa concordância entre eles em si tratando dos métodos e das bases utilizadas.

**Palavras-chave:** Curvas de energia potencial, *Hartree-Fock*, *MCSCF*.

## ABSTRACT

In this work, we tried to determine the Potential Energy Curves of the Oxygen ( $O_2$ ) molecule from the neutral bound state to the dissociative state. These curves were obtained using the GAMESS software. In this software, calculations of Hartree Fock (HF) and later MCSCF (multi-configurational auto-consistent field) were performed. The states found were  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $A'_u{}^3\Delta$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $1^5\Pi_g$ ,  $1^5\Sigma_u^-$ ,  $1^5\Sigma_g^+$ ,  $2^5\Sigma_g^+$ ,  $1^1\Pi_u$ ,  $1^5\Delta_g$ ,  $1^5\Pi_u$ . Among the states mentioned, the ground state,  $X^3\Sigma_g^-$ , obtained its minimum approximately equal to the values found in the literature. About the  $O_2$  molecule: the potential energy curves (CEPs) for the singlet, triplet and quintuplet states were determined using ab initio electronic structure methodologies; from the CEP's the spectroscopic constants were found. These results were calculated from the Born-Oppenheimer and Born Huang approximations using the Hartree-Fock-Roothaan determinants to solve the electronic problem through the time-independent Schrödinger equation. In the second stage, a qualitative analysis of the curves above was performed to determine the 'slow' and 'fast' states between them. These results were compared with the results of other experimental and theoretical works, being observed a good agreement between them dealing with the methods and bases used.

**Keywords:** Potential energy curves, Hartree-Fock, MCSCF

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Bandas das moléculas de CN e C <sub>2</sub> <sup>3</sup> .....	23
Figura 2. Espectro de emissão do oxigênio <sup>4</sup> .....	23
Figura 3. Representação dos espectros rotacional, vibracional e eletrônico <sup>13</sup> .....	23
Figura 4. Comparação entre 3 abordagens para o cálculo da curva de energia potencial da molécula de H <sub>2</sub> <sup>21</sup> .....	39
Figura 5. Diagrama qualitativo de curvas de energia potencial que levam a átomos rápidos e lentos. A região sombreada é a região de Franck-Condon <sup>22</sup> .....	40
Figura 6. Diagrama qualitativo de curvas de energia potencial <sup>9</sup> .....	42
Figura 7 a. Curva de energia potencial dos estados: <i>a</i> 1Δ <i>g</i> , <i>b</i> 1Σ <i>g</i> <sup>+</sup> , 11 <i>Mu</i> .....	49
Figura 8 b. A curva 1 <sup>1</sup> <i>Mu</i> de Liu corresponde a curva 6.....	50
Figura 9. CEP dos estados tripletos X <sup>3</sup> Σ <i>g</i> , A <sup>3</sup> Δ <i>u</i> , B <sup>3</sup> Σ <i>u</i> .....	51
Figura 10. Curvas de energia potencial dos estados quintupletos. ....	53
Figura 11. Curvas de energia potencial teórico onde é comparado a curva 5 com 15Σ – <i>u</i> . <sup>1</sup> .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Constantes Espectroscópicas calculadas a partir da aproximação de Born-Oppenheimer e do método Hartree-Fock, ajustadas pelo método MCSCF. As constantes que estão com asterisco referem-se aos resultados de Liu <i>et al.</i> , e as sem asteriscos são os resultados deste trabalho <sup>1</sup> .....	48
Tabela 2. Constantes Espectroscópicas calculadas a partir da aproximação de Born-Oppenheimer e do método Hartree-Fock, ajustadas pelo método MCSCF. ....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ABO** – Aproximação Born-Oppenheimer

**AO** – Orbital atômico

**CAPES** - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

**CEP** – Curva de energia potencial.

**CI** – Interação de Configuração

**ESIT** – Equação de Schrödinger Independente do Tempo

**GAMESS** – General Atomic and Molecular Electronic Structure System

**HF** – Hartree-Fock

**HFR** – Hartree Fock Roothaan

**IF** - Instituto de Física

**IR** - Infravermelho.

**KER** - *kinetic energy release*

**LCAO** - Linear Combination of Atomic Orbitals

**LJ** – Lennard-Jones

**MCSCF** – Multiconfiguração do Campo Auto Consistente

**OM** – Orbital Molecular

**PGIF** - Programa de Pós-graduação em Física.

**UEFS** – Universidade Estadual de Feira de Santana

**UFBA** - Universidade Federal da Bahia.

**VdW** - Van der Waals

**MPI** – Modelo de Partícula Independente

**SBMH** - Sociedade Brasileira de Medicina Hiperbárica

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. O PROBLEMA MOLECULAR .....</b>	<b>18</b>
2.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA .....	18
2.2 ORDENS DE GRANDEZA E OS VALORES DE TERMO.....	20
2.3 ESPECTROS DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS.....	22
2.4 A TEORIA DE BORN-HUANG E A APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA .....	24
<b>3. O PROBLEMA ELETRÔNICO .....</b>	<b>26</b>
3.1 O MÉTODO HARTREE-FOCK.....	26
3.2 O MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN OU LCAO.....	29
3.3 O MÉTODO DA INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES OU CI .....	32
3.4 AS REGRAS DE SLATER E O TEOREMA DE BRILLOUIN.....	33
3.4.1 A solução do problema .....	34
3.5 A ENERGIA DE CORRELAÇÃO EXATA.....	36
<b>4. ANÁLISES E RESULTADOS.....</b>	<b>38</b>
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	38
4.2 PROCEDIMENTO DE CÁLCULO .....	42
4.3.1 ESTADO FUNDAMENTAL.....	46
4.3.2 OS ESTADOS SINGLETOS $a^1\Delta_g$ , $b^1\Sigma_g^+$ , $1^1Mu$ .....	49
4.3.3 OS ESTADOS TRIPLETOS $X^3\Sigma_g^-$ , $Au'^3\Delta$ , $B^3\Sigma_u^-$ .....	51
4.3.4 OS ESTADOS QUINTUPLETO $1^5Mg$ , $1^5\Sigma_u^-$ , $1^5\Sigma_g^+$ , $2^5\Sigma_g^+$ , $1^5\Delta_g$ , $1^5Mu$ .....	52
<b>5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>55</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>

# 1. INTRODUÇÃO

---

Átomos gêmeos são pares de átomos originários da dissociação de uma única molécula diatômica homonuclear, e que são naturalmente emaranhados. Para analisar experimentalmente o emaranhamento, os átomos precisam ter tempo de vida longo, ou seja, serem metaestáveis. As pesquisas sobre átomos gêmeos foram iniciadas em uma colaboração entre pesquisadores do *Laboratoire Aimé Cotton (Université Paris XI)*, na França, e do Laboratório de Átomos Gêmeos (LAG), da UFRJ, e foram estendidas aos pesquisadores da UFBA através da colaboração financiada pelo programa CAPES PROCAD-Casadinho.

Os grupos da França e da UFRJ estudaram, teoricamente e experimentalmente, átomos de hidrogênio metaestáveis originados da molécula de  $\text{H}_2$ <sup>1,2</sup>. A medida de espectros de tempo de voo de átomos  $\text{H}(2s)$  lentos também foi o tema de uma dissertação de mestrado da UFBA<sup>3</sup>.

É conhecido da literatura que a molécula  $\text{O}_2$  também dissocia em pares de átomos neutros metaestáveis<sup>4,5</sup>. Mas não temos informação sobre as características do estado molecular que deve ser excitado, nem da probabilidade de produção destes pares. Em 1972, Krupenie realizou uma revisão crítica dos dados espectroscópicos observados da molécula de  $\text{O}_2$  até aquele momento.<sup>6</sup>

Em 1979, Huber e Herzberg resumiram os parâmetros espectroscópicos experimentais<sup>37</sup>. Desde 1979, ainda houve um número de experimentos<sup>1</sup>. Eles fizeram um estudo teórico sobre o oxigênio e seus estados utilizando curvas de energia. Para a investigação dos átomos gêmeos com pares de átomos de oxigênio é necessária conhecer as curvas de energia potencial (CEPs) da molécula de  $\text{O}_2$  na faixa de átomos ligados até a dissociação dos mesmos<sup>5</sup>.

A motivação inicial para realização deste trabalho a determinação das curvas de energia potencial (CEP) da molécula de  $\text{O}_2$  com o intuito de estudar

átomos gêmeos. Entretanto, esta molécula participa de vários processos químicos nanatureza tais como a fotossíntese, a respiração celular, as oxirreduções e acidificação de componentes químicos e nos tratamentos terapêuticos. As CEPs desta molécula nos dão informações importantes para serem utilizadas em novas tecnologias e desenvolvimentos de produtos biotecnológicos e/ou otimização desses.<sup>6,1, 2, 3, 7.</sup>

Um dos usos terapêuticos do oxigênio é a oxigenoterapia. Segundo a SBMH, este tratamento é utilizado através câmeras hiperbáricas para tratar doenças, tais como: infecções bacterianas e por fungos, compensação de deficiência de oxigênio decorrente de entupimentos de vasos sanguíneos ou destruição deles<sup>38</sup>. Por certo, o espectro do O<sub>2</sub> ajuda a compreender o comportamento dessa molécula desde o seu estado fundamental aos estados excitados de maneira que possa otimizar terapias desse tipo<sup>8</sup>. Resultados deste podem ser utilizados eventualmente para otimizar algumas tecnologias tanto para fins ambientais quanto para fins terapêuticos.

Através do software GAMESS<sup>39</sup>, o hamiltoniano molecular será tratado pela aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) devido à ordem de grandeza da massa dos núcleos em relação à massa dos elétrons, isto é, a razão entre a massa do próton e do elétron é de 1836 unidades de massa e, desta forma, podemos desprezar a energia cinética dos núcleos.

O hamiltoniano geral é dado pelo hamiltoniano em função das coordenadas  $R$  e  $r$ , onde  $r$  corresponde às coordenadas eletrônicas e  $R$  refere-se às coordenadas nucleares:

$$\vec{H}_{mol}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.1)$$

O hamiltoniano contém termos de energia cinética e energia potencial tais como

$$H_{mol} = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}, \quad (1.2)$$

Onde cada termo representa respectivamente os operadores energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, energia potencial entre núcleo e elétron, energia potencial entre núcleo – núcleo, energia potencial entre elétron - elétron.<sup>40</sup>

uma parcela do hamiltoniano total. A expressão para termo em unidade atômica, é vista a seguir

- Operador energia cinética nuclear:

$$T_N = -\sum_A \frac{\nabla^2}{2M_A} \quad (1.3)$$

- Operador energia cinética eletrônica:

$$T_e = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} \quad (1.4)$$

- Operador energia potencial entre núcleo e elétron:

$$V_{Ne} = -\sum_A \sum_i \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (1.5)$$

- Operador energia potencial entre núcleo e elétron:

$$V_{Ne} = -\sum_A \sum_i \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (1.5)$$

- Operador energia potencial entre núcleos:

$$V_{NN} = -\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (1.6)$$

- Operador energia potencial entre elétrons:

$$V_{ee} = -\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.7)$$

Para que a separação entre o hamiltoniano eletrônico e o hamiltoniano nuclear seja feita, é necessário separar a função de onda  $T(r, R)$  em um produto de função de onda em termos nucleares e eletrônicos tal como

$$T(\vec{r}, \vec{R}) = T_e(\vec{r}, \vec{R}) T_N(\vec{R}). \quad (1.8)$$

A função quadrática integrável  $T_e(\vec{r}, \vec{R})$  depende parametricamente de  $R$  e descreve o movimento dos elétrons; o termo  $T_N(R)$  é a função que descreve o movimento dos núcleos.

Substituindo a equação 1.8 e 1.2 na equação 1.1 temos a seguinte relação,

$$(T_e + T_N + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) T_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N(\vec{R}) = E T_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N(\vec{R}) \quad (1.9).$$

A ABO é utilizado porque os Hamiltoniano (Hamiltoniano eletrônico e Hamiltoniano nuclear) são separáveis devido à diferença da ordem de grandeza dada massa dos

núcleos em relação a massa dos elétrons<sup>40</sup>. Fazendo esta consideração, tem-se

$$T_N T_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N(\vec{R}) \cong T_e(r; R) T_N T_N(\vec{R}) \quad (1.10)$$

A aproximação 1.10 é chamada de aproximação adiabática. Isto significa que o operador energia cinética dos núcleos não atua sobre a função de onda eletrônica.

Reorganizando a equação 1.9 termo a termo, tem-se,

$$T_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N T_N(\vec{R}) + T_N(\vec{R}) T_e T_e(\vec{r}; \vec{R}) + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) T_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N(\vec{R}) =$$

$$E T_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N(\vec{R}) \quad (1.11)$$

Continuando o processo de separação de variáveis

$$\frac{T_N \psi_N(\vec{R})}{\psi(\vec{R})_N} + \frac{T_e \psi(\vec{r}; \vec{R})_e}{\psi(\vec{r}; \vec{R})_e} + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} - E = 0 \quad (1.12)$$

Reorganizando a os termos que contém coordenada eletrônica

$$\frac{T_e \Psi(\vec{r}; \vec{R})_e}{\Psi(\vec{r}; \vec{R})_e} + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} = E - \frac{T_N \Psi_N(\vec{R})}{\Psi(\vec{R})_N} = E(\vec{R}) \quad (1.13)$$

Obtem-se as equações separadas para os elétrons

$$(T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee})T_e(\vec{r}; \vec{R}) = H_e T_e(\vec{r}; \vec{R}) = E(\vec{R})T_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.14)$$

E núcleos,

$$[T_N + E(\vec{R})]T_N(\vec{R}) = H_N T_N(\vec{R}) = E T_N(\vec{R}) \quad (1.15)$$

A relação 1.14 permite obter a energia eletrônica  $E(\vec{R})$  para cada valor fixo de  $\vec{R}$ . Vale ressaltar, que a energia  $E(\vec{R})$ , como mostra 1.15, é o potencial para o movimento dos núcleos. Portanto, o objetivo é encontrar as soluções para a parte eletrônica (1.14) e a partir de cada valor encontrado de  $E(\vec{R})$  montar as curvas de energia potencial e encontrar as constantes espectroscópicas de interesse <sup>2, 3, 23, 40</sup>.

Para chegar nesses valores calculados alguns métodos e modelos. Um desses modelos é o modelo de partícula independente (MPI) para escrever os hamiltonianos para uma partícula e após usar esta aproximação podemos reescrever o hamiltoniano em termos dos operadores eletrônicos e usar o operador do potencial nuclear como constante.

Através destas curvas podem-se conhecer as energias do estado fundamental e dos estados excitados contendo as regiões de ligação e de dissociação. Estas curvas são complexas e não podem ser calculadas de forma direta. Desta forma, se faz uso de algumas teorias e aproximações. O ponto de partida é a equação de Schrödinger independente do tempo utilizando o método *ab initio*. Com o princípio variacional calcula-se de forma computacional o valor esperado do hamiltoniano através da expansão de função de onda por funções de base utilizando de início o HFR.

O método HFR é uma primeira aproximação, fornecendo um mínimo para o funcional energia. Um funcional energia é um artifício matemático utilizado para encontrar algumas propriedades do sistema analisado. O

funcional não tem um significado físico, mas é utilizado para encontrar termos que contém significados para o sistema. Neste caso, um funcional energia

$$\frac{\partial E}{\partial \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} = \lim_{\psi_k \rightarrow \psi_k + \delta\psi_k} \frac{\partial E_{mol}}{\delta \Psi_k} \quad (1.16)$$

é um artifício matemático utilizado para encontrar o operador de Fock. Na equação 1.16 escreve-se a equação da energia e faz uma variação dos orbitais atômicos ( $\psi_k$ ) da seguinte forma:  $\psi_k \rightarrow \psi_k + \delta\psi_k$ , onde a variação da energia é chamada de funcional energia ( $\delta E_{mol}$ ). Fazendo esta variação igual a zero, isto é, ( $\delta E_{mol} = 0$ ) pode-se encontrar algumas propriedades de uma molécula.

A partir do funcional energia pode-se encontrar os operadores de Fock que compõem o método HFR. O valor da energia que o HFR fornece uma solução aproximada do mínimo. Ele modela os orbitais atômicos de cada átomo que forma a molécula, assim, tem-se as melhores funções possíveis e determinadas para começar os cálculos e posteriormente aperfeiçoá-las através de outros métodos. Neste caso, o método MCSCF é o método pós HFR. A proposta do método MCSCF é recuperar a qualidade do CI completo utilizando uma expansão truncada e otimizando os orbitais moleculares que serão utilizadas na expansão CI. Estes são os métodos usados neste trabalho. Este trabalho é dividido em problema molecular – 2º capítulo refere-se ao Problema Molecular – 3º capítulo refere-se ao Problema Eletrônico – 4º refere-se a Análises e Resultados e o 5º capítulo refere-se à Conclusões e perspectivas e o 6º capítulo contém as Referências.

## 2. O PROBLEMA MOLECULAR

---

### 2.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

A equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT) é utilizada para descrever o problema molecular. A ESIT na forma molecular para  $N$  núcleos e  $n$  elétrons sem a interação com campos externos,

$$\bar{H}_{mol} = \sum_{A=1}^N \frac{-1}{2M_N} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_N}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_{ji}} + \sum_{A>B}^N \sum_{B=1}^{N'} \frac{Z_A}{R_{AB}} Z_B \quad (2.1)$$

Onde  $M_N$  é a razão da massa do núcleo do átomo  $N$  e do elétron,  $Z_A$  é o número atômico do átomo  $A$ ,  $Z_B$  é o número atômico do átomo  $N'$ ,  $\nabla_i^2$  é o laplaciano do  $i$ -ésimo elétron,  $\nabla_A^2$  é o laplaciano do  $A$ -ésimo núcleo. O índice  $i$  subscrito o laplaciano indica

que as derivadas são relacionadas as coordenadas do  $i$ -ésimo elétron e o índice  $A$ , que as derivadas são relacionadas as coordenadas do  $A$ -ésimo núcleo. O termo  $r_{ij}$  é a distância entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo elétron,  $r_{iA}$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo,  $R_{AB}$  é a distância entre os  $A$ -ésimo e  $B$ -ésimo núcleos,  $Z_N$  é o número atômico.

Para facilitar os cálculos, escreve-se a equação de Schrödinger em relação ao centro de massa da molécula, como a molécula possui diferentes energias (translação, rotação, vibração e eletrônica) em cada grau de liberdade<sup>10</sup>. Então é melhor escrever as coordenadas nucleares e eletrônicas em função do centro de massa do sistema, de forma que o novo vetor  $\mathbf{R}$  das coordenadas nucleares tenha dimensão  $3(N-1)$  utilizando três graus de liberdade, e as outras três coordenadas representando o movimento do centro de massa do sistema.

A equação de Schrödinger, escrita em função do parâmetro  $\mathbf{R}$ , definindo as posições dos núcleos através de um sistema de coordenadas conveniente. Como

$\bar{H}_{mol}$  não depende do tempo, a solução da equação pode ser escrita em função do parâmetro  $\mathbf{R}$ ,

$$\bar{H}_{mol}(\vec{\mathbf{R}}; \vec{\mathbf{r}}) \Psi(\vec{\mathbf{R}}; \vec{\mathbf{r}}; t) = E_{mol} \Psi(\vec{\mathbf{R}}; \vec{\mathbf{r}}; t)$$

Onde  $r$  é a distância do  $i$ -ésimo elétron com a origem do centro de massa da molécula. A solução da ESIT de forma analítica não é possível. Desta forma, é necessário fazer separação de variáveis para resolver este problema de forma numérica utilizando os métodos HFR e pós HF. Separa as variáveis espaciais da variável temporal. Então, pode-se inferir que as soluções são estacionárias, com autovalores associados à energia. Após a separação e alguns cálculos tem-se a parte espacial e a temporal separadas da seguinte forma:

$$\bar{H}_{mol}(\vec{R}; \vec{r})\psi(\vec{R}; \vec{r}) = E_{mol}\Psi(\vec{R}; \vec{r}) \quad (2.3)$$

Onde  $\Psi(\vec{R}; \vec{r})$ : representa a função de onda estacionária do sistema molecular,  $\Psi(\vec{R}; \vec{r}; t)$ : superposição linear de soluções de estados estacionários e  $E_{mol}$  a energia molecular. A solução do problema molecular é resolução do Hamiltoniano molecular. Como não tem uma solução analítica, então é necessário encontrar uma solução aproximada via cálculo numérico <sup>10</sup>. Entretanto, é necessário fazer algumas separações e aproximações para resolver a ESIT. Para facilitar, reescreve o hamiltoniano molecular da seguinte forma:

$$\bar{H}_{mol}(\vec{R}; \vec{r}) = T_N + H_{ele}(\vec{R}; \vec{r}) \quad (2.4)$$

Onde  $T_N$  é operador energia cinética dos núcleos e  $H_{ele}$  é o hamiltoniano eletrônico. O  $H_{ele}$  que é dado por

$$H_{ele}(\vec{R}; \vec{r}) = \sum_i h(i) + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} g(i, j) + P_{nuc}(R) \quad (2.5)$$

O  $h(i)$  hamiltoniano para cada partícula  $i$ , descreve o sistema para todas os  $i$ -ésimos elétrons movendo-se num campo de núcleos fixos,  $P_{nuc}(R)$  e  $g(i, j)$  os potenciais de interação coloumbiana dados respectivamente por

$$h(i) = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{N=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_N}{r_{iA}}, \quad (2.6)$$

$$P_{nuc}(R) = \sum_{N>N'}^M \sum_{N'=1}^N \frac{Z_N}{R_{NN'}} Z_{N'}, \quad (2.7)$$

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ji}}. \quad (2.8)$$

Resolver a  $H_{mol}$  é complicado, por isso é necessário desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico, considerando os núcleos fixos para cada cálculo de  $H_{ele}$ . Este desacoplamento entre os movimentos nucleares e eletrônicos pode ser considerado em algumas circunstâncias.

## 2.2 ORDENS DE GRANDEZA E OS VALORES DE TERMO

Os movimentos dos núcleos podem ser desconsiderados em algumas circunstâncias, Born e Oppenheimer mostravam que os termos do hamiltoniano molecular associado à energia cinética do núcleo podem ser desconsiderados devido à ordem de grandeza das massas dos núcleos em relação à massa do elétron. Devido a  $T_N \ll H_{ele}$  pode-se, em uma primeira aproximação, desconsiderar o primeiro e resolver  $H_{ele}$  como problema para um hamiltoniano molecular dado por

$$H_{mol} \approx H_{ele} \quad (2.9)$$

Onde o operador energia cinética dos núcleos é desconsiderado <sup>3</sup>

Posteriormente, o problema do movimento nuclear é considerado e os autovalores do hamiltoniano eletrônico, que dependerão da configuração dos núcleos, são considerados potenciais efetivos sobre os quais os núcleos se movimentam. Estes potenciais efetivos são chamados de superfícies de energia potencial (SEP's), particularmente, no caso de uma molécula diatômica este potencial é denominado curva de energia potencial (CEP) Assim, na grande maioria das vezes, para resolver o problema molecular teremos que primeiro resolver o problema eletrônico <sup>3</sup>

Os estados eletrônicos são calculados supondo que os núcleos estejam fixos, tal como mostra a equação 1.14. A inércia dos núcleos é muito maior do que a inércia dos elétrons, por isso, pode-se inferir que quanto maior a massa dos núcleos, melhor será a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

De uma forma geral, esta aproximação é útil, pelo menos em um primeiro momento, para o entendimento da parte experimental, pois geralmente o

espectro molecular pode ser dividido em três regiões:

- Microondas e radiofrequência: espectroscopia rotacional. A espectroscopia rotacional, tipicamente, de fótons na região de aproximadamente 30 Ghz, isto é,  $\lambda \approx 1\text{cm}$ . Portanto

$$\Delta E_{rot} \approx \frac{\hbar c}{\lambda} \approx 1 \cdot 10^{-4} eV \quad (2.10)$$

- 2. Infravermelho: espectroscopia vibracional. Ocorre, basicamente, de fótons na região de  $\lambda \approx 1500\text{nm}$ . Portanto:

$$\Delta E_{vib} \approx \frac{\hbar c}{\lambda} \approx 1 \cdot 10^{-2} eV \quad (2.11)$$

- 3. Visível e Ultravioleta: espectroscopia eletrônica. A espectroscopia eletrônica, basicamente, ocorre na região onde  $\lambda \approx 300\text{nm}$ , na região do visível em que há fótons, do visível ao ultravioleta. Portanto:

$$\Delta E_{ele} \approx \frac{\hbar c}{\lambda} \approx 4 eV \quad (2.12)$$

Desta forma, considera-se o movimento de rotação da molécula e o movimento de vibração dos núcleos. Como foi demonstrado acima, considerando o princípio de incerteza, pode-se fazer as seguintes comparações:

$$\Delta E_{ele} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}.$$

(2.13) Assim, pode-se escrever  $E_{mol}$  da seguinte

maneira:

$$E_{mol} = E^{ele} + E^{nuc} = E^{ele} + E^{rot} + E^{vib}, \quad (2.14)$$

Onde a energia nuclear é a soma da energia rotacional e da energia vibracional. A emissão e absorção de fótons em cada faixa de espectro, de acordo com a mecânica quântica, ocorrem realizando-se uma transição entre estados possíveis de um dado sistema. A variação de energia entre estes dois estados tem a mesma energia do fóton absorvido ou emitido, isto implica que a energia total (energia do fóton mais a energia do sistema) se conserva<sup>3</sup>. Usando a relação de Einstein:

$$\Delta E_{mol} = \hbar c \sigma, \quad (2.15)$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade de propagação do fóton e  $\sigma$  é o número de onda associada ao fóton. Pode-se reescrever esta relação da seguinte forma:

$$\sigma = \frac{E'}{\hbar c} - \frac{E''}{\hbar c} \quad (2.16)$$

Onde o estado mais excitado está representado por uma linha simples e o estado menos excitado por duas linhas. Desta forma, pode-se reescrever  $E_{mol}$  da seguinte forma:

$$\frac{E_{mol}}{\hbar c} = \frac{E^{ele}}{\hbar c} + \frac{E^{rot}}{\hbar c} + \frac{E^{vib}}{\hbar c} \quad (2.17)$$

Representando cada termo da relação acima a  $T$ ,  $T_{ele}$ ,  $G$  e  $F$  respectivamente.

Os valores dos termos rotacionais e vibracionais podem ser expandidos em:

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.18)$$

e

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + D_v [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 + \dots \quad (2.19)$$

Onde

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \text{ e } D_v = D_e - \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.20)$$

Que juntas descrevem os diversos níveis de energia de uma molécula diatômica. As expressões  $F_v(J)$ ,  $G(v)$  são encontradas como soluções do oscilador anarmônico e do rotor não rígido<sup>3,19</sup>.

## 2.3 ESPECTROS DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

O espectro atômico é formado por linhas espectrais e o espectro molecular é formado por bandas de energia. A seguir, têm-se os espectros das moléculas CN e C2, a figura seguinte contém o espectro de emissão do oxigênio.

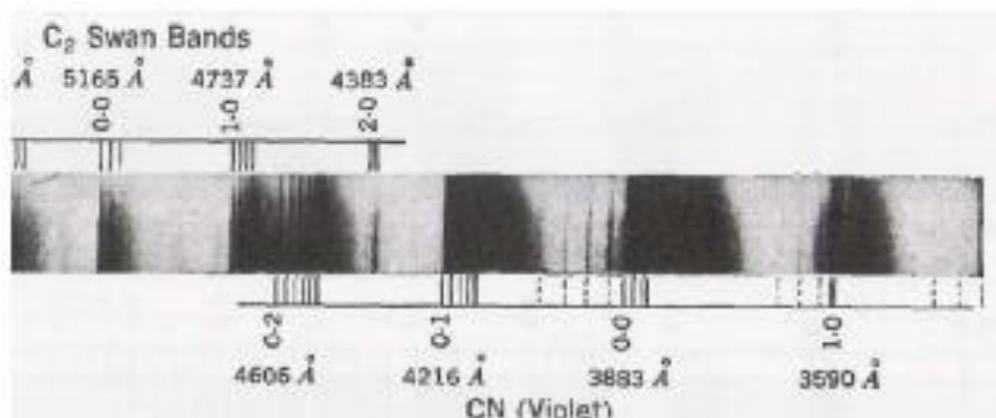


Figura 1. Bandas das moléculas de CN e C<sub>2</sub><sup>3</sup>.

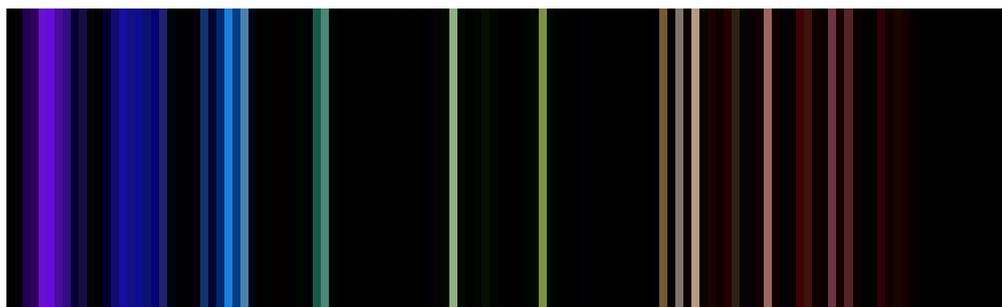


Figura 2. Espectro de emissão do oxigênio<sup>4</sup>.

Na figura 2. Têm-se bandas, cuja intensidade cai repentinamente a zero <sup>12</sup> e na fig.3 têm-se linhas bem definidas e comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 7594 a 6867 Å<sup>13,14,41</sup>.

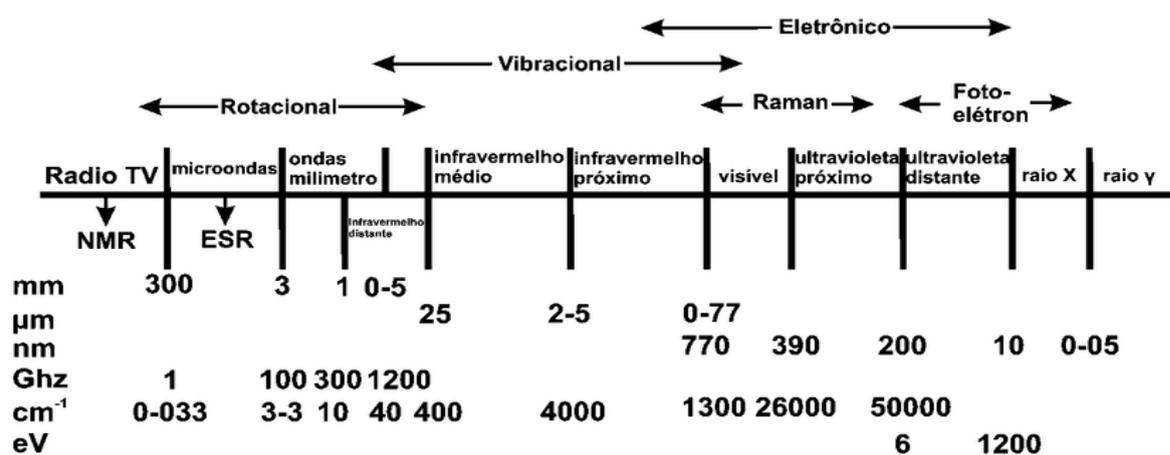


Figura 3. Representação dos espectros rotacional, vibracional e eletrônico<sup>13</sup>.

A figura 3 representa o espectro desde o rádio até o raio gama separado por comprimento de onda, frequência e energia. Essa figura demonstra qual é a área onde alguns cálculos estão sendo realizados. Por exemplo, neste trabalho a parte principal ocorre no espectro eletrônico.

Para conhecer o espectro rovibracional de uma molécula é necessário fazer cálculos mais complexos utilizando o movimento dos núcleos. Já no espectro eletrônico, os estados são encontrados calculando o hamiltoniano para distâncias internucleares onde se considera os núcleos parados.

## 2.4 A TEORIA DE BORN-HUANG E A APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

A teoria de Born-Huang expande a função de onda em termos de produtos de função de onda eletrônico e nuclear que depende de forma genérica de  $\vec{R}, \mathfrak{r}$ ,

$$T(\vec{R}, \mathfrak{r}) = \sum_k \varphi_k(\vec{R}) \varphi_k(\mathfrak{r}) = \sum_k \varphi_k \quad (2.21)$$

$\varphi_k$  Forma um conjunto de base de funções eletrônicas onde  $\mathfrak{r}$  representa as coordenadas dos elétrons. Na aproximação de Born-Huang a função de onda dos núcleos ( $k$ ) depende das funções de onda dos elétrons. O hamiltoniano, tendo a distância internuclear como parâmetro é:

$$H = \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j}^N \frac{1}{2M} \nabla_i \cdot \nabla_j - \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V, \quad (2.22)$$

Onde  $\mu$  é a massa reduzida dos núcleos,  $\nabla_R^2$  é o laplaciano relativo à coordenada nuclear e  $V$  é a interação entre os elétrons e a interação entre os núcleos. A função de onda total resulta em um sistema de equações acopladas, e o hamiltoniano é  $H = T_N + H_{ele}$ , entretanto possui informação sobre a energia cinética dos núcleos. Pois, a parte nuclear depende do resultado da parte eletrônica, desta forma é necessário resolver a parte eletrônica e depois partir para a parte nuclear.

A equação de Born-Huang é da forma, onde os termos diagonais estão representados pelos índices  $kk$  e os termos fora da diagonal, pelos índices  $kl$ ,

$$\left\{ \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \widehat{H}_{kk} - \frac{(\nabla_R)_{kk} \cdot \nabla_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = \left\{ \sum_{k \neq l} -\widehat{H}_{kl} + \frac{(\nabla_R)_{kl} \cdot \nabla_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l \quad (2.23)$$

Na equação tem-se o termo derivativo de segunda ( $\nabla_R^2$ ) ordem e de primeira ordem ( $\nabla_R$ ). Os elementos fora de sua diagonal ( $k \neq l$ ) são conhecidos como acoplamentos representação diabática, isto é, os elementos fora da diagonal da matriz são nulos. Esta equação permite encontrar os coeficientes da expansão  $\sum_k c_k \varphi_k$ , onde tem solução eletrônica e nuclear.

À medida que se resolve a parte eletrônica, pode-se resolver a parte nuclear. Porém, é limitado ao acoplamento de  $\varphi_k$  e de seus coeficientes  $c_k$ . Com isso, desprezamos os termos fora da diagonal tem-se a seguinte relação:

$$\left[ \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + U_l(R) \right] \chi_l(R) = E \chi_l(R) \quad (2.24)$$

Esta relação é chamada de aproximação adiabática, pois permite a interpretação dos coeficientes  $c_l$  como auto estados nucleares associados a um dado estado eletrônico  $l$ -ésimo. Quando duas superfícies de energia potencial se aproximam muito uma da outra, o denominador torna-se pequeno e o acoplamento não pode mais ser desprezado<sup>10</sup>.

A ABO despreza o termo  $|\nabla \Phi_k(R; r)|$  em relação à  $|\nabla \chi_k(R)|$  para valores de  $R$  muito próximo de  $R_0$ . Na região de  $R$  muito próximo de  $R_0$ , ocorre uma superposição das nuvens eletrônicas, no caso de íons, e a força torna-se menos atrativa. Quando

$|\nabla \Phi_k(R; r)|$  tende a zero temos uma aproximação adiabática. A aproximação de Born-Oppenheimer desconecta o movimento dos núcleos em cada estado eletrônico e é válida se for desprezar o acoplamento não adiabático, se não houver a existência de estado eletrônico degenerado e de estado vibracional-eletrônico degenerado.

Apesar de mais complexa de resolver que as equações obtidas utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, a aproximação Born-Huang é o ponto de partida para sistemas que necessitam de uma aproximação que leve em consideração efeitos não adiabáticos<sup>15</sup>.

### 3. O PROBLEMA ELETRÔNICO

---

#### 3.1 O MÉTODO HARTREE-FOCK

O principal objetivo da química quântica é conseguir resolver a equação de Schrödinger para obter informações das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. E para tal, há vários métodos que podem ser empregados para determinação da solução desses sistemas quânticos. Um desses métodos é o método Hartree-Fock.

Este método foi desenvolvido por diversos autores<sup>15,16,19</sup>. Hartree havia desenvolvido uma teoria para resolver o problema de muitas partículas envolvendo orbitais moleculares (MO), entretanto, havia um problema neste modelo, pois não contemplava o princípio de exclusão de Pauli. A função de onda e o modelo estavam coerentes, faltavam alguns ajustes que posteriormente foi feito por Slater e Fock – usando função de onda antissimétrica,

$$\Psi(x) = (N)^{\frac{-1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(N) & \dots & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.1)$$

Os  $\psi_N$  são funções das coordenadas espaciais e spin de um único elétron, que são chamados de spin-orbitais molécula,

$$\psi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\alpha(1) \quad \text{ou} \quad \psi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\beta(1) \quad (3.2)$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  representam respectivamente *spin up* e *spin down*. Se duas linhas ou duas colunas forem idênticas o determinante é zero. Logo, satisfaz o princípio de exclusão de Pauli e o problema de Hartree, a matriz na forma de determinante,

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) \} \quad (3.3)$$

$1/\sqrt{N!}$  É uma constante de normalização para  $T(x)$ ,  $P_i$  é o operador que cria a  $i$ -ésima permutação dos  $N$  índices  $N$  e  $p_i$  é o número de trocas necessárias para transformar a sequência original  $1,2,3...N$  na  $i$ -ésima permutação. Com isso, tem-se  $N$  funções de ondas de um elétron, a função de HF depende somente de um único determinante de Slater que é antissimétrica ante a uma troca de elétrons<sup>20</sup>.

Geralmente, o método Hartree-Fock (HF) inicia os cálculos de muitos elétrons sem o uso de dados experimentais – *ab initio* – onde são usadas as unidades: distância em Bohr, energia em Hartree e o hamiltoniano eletrônico ( $H_{ele}$ ) é reescrito utilizando uma função de onda segundo o modelo de partícula independente, isto é, negligenciando a interação elétron-elétron e tomando o hamiltoniano como se fosse para um  $i$ -partículas independentes. Esta função de onda  $T(N)$  escrita na forma de determinante considera a função de onda de cada partícula linearmente independente entre si. O conceito de spin orbitais moleculares como combinação de spin orbitais atômicos é uma consequência desse modelo. O determinante de Slater escrito como MPI onde as funções spin-orbitais que fazem parte das diferentes colunas do determinante devem ser linearmente independentes geram uma função de onda antissimétrica. O HF e o HFR diferenciam-se entre outras características pela função de base. Quando se conhece as funções de bases, então tem-se um HFR. Neste caso, empregamos o conjunto de funções de base atômicas de base aug-cc-pCVnZ (augmented correlation consistent polarized core/valence  $n$  zeta), denominada no GAMESS como ACCnC, que são funções propostas por Dunning et al. Em particular, utilizamos nos cálculos a base ACCQC (polarização quádrupla) e, para o estado fundamental, também foi utilizada a base ACC5C (polarização quádrupla) no HFR e no MCSCF. Mas, para isto é necessário fazer alguns cálculos.

Partindo da equação 2.9 e utilizando o princípio variacional, que consiste em minimizar o funcional energia e determinar as energias dos estados eletrônicos.

$$H = \sum_i^N \text{elet } h(i) + \sum_{j>i}^N \text{elet } g(i, j) + V_{nucl}, \quad (3.4)$$

$H$ , hamiltoniano e mais adiante se pode mostrar cada valor esperado do hamiltoniano em uma matriz na próxima seção. Lembrando-se da aproximação de Born-Oppenheimer ( $H \approx H_{ele}$ ), onde  $h_i$  é o hamiltoniano para uma partícula e os  $o$  são os

orbitais iniciais para começar os cálculos. E, os  $h_i$  são da forma,

$$h(i) = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \text{nucle} \sum_{i=1}^N \frac{e^{let} Z_A}{r_{iA}} \quad (3.5)$$

$$g(i, j) = \sum_{j>i}^N \frac{e^{let}}{r_{ji}} \quad (3.6)$$

$$V_{nuc}(\mathbf{R}) = \sum_{N>N'}^M \sum_{N'=1}^N \frac{Z_N}{R_{NN'}} Z_{N'} \quad (3.7)$$

A partir das equações acima se pode fazer a equação de HF partindo do princípio variacional, tem-se:

$$E_{mol}[\{\psi\}] = \langle \Psi_0 | H_{ele} | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \psi_a \psi_b | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a \rangle \quad (3.8)$$

Onde os somatórios contemplam todos os spin-orbitais ocupados e pode-se reescrever o segundo somatório da seguinte forma para diminuir a escrita,

$$\langle aa | g | bb \rangle - \langle ab | g | ba \rangle = \langle ab || ab \rangle \quad (3.9)$$

Para encontrar o operador de Fock faz-se  $\psi_k \rightarrow \psi_k + \delta\psi_k$  e por sua vez

$\delta E_{mol} = 0$ , lembrando que a equação de  $E_{mol}$  será derivada em relação a  $\delta_k$  termo a termo e igualada a zero. Após fazer isso, tem a seguinte relação:

$$\delta E = \sum_{i=1}^N \langle \delta\psi_i | h | \psi_i \rangle + c. c + \frac{1}{2} \{ \sum_{j=1}^N \langle \delta\psi_k \psi_j | \psi_k \psi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \delta\psi_k | \psi_i \psi_k \rangle \} + c. c, \quad (3.10)$$

Onde o termo,  $c. c$  é o complexo conjugado dos termos que estão explícitos na equação anterior. Para que haja um mínimo,  $\delta E = 0$ . Então, definimos as somatórias que estão dentro das chaves como operador de Coulomb e de Troca ou Exchange respectivamente da seguinte forma,

$$J_j = \left\langle \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_j \right\rangle \quad (3.11)$$

$$K_j = \left\langle \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \right\rangle \quad (3.12)$$

Então, o funcional de energia é reescrito em termos de J e de K, utilizando as condições para  $\delta E = 0$  são dadas por:

$$\{h + \sum_{j=1}^N [2J_j(\mathbf{1}) - K_j(\mathbf{1})]\} \psi_i(\mathbf{1}) = \sum_{j=1}^N \psi_j \varepsilon_{ij}, \quad (3.13)$$

A quantidade entre as chaves é chamada de operador de Fock:

$$F = h + \sum_j (2J + K). \quad (3.14)$$

Em termos deste operador pode-se escrever a seguinte relação

$$F \psi_i = \sum_{j=1}^N \psi_j \varepsilon_{ij}. \quad (3.15)$$

Reescrevendo a energia do sistema em função do operador de Fock, tem-se:

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | h + \frac{1}{2} (J - K) | \psi_i \rangle, \quad (3.16)$$

Por conseguinte, temos o funcional energia,

$$\delta E = \sum_{k=1}^N \langle \delta \psi_k | F | \psi_k \rangle + \langle \psi_k | F | \delta \psi_k \rangle, \quad (3.17)$$

Onde o hamiltoniano, agora é o operador de Fock, neste caso é uma variação de primeira ordem os  $\varepsilon_k = \langle \psi_k | F | \delta \psi_k \rangle$  são potenciais de ionização de cada  $k$  orbital.

O operador de Fock calcula a energia do sistema para N elétrons movimentando-se no campo do núcleo.

### 3.2 O MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN OU LCAO

O método Hartree Fock Roothaan (HFR) introduz um conjunto de funções de base espaciais que permite resolver a equação de Hartree Fock em técnicas matriciais auto consistentes e determinar os coeficientes desta expansão (C). Este método utiliza orbitais atômicos para gerar orbitais moleculares, também, como ponto de partida para outros métodos. Usando a  $k$  funções de base e expandindo os orbitais moleculares em combinação linear escrita como:

$$\psi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p(r_i) \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (3.18)$$

Onde  $p$  representa o  $p$ -ésimo orbital atômico com seus respectivos coeficientes  $C_{pi}$  para escrever o  $\psi_i$   $i$ -ésimo orbital molecular pode-se determinar a melhor aproximação para a energia eletrônica do estado fundamental para uma função de onda descrita por  $i$  conjuntos de determinantes de Slater. Esses orbitais possuem alguns critérios, tais como:

$$\langle \psi_p | \psi_u \rangle = S_{pu} \quad (3.19)$$

Onde a matriz quadrada  $m \times m$  composta pelos elementos  $S_{pq}$  é conhecida como matriz de superposição dos orbitais atômicos. Assume-se que  $p$  é normalizável e linearmente independente, geralmente não são ortogonais entre si, mas se sobrepõe a magnitude  $0 \ll |S_{pu}| \ll 1$ , isto é, os elementos da diagonal principal são diferentes de zero. E para simplificar, a notação matricial será usada:

$$\chi_N = (\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_p, \dots, \chi_k), \quad (3.20)$$

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{ki} \end{bmatrix}, \text{ onde } C = (C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (3.21)$$

e

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & \dots & C_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{ki} & \dots & C_{kN} \end{bmatrix}, \quad (3.22)$$

Onde  $k$  é a quantidade de orbitais atômicos linearmente independentes usados na expansão  $\Psi_i$ . Isto é,  $k$  é maior ou igual a  $N$ . O método HFR, também é conhecido

como método LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

O objetivo deste método é encontrar um mínimo do funcional energia através do conjunto de coeficientes  $C_{pi}$ . Sendo assim, vamos minimizar o funcional energia para encontrar a equação de HFR:

$$E = 2 \sum_{p,q} P_{pq} \hat{h}_{qp} + \sum_{p,q} P_{pq} \hat{G}_{qp}(P) + P_{nuc} \quad (3.23)$$

Onde  $P_{pq} = \sum_i C_{pi} C_{iq}^\dagger$  são coeficientes de  $\hat{h}_{qp}$  e de  $\hat{G}_{qp}(P)$ . Esses coeficientes também são chamados de matriz população ou densidade de carga que é definida por  $P = CC^\dagger$ . E, os multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ji}$ , assim como a equação de HF, também estão associados à energia dos orbitais.

$$\hat{F}(P)C - SC\epsilon = 0 \quad (3.24)$$

$$C^\dagger \hat{F}(P) - C^\dagger S\epsilon = 0, \quad (3.25)$$

As equações acima são conhecidas como equações de HFR, onde  $F'$  é o operador de Fock na base dos OAs,  $\epsilon$  é a energia de ligação. A matriz  $S$  é a matriz de sobreposição entre os OA. Este método é utilizado como ponto de partida para outros métodos e consiste em resolver a equação de autovalor de Fock na forma matricial combinando os orbitais atômicos de forma linear. Com base no princípio variacional pode-se determinar a melhor aproximação para a energia eletrônica do estado fundamental para uma função de onda descrita por apenas um determinante de Slater (combinação antissimétrica do produto de orbitais moleculares). Entretanto o resultado não é tão satisfatório e para melhorar os resultados é necessário utilizar outros métodos <sup>20</sup>

O objetivo deste método é encontrar um mínimo do funcional energia através do conjunto de coeficientes  $C_{pi}$ . Sendo assim, vamos minimizar o funcional energia para encontrar a equação de HFR:

$$E = \frac{1}{2} \text{tr}[P(H + F)] \quad (3.26)$$

Minimizando a energia, tal como foi feito em HF, desta vez temos matrizes, então se faz o traço destas matrizes para igualar o funcional energia a zero

$\delta E = 0$ , tem-se a seguinte relação,

$$\text{tr}(P\hat{H}) + \text{tr}(P\hat{G}) + V_{nuc} + 2 \sum_{i,j} s_{ji} (\delta_{ij} - \sum_{p,q} P_{pq} S_{qp}), \quad (3.27)$$

Onde  $P_{pq} = \sum_i C_{pi} C_{iq}^\dagger$ , são os coeficientes  $\hat{h}_{qp}$ . Esses coeficientes também são chamados de matriz população ou densidade de carga que é definida por

$P = CC^\dagger$ . E, os multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ji}$ , assim como a equação de HF, também está associada a energia dos orbitais. Reescrevendo os termos e fazendo operações, tem-se a equação de HFR

$$\hat{F}(P)C - SC\epsilon = 0 \quad (3.28)$$

$$C^\dagger \hat{F}(P) - C^\dagger S\epsilon = 0, \quad (3.29)$$

Onde  $\hat{F}$  é o operador de Fock na base dos Orbitais Atômicos (AO),  $\epsilon$  é a energia de ligação. A matriz  $\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição entre os OA não-ortonormalizados. De modo geral, os procedimentos auto consistente do HF para obter a energia.

$$E = \text{tr}[P(H + F)], \quad (3.30)$$

2

Energia na forma matricial através dos procedimentos:

1. Especifica os parâmetros iniciais para descrever a molécula: posição e números atômicos e o número de elétrons;
2. Escolhe-se o conjunto de funções de base;
3. A partir das funções de bases calculam-se as matrizes  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{H}$  e as integrais de quatro índices  $\langle ab|cd \rangle$ ;
4. Obtem-se as matrizes  $\mathbf{X}$  que diagonaliza a matriz  $\mathbf{S}$ ;
5. Propõe-se uma matriz densidade  $\mathbf{P}$  que servirá como ponto de partida;

6. Com a matriz  $P$  e as integrais de quatro índices calcula-se a matriz  $G$ ;
7. Com as matrizes  $G$  e  $H$  obtem-se a matriz de Fock;
8. Utilizando a matriz  $X$  obtem-se de Fock transformada  $F'$ ;
9. Resolve-se a equação matricial de HFR para obter  $C'$  e  $\epsilon$ ;
10. Calcula-se  $C$  a partir de  $C'$  e de  $X$ ;
11. Calcula-se novamente a matriz  $P$  da matriz  $C$
12. Verifica-se se o procedimento convergiu, isto é, se a última  $P$  é "igual" à matriz  $P$  anterior dentro de um critério previamente estabelecido. Se o procedimento não convergiu volta-se ao passo 6;
13. Se o procedimento convergiu pode-se usar as integrais de elétrons e as matrizes  $S$ ,  $H$ ,  $C$ ,  $P$ ,  $G$  e  $F$  para calcular a energia eletrônica de interesse.

### 3.3 O MÉTODO DA INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES OU CI

O método HF tem problemas com relação a imprecisão dos resultados associada à expansão em um conjunto de funções de base finito. Os resultados com infinitas funções de bases seriam interessantes para obter um resultado mais “exato”, isto é, muito próximo do mínimo. Na prática os conjuntos de funções devem ser finitos e suficientes para realizar os cálculos computacionais. Outro aspecto que limita este método é que a função de onda descreve o sistema pode ser representada por um único determinante de Slater. No método de HF somente um determinante é considerado. Fisicamente falando, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial auto consistente, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons ficam perdidos <sup>20</sup>.

A energia HF é a melhor para o caso de apenas um determinante, esses métodos perdem alguns detalhes dos cálculos, tal como a energia dos pares de elétrons, a informação eletrônica perde seus detalhes e são tratadas por uma interação média auto consistente. E o movimento correlacionado as partículas não são se notabiliza, esse é um erro do método variacional <sup>20</sup>. Assim, a energia de correlação é definida pela diferença entre a energia de HF e a energia exata,

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}. \quad (3.31)$$

A ideia básica do método é expandir a função de onda em combinações de determinantes de Slater formados a partir dos orbitais atômicos ou moleculares obtidos via HF e minimizar a energia total via método variacional. Para uma base de tamanho K, o método HF fornece 2K orbitais moleculares, dentre os quais N ocupados e 2K-N desocupados (ou virtuais) que por sua vez, para sistema com N elétrons, podem ser formar da ordem de  $\binom{2K}{N}$  determinantes de Slater cuja função de onda CI pode ser escrita como:

$$|\Psi^{CI}\rangle = C_0|\psi_0\rangle + \sum_{ar} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (3.32)$$

Onde os conjuntos de índices a,b,c,... e r,s,t,... correspondem respectivamente aos orbitais ocupados e virtuais. O  $C_0|0\rangle$  é o estado de referência HF onde não há

quaisquer ocupações de orbitais excitados. Os termos seguintes são formados por determinantes em que spins-orbitais ocupados são trocados por pelo menos um spin-orbital virtual.

A energia de correlação é calculada pelo método variacional linear, ela muito pequena em comparação com a energia total da molécula, é essencial e sua ausência pode fornecer dados irreais<sup>20</sup>. Existem vários métodos para obtenção de  $E_{corr}$  tais como a Interação de Configuração e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos. O desenvolvimento teórico e computacional destes métodos teve participação de grupos e o ápice foi o prêmio Nobel de 1998 de Química a J. Pople.

### 3.4 AS REGRAS DE SLATER E O TEOREMA DE BRILLOUIN

Uma função de onda para descrever um sistema multieletrônico e que considere o princípio de Pauli precisa utilizar as regras de Slater. As matrizes de interação de configuração são antissimétricas. Considerando  $|T^r\rangle$  o determinante de Slater para uma configuração monoexcitada e  $|T\rangle$  para o estado fundamental. Pode-se ver as regras de Slater utilizando os operadores  $h$  e  $g$ , e duas funções de onda anti-simétricas e analisemos os possíveis casos:

- Caso 1: um dos spin-orbitais moleculares que compõem as funções de onda diferem ( $\psi_i^r \neq \psi_i$ ):

$$\langle \Psi^r | h | \Psi \rangle = \langle \psi_i^r | h | \psi_i \rangle \quad (3.33) \quad \text{e}$$

$$\langle \Psi^r | g | \Psi \rangle = \sum_j (\langle \psi_i^r \psi_j | h | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i^r \psi_j | h | \psi_j \psi_i \rangle); \quad (3.34)$$

- Caso 2: dois dos spin-orbitais moleculares que compõem as funções de onda diferem ( $\psi_i^r \neq \psi_i$  e  $\psi_j^r \neq \psi_j$ ) (3.35)

$$\langle \Psi^r | h | \Psi \rangle = 0$$

$$\langle \Psi^r | g | \Psi \rangle = \sum_j (\langle \psi_i^r \psi_j | h | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i^r \psi_j | h | \psi_j \psi_i \rangle);$$

- Caso 3: mais de dois dos spin-orbitais moleculares que compõem as funções de onda diferem ( $\psi_i^r \neq \psi_i$  e  $\psi_j^r \neq \psi_j$ , etc)

$$\langle \Psi^r | h | \Psi \rangle = 0$$

$$\langle \Psi^r | g | \Psi \rangle = 0;$$

A partir dos casos acima se pode escrever:

$$\langle \Psi^r | H | \Psi \rangle = \langle \psi_i^r | F | \psi_i \rangle = \varepsilon_{ii} \langle \psi_i^r | \psi_i \rangle,$$

Onde  $\mathbf{F}$  é o operador de Fock e  $\mathbf{H}$  é o hamiltoniano eletrônico ( $H \approx H_{ele}$ ). Como os diferentes spin-orbitais moleculares são ortogonais então  $\langle \Psi^r | H | \Psi \rangle = 0$ . Este resultado é conhecido como o teorema de Brillouin <sup>3</sup>.

### 3.4.1 A solução do problema

O teorema de Brillouin afirma que configurações monoexcitadas  $|\Psi^r\rangle$  não interagem com configuração de referência  $|\Psi\rangle$ , isto implica:

$$\langle \Psi^r | H | \Psi \rangle = 0.$$

Se utilizar a excitações simples

$$|\psi\rangle = |\Psi\rangle + \sum_{r,i} C_i^r |\psi_i^r\rangle, \quad (3.37)$$

com o hamiltoniano  $H$  apenas envolve operadores de uma e duas partículas e como os orbitais  $\psi_i$  são ortonormais, tem-se a seguinte matriz:

$$H = |H| = \begin{bmatrix} \langle \Psi | H | \Psi \rangle & 0 \\ 0 & \langle \Psi_i^r | H | \Psi_k^r \rangle \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

E, portanto, a raiz mais baixa deste determinante será

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E_{HF}. \quad (3.39)$$

A excitação simples não altera a energia de funções de estados configuracionais do estado de referência. A energia de correlação é incluída a partir de excitações duplas. Expandindo as funções de base

$$|\psi\rangle = |\Psi\rangle + \sum_{r,i} C_i^r |\psi_i^r\rangle \quad (3.40)$$

A excitação simples não altera a energia de funções de estados configuracionais do estado de referência. A energia de correlação é incluída a partir de excitações duplas. Expandindo as funções de base

$$|\psi\rangle = |\Psi\rangle + \sum_{r,i} C_i^r |\psi_i^r\rangle \quad (3.40)$$

E tomando a variação nos coeficientes de expansão de onda temos que as soluções que tornam o funcional estacionário devem satisfazer a equação de autovetor e autovalor generalizado

$$\mathbf{Hc} = \Lambda \mathbf{Sc} \quad (3.41)$$

Onde  $\mathbf{H}$  é o operador hamiltoniano eletrônico,  $\Lambda$  é o valor médio do hamiltoniano escrito no estado  $\Psi$ . Excluindo a interação coulombiana entre os núcleos  $\mathbf{P}_{\text{nuc}}(\mathbf{R})$ , escrito na base que expande a função CI, seus elementos são escritos em função de  $m$  e  $n$   $\langle T_m | H | T_n \rangle$  e a matriz  $\mathbf{S}$  compõem os elementos de superposição das funções de base do CI. No caso de  $\mathbf{S}$  ser ortogonal,  $\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{1}$  o CI a equação torna-se um problema de autovetor e autovalor usual dado por

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \Lambda\mathbf{c}. \quad (3.42)$$

Escrevendo a função CI em termo da expansão da função de base e utilizando as regras de Slater e o teorema de Brillouin, a matriz  $\mathbf{H}$  fica escrita como

$$H = |H| = \begin{vmatrix} \langle \Psi | H | \Psi \rangle & 0 & \langle \Psi | H | D \rangle & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & \dots \\ \langle D | H | \Psi \rangle & \langle D | H | S \rangle & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \dots \\ 0 & \langle T | H | S \rangle & \langle T | H | D \rangle & \langle T | H | T \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (3.43)$$

Onde o S, D, T diz respeito as bases simplesmente excitadas, duplamente excitadas, triplamente excitadas e por conseguinte. Esta matriz é hermitiana e por consequência os seus autovalores são reais. O menor autovalor será o limite superior para a energia de estado fundamental do sistema, a seguinte será o limite superior para o primeiro estado excitado, a terceira será um limite superior para o segundo estado excitado e assim por diante <sup>3,20</sup>.

### 3.5 A ENERGIA DE CORRELAÇÃO EXATA

A energia de correlação exata é definida pela diferença entre a energia obtida pelo método Hartree-Fock restrito e a energia exata  $E_0$  não relativística do sistema.

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (3.44)$$

A obtenção desta energia de um dado sistema pode ser feito da seguinte maneira: Sendo  $\phi(X)$  a solução exata para uma particular base dos spin-orbitais, temos que

$$H|\phi\rangle = E_0|\phi\rangle. \quad (3.45)$$

Projetando a relação acima no estado de referência  $|T\rangle$  e utilizando o método variacional para calcular o funcional energia, encontramos

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \Psi \rangle &= \langle \phi | H | \phi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \phi | g | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \\ &= E_{HF} + \sum_j (\langle \psi_a \psi_b | g | \psi_r \psi_s \rangle - \langle \psi_a \psi_b | h | \psi_s \psi_r \rangle) = E_0 \quad (3.46) \end{aligned}$$

Onde assumimos os coeficientes  $c_0$  de  $\phi$  igual a 1 e que  $\phi$  não é normalizado e que  $E_{HF}$  é a energia do estado fundamental na aproximação mono determinantal de Hartree-Fock. Apesar da energia de correlação somente depender dos coeficientes das bases duplamente excitadas, as outras excitações também contribuem devido a termos de acoplamento observados na matriz **H** da sessão anterior, onde há excitações duplas, triplas etc. Por isso devem-se incluir todas as excitações no cálculo CI para determinar a energia de correlação exata <sup>20</sup>.

### 3.6 O MÉTODO DO CAMPO AUTOCONSISTENTE MULTICONFIGURACIONAL OU MCSCF

A técnica de Multiconfiguração do Campo Auto Consistente (MCSCF). Método cujo objetivo é minimizar a energia do sistema escolhido partindo do princípio variacional. O MCSCF descreve a função de onda empregando vários determinantes de Slater, introduzindo os efeitos de correlação eletrônica não dinâmica ou estática provindos da presença de configurações degeneradas. A função de onda é uma função de Orbitais Moleculares truncada<sup>21</sup>

$$|\psi_{MCSCF}\rangle = \sum_i C_i |\psi_i\rangle \quad (3.47)$$

Onde  $i$  é espaço de configurações,  $C_i$  são os coeficientes que serão otimizados durante os cálculos. Adicionando pelo lado esquerdo o  $\langle\psi_{MCSCF}|$  em ambos os lados e utilizando o operador Hamiltoniano eletrônico podemos utilizá-lo para fazer uma variação nos orbitais moleculares para minimizar a energia do sistema e encontrar o valor esperado. O MCSCF é utilizado na química computacional e para fazer os cálculos é necessário especificar o espaço ativo do sistema escolhido. Se o espaço ativo não corresponder às necessidades dos cálculos, os resultados por sua vez não corresponderão aos mínimos procurados<sup>20</sup>. Este método pretende recuperar a maior parte da energia de correlação estática. Correlação eletrônica é todo o movimento dos elétrons correlacionados um com os outros<sup>20</sup>.

O espaço de orbitais cujas funções de onda são divididas em três subespaços quanto à ocupação dos orbitais são:

Os orbitais moleculares que serão utilizados inicialmente (e que podem ter sido originados de um cálculo Hartree-Fock) na construção das CSF's podem ser divididos em 4 grupos (ver Ref. [39]):

1. Orbitais de caroço ("core"): são orbitais moleculares mais internos, com características atômicas. Eles permanecem praticamente inalterados durante os processos físicos e químicos que acontecem com a molécula. Eles não participam da etapa de otimização dos orbitais e, na construção das CSF's, o número de ocupação destes orbitais permanece sempre 2.
2. Orbitais inativos: São orbitais que também não participam diretamente dos processos físicos e químicos que acontecem com a molécula, porém precisam participar da etapa de otimização dos orbitais. O número de ocupação destes orbitais deve permanecer igual a 2 na construção das CSF's.
3. Orbitais ativos: estes orbitais participam diretamente dos processos que ocorrem com a molécula. Além de participarem da etapa de otimização dos orbitais no cálculo, também são excitados na construção das CSF's. Os números de ocupação iniciais destes orbitais podem ser iguais a 0, 1 ou 2.
4. Orbitais virtuais (secundários): são orbitais que sempre terão o número

de ocupação igual a zero durante todo o cálculo<sup>3</sup>.

## 4. ANÁLISES E RESULTADOS

---

### 4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

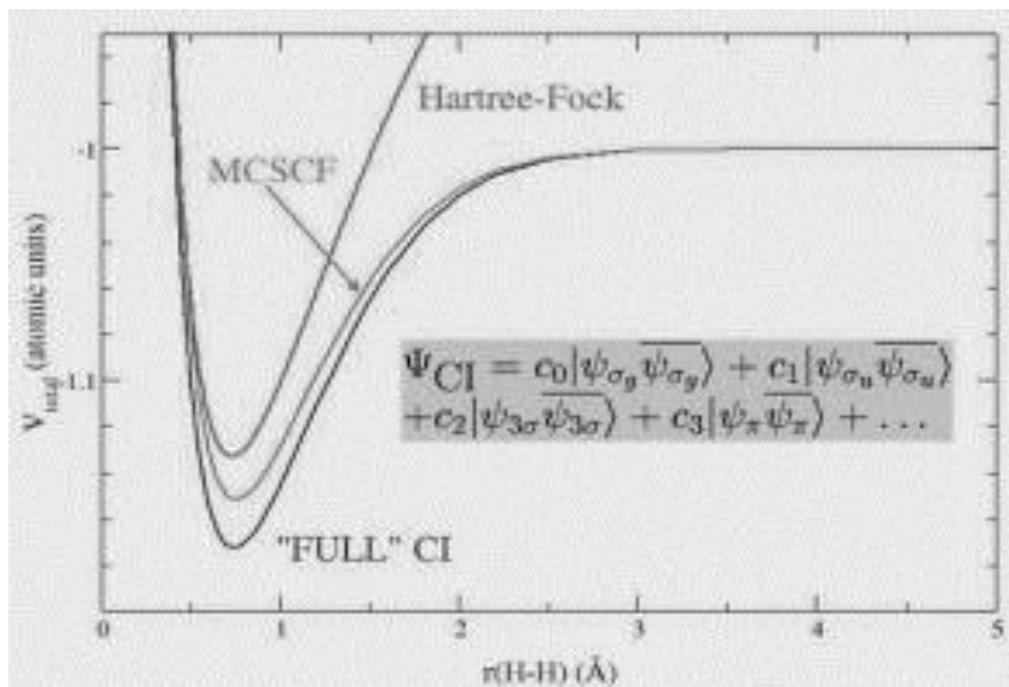
Considerando a complexidade dos conceitos da física quântica no contexto da molécula  $O_2$  (sistema contendo dois núcleos e dezesseis elétrons orbitando esses núcleos), antes de apresentar os resultados obtidos, será feita uma discussão de uma molécula bem mais simples,  $H_2$ , que possui dois núcleos e dois elétrons para exemplificar o que será realizado aqui. Uma curva de energia potencial esquemática é apresentada na Figura 4<sup>5, 21</sup>.

A figura 4 mostra o resultado dos cálculos para a CEP do estado fundamental da molécula de  $H_2$  para diferentes métodos utilizados. Pode-se observar que o cálculo Hartree-Fock descreve uma curva suave 'grosso modo'. Por isso, o HF é utilizado para dar início a muitos cálculos estrutura eletrônica molecular por fornecer um 'palpite' inicial razoável para outros métodos. O MCSCF tem uma curva mais acentuada e descreve melhor o fenômeno molecular. Além de usar a energia HF,  $E_{HF}$ , para iniciar os cálculos multiconfiguracional, o MCSCF utiliza o seu próprio resultado para convergir à energia ao mínimo<sup>21</sup>.

Além disso, é apresentada a CEP calculada utilizando o método Configuração de Iteração ("Full" CI), ou seja, quando é considerada a expansão completa das soluções dos diferentes determinantes de Slater obtidos a partir de uma base atômica. O método FCI é então resolvido variacionalmente, sendo considerado o cálculo variacional mais preciso considerando uma base atômica.

Essa convergência depende dos fatores escolhidos para os cálculos. O tamanho dessa matriz depende da quantidade de funções de base que serão

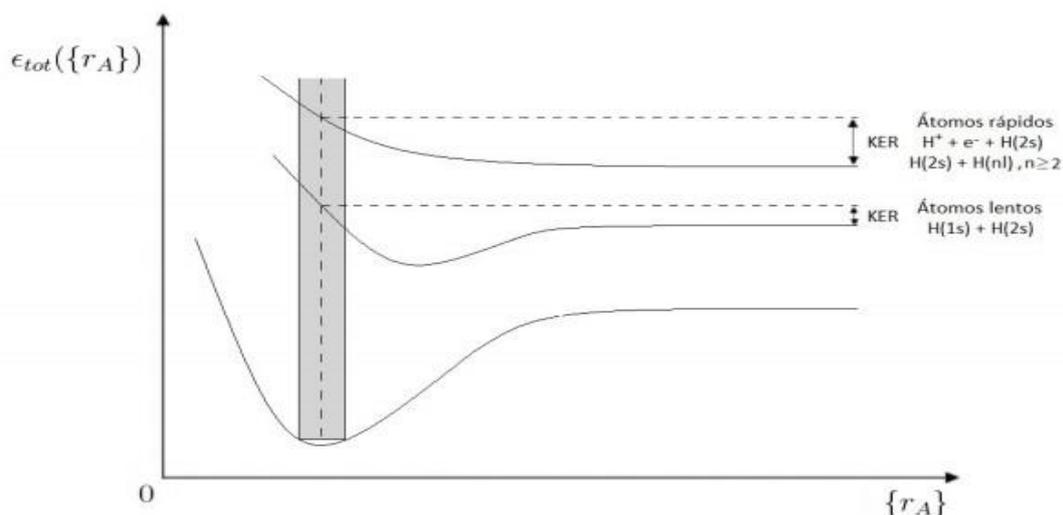
utilizadas e de outros fatores a depender de cada molécula. Na figura 4 é apresentada a comparação entre estas 3 abordagens de cálculo<sup>21</sup>.



**Figura 4. Comparação entre 3 abordagens para o cálculo da curva de energiapotencial da molécula de H2<sup>21</sup>.**

A figura 4 mostra a distância internuclear no eixo da abscissa em unidade de angstrom (Å) e a energia potencial em unidades atômicas no eixo da coordenada. Nos primeiros pontos todas as curvas descrevem o mesmo fenômeno descrito por diferentes métodos<sup>21</sup>.

A curva que apresenta a menor energia de mínimo é a "Full CI". Entretanto, o MCSCF também descreve bem a mesma molécula e na parte dissociativa eles têm os mesmos valores. Todas as curvas da figura 4 tendem para o infinito quando a distância interatômica tende a zero, e vão para um valor assintótico constante quando a distância interatômica tende para infinito. Este comportamento também é visto na molécula de O<sub>2</sub><sup>21</sup>.



**Figura 5.** Diagrama qualitativo de curvas de energia potencial que levam a átomos rápidos e lentos. A região sombreada é a região de Franck-Condon<sup>22</sup>.

Uma discussão mais abrangente pode ser feita com a partir da figura 5, onde são apresentadas curvas de energia potencial de diferentes estados eletrônicos da molécula de  $H_2$ . De baixo para cima temos a curva do estado fundamental, onde a linha vertical tracejada indica a distância internuclear de equilíbrio ( $R_e$ ) e a faixa cinza corresponde à região de Frank-Condon, onde as intensidades das transições vibrônicas, ou a absorção ou emissão de um fóton. A segunda curva corresponde a um estado excitado onde a molécula está ligada e a terceira curva corresponde a um estado repulsivo onde às nuvens eletrônicas contém o mesmo sinal<sup>22</sup>. Na região de Frank-Condon as transições eletrônicas são tão rápidas em comparação com os movimentos nucleares que em cada ponto da curva da figura 5 são calculadas as energias ponto a ponto mantendo a distancia internuclear fixa<sup>42</sup>.

Essa região cinza da figura 5, também chamada de região de Franck-Condon ocorre transições eletrônicas rápidas e fornece informações importantes sobre a molécula ou átomo estudado. Com isso, a transição vertical ocorrida, onde os estados fornece informação sobre a dissociação molecular, comprimento de ligação, estados de ionização dentre outros. Utilizando a formulação da

mecânica quântica onde este princípio se baseia na aproximação de Born-Oppenheimer, que permite a separação das funções de onda eletrônica da função de onda nuclear partindo da função de onda total<sup>2,42</sup>.

Ainda na Figura 5 encontram-se duas linhas tracejadas na horizontal que marcam o limite KER (*kinetic energy release*), que em português chama-se energia cinética liberada, quando o estado excitado é dissociativo na região da transição. Com os valores de energia KER pode-se determinar de forma qualitativa quais são os estados em que há dissociação lenta e rápida de uma molécula<sup>22</sup>. A KER pode ser escrita desta forma:

$$KER = E_{abs} - D,$$

onde  $E_{abs}$  é a energia do estado excitado determinada a partir da distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental e  $D$  é a energia deste estado excitado quando os átomos estão dissociados. Nas curvas de estados excitados, o KER é calculado a partir da diferença de energia entre o limite assintótico e o ponto que corresponde à distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental. Sendo assim, ao determinar o ponto de equilíbrio do estado fundamental, pode-se determinar o KER em cada estado excitado<sup>22</sup>. Na figura 5 têm-se as curvas referente à molécula de H<sub>2</sub> e pode ser usado analogamente a outras moléculas.

Comparando o KER de estados excitados, na figura 5, de forma qualitativa, observa-se que os pares de átomos que se dissociam mais rápido tem o KER maior e relação ao que dissocia mais lentamente. Ou seja,  $KER' > KER''$ , onde  $KER'$  representa os pares de átomos rápido e o  $KER''$  representa os pares de átomos lentos<sup>9,24</sup>.

A curva que contém o  $KER'$  é chamado de curva de estado repulsivo. O  $KER''$  representa curvas de estados ligados, elas contêm poço de potencial. Em todos os casos em que ocorre dissociação molecular, parte da energia absorvida na excitação,  $E_{abs}$ , é destinada para a quebra da molécula e a energia equivalente ao limite assintótico  $D$  é destinado à energia cinética dos átomos produzido pela quebra dessa molécula<sup>26</sup>. Isso, pode-se ver na figura 6 esquematizada a seguir.

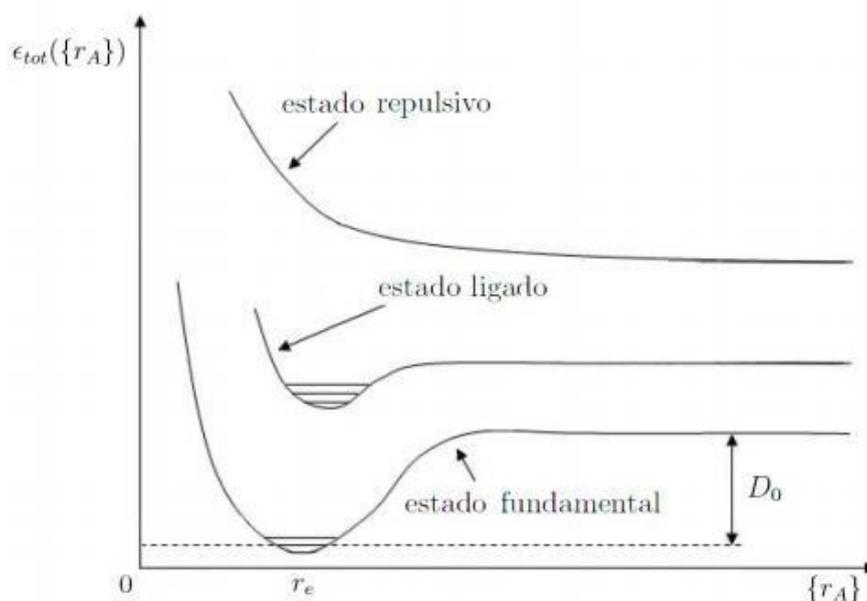


Figura 6. Diagrama qualitativo de curvas de energia potencial <sup>9</sup>

Na figura 6 são representadas qualitativamente, para exemplificar, as curvas de energia potencial de uma molécula hipotética, onde  $r_e$  representa a distância interatômica de equilíbrio, local onde a força inter atômica é zero<sup>9,24</sup>. O  $r_A$  representa a distância internuclear,  $\epsilon_{tot}$  a energia potencial em relação à distância e  $D_0$  é a energia de dissociação de uma dada molécula em relação ao estado vibracional fundamental. Essas curvas seguem o mesmo padrão das curvas da fig.1 quando  $r_A \rightarrow 0$ ,  $\epsilon_{tot} \rightarrow \infty$  e quando  $r_A \rightarrow \infty$ ,  $\epsilon_{tot}$  tende a um valor assintótico.

## 4.2 PROCEDIMENTO DE CÁLCULO

Neste trabalho utilizou-se o software GAMESS para calcular as curvas de energia potencial da molécula de O<sub>2</sub>. A molécula de O<sub>2</sub> pertence à simetria  $D_{\infty h}$ . Especificamente, são apresentados os resultados para os seguintes estados:  $X^3\Sigma^-$ ,  $A'^3\Delta$ ,  $B^3\Sigma^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma^+$ ,  $1^5Mg$ ,  $1^5\Sigma^-$ ,  $1^5\Sigma^+$ ,  $2^5\Sigma^+$ ,  $1^1Mu$ ,  $1^5\Delta_g$ ,  $1^5Mu$ . Os estados  $u$   $u$   $g$   $u$   $g$   $g$

que têm o índice sobrescrito 1 corresponde aos singletos, os estados com sobrescrito 3 são os tripletos e os sobrescritos 5 são os quintupletos.

Para construir as curvas de energia potencial (CEP) no pacote do software GAMESS, foi necessário substituir a simetria  $D_{\infty h}$  pelo grupo de pontos  $D_{2h}$ . Neste caso, o grupo de simetria  $D_{2h}$  tem 8 representações irredutíveis, a saber:  $A_g$ ,  $B_{3u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$  e  $A_u$ . Na Tabela 1 apresentamos a correspondência entre os 12 estados eletrônicos da molécula de  $O_2$  que foram calculados, nesta tabela 1 fora realizada a identificação dos estados eletrônicos da molécula de  $O_2$  e suas respectivas representações utilizadas no input para os cálculos no GAMESS utilizando o grupo de simetria  $D_{2h}$  e o respectivo canal dissociativo. Existe no grupo  $D_{\infty h}$  representações irredutíveis o qual, quando os respectivos caracteres são adicionados, produz componentes irredutíveis conforme o método teórico de grupo, cujas especificações são apresentadas no manual do GAMESS<sup>39</sup>. Na mesma Tabela, mostramos o canal dissociativo dos mesmos estados.

**Tabela 1 - Identificação dos estados eletrônicos da molécula de  $O_2$  com os respectivos canais utilizados nos cálculos do GAMESS com o grupo de simetria  $D_{2h}$  e o respectivo canal dissociativo.**

ESTADOS DA MOLÉCULA DE $O_2$	CANAL DISSOCIATIVO	SIMETRIA DE SPIN E REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL
$X^3\Sigma_g^-$	O(3P) + O(3P)	Tripleto, 1º estado $B_{1g}$
$A'^3\Delta_u$	O(3P) + O(3P)	Tripleto, 1º estado $A_u$ e 1º estado $B_{1u}$
$B^3\Sigma_u^-$	O(3P) + O(1D)	Tripleto, 2 estado $A_u$
$a^1\Delta_g$	O(3P) + O(3P)	Singleto, 1 estado $A_g$ e 1 estado $B_{1g}$
$b^1\Sigma_g^+$	O(3P) + O(3P)	Singleto, 2 estado $A_g$
$1^5M_g$	O(3P) + O(3P)	Quintupletto, 1 estado $B_{2g}$ e 1 estado $B_{3g}$
$1^5\Sigma_u^-$	O(3P) + O(3P)	Quintupletto, 1 estado $A_u$
$1^5\Sigma_g^+$	O(3P) + O(3P)	Quintupletto, 1 estado $A_g$

$2^5\Sigma_g^+$	O(3P) + O(3P)	Quintuplete, 2 estado Ag
$1^5M_u$	O(3P) + O(3P)	Quintuplete, 1 estado B2u e 1 estado B3u

$1^1M_u$	O(3P) + O(3P)	Singlete, 1 estado B2u e 1 estado B3u
$1^5\Delta_g$	O(3P) + O(3P)	Quintuplete, 3 estado Ag e 1 estado B1g

Os canais dissociativos representam como um determinado estado molecular se dissocia em diferentes estados atômicos. Para o presente trabalho, os principais canais dissociativos apresentados na Tabela 1 são:

- O( $^3P$ ) + O( $^3P$ ) – a molécula de O<sub>2</sub> que se dissocia em dois átomos neutros de O no estado fundamental;  
O( $^3P$ ) + O( $^1D$ ) – a molécula de O<sub>2</sub> que se dissocia em dois átomos neutros de O, um no estado fundamental O( $^3P$ ) e o outro no estado excitado O( $^1D$ );
- O( $^1D$ ) + O( $^1D$ ) – a molécula de O<sub>2</sub> que se dissocia em dois átomos neutros de O, ambos no estado excitado O( $^1D$ ).

Utilizamos a seguinte estratégia para os referidos cálculos das CEPs de interesse da molécula de O<sub>2</sub>. Definida uma base, realizamos o cálculo HFR para uma dada simetria de spin (singlete, tripleto ou quintuplete) para uma geometria específica. A partir dos orbitais moleculares resultantes do cálculo HFR, realizamos os cálculos MCSCF utilizando a função \$SURF do GAMESS, que determina a curva de energia potencial ao longo de pontos definidos. Em particular, na maioria dos casos, as curvas de energia potencial foram calculadas no intervalo de 0.8 a 5.0 Å, com o espaçamento de 0.05 Å.

No presente trabalho, empregamos o conjunto de funções de base atômicas de base aug-cc-pCVnZ (*augmented correlation consistent polarized core/valence n zeta*), denominada no GAMESS como ACCnC, que são funções propostas por Dunning *et al.*<sup>3,29</sup>. Estas funções consistem em um conjunto de bases utilizadas para os cálculos, onde n= D, T, Q, 5 ou 6 indicam o nível de polarização. Em particular, utilizamos nos cálculos a base ACCQC (polarização quádrupla) e, para o estado fundamental, também foi utilizada a base ACC5C (polarização quádrupla).

No cálculo HFR, em geral foi realizado o cálculo para a geometria (distância interatômica entre os átomos de O) de 0,8 Å. O cálculo HFR e MCSCF foram realizados para cada simetria irreduzível, porém, os cálculos não convergiram. Através das curvas pôde-se observar que em alguns casos o ponto inicial foi diferente de 0,8 Å. Tal como a curva  $1^5\Delta_g$ .

Nos cálculos MCSCF foram considerados os seguintes orbitais moleculares: dois orbitais moleculares foram considerados “congelados” (os orbitais 1s de cada oxigênio) e oito orbitais moleculares seguintes no espaço ativo. Todos os elétrons da camada de valência da molécula de O<sub>2</sub> (estados  $2s^2 2p^4$  do átomo de oxigênio) foram considerados no espaço ativo do cálculo MCSCF. Ou seja, doze elétrons de valência da molécula de O<sub>2</sub> foram distribuídos em oito orbitais moleculares. Tal cálculo pode ser denominado de CASSCF (12,8). Os cálculos MCSCF empregaram o pacote de CI completo de determinante do *Ames Laboratory* (tipo de CI “ALDET” no GAMESS) para calcular a curva de energia potencial de cada estado especificamente (considerando o apresentado na Tabela 1). Entretanto, foi empregada a técnica de média de estados dinâmica (*dynamic state-average*) considerando 4 estados de uma dada representação irreduzível do grupo  $D_{2h}$  cujos pesos são ajustados dinamicamente a cada iteração MCSCF<sup>31</sup>.

Nas próximas seções deste capítulo, os resultados centrais da dissertação referente à molécula de O<sub>2</sub> neutra, especificamente as curvas de energia potencial

para os estados eletrônicos singletos  $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, u$ ; para os estados eletrônicos  $1^1M$

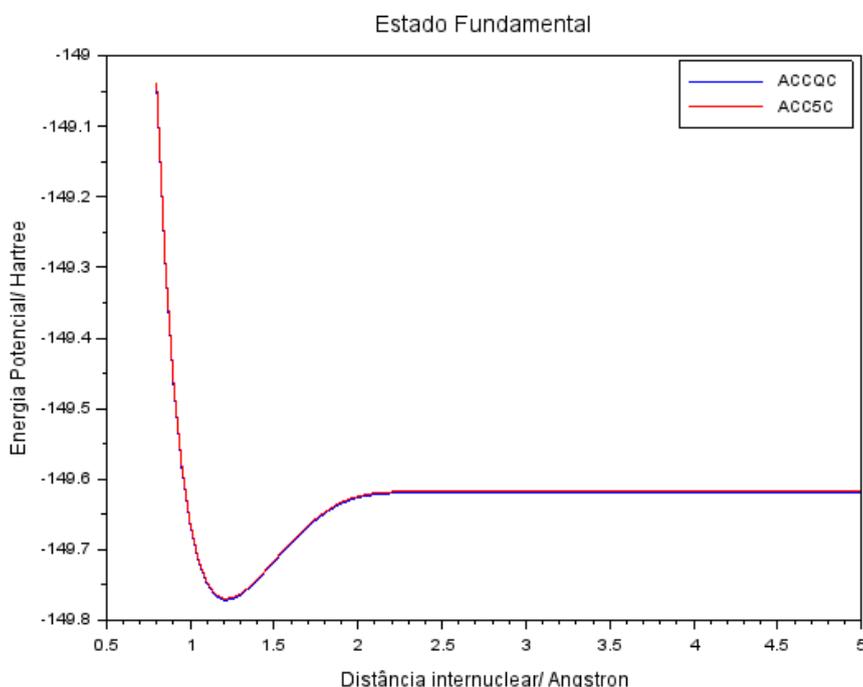
tripletos  $X^3\Sigma_g^-, A^3\Sigma_g^-, B^3\Sigma_g^-, u$ ; para os estados quintupletos  $1^5M, 1^5\Sigma_g^-, u$

$2^5\Sigma_g^+, 1^5\Delta_g, 1^5M$  são apresentados. Através dessas curvas determinamos a distância internuclear de equilíbrio ( $R_e$ ) de cada estado, a energia de dissociação ( $D_e$ ), a energia cinética liberada pelos átomos após a dissociação ( $KER$ ) e a energia eletrônica mínima ( $T_e$ ). Os resultados aqui obtidos serão comparados com outros

resultados teóricos e experimentais. Inicialmente serão apresentados os resultados para o estado fundamental da molécula de  $O_2$  (estado  $X^3\Sigma_g$ ), depois os estados singleto, os demais estados tripletos e os estados quintupletos.

## 1. ESTADO FUNDAMENTAL

Nesta seção são apresentados os resultados para o estado fundamental da molécula de oxigênio. Em particular para este estado, fizemos cálculos utilizando as bases ACCQC e ACC5C. As curvas de energia potencial determinadas usando o método MCSCF estão apresentadas na figura 9, onde pode-se observar em vermelha curva com base ACC5C e em azul a curva com base ACCQC. Ambas as curvas apresentam o comportamento esperado para o estado fundamental da molécula de O<sub>2</sub>. Podemos observar que essas curvas são praticamente idênticas, em toda a região calculada, mas com a ACC5C ligeiramente mais baixa.



**Figura 9. Curva de energia potencial do estado fundamental da molécula de O<sub>2</sub> utilizando as bases ACCQC e ACC5C.**

Para uma comparação com os resultados teóricos e experimentais prévios, apresentamos na Tabela 2 a distância internuclear de equilíbrio ( $R_e$ ), a energia de dissociação ( $D_e$ ), a energia cinética liberada pelos átomos após a dissociação ( $KER$ ) e a energia eletrônica mínima ( $T_e$ ) para todos os estados estudados. Em particular com relação ao estado fundamental, comparamos

nossos resultados com os resultados teóricos de Liu *et al.*<sup>1</sup>, que empregou a abordagem de interação de configuração de multireferência contratada internamente (icMRCI) com a correção de Davidson e a base aug-cc-pV6Z, e de Sordo<sup>32</sup>, que empregou o método CCSDT/aug-cc-pVQZ, além do resultado experimental de Huber e Herzberg<sup>33</sup>.

**Tabela 2- Comparação das constantes espectroscópicas calculadas na presente dissertação (MCSCF/aug-cc-pVQZ) com outros resultados teóricos e experimentais para a molécula de O<sub>2</sub>.**

Estado	Ref.	$D_e$ (eV)	$R_e$ (nm)	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$KER$ (eV)
$X^3\Sigma_g^-$	presente	4,1257	0,120	0,00	4,1257
	presente ACC5C	4,1242	0,120	0,00	4,1242
	Ref. 1, Teo	5,2203	0,12068	0,00	
	Ref. 33, Exp	5,2132	0,12075	0,00	
	Ref. 32, Teo	5,0996	0,12076	0,00	
$A^3\Delta_u$	presente	0,1518	0,155	32172,12	2,0640
	Ref. 1, Teo	0,8939	0,15078	34913,80	
	Ref. 35, Exp	0,9066	-	34735	
	Ref. 36, Teo	0,9451	0,15152	34632	
$B^3\Sigma_u^-$	Presente	0,2399	0,155	53819,26	3,9415
	Ref. 1, Teo	0,8417	0,15978	51028,73	
	Ref. 35, Exp	1,0069	0,16043	49794,33	
$a^1\Delta_g$	Presente	3,2149	0,125	7672,96	3,2023

	Ref. 1, Teo	4.2258	0.12147	7776.43	
--	-------------	--------	---------	---------	--

	Ref. 35, Exp	4.2316	0.12157	7918.11	
$b^1\Sigma_g^+$	Presente	2,70444	0,125	11792.77	2,6555
	Ref. 1, Teo	3.6058	0.12258	13099.92	
	Ref. 35, Exp	3.5772	0.12268	13195.31	
$1^5\Pi_g$	Presente	0,0078	0,31	33132.53	10,1093
	Ref. 1, Teo	0.0883	0.22369	41595.22	
$1^5\Sigma_u^-$	Presente	-	-	-	11,4217
	Ref. 1, Teo	0.0051	0.32890	42097.21	
$1^5\Sigma_g^+$	Presente	-	-	-	10,1093
$2^5\Sigma_g^+$	Presente	-	-		17,2026
$1^1\Pi_u$	Presente	-5,5683	1,1	78137.21	6,0831
$1^5\Delta_g$	Presente	-	-		
$1^5\Pi_u$	Presente	-	-	-	18,3260

A primeira observação que podemos fazer com nossos cálculos é que o aumento da base atômica, da ACCQC para a ACC5C, não trouxe maiores ganhos no resultado do cálculo MCSCF, apesar do aumento do esforço computacional envolvido. Por esta razão, as curvas de energia potencial dos demais estados eletrônicos foram calculados empregando sempre a base ACCQC.

Quando comparamos nossos resultados com resultados teóricos publicados na literatura, observamos que o método MCSCF subestima o valor da energia de dissociação,  $D_e$ , em cerca de 20%, especialmente considerando o

resultado teórico mais preciso, obtido por Liu *et al.*. Por outro lado, as distâncias de equilíbrio são todas

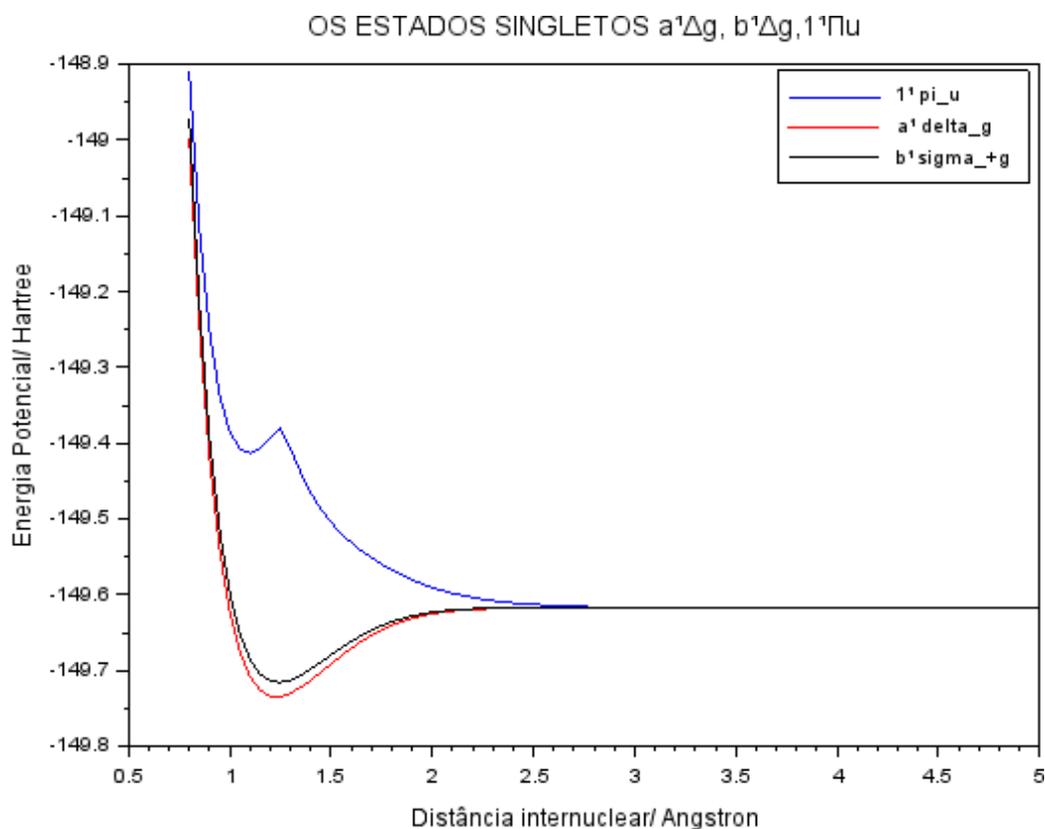
muito próximas. Salientamos que nossos cálculos foram realizados com um espaçamento de 0,05 Å, o que limitou nossa comparação mais precisa com os dados prévios.

#### 4.2.2 OS ESTADOS SINGLETOS $a^1\Delta_g$ , $b^1\Sigma_g^+$ , $1^1M_u$

Iniciamos a apresentação dos resultados dos cálculos de estrutura eletrônica

para os estados  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $1^1M_u$ . Essas curvas de energia potencial para estes

estados são apresentadas na Tabela.2, onde são comparadas com resultados obtidos por Liu *et al.* e KRUPENIE<sup>35</sup>.



**Figura 7 a. Curva de energia potencial dos estados:  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $1^1M_u$ .**

Nesta subseção é apresentado os resultados dos cálculos de estrutura

eletrônica para os estados  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $1^1M_u$ .

apresentados na figura 10. Os estados

$a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$  tem valores de mínimo muito próximos, desta forma, os valores a seguir que se encontram na tabela 2: a energia de dissociação ( $D_e$ ) tem valores 3,2149 eV e 2,70444 eV, ambos têm ponto de equilíbrio ( $R_e$ ) igual a 0,125 Å. O comprimento de

ligação (Te) do estado  $a^1\Delta_g$  do presente trabalho é  $7672,96 \text{ cm}^{-1}$  e  $7776,43 \text{ cm}^{-1}$  e  $7918,11 \text{ cm}^{-1}$ <sup>35</sup> onde tem-se o valor encontrado é próximo do valor de referência teórico.

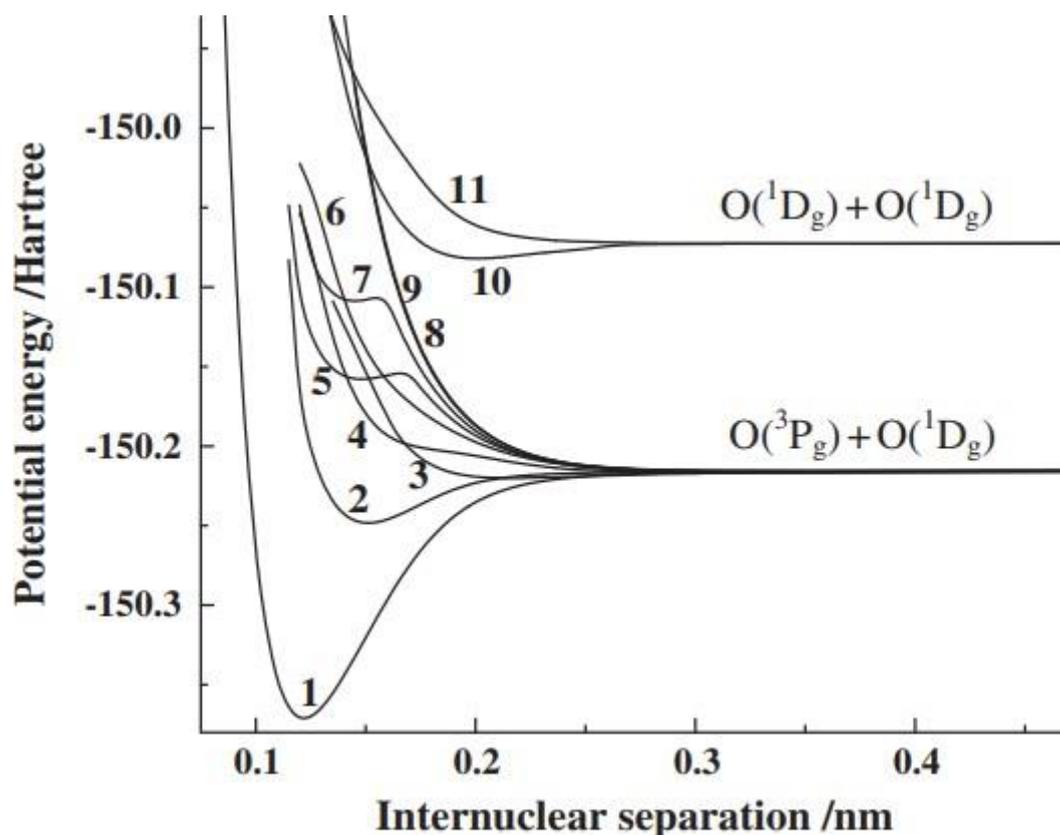
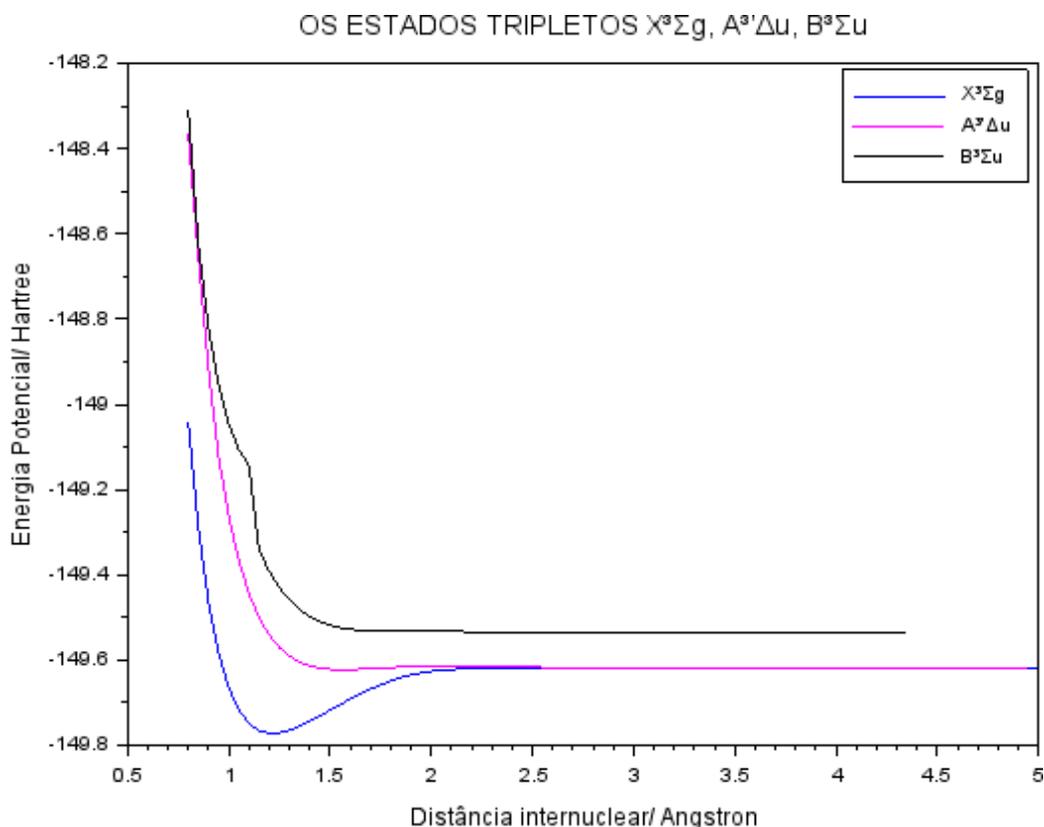


Figura 8 b. A curva  $1^1M_u$  de Liu corresponde a curva 6.

O estado  $1^1M_u$  tem um poço inicial e logo depois decai para um valor mais baixo do que o primeiro mínimo. Esta curva decai para  $O(3P) + O(3P)$ , tem Te igual a  $78137,21 \text{ cm}^{-1}$  e o KER igual a  $6,0831 \text{ eV}$ . Especificamente Liu calcula esse estado, mas ele indica como sendo repulsivo, neste trabalho, como pode ser visto no gráfico acima. A curva de  $1^1M_u$  tem um poço metaestável (ou seja, com energia maior que a dissociação), como está apresentada na curva 6 da figura 7 b. Todas as curvas apresentadas na figura 7 a e suas constantes espectroscópicas estão contidas na tabela 2. representam estados ligados.

### 4.2.3 OS ESTADOS TRIPLETOS $X^3\Sigma_g^-$ , $A'^3\Delta_u$ , $B^3\Sigma_u^-$

Nesta subseção é apresentado os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica para os estados tripletos  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $A'^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ , seguindo o mesmo procedimento utilizado para os estados singletos na determinação destes. Os valores das curvas de energia potencial para estes estados são apresentados na Tabela 1 e tabela 2, onde são comparadas com resultados obtidos por Liu *et al.*, enquanto os Vale ressaltar, mais uma vez, que o mesmo peso foi dado para os diferentes estados na ponderação realizada no cálculo MCSCF.<sup>1</sup> Um desses estados tem sua curva de energia potencial apresentada a seguir.



**Figura 9. CEP dos estados tripletos  $X^3\Sigma_g$ ,  $A'^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u$ .**

Na figura 9, tem-se os estados tripletos contendo o estado fundamental, que foi mencionado acima, e os estados  $A'^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u$ . Os estados  $A'^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u$  tem curvas suave quase representando estados ligados com comprimento de ligação

32172,12  $\text{cm}^{-1}$ , 53819,26  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. O comprimento de ligação ( $T_e$ ) é a diferença entre as energias mínimas de cada estado e a energia de equilíbrio do estado

fundamental<sup>34</sup>. Os estados  $X^3\Sigma_g$ ,  $A^3\Delta_u$  convergem para os mesmos valores de energia a partir do ponto 2,5Å e pertencem ao canal dissociativo  $O(3P) + O(3P)$ , já o estado  $B^3\Sigma_u$  dissocia-se no canal  $O(3P) + O(1D)$ .

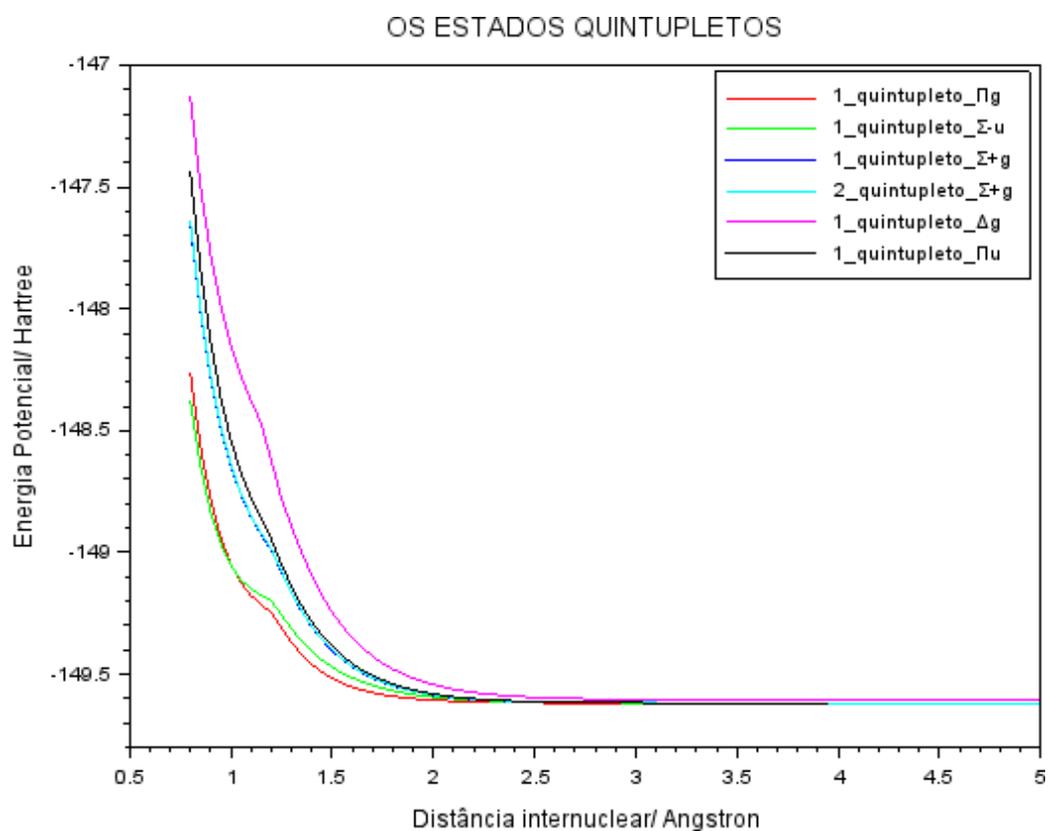
#### 4.2.4 OS ESTADOS QUINTUPLETO $1^5M_g$ , $1^5\Sigma^-$ , $1^5\Sigma^+$ , $2^5\Sigma^+$ , $1^5M_u$ , $1^5\Delta$

Nesta subseção é apresentado os resultados dos cálculos de estrutura

eletrônica para os estados quintupletos  $1^5M_g$ ,  $1^5\Sigma^-$ ,  $1^5\Sigma^+$ ,  $2^5\Sigma^+$ ,  $1^5M_u$ ,  $1^5M$

segundo o mesmo procedimento utilizado para os estados singletos e tripletos. Os valores das curvas de energia potencial para estes estados são apresentados também na tabela 1 e na tabela 2, onde são comparadas com resultados obtidos por Liu *et al.* enquanto os valores, vale ressaltar que o mesmo peso foi dado para os diferentes estados na ponderação realizada no cálculo MCSCF<sup>1</sup>.

A seguir, estão apresentadas as curvas dos estados quintupletos, como pode-se observar, são curvas que representam estados repulsivos. Não possuem energia mínima definida por um poço e tem comportamento assintótico a partir do ponto 2,5 Å.



**Figura 10. Curvas de energia potencial dos estados quintupletos.**

A figura 10 apresenta as curvas e todas elas têm o mesmo canal dissociativo  $O(3P) + O(3P)$ . Nestas curvas que representam o estado quintupeto repulsivo há curvas que se assemelham com os resultados de Liu *et al*<sup>1</sup>.

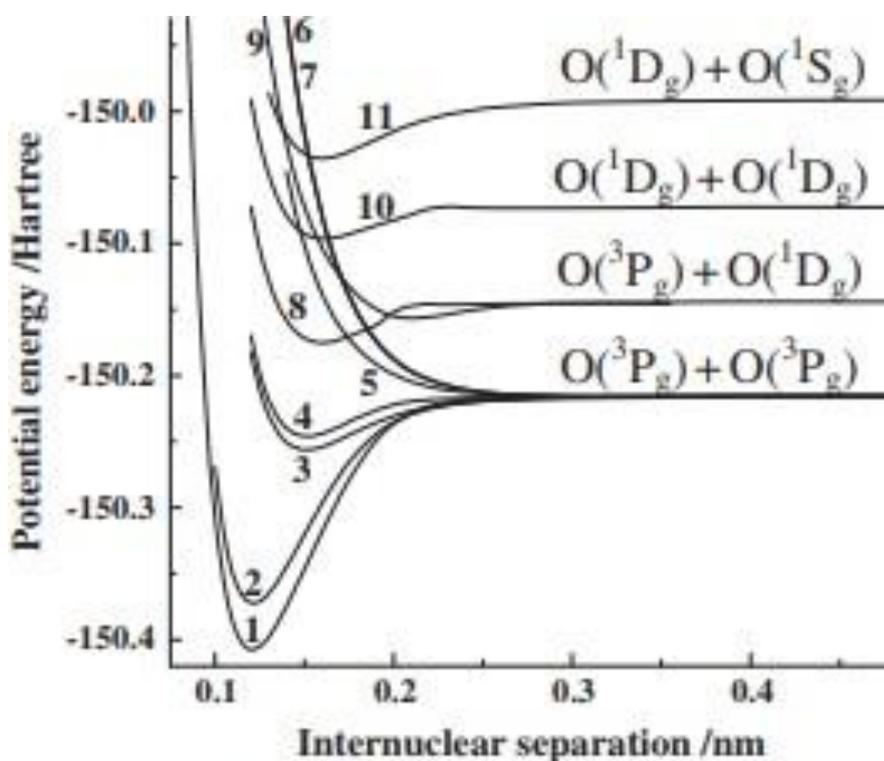


Figura 11. Curvas de energia potencial teórico onde é comparado a curva 5 com  $1^5\Sigma_u^-$

Por exemplo, a curva do estado  $1^5\Sigma_u^-$  no gráfico da esquerda e na curva 5 da figura 11<sup>1</sup>. No presente trabalho, a curva está no estado repulsivo, enquanto a curva de Liu apresenta um poço muito raso (0.0051 eV)<sup>1</sup> na distância 3.289 Å, comparando os valores apresentados na Tabela 1, a energia de dissociação encontrada na presente dissertação com o método MCSCF é ligeiramente menor do que a obtida por Liu *et al.*

## 5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

---

Neste trabalho a motivação inicial foi encontrar os pares de átomos que são originários da dissociação de uma única molécula de oxigênio, tomando como base a molécula de H<sub>2</sub>. As curvas de energia potencial que foram calculadas através do GAMESS utilizando os métodos HF e MCSCF através da aproximação ABO.

As CEP's foram construídas partindo da aproximação ABO onde o hamiltoniano molecular foi aproximado ao hamiltoniano eletrônico de modo que os termos referente ao núcleo foram considerados constantes em relação aos termos eletrônico, isto é, termo relacionado ao potencial entre os núcleos foi considerado como constante e o termo relacionado a energia cinética dos núcleos comparado ao termo relacionado a energia cinética dos elétrons são tão pequenos que não influencia nos cálculos. Com isso, a ABO foi utilizada para reescrever o problema e poder utilizar os métodos HF e MCSCF.

Através do GAMESS as CEP's foram calculadas e via métodos iterativos onde a energia inicial utilizada foi a HF com as bases ACCQC e ACC5C, como a base ACC5C teve o resultado praticamente igual, tal como mostra a figura 9 para o estado fundamental, então os demais cálculos MCSCF foram seguidos com a base ACCQC ponderando os estados de interesse.

Para analisar o emaranhamento através das CEP's foi necessário observar o ponto Re do estado fundamental e calcular a energia cinética liberada a partir desse ponto nos estados excitados. Para que os átomos tenham tempo de vida longo, ou seja, serem metaestáveis, o KER deve ser o menor dentre os estados apresentados. Esse emaranhamento pode ser observado através da energia cinética liberada pelos átomos após a dissociação (KER) apresentado na tabela 2. Quanto maior a KER, mais rápida será a dissociação dessa molécula, desta forma, o estado que é considerado metaestável é aquele que possui a menor energia cinética liberada.

Dentre os estados apresentados neste trabalho, os que tem menor energia cinética liberada: A<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub> contém KER igual a 2,0640 eV e b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> contém KER igual 2,6555 eV. Esses estados em comparação com os demais da tabela 2 são os estados onde a molécula de oxigênio se dissocia em pares de

átomos neutros, lentos em átomos no estado fundamental. O estado fundamental descreve bem o modelo proposto e corresponde as teorias de Lennard-Jones e Van der Waals. Além de ter os valores próximos conforme visto na tabela 2. Na tabela 1 contém os canais dissociativos de cada estado bem como as simetrias irredutíveis que foram utilizadas nos inputs para calcular cada estado.

As CEP's da molécula de oxigênio apresentadas neste trabalho auxiliou a conhecer melhor os estados, canais dissociativos e as constantes espectroscópicas mencionadas nas tabelas 1 e 2. Futuramente, seria importante calcular o hamiltoniano nuclear como um termo perturbativo para encontrar mais informações sobre o  $O_2$ . O cálculo da parte nuclear fica como perspectivas para os próximos procedimentos a serem realizados.

## 6. REFERÊNCIAS

---

1. LIU, H; *et al.*, Accurate calculations on the 22 electronic states and 54 spin-orbit states of the O<sub>2</sub> molecule: Potential energy curves, spectroscopic parameters and spin-orbit coupling. **Spectrochimia Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p.2016-229, 2014.
2. MEDINA, A. **Dissociação de Estados Duplamente Excitados da Molécula de Hidrogênio Visando a Produção de Átomos Gêmeos**. Rio de Janeiro, UFRJ, IF, 2009.
3. DE ALMEIDA, Marcos M. **Um Estudo Teórico da Molécula NaLi Usando Metodologias *Ab Initio***. Salvador, UFBA, IF, 2007.
4. [http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1\\_008.htm](http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1_008.htm) . Espectro do oxigênio.
5. YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A.. Física IV: Ótica e Física Moderna. **Moléculas e Matéria Condensada**. 12 ed. São Paulo: Addison Wesley, 2009.
6. SANTOS, L. O; *et al.*, Potential energy curves and generalized oscillator strength for doubly excited states of hydrogen molecule. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 48, n. 18, p. 185104, 2015.
7. KRUPENIE, P. H. The spectrum of molecular oxygen. **J. phys. Chem. Ref.** Vol. 1, n. 2, 1972.
8. GINETTE J. J; ROBERT, F.Z; DE CARVALHO C; R; MEDINA, L.A. *et al.* Twin Atoms from doubly excited states of the hydrogen molecule induced by electron impact, **Frontiers in nuclear and particle physics**, v. 1, p. 197-214, 2018.
9. DIAS, I.P.N. **Espectrometria de átomos neutros lentos por tempo de voo**. Dissertação do Instituto de física da Universidade Federal da Bahia do curso de física. Salvador, Ba, 2017.
10. MOHALLEM J. R., PRUDENTE F. V., Métodos além da Aproximação de BornOppenheimer. In: Coutinho K, Morgon N.(Org.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 285-320.
11. CRISTOPHER, A. C; *et al.* Overview and conclusions of the international photolysis frequency measurement and modeling intercomparison (IPMMI) study. **Journal of geophysical research**, v. 108, n. D16,8542, 2003.
12. FONTE ONLINE: Deboni, Oxigênio: Elemento 8. Disponível em: <[http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1\\_008.htm](http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1_008.htm)>. Acesso em: 10 de julho de 2021.

13. HOLLAS, M. J. **Basic atomic and molecular spectroscopy: basic concepts in chemistry**. Wiley-RSC, p.186, 2002.
14. SKOOG, D. A., WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos De Química Ana-lítica**. 8a Edição, Editora Pioneira. Tradução da 8a Edição Norte-Americana. ISBN- 13:9788522104369. 2005.
15. VIANNA, J.D.M. **Teoria quântica de moléculas e sólidos; Simulação computacional/** José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto-São Paulo; Editora Livraria da Física, 2004.
16. HARTREE, D. R.; **The Calculation of Atomic Structures**, John Wiley & Sons, Inc: New York, 1957.
17. SLATER, J. C.; **PHYS. Rev.**, v. 35, p. 210, 1929.
18. FOCK, V. A.; **Z. PHYSIK**, v. 62, p. 795, 1930.
19. VIANNA, J.D.M; FAZZIO, A; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional** , janeiro, p. 330, Editora Livraria Física, 1<sup>o</sup> Edição, 2004.
20. DO MONTE, S. A; VENTURA, E. A importância do método de Hartree no ensino de química quântica. **Educação Quím.** Nova, v. 34, n. 3, 2011.
21. SZABO, A; OSTLUND. **Modern Quantum Chemistry; Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publications, INC, Mineola, New York, 2 de Julho de 1996.
22. SANTOS, L. O. **Uma busca pelos átomos Gêmeos: Estados dissociativos produzindo fragmentos H(21) + H(21')**/Leonardo O. Santos- Rio de Janeiro, UFRJ/IF, Tese (doutorado)- UFRJ/ Instituto de física / Programa de Pós Graduação em Física, 2016.
23. BASTOS, C. M. de O. **Exercício: Além da aproximação de Born-Oppenheimer para moléculas**. Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo; 1 de Dezembro de 2015. Disponível em: <<https://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2015-2%20SFI5814%20Atomicamolecular/Exercicio%20-%20Carlos%20-%20Born-Oppenheimer.pdf>>. Acesso em 18 de setembro de 2021.
24. COMPÊNDIO DE TERMINOLOGIA QUÍMICA DA IUPAC, 2<sup>a</sup> edição (1997). **Franck-Condon Principle**. 1996, 68, 2243. IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997). [www.iupac.org/goldbook/F02510.pdf](http://www.iupac.org/goldbook/F02510.pdf). IUPAC **Glossary of terms used in bioinorganic chemistry**. Recommendations 1997, Pure Appl. Chem., 1997, 69, 1251-1303.

25. AGUIAR, G.H; *et al.*, Experimental entanglement redistribution under decoherencechannels. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 24, p. 240501, 2014.

26. HERZBERG, G. **Spectra of diatomic molecules**. New York: Van NostrandReinhold, 1950.
27. GERLACH, W; STERN, O. Der expermentelle nachweis der richtungsquantelungim magnetfeld. **O. Z. Physik**, v. 9, p. 349, 1922.
28. DUNNING, JR. T. H; J. **Chem. Phys.** 90, 1007, Google ScholarScitation, 1989.
29. ENGLERT, B.G; SCHWINGER, J; SCULLY, M. O. Is spin coherence like humpty-dumpty? **I simplified treatment. Foundations of Physics**, v. 18, n. 10, p.1045-1056,1988.
30. HEITLER, W; LONDON, F. 1927 **Zeitschrift fuer Physik** 44, 455-472. DOIHttp//dx.doi.org/10.1007/BF01397394.
31. DESKEVICH, NESBITT, and WERNER. Dynamically weighted multiconfigurationself-consistent field: Multistate calculations for  $F+H_2O \rightarrow HF+OH$  reaction paths **J.Chem.Phys.** 120, 7281(2004)
32. J.A. Sordo, J. Chem. Phys. 114 (2001) 1974–1980.
33. K.P. Huber, G. Herzberg, **Molecular Spectra andMolecular Structure IV Constantsof Diatomic Molecules**, Van Nostrand, New York, 1979 (and references therein)
34. BASSI, Adalberto B. M. S. **Conceitos Fundamentais em Espectroscopia. Chmkeys**, Campinas, SP, UNICAMP, IQ. (2001)
35. P.H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 423–534 (and referencestherein)
36. T. Müller, M. Dallos, H. Lischka, Z. Dubrovay, P.G. Szalay, Theor. Chem. Acc. 105(2001) 227–243.
37. K.P. Huber, G. Herzberg, **Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constantsof Diatomic Molecules**, Van Nostrand, New York, 1979 (and references therein).
38. Sociedade Brasileira de Medicina Hiperbárica- SBMH. Acessado em julho de2021. <https://sbmh.com.br/medicina-hiperbarica/o-que-e/>.
39. General Atomic and Molecular Electronic Structure System - GAMESS, versão de2020, 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 (1993) 1347-1363.
40. TRZESNIAK, Daniel R. F. **Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos**. São Paulo, Dissertação – USP, Instituto de Física, 2002.

DOI10.11606/D.43.2002.tde- 26062002-143722.

41. F. OLIVEIRA, K.S. SARAIVA, M.F.O.  
Espectroscopia.

*Modificada em 9 maio 2007, <http://astro.if.ufrgs.br/rad/espec/>*

42. The Franck-Condon Principle. Chemistry LibreTexts. Acessado em [https://chem.libretexts.org/Courses/Pacific\\_Union\\_College/Quantum\\_Chemistry/13%3A\\_Molecular\\_Spectroscopy/13.07%3A\\_The\\_Franck-Condon\\_Principle](https://chem.libretexts.org/Courses/Pacific_Union_College/Quantum_Chemistry/13%3A_Molecular_Spectroscopy/13.07%3A_The_Franck-Condon_Principle)