



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/09.27.18.21.43-TDI

**REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA
POTENCIAL E ESTUDO A PARTIR DA
PERTURBAÇÃO DA SIMETRIA ADAPTADA PARA OS
SISTEMAS H_2O-X_2 E H_2O-HX , COM $X = H, F, Cl$ E Br**

Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Patricia Regina Pereira Barreto, aprovada em 09 de setembro de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3U5GHH9>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/09.27.18.21.43-TDI

**REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA
POTENCIAL E ESTUDO A PARTIR DA
PERTURBAÇÃO DA SIMETRIA ADAPTADA PARA OS
SISTEMAS H_2O-X_2 E H_2O-HX , COM $X = H, F, CL$ E BR**

Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Patricia Regina Pereira Barreto, aprovada em 09 de setembro de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3U5GHH9>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Cruz, Ana Claudia Pinheiro da Silva.

C889r Representação da superfície de energia potencial e estudo a partir da perturbação da simetria adaptada para os sistemas H_2O-X_2 e H_2O-HX , com $X = H, F, Cl$ e Br / Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz. – São José dos Campos : INPE, 2019.
xxiv + 130 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/09.27.18.21.43-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientadora : Dra. Patricia Regina Pereira Barreto.

1. Superfície de energia potencial. 2. $H_2O...X_2$. 3. $H_2O...HX$.
4. Expansão harmônica. 5. Ligações de hidrogênio e halogênio.
I.Título.

CDU 62.622:531.641



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Ana Claudia Pinheiro da Silva Cruz**

Título: "REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL E ESTUDO A PARTIR DA PERTURBAÇÃO DA SIMETRIA ADAPTADA PARA OS SISTEMAS H_2O-X_2 E H_2O-HX , COM $X = H, F, Cl$ E Br "

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dra. Patricia Regina Pereira Barreto



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Dr. Enzo Granato

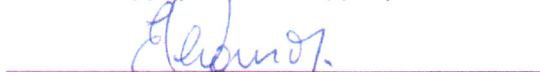


Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Dr. Eduardo Abramof

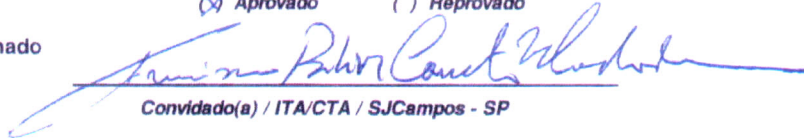


Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Dr. Francisco Bolivar Correto Machado

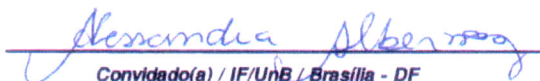


Convidado(a) / ITA/CTA / SJC Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Dra. Alessandra Ferreira Albernaz



Convidado(a) / IF/UnB / Brasília - DF

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

*“Quando passares pelas águas estarei contigo, e quando pelos rios,
eles não te submergirão; quando passares pelo fogo, não te
queimarás, nem a chama arderá em ti.”*

ISAÍAS 43:2

*Pelo respeito, paciência e compreensão: A meu esposo **Claudio Henrique** e
minha filha **Luana** que me ensinam constantemente o significado de “amor
incondicional”.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo começo, meio e principalmente pelo fim.

A meus pais, aos quais nunca será demais agradecer.

A meu esposo, Claudio Henrique, o homem que me acompanha há 26 anos contribuindo com seus conhecimentos acrescentando-me sabedoria.

A minha filha, Luana, que me trouxe alegria desde que foi concebida.

A minha orientadora, Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto, que proporcionou esta formação acadêmica na minha vida e desde o início compartilhou seus conhecimentos.

A todos os colegas do INPE que fizeram parte da minha vida, pois acrescentaram em mim porções significativas.

Ao pesquisador, atualmente aposentado, um dos professores inspiradores Dr. Jerônimo Travelho (Jeff), que me ensinou muito mais do que conceitos teóricos, alterando o rumo dos meus pensamentos.

A Dra. Neidenêi Gomes Ferreira por me acolher gentilmente, permitindo-me conviver com os colegas do seu grupo de pesquisas, o que me favoreceu grandemente formando laços de amizades.

Ao INPE (LABAS e LABAP) e seus colaboradores, pela oportunidade de desenvolvimento e utilização de suas instalações.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo tão necessário apoio financeiro.

Ao SSH Secure Shell, pelo aparato computacional disponibilizado.

RESUMO

Neste trabalho descrevemos as superfícies de energia potencial (SEP) por meio de expansão harmônica hiperesférica como função da distância radial entre os centros de massa das moléculas nos sistemas $\text{H}_2\text{O} \dots \text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HX}$, onde X representa os átomos H, F, Cl ou Br, com sua orientação mútua considerada como uma contribuição externa dependendo dos ângulos polares e de diedro, e outra interna dependendo do ângulo azimutal descrevendo a posição do átomo de oxigênio na molécula de água. Limitamos nossas considerações a interações não-reativas, assumindo que as ligações interatômicas das duas moléculas que interagem entre si são consideradas rígidas em sua posição de equilíbrio no estado fundamental eletrônico, reduzindo o número de graus de liberdade de nove para cinco. Desta maneira, para determinar as energias foram realizados cálculos de estrutura eletrônica (cálculo *ab initio*) utilizando o código (programa Molpro10) que resolve a equação de Schrödinger eletrônica para posições predefinidas dos núcleos, com a aproximação de Born-Oppenheimer, com cálculos “*single point*” dentro da metodologia supramolecular. Para este tipo de desenvolvimento, foram escolhidas as configurações principais com considerações de ordem física e geométrica, onde as geometrias dos complexos são mantidas fixas na posição de equilíbrio. O ajuste das energias eletrônicas obtidas para descrever a SEP analítica deu-se através da função de Rydberg generalizada de quinto grau. Completamos a análise dos perfis energéticos com cálculos via Metodologia SAPT.

Palavras-chave: Superfície de Energia Potencial; $\text{H}_2\text{O} \dots \text{X}_2$; $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HX}$; Expansão Harmônica; Ligações de Hidrogênio e Halogênio.

REPRESENTATION OF POTENTIAL ENERGY SURFACE AND
SIMMETRY-ADAPTATED PERTURBATION THEORY STUDY
FOR $\text{H}_2\text{O} \dots \text{X}_2$ AND $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HX}$ SYSTEMS, WITH $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{CL}, \text{BR}$.

ABSTRACT

In this thesis, we describe the potential energy surfaces (PES) by means of functional spherical harmonic expansion as a function of the radial distance between the mass centers of the molecules in complexes $\text{H}_2\text{O} \dots \text{X}_2$ and $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HX}$, where X represents the H, F, Cl or Br atoms, with their mutual orientation considered as an external contribution depending on the polar and dihedral angles, and an inner one depending on the azimuth angle describing the position of the oxygen atom in the water molecule. We limit our considerations to non-reactive interactions by assuming that the interatomic bonds of the two interacting molecules are considered rigid in their equilibrium position in the electronic ground state, reducing the number of degrees of freedom from nine to five. In this way, to calculate the energies, electronic structure calculations (*ab initio* calculation) were performed using the code (program Molpro10) that solves the electronic Schrödinger equation for predefined positions of the nuclei, with the approximation of Born-Oppenheimer, with “single point” calculations within the supramolecular methodology. For this type of development, the leading configurations were chosen with physical and geometric considerations, where the geometries of the complexes are kept frozen in the equilibrium position. The fit of the electronic energies obtained to describe the analytical PES occurred through the function of generalized fifth-degree Rydberg. We completed the analysis of the energy profiles with SAPT Methodology calculations.

Keywords: Potential Energy Surface; $\text{H}_2\text{O} \dots \text{X}_2$; $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HX}$; Harmonic Expansion; Hydrogen and Halogen Bonds.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1	3
2.2	5
2.3	14
3.1	32
3.2	34
3.3	37
5.1	61
5.2	62
5.3	63
5.4	64
5.5	66
5.6	67
5.7	68
5.8	71

5.9	Complexos $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$: para cada sistema, foi proposto uma configuração teste com valores aleatórios para os ângulos, com base na otimização da geometria da configuração principal mais estável	75
5.10	Comparativo entre Termos Isotrópicos de Sistemas semelhantes. Corte radial unidimensional da energia para várias distâncias de centro de massa através da superfície de energia potencial dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br).	76
5.11	Evolução da Energia Potencial e da Distância de Equilíbrio para os sistemas $\text{H}_2\cdots\text{X}_2$, $\text{H}_2\cdots\text{HX}$, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, com $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br , representados pelos seus números atômicos.	77
5.12	Geometrias otimizadas dos complexos $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$	78
5.13	Principais contribuições energéticas calculadas nas bases aumentadas aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ de uma geometria otimizada para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, com $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br	79
5.14	Dependência das principais contribuições energéticas dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, com $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br	80

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>	
5.1	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de hidrogênio (H_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	46
5.2	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de fluor (F_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	47
5.3	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de cloro (Cl_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	48
5.4	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de bromo (Br_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	49
5.5	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de fluoreto de hidrogênio (HF): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	50

5.6	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de cloreto de hidrogênio (HCl): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	51
5.7	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de brometo de hidrogênio (HBr): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	52
5.8	Propriedades geométricas e elétricas da molécula de água (H_2O): R_{eq} é a distância de equilíbrio (Å), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{Å}$), α é a polarizabilidade (Å^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).	53
5.9	Energias de ligação, distâncias de equilíbrio (R_{eq}) e Erros (RMS) calculados para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$, com X=H, F, Cl e Br, considerando as 6 configurações principais. As distâncias são apresentadas em Å e as energias em cm^{-1}	60
5.10	Energias de ligação, distâncias de equilíbrio (R_{eq}) e Erros (RMS) calculados para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, com X=H, F, Cl e Br, considerando as 9 configurações principais. As distâncias são apresentadas em Å e as energias em cm^{-1}	65
5.11	Comparação dos resultados para os termos isotrópicos referente às energias de ligação e distância de equilíbrio dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, com X=H, F, Cl e Br. As distâncias (D) estão demonstradas em Å e as energias (E) estão em unidades de cm^{-1}	72
5.12	Comparação dos resultados dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, onde X=H, F, Cl e Br, para a configuração principal mais energética com geometria otimizada. As contribuições foram calculadas pela metodologia SAPT com bases aumentadas e são dadas em porcentagem [%]	74
5.13	Resultados obtidos dos cálculos utilizando via Metodologia SAPT, em cm^{-1} , para a geometria otimizada dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$, onde X representa os átomos de Hidrogênio, Fluor, Cloro e Bromo.	81

B.1	Exemplo de <i>input</i> - H ₂ O.	104
B.2	Exemplo de <i>output</i> - H ₂ O.	104
B.3	Define o diretório “scratch”, número de processadores que serão usados, memória máxima de número de palavras.	105
B.4	Tempo computacional para realizar leitura de entrada de dados.	105
B.5	Definição do conjunto de base	106
B.6	Definição da geometria, orientação, grupo de simetria.	106
B.7	Definição da geometria (coordenadas cartesianas e coordenadas internas).	107
B.8	Define configuração eletrônica.	107
B.9	Tempo computacional e memória gasta para definir parâmetros molecu- lares.	108
B.10	Cálculo da energia HF e tempo computacional gasto.	109
B.11	Cálculo da energia CCSDT e tempo computacional gasto.	110
B.12	Cálculo da energia CASSCF e tempo computacional gasto.	112
B.13	Resultados para a energia MRCI e tempo computacional gasto.	113
B.14	Resumo dos cálculos.	116
D.1	Arquivo de entrada de dados (input) para o sistema H ₂ O···H ₂ - Meto- dologia SAPT.	124
D.2	Tempo de processamento dos arquivos de entrada (input) dos sistemas H ₂ O···X ₂ e H ₂ O···HX utilizando a base cc-pVQZ.	125
D.3	Resultados dos cálculos obtidos, em cm^{-1} , para a geometria otimizada dos sistemas H ₂ O-HX e H ₂ O-X ₂ , onde X representa os átomos de Hidro- gênio, Fluor, Cloro e Bromo, utilizando a Metodologia SAPT.	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

vdW	– van der Waals
BO	– Bond-Order
HF	– Hartree-Fock
MP _n	– Møller-Plessed
CC	– <i>Coupled-cluster</i>
SEP	– Superfície de Energia Potencial
SAPT	– Teoria da Perturbação com Simetria Adaptada (<i>Symmetry-Adapted Perturbation Theory</i>)
BSSE	– Erro de Superposição de Conjunto de Base (<i>Basis Set Superposition Error</i>)
LC	– Configurações Principais (Leading Configuration)
CCSD(T)	– <i>Coupled cluster single double (Triple)</i>
ABO	– Aproximação de Born Oppenheimer
DFT	– Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
CI	– <i>Configuration Interaction</i>
CCA	– Aproximação <i>Coupled Cluster</i>
LABAP	– Laboratório Associado de Plasma
LABAS	– Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE	– Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
PSI4	– Conjunto de programas de código aberto para cálculos <i>ab initio</i> de química quântica
ZPE	– Energia de ponto zero (<i>Zero Point Energy</i>)
IP	– Potencial de ionização (<i>Ionization Potential</i>)
PA	– Próton afinidade
EA	– Elétron afinidade
CBS	– Método de conjunto de bases completo (<i>Complete Basis Set</i>)
RMS	– Erro quadrático médio (<i>Root Mean Square</i>)
MBPT	– Teoria de perturbação de muitos corpos (<i>Many-Body Perturbation Theory</i>)

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	1
2 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	3
2.1 O problema molecular	3
2.2 Introdução	4
2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer	6
2.4 Aproximação de Hartree e Fock	8
2.5 Métodos perturbativos	15
2.5.1 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger	16
2.5.2 Teoria de perturbação de Møller-Plesset	19
2.5.3 Método Coupled Cluster	23
2.6 Métodos computacionais	26
2.6.1 MOLPRO	26
3 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (SEP)	29
3.1 Introdução	29
3.2 Metodologia e desenvolvimento	30
3.2.1 SEP do sistema $H_2O \cdots X_2$	32
3.2.2 SEP do sistema $H_2O \cdots HX$	35
4 Teoria de Perturbação com Simetria Adaptada - SAPT	39
4.1 Partição da energia SAPT e seus termos correspondentes	40
5 ANÁLISE E RESULTADOS	43
5.1 Estudo de base	43
5.2 Cálculos <i>Ab Initio</i> da Superfície de Energia Potencial	54
5.2.1 Análise de resultados dos sistemas $H_2O \cdots X_2$, com X=H, F, Cl, Br	55
5.2.1.1 $H_2O \cdots H_2$	55
5.2.1.2 $H_2O \cdots F_2$	55
5.2.1.3 $H_2O \cdots Cl_2$	56
5.2.1.4 $H_2O \cdots Br_2$	56
5.2.2 Análise de resultados dos sistemas $H_2O \cdots HX$ com X=F, Cl, Br	57

5.2.2.1	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$	57
5.2.2.2	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$	58
5.2.2.3	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$	58
5.3	Configurações Testes	68
5.4	Termos isotrópicos	69
5.5	Resultados da SAPT	70
6	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	83
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	APÊNDICE A - BREVE ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS QUE PERMITIRAM A APLICAÇÃO DOS CONCEITOS DA MECÂNICA QUÂNTICA NA INVESTIGAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS	95
	APÊNDICE B - MOLPRO	103
	APÊNDICE C - ESTUDO DE BASE.	117
C.1	Conjunto de Funções Base <i>Split Valence</i>	118
C.2	Conjunto de Funções Base Polarizadas	118
C.3	Conjunto de funções base difusas	119
C.4	Conjunto de funções base com grande momento angular	119
C.5	Adicionando funções ao conjunto de funções base por meio de palavras-chave	120
C.6	Erro de superposição de conjunto de base (BSSE)	120
	APÊNDICE D - METODOLOGIA SAPT: MODELO DE ARQUIVO DE ENTRADA.	123
	APÊNDICE E - PRODUÇÃO CIENTÍFICA	129
E.1	Publicações	129
E.2	Dissertação de Mestrado	129
E.3	Relatório de Iniciação Científica	129
E.4	Trabalhos apresentados em Congressos	129

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Neste trabalho visamos calcular a Superfície de Energia Potencial (SEP) para sistemas onde há a interação entre a molécula de água com um diátomo contendo átomos de halogênio, os quais representamos como $\text{H}_2\text{O}\dots\text{X}_2$ ou $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HX}$, sendo X os átomos H, F, Cl e Br.

São cálculos acurados de energia de interação usando a abordagem supramolecular, em função da distância radial entre os centros de massa das moléculas e sua orientação mútua.

O modelo matemático utilizado para representar a SEP foi uma expansão em harmônicos esféricos, amplamente utilizada em dinâmica molecular (BARRETO et al., 2017).

Como forma de análise complementar, com o objetivo de entender a natureza das ligações moleculares, foi realizado um estudo através da Teoria da Perturbação de Simetria Adaptada (SAPT) (BUKOWSKI et al., 2009) obtendo as principais componentes da energia de interação.

Os programas (códigos computacionais) utilizados foram o Molpro10 (WERNER et al., version 2012.1) e PSI4 (PARRISH et al., 2017), e a função de ajuste foi a Rydberg generalizada de quinto grau (MURREL et al., 1984; RYDBERG, 1931) por se adequar melhor neste tipo de estudo, como demonstrado no estudo minucioso realizado para diversas funções de ajuste (CRUZ, 2014).

Desta forma, este trabalho está organizado de maneira que ofereça todo o embasamento teórico necessário para entender cada etapa envolvida na investigação completa dos complexos, oferecendo o perfil energético para cada sistema.

Os capítulos seguintes estão organizados da seguinte maneira: Uma descrição das teorias usadas para o cálculo da energia total de um sistema será apresentada no capítulo 2 “CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA”. No capítulo 3 “SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (SEP)”, são descritos os detalhes computacionais com metodologia e desenvolvimento. No capítulo 4 há uma breve apresentação “Teoria de Perturbação com Simetria Adaptada - SAPT”. No capítulo 5 “ANÁLISE E RESULTADOS” trata-se da discussão dos valores obtidos para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\dots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HX}$. Comentários finais e perspectivas foram relatadas no conteúdo do capítulo 6 “CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS”. Por fim, encontram-se nos

Apêndices “APÊNDICE A - BREVE ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS QUE PERMITIRAM A APLICAÇÃO DOS CONCEITOS DA MECÂNICA QUÂNTICA NA INVESTIGAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS”, “APÊNDICE B - MOLPRO”, “APÊNDICE C - ESTUDO DE BASE” e “APÊNDICE D - METODOLOGIA SAPT: MODELO DE ARQUIVO DE ENTRADA”.

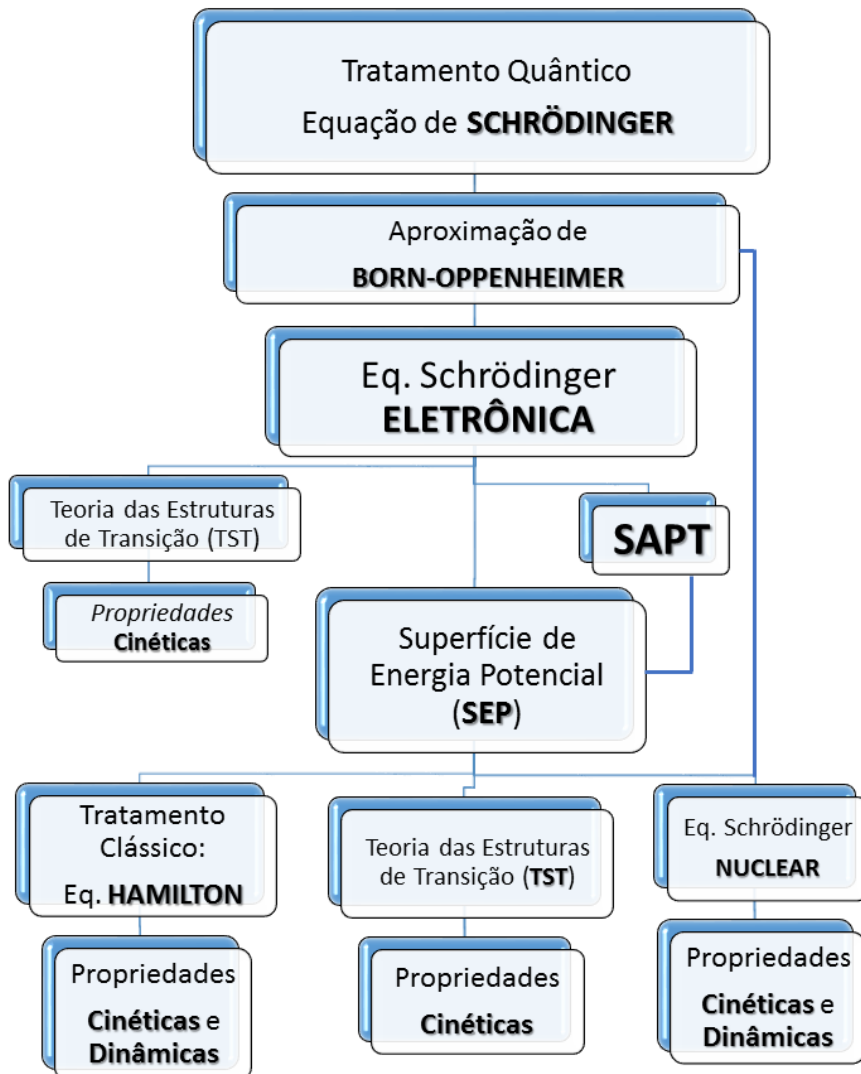
2 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

2.1 O problema molecular

O estudo teórico de sistemas moleculares através da mecânica quântica se dá através da resolução da equação de Schrödinger associada a tais sistemas e os resultados permitem entender as ligações existentes entre os átomos.

Para sistemas mais simples, como o átomo de Hidrogênio (H), é possível resolver a equação de Schrödinger de forma exata. Porém, em sistemas poliatômicos, a determinação desta energia envolve muitas partículas, sendo necessário adotar algumas aproximações.

Figura 2.1 - Etapas envolvidas nos estudos teóricos de estrutura eletrônica.



A primeira simplificação necessária para resolver esta equação, conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) (BORN; OPPENHEIMER, 1927) (descrita na Seção 2.3, possibilita tratá-la de duas maneiras, tratamento eletrônico e tratamento nuclear.

A equação de Schrödinger nuclear trata diretamente os fenômenos da dinâmica molecular e a Equação de Schrödinger eletrônica trata a movimentação de elétrons para uma dada configuração nuclear, onde cada uma destas configurações gera uma solução para a energia no estado eletrônico de interesse.

A maioria destes métodos aproximativos baseia-se no método desenvolvido por Hartree e Fock (HF) (SZABO; OSTLUND, 1982) que será descrito na Seção 2.4, que não considera totalmente a correlação eletrônica (interação entre elétrons em um sistema quântico) tornando necessário o uso de métodos posteriores ao HF.

Aplica-se ainda na determinação das propriedades de um sistema a Teoria de Perturbação de Møller Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934), o Método de Coupled Cluster (POPLE et al., 1978; BARTLETT; PURVIS, 1978a), etc. É possível conhecer uma parte da evolução destas técnicas no Apêndice .

Logo, através dos cálculos das energias eletrônicas do sistema, obtém-se a Superfície de Energia Potencial (SEP) que fornecerá as informações deste sistema

Para facilitar a visualização das etapas envolvidas nos estudos teóricos de estrutura eletrônica, elaboramos uma figura esquemática descritiva (veja Fig.2.1. No entanto, cada uma destas etapas citadas é, em geral, realizada separadamente por diferentes grupos de pesquisa.

2.2 Introdução

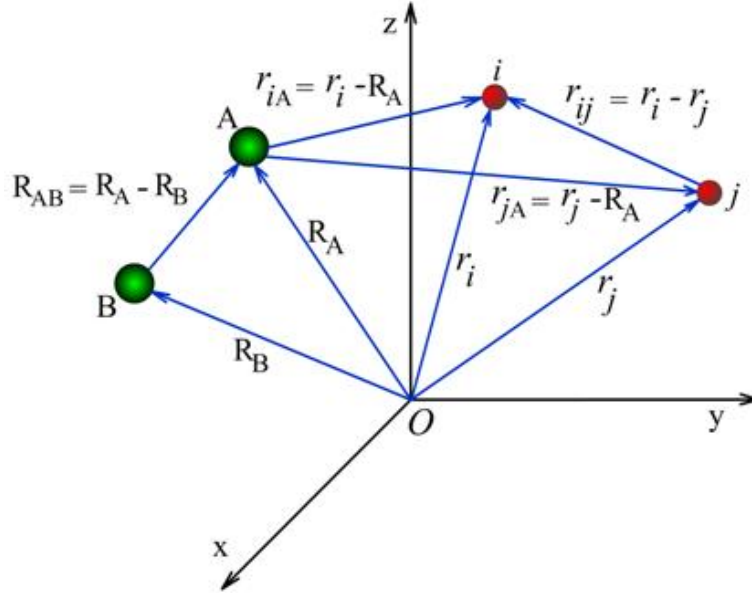
Para estudar as interações moleculares e obter diversas propriedades importantes a fim de entender sua natureza e possibilitar o estudo de novos mecanismos de reação e estruturas de intermediários, é necessário obter a energia proveniente do sistema em questão a partir da resolução da Equação de Schrödinger, independente do tempo não relativística (SZABO; OSTLUND, 1982), descrevendo quanticamente uma molécula poliatômica qualquer.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano total não relativístico para um sistema de núcleos e elétrons descritos por vetores de posição \vec{R}_A e \vec{r}_i , respectivamente, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de estado do sistema, E é a energia total do sistema.

Um sistema de coordenadas molecular é mostrado na Figura 2.2. A distância entre o i -ésimo elétron e A -ésimo núcleo é $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$; a distância entre o i -ésimo e j -ésimo elétron é $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e a distância entre o A -ésimo e B -ésimo núcleo é $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

Figura 2.2 - Um sistema de coordenada molecular: i, j = elétrons; A, B = núcleos.



Fonte: Oliveira (2019)

O operador Hamiltoniano da Equação 2.1 de um sistema constituído por N elétrons e M núcleos, em unidades atômicas (veja apêndice B), é dado por:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

onde M_A é a razão da massa dos núcleos A para a massa de um elétron, e Z_A é o número atômico do núcleo A . Os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem diferenciação com relação às coordenadas dos i -ésimo elétrons e aos A -ésimo núcleos. O primeiro termo ($\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$) na Equação 2.2 é o operador de energia cinética dos elétrons, o segundo termo ($\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A}$) é o operador de energia cinética dos núcleos, o terceiro termo ($\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$) representa a atração coulombiana entre os elé-

trons e os núcleos, o quarto ($\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$) e o quinto termo ($\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$) representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

A interação elétron-núcleo é forte o suficiente e não pode ser desprezada, logo a separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica. Fisicamente essa separação considera a magnitude das massas dos elétrons e dos núcleos e que, portanto, se pode imaginar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons. De qualquer forma, considera-se como uma boa aproximação que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos. Uma das mais importantes aproximações dentro do ramo da física atômica e molecular é a aproximação de Born-Oppenheimer, descrita na próxima seção.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução da Equação 2.2 permanece complicada devido aos inúmeros acoplamentos elétrons-núcleos existentes no sistema. O fato dos núcleos possuírem uma massa mil vezes maior do que os elétrons faz com que os elétrons se movam muito mais rápido do que os núcleos. Essa é uma condição que facilita a resolução do problema, pois a dependência da função de onda que descreve a interação elétron-núcleo torna-se paramétrica em relação às coordenadas nucleares (\vec{R}). Assim, a função de onda poderá ser expressa em termos de uma expansão adiabática dada pela expressão:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{ele}(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}), \quad (2.3)$$

onde $\psi_{ele}(\vec{r}; \vec{R})$ representa a função de onda eletrônica, que depende parametricamente das coordenadas nucleares, e $\psi_N(\vec{R})$ é a função de onda nuclear. Substituindo a Equação 2.3 na Equação 2.1, pode-se reescrever o hamiltoniano descrito pela Equação 2.2 como uma soma das contribuições eletrônica e nuclear. Esta separação é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer (ou aproximação adiabática), que permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes últimos fixos. Por outro lado, ela permite que a equação de Schrödinger para o movimento nuclear seja resolvida considerando-se a influência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares. Esta aproximação produz uma imensa simplificação matemática no estudo mecânico-quântico das moléculas, ao preço de introduzir nos resultados um erro geralmente desprezível quando comparado com outros, criados por outras aproximações freqüentemente usadas (CHEMKEYS, 2018). Desta forma, a equação

que descreve a parte nuclear será dada pela seguinte expressão:

$$\hat{H}_N \psi_N = E_N(\vec{R}) \psi_N, \quad (2.4)$$

onde o hamiltoniano nuclear passa a ser

$$\hat{H}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

Já a equação que descreve a parte eletrônica será dada pela expressão:

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele} = E_{ele}(\vec{R}) \psi_{ele}, \quad (2.6)$$

enquanto que o hamiltoniano eletrônico será

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 é conhecida como a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo que deve ser resolvida para cada configuração nuclear \vec{R} . Assim, teremos um conjunto de funções de onda eletrônicas e suas respectivas energias, onde estas podem ser ajustadas para uma função $V(\vec{R})$. Esta função que fornece a energia eletrônica para cada configuração nuclear é conhecida como a Superfície de Energia Potencial (SEP). A Equação 2.6 pode ser resolvida por métodos distintos de cálculo, dentre estes podem ser citados os seguintes métodos: semi-empíricos, *ab initio* e DFT (*Teoria do Funcional da Densidade*) (KOHN; SHAM, Nov 1965). Dentre os métodos *ab initio*, pode-se ter: Hartree-Fock (HF) (FOCK, 1930a; FOCK, 1930b), *Configuration Interaction* (CI) (SZABO; OSTLUND, 1982; VIANNA et al., 2004), Teoria Møller Plesset (MPn) (MØLLER; PLESSET, Oct 1934), Aproximação *Coupled Cluster* (CCA) (POPLE et al., 1993; BARTLETT; PURVIS, 1978b), *Quadratic Configuration Interaction* (QCI) (SZABO; OSTLUND, 1982), *Complete Active Space Multiconfiguration SCF* (CASSCF) (SZABO; OSTLUND, 1982; VIANNA et al., 2004), dentre outros, conhecidos como métodos pós HF. Pode-se citar ainda alguns métodos semi-empíricos: AM1 (DEWAR et al., 1985), PM3 (STEWART, 1989), MNDO (DEWAR; THIEL, 1977), dentre outros. Nas seções seguintes serão discutidos os principais métodos *ab initio* empregados nos cálculos realizados nesta tese.

2.4 Aproximação de Hartree e Fock

O objetivo principal da química quântica é encontrar e descrever soluções da equação de Schrödinger para a determinação acurada de propriedades de sistemas atômicos e moleculares com cálculos encarados como problemas de muitos-elétrons em função do acoplamento dos termos de repulsão eletrônica.

Dentre os diversos métodos aproximativos usados atualmente, o mais popular é o método de Hartree-Fock (HF) que é equivalente à aproximação de orbital atômico, além de ser capaz de fornecer uma boa solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons (problema de muitos elétrons) num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater (SLATER, 1968).

Este método tem a vantagem de servir como o primeiro passo rumo a aproximações mais sofisticadas utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica, incluindo os efeitos da correlação eletrônica, consistindo basicamente em supor que a interação entre os elétrons de uma molécula ocorre por meio de um campo médio. Considerando um sistema de N elétrons e desprezando a repulsão elétron-elétron, o Hamiltoniano eletrônico total pode ser escrito como a soma de operadores que descrevem a energia cinética e potencial do i -ésimo elétron:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad (2.8)$$

Alternativamente, $\hat{h}(i)$ pode ser um Hamiltoniano de um elétron efetivo, que inclui os efeitos de repulsão elétron-elétron de alguma forma média.

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.9)$$

Assim, o operador $\hat{h}(i)$ é dado por um conjunto de autofunções de spin orbitais $\{\chi_j\}$, na forma: $\hat{h}(i)\{\chi_j\}(X_i) = \varepsilon_j\{\chi_j\}(X_i)$. Como \hat{H} é a soma de todos os N hamiltonianos a um elétron, isto implica que, uma autofunção para \hat{H} deve ser dada pelo produto das funções de onda de spins orbitais para cada elétron, o que é denominado como Produto de Hartree (SZABO; OSTLUND, 1982; VIANNA et al., 2004). Sendo assim, a expressão para a função de onda do produto de Hartree é dada por:

$$\phi^{HP}(X_1, X_2, \dots, X_N) = \chi_1(X_1)\chi_2(X_2) \dots \chi_N(X_N), \quad (2.10)$$

onde ϕ^{HP} é autofunção de \hat{H} , ou seja:

$$\hat{H}\phi^{HP} = E\phi^{HP}, \quad (2.11)$$

sendo E o autovalor dado pela soma das energias de cada um dos spin orbitais que aparecem na autofunção ϕ^{HP} ,:

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k. \quad (2.12)$$

O produto de Hartree é uma função de onda não correlacionada ou uma função de onda de elétrons independentes, o que gera uma deficiência básica no mesmo. Dessa forma, não é feita a distinção entre os elétrons, mas mesmo assim consegue-se diferenciar o elétron 1 como sendo ocupante do spin orbital χ_i , e o elétron 2 como ocupante do spin orbital χ_j e, assim por diante. O princípio de anti-simetria ou princípio de exclusão de Pauli (SZABO; OSTLUND, 1982) não faz distinção entre elétrons idênticos e requer que a função de onda eletrônica seja antissimétrica com relação à troca de coordenadas espaciais e de spin de quaisquer dois elétrons da seguinte forma:

$$\phi(X_1, X_2) = -\chi(X_2, X_1). \quad (2.13)$$

Sendo que nesse formalismo, o elétron é descrito não apenas pelas coordenadas espaciais que formam o vetor \mathbf{r} , mas também pela coordenada de spin ω . Assim, o vetor x pode ser escrito como:

$$X = \{\mathbf{r}, \omega\}. \quad (2.14)$$

Como já citado anteriormente, o produto de Hartree não satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, portanto é preciso obter uma função de onda correta que obedeça ao princípio de antissimetria. Considerando dois elétrons, com o elétron 1 ocupando o spin orbital $\chi_i(X_1)$ e o elétron 2 ocupando o spin orbital $\chi_j(X_2)$, tem-se:

$$\phi_{12}^{HP}(X_1, X_2) = \chi_i(X_1)\chi_j(X_2). \quad (2.15)$$

Mas, por outro lado, se o elétron 1 ocupar o spin orbital χ_j e o elétron 2 ocupar o spin orbital χ_i , tem-se:

$$\phi_{21}^{HP}(X_1, X_2) = \chi_i(X_2)\chi_j(X_1). \quad (2.16)$$

Em cada um destes produtos de Hartree, fica claro a indistinguibilidade dos elétrons. Para se levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons e, simultaneamente, obedecer ao princípio de antissimetria, é preciso fazer uma combinação linear apropriada

desses dois produtos de Hartree:

$$\phi(X_1, X_2) = 2^{-\frac{1}{2}}[\chi_i(X_1)\chi_j(X_2) - \chi_j(X_1)\chi_i(X_2)] \quad (2.17)$$

onde a constante $2^{-\frac{1}{2}}$ é o fator de normalização. O sinal negativo assegura que $\phi(X_1, X_2)$ é antissimétrica com respeito à troca das coordenadas de dois elétrons. A função de onda da Equação 2.17 pode ser reescrita como um determinante da seguinte forma:

$$\phi(X_1, X_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(X_1) & \chi_j(X_1) \\ \chi_j(X_2) & \chi_i(X_2) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

que é conhecido como determinante de Slater. Para descrever a função de onda de um sistema de N -elétrons, podemos generalizar a Equação 2.18 como sendo:

$$\phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(X_1) & \chi_j(X_1) & \dots & \chi_k(X_1) \\ \chi_i(X_2) & \chi_j(X_2) & \dots & \chi_k(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(X_N) & \chi_j(X_N) & \dots & \chi_k(X_N) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

onde o fator $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ é o fator de normalização. Neste determinante, temos N -elétrons que ocupam N spin orbitais sem especificar qual elétron está em que orbital. Em síntese, a aproximação de HF é a substituição de um problema complexo de N elétrons por N problemas de um elétron e combina o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater.

A vantagem de descrever esta função de onda como um determinante é que este obedece o princípio de exclusão de Pauli, isto é, a função de onda é antissimétrica em relação à troca das coordenadas de dois elétrons. E trocar as coordenadas de dois elétrons corresponde a trocar duas linhas do determinante de Slater, o que leva à troca do sinal do determinante. Dois elétrons ocupando o mesmo spin orbital, corresponde à duas colunas iguais nesse determinante e faz com que este seja igual a zero, ou seja, mais de um elétron não pode ocupar o mesmo spin orbital (princípio de exclusão de Pauli). Antissimetrizar um produto de Hartree para obter um determinante de Slater introduz efeitos de troca, assim chamados pelo fato de requererem que $|\phi|^2$ seja invariante à troca de suas coordenadas espaciais e de spin de dois elétrons quaisquer. Em particular, um determinante de Slater incorpora a correlação de troca, onde o movimento de dois elétrons com spins paralelos é correlacionado.

Portanto, a função de onda antissimétrica pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N -elétrons e também pode ser descrita por um único determinante de Slater, dado pela Equação 2.19. Por questões de simplificação, será usado a notação a seguir para descrever tal determinante.

$$\phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} |\phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (2.20)$$

Assim, o conjunto de spin orbitais moleculares é expresso como:

$$\chi(X) = \phi(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \text{ ou } \phi(\mathbf{r}) \beta(\omega) \quad (2.21)$$

Sendo assim, a teoria é não-relativística devido à introdução de duas funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, que correspondem aos spins *up* e *down*, respectivamente; e são funções de uma variável de spin (ω) não específica. A forma de expressar a atuação destas funções é especificar que o conjunto das duas funções de spin é completo e que elas são ortonormais:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1 \quad (2.22)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = 0 \quad (2.23)$$

De acordo com o princípio variacional (SZABO; OSTLUND, 1982) é dito que, para uma dada função de onda normalizada $|\phi\rangle$ que satisfaça as condições de contorno apropriadas, o valor esperado do hamiltoniano é superior à energia exata do estado fundamental, ou seja, se:

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (2.24)$$

então,

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0. \quad (2.25)$$

A igualdade é válida somente quando $|\phi\rangle$ é idêntica à $|\phi_0\rangle$ e \hat{H} é o Hamiltoniano eletrônico total. Com isto, a questão agora é encontrar a “melhor” função de onda, ou os spins orbitais que minimizem a energia eletrônica E_0 , dada por:

$$E_0 = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle = \sum_a^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \quad (2.26)$$

onde,

$$\begin{aligned}
\langle \chi_a | \hat{h} | \chi_b \rangle &\equiv \langle a | h | a \rangle = \int dX_1 \chi_a^*(X_1) \hat{h}(r_1) \chi_a(X_1) \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \\
&\equiv \langle ab | | ab \rangle = \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \\
&= \int dX_1 dX_2 \chi_a^*(X_1) \chi_b^*(X_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_a(X_1) \chi_b(X_2). \quad (2.27)
\end{aligned}$$

P_{12} é um operador de permutação que troca a coordenada do elétron 1 com a do elétron 2. O termo $\langle ab | ba \rangle$ surge devido à exigência de que as funções de onda sejam antissimétricas.

Pode-se variar sistematicamente os spin orbitais χ_a , de acordo com o princípio variacional, mantendo a condição de vínculo destes serem ortonormais, ou seja:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.28)$$

Esta equação, para os spin orbitais, é a equação íntegro-diferencial de HF:

$$\begin{aligned}
\hat{h}(1) \chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dX_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) \\
- \sum_{b \neq a} \left[\int dX_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (2.29)
\end{aligned}$$

onde

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.30)$$

que é conhecido como operador de uma partícula, como dito anteriormente. A energia do spin orbital χ_a é ε_a . A equação de HF, Equação 2.29, pode ser reescrita como uma equação de autovalores:

$$[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1)] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (2.31)$$

onde $J_b(1)$ é o operador de Coulomb e é dado por:

$$J_b(1) = \int dX_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \chi_a(1) \quad (2.32)$$

$K_b(1)$ sendo o operador de troca e é expresso por:

$$K_b(1) = \int dX_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \chi_b(1) \quad (2.33)$$

que só tem sentido quando atua em um spin orbital $\chi_a(1)$, isto é:

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dX_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_a(1). \quad (2.34)$$

Para o operador de Coulomb, tem-se:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dX_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (2.35)$$

Os valores esperados dos potenciais de Coulomb e de troca $J_b(1)$ e $K_b(1)$, são obtidos através das integrais:

$$\begin{aligned} \langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle &= \int dX_1 dX_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2), \\ &, \quad \langle \chi_a(1) | K_b(1) | \chi_a(1) \rangle \\ &= \int dX_1 dX_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Analisando as duas últimas equações acima, pode-se notar que para $b = a$ na Equação 2.31, tem-se:

$$[J_a(1) - K_a(1)]\chi_a(1) = 0, \quad (2.37)$$

portanto, restringindo a somatória somente em b e, então, definir o operador de Fock, f , por:

$$f(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (2.38)$$

Desta forma, tem-se a equação de HF, na forma canônica, dada por:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle, \quad (2.39)$$

$$\text{com } a = 1, 2, \dots, N. \quad (2.40)$$

O operador de Fock $f(1)$ é a soma do operador de um elétron $h(1)$ e um operador potencial efetivo de um-elétron, chamado potencial de HF $v^{hf}(1)$, (*PHF*) definido por:

$$v^{HF}(1) = \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (2.41)$$

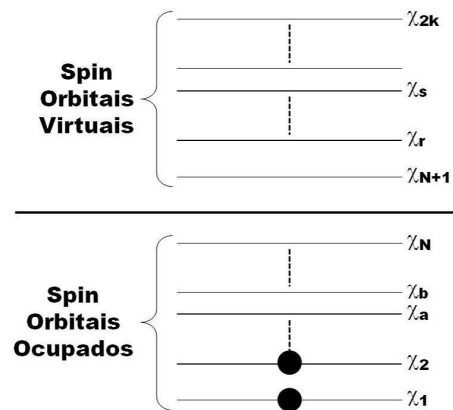
Este potencial, é o potencial médio sentido pelo elétron 1 devido aos outros $N - 1$ elétrons. Reescrevendo o operador de Fock, definido pela Equação 2.38, este passa a ser expresso por:

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1). \quad (2.42)$$

As equações de HF formam um conjunto de equações de autovalores com os spin

orbitais sendo as autofunções e as energias dos spin orbitais os autovalores. A solução exata para esta equação íntegro-diferencial corresponde aos spin orbitais exatos de HF. O PHF $v^{hf}(\iota)$ sentido pelo ι -ésimo elétron depende dos spin orbitais dos outros elétrons, isto é, o operador de Fock depende das autofunções $|\chi_a\rangle$ que se quer determinar. Desta maneira, a equação de HF é não-linear e pode ser resolvida iterativamente. Os N spin orbitais com energias inferiores são chamados de spin orbitais ocupados. O determinante de Slater formado por estes orbitais é a função de onda HF do estado fundamental $|\phi_0\rangle$ e é a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema, na forma de um único determinante. Os spin orbitais ocupados são designados por $a, b, c, \dots (\chi_a, \chi_b, \dots)$ e o restante dos membros do conjunto $\{\chi_{2K}\}$ são chamados de spin orbitais virtuais que serão representados por $r, s, t, \dots (\chi_r, \chi_s, \dots)$. A representação do determinante formado por estes spin orbitais pode ser vista na Figura 2.3. A priori, eles são um número infinito de so-

Figura 2.3 - Representação pictórica dos spins orbitais ocupados ($\chi_1 \dots \chi_N$) e dos virtuais ($\chi_{N+1} \dots \chi_{2\kappa}$).



luções para a equação de HF (Equação 2.29), e um número infinito de spin orbitais virtuais. Na prática, a equação de HF é resolvida introduzindo um conjunto finito de funções de base espaciais conhecidas, que são as equações de HF-Roothaan (SZABO; OSTLUND, 1982).

Em geral, o conjunto de bases é finito, fazendo com que a solução obtida não seja a solução de HF exata e, sim, uma aproximação SCF (do inglês *self consistent field*). A solução SCF aproxima-se rapidamente da solução de HF, isto é, os spins orbitais obtidos aproximam-se dos spin orbitais exatos de HF. Na maioria dos casos, o método de HF fornece em média 98% da energia total (soma das energias eletrônicas e

repulsão nuclear) não-relativística do sistema ((SOARES, 2012)). A energia restante é a energia de correlação que pode ser calculada utilizando outros métodos, chamados de “pós HF”, como serão descritos nas próximas seções.

2.5 Métodos perturbativos

A energia obtida pelo método HF possui, em sua essência, um erro que está relacionado com a correlação eletrônica, ou seja, as interações eletrônicas são tratadas como uma interação média autoconsistente (VIANNA et al., 2004). Este erro é uma característica do método variacional, baseado em um único determinante e a origem deste erro advém do fato de que no modelo de partículas independentes, visto anteriormente, é feita a aproximação em que as partículas se movem em um campo médio, gerado por todas as outras partículas, o que implica em desprezar a correlação dos movimentos individuais das mesmas ((SOARES, 2012)). Então, a energia de correlação pode ser tratada como sendo a diferença entre a energia obtida pelo método HF e a energia exata E_0 , não relativística do sistema, como mostra a equação abaixo:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}. \quad (2.43)$$

Os métodos de teoria de perturbação de muitos corpos e *coupled cluster* são esquemas perturbativos usados para se obter a energia de correlação eletrônica. A teoria de perturbação é, até hoje, uma das mais poderosas ferramentas em física de muitos corpos. A mais popular é a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT), cuja ideia central é dividir o Hamiltoniano em uma parte principal que possui autofunções conhecidas, chamada Hamiltoniano não-perturbado, e uma parte restante chamada perturbação. Admite-se que a perturbação seja pequena, no sentido de que a solução exata tenha uma pequena diferença em relação a solução não-perturbada. A energia exata é escrita como uma soma de infinitas contribuições, chamadas ordens de perturbação. Sendo a perturbação pequena, espera-se que haja uma tendência de convergência da série perturbativa, de forma que apenas as contribuições de ordens mais baixas necessitem ser incluídas. Em química quântica, a forma usual de perturbação usa RSPT com a partição do Hamiltoniano eletrônico proposta por Møller-Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934), e por isso é chamada de teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) (POPLE et al., 1978). O método é também chamado teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT) (BARTLETT, 1981). Com o desenvolvimento de MBPT (ou MP) ficou claro que o avanço para ordens superiores da teoria de perturbação seria mais convenientemente desenvolvido usando a técnica alternativa, conhecida como *coupled cluster* (CC). Neste esquema, certas contribuições da série

de perturbação podem eficientemente ser somadas até ordem infinita. MBPT e sua extensão natural, CC, constituem o tema desta seção que discute métodos perturbativos, para o tratamento de correlação eletrônica. Todo o desenvolvimento é feito supondo-se que o estado de referência (não perturbado) pode ser descrito por uma única configuração (Hartree-Fock). A seguir, será exposta a formulação básica RSPT que servirá como fundamento para a introdução de MBPT.

2.5.1 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Suponha que temos um sistema descrito por um Hamiltoniano H , que por simplicidade vamos supor independente do tempo, para o qual somos incapazes de resolver a equação de Schrödinger analiticamente:

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.44)$$

Suponha também que exista um hamiltoniano $H^{(0)}$, que difere pouco de H , para o qual a equação:

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (2.45)$$

pode ser resolvida exatamente. A ideia básica de RSPT é escrever o Hamiltoniano original como:

$$H = H^{(0)} + V \quad (2.46)$$

de maneira que os autovalores e autofunções desconhecidos de H podem ser obtidos a partir dos autovalores e autofunções conhecidos de $H^{(0)}$ e dos elementos de matriz de V na base das autofunções de $H^{(0)}$. Nesta partição, $H^{(0)}$ é chamado Hamiltoniano não-perturbado e V é chamado perturbação. Formalmente, é conveniente escrever:

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (2.47)$$

onde o parâmetro λ é introduzido para facilitar o ordenamento das correções na energia e na função de onda. No final faremos $\lambda = 1$. A expressão acima deixa claro que tanto a energia como a função de onda perturbadas dependem parametricamente de λ , ou seja:

$$E_0 = E_0^{(\lambda)} \quad (2.48)$$

$$\psi_0 = \psi_0^{(\lambda,q)} \quad (2.49)$$

onde q representa o conjunto das coordenadas da função de onda. O subscrito 0 indica o estado de interesse, que na maioria das vezes é o estado fundamental. Uma

expansão de $E_0(\lambda)$ em torno de $\lambda = 0$ nos dá:

$$E_0^{(\lambda)} = E_0^{(0)} + \lambda \left(\frac{dE_0}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} + \lambda^2 \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 E_0}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0} + \dots \quad (2.50)$$

Definindo:

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{dE_0}{d\lambda} \right)_{\lambda=0}, E_0^{(2)} = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 E_0}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0}, \dots \quad (2.51)$$

Podemos escrever:

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (2.52)$$

onde $E_0^{(n)}$ é chamado correção de ordem n na energia. Analogamente, pode-se escrever:

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots \quad (2.53)$$

onde $\psi_0^{(n)}$ é a correção de ordem n na função de onda.

Para nossos propósitos vamos supor que o estado não-perturbado, $E_o^{(0)}$, seja não-degenerado. Supondo ainda que H e $H^{(0)}$ sejam hermitianos e que as autofunções não-perturbadas sejam ortonormais, ou seja:

$$V = V^\dagger \quad (2.54)$$

$$H^{(0)} = H^{(0)\dagger} \quad (2.55)$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.56)$$

As correções na energia e na função de onda são obtidas fazendo-se a substituição das Equações 2.52, 2.53 e 2.47 na equação de Schrödinger perturbada 2.44 e igualando-se os termos de mesma ordem em λ . Fazendo assim, obtemos:

$$\begin{aligned} \lambda^0 &\rightarrow H^0 \psi_0^0 = E_0^0 \psi_0^0 \\ \lambda^1 &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^1 = (E_0^1 - V) \psi_0^0 \\ \lambda^2 &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^2 = (E_0^1 - V) \psi_0^1 + E_0^2 \psi_0^0 \\ \lambda^3 &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^3 = (E_0^1 - V) \psi_0^2 + E_0^2 \psi_0^1 + E_0^3 \psi_0^0 \\ &\vdots \\ \lambda^n &\rightarrow (H^0 - E_0^0) \psi_0^n = (E_0^1 - V) \psi_0^{n-1} + E_0^2 \psi_0^{n-2} + \dots + E_0^n \psi_0^0 \end{aligned} \quad (2.57)$$

Multiplicando as equações acima por $\langle \psi_0^0 |$ e utilizando o resultado:

$$\langle \psi_0^0 | (H^0 - E_0^0) = 0 \quad (2.58)$$

Obtemos:

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \\
E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \psi_0^{(1)} \rangle \\
E_0^{(3)} &= \langle \psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \psi_0^{(2)} \rangle - E_0^{(2)} \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle \\
&\vdots \\
E_0^{(n)} &= \langle \psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \psi_0^{(n-1)} \rangle - E_0^{(2)} \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(n-2)} \rangle - \dots - E_0^{(n-1)} \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Os conjuntos de Equações 2.57 e 2.60 permitem obter, pelo menos em princípio, as correções em qualquer ordem na função de onda e na energia. $E_0^{(1)}$ é obtido imediatamente da primeira expressão na Equação 2.60; com isto, resolve-se a segunda expressão e obtém-se $\psi_0^{(1)}$; a partir daí obtém-se $E_0^{(2)}$; resolve-se então a terceira expressão na Equação 2.57 para obter $\psi_0^{(2)}$, e daí obter $E_0^{(3)}$, e assim por diante.

As expressões para as correções na energia, dadas na Equação 2.60, podem ser simplificadas utilizando-se a normalização intermediária. Consideremos, por exemplo, a segunda expressão da Equação 2.57. É fácil ver que se $\psi_0^{(1)}$ for solução desta equação, então $\psi_0^{(1)} + \gamma \psi_0^{(0)}$, com γ arbitrário, também é solução. O mesmo raciocínio pode ser entendido para as outras correções, ou seja, se acrescentarmos qualquer múltiplo da função de onda não-perturbada $\psi_0^{(0)}$ a qualquer $\psi_0^{(n)}$, obtém-se uma nova solução para as Equações 2.57 e o número de soluções é, portanto, infinito. Uma das formas de se fixar a solução é impondo a *normalização intermediária*

$$\langle \psi_0^0 | \psi_0 \rangle = 1 \tag{2.60}$$

Substituindo ψ_0 pela expansão (2.53), obtemos:

$$\langle \psi_0^0 | \psi_0^0 \rangle + \lambda \langle \psi_0^0 | \psi_0^1 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_0^0 | \psi_0^2 \rangle + \dots = 1 \tag{2.61}$$

Para que esta identidade prevaleça para qualquer valor de λ , devemos ter:

$$\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(n)} \rangle = \delta_{n0} \tag{2.62}$$

A normalização intermediária consiste, portanto, em impor que as correções na função de onda não tenham nenhum componente da solução não-perturbada, o que não implica que as correções de cada ordem sejam ortogonais entre si. Em princípio, a

função de onda perturbada não é normalizada, ou seja,

$$\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \neq 1 \quad (2.63)$$

Evidentemente, isto não é problema, uma vez que, após obtida, ψ_0 pode ser normalizada. Com a normalização intermediária as equações para as correções na energia se simplificam para:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(1)} \rangle \\ E_0^{(3)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(2)} \rangle \\ &\vdots \\ E_0^{(n)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(n-1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.64)$$

As equações acima sugerem que para se obter a energia corrigida até a ordem n é necessário o conhecimento da função de onda até ordem $n-1$. Na verdade, é possível mostrar (LOWDIN, 1965) que o conhecimento da correção de ordem n , na função de onda, nos permite calcular a correção na energia de ordem $2n+1$. Porém, na maioria das vezes é muito difícil resolver exatamente o conjunto de Equações 2.57. Nestes casos uma boa opção é obter a solução por expansão.

Os procedimentos anteriores mostram como as correções na energia e na função de onda podem ser obtidas exatamente a partir do conhecimento do espectro do problema não-perturbado e evidentemente pode ser estendido a ordens superiores. Entretanto, deve-se observar que as expansões requerem somas infinitas e, em muitos casos, uma integração sobre o contínuo. Frequentemente, estas somas terão que ser truncadas, dando apenas valores aproximados.

2.5.2 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de muitos corpos normalmente utiliza a partição de Møller-Plesset e por isso é também chamada de Teoria de Perturbação de Møller-Plesset, a qual se baseia na teoria de Rayleigh-Schrödinger (MERZBACHER, 1998), que foi apresentada na Seção 2.5.1, considerando uma separação conveniente do hamiltoniano total do sistema em duas partes: $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}$.

A teoria MPPT considera como \widehat{H}_0 , o hamiltoniano não perturbado, a soma de

operadores de Fock,

$$\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^N f(i) = \sum_{i=1}^N [h(i) + v^{HF}(i)], \quad (2.65)$$

e \widehat{V} é dado pela diferença do termo que representa a repulsão eletrônica e o potencial de HF, ou seja:

$$\widehat{V} = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i). \quad (2.66)$$

Para se obter a expansão da perturbação para a energia de correlação, é necessária a escolha de um hamiltoniano que pode ser obtido por vários métodos. O hamiltoniano usado neste formalismo é o hamiltoniano de HF (\widehat{H}_0), para um sistema de N -elétrons. O problema agora consiste em resolver uma equação de autovalor do tipo:

$$\widehat{H}|\phi_n^{(0)}\rangle = (\widehat{H}_0 + \widehat{V})|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (2.67)$$

com as autofunções e autovalores de \widehat{H}_0 conhecidos, ou seja:

$$\widehat{H}_0|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.68)$$

Se a perturbação \widehat{V} é muito pequena, espera-se que $|\phi_n\rangle$ e E_n sejam próximos de $|\phi_n^{(0)}\rangle$ e $E_n^{(0)}$, respectivamente. Para melhorar sistematicamente as autofunções e autovalores de \widehat{H}_0 , e também para que eles se tornem cada vez mais próximos das autofunções e dos autovalores do hamiltoniano total, \widehat{H} , introduz-se um parâmetro de ordenamento, λ , tal que se possa escrever:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V}. \quad (2.69)$$

Expandindo as autofunções e os autovalores em uma série de Taylor de potências de λ , em torno de $\lambda = 0$, tem-se:

$$|\phi_n\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.70)$$

$$|E_n\rangle = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.71)$$

onde $E_n^{(\kappa)}$ é conhecido como a correção da energia de κ -ésima ordem. O problema agora passa a ser como expressar estas quantidades em termos da energia de ordem zero e os elementos de matriz da perturbação \widehat{V} entre a função de onda não-perturbada, $\langle\phi_i|\widehat{V}|\phi_j\rangle$. Isto, supondo que as séries dadas pelas Equações 2.70 e 2.71 convergem para $\lambda = 1$ e que, para uma pequena perturbação, onde apenas os primei-

ros termos da série são considerados, tem-se uma boa aproximação para a verdadeira função de onda e para o autovalor.

Impondo que as funções de onda de \widehat{H}_0 sejam normalizadas $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 1$, faz-se também uma normalização intermediária tal que:

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n \rangle = 1 \quad (2.72)$$

Esta normalização pode sempre ser feita, isso se $|\phi_n^{(0)}\rangle$ e $|\phi_n\rangle$ não forem ortogonais. Portanto, ao se multiplicar a Equação 2.70 por $\langle \phi_n^{(0)} |$ tem-se:

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n \rangle = \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(2)} \rangle + \dots = 1. \quad (2.73)$$

sendo que a equação acima vale para todos os valores de λ . Conseqüentemente, os coeficientes de λ^κ devem ser iguais e assim tem-se:

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(\kappa)} \rangle = 0, \quad (2.74)$$

com $\kappa = 1, 2, 3, \dots$. Substituindo as Equações 2.72 e 2.73 na Equação 2.67, tem-se:

$$\begin{aligned} & (\widehat{H}_0 + \widehat{V})(|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ & = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \dots)(|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots), \end{aligned} \quad (2.75)$$

Resolvendo o sistema em relação aos coeficientes de λ^κ , obtém-se:

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle \text{ para } n = 0 \quad (2.76)$$

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + \widehat{V} |\phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle \text{ para } n = 1 \quad (2.77)$$

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(2)}\rangle + \widehat{V} |\phi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \text{ para } n = 2 \quad (2.78)$$

e assim por diante.

Multiplicando cada uma destas equações por $\langle \phi_n^{(0)} |$ e usando a relação de ortogonalidade dada pela Equação 2.70, obtém-se as seguintes expressões para as energias de n -ésima ordem:

$$E_n^{(0)} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (2.79)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (2.80)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(1)} \rangle \quad (2.81)$$

Todas as correções de ordem superior a dois na energia podem ser utilizadas para resolver o conjunto de Equações 2.75 para $|\phi_n^{(\kappa)}\rangle$ e então determinar a energia de κ -ésima ordem.

Reescrevendo a Equação 2.77, que determina a função de onda de primeira ordem, $|\phi_n^{(1)}\rangle$, obtém-se:

$$(E_n^{(0)} - \widehat{H}_0)|\phi_n^{(1)}\rangle = (\widehat{V} - E_n^{(1)})|\phi_n^{(0)}\rangle = (\widehat{V} - \langle\phi_n^{(0)}|\widehat{V}|\phi_n^{(0)}\rangle)|\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.82)$$

Esta equação é muito parecida com uma equação de autovalor, porém é uma equação diferencial não-homogênea (ou, em geral, íntegro-diferencial). Uma maneira de resolver equações semelhantes é expandir $|\phi_n^{(1)}\rangle$ em termos das autofunções de \widehat{H}_0 , onde se exige que formem um conjunto completo:

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\iota} c_{\iota}^{(1)}|\phi_{\iota}^{(0)}\rangle. \quad (2.83)$$

Multiplicando esta equação por $\langle\phi_{\iota}^{(0)}|$, tem-se:

$$\langle\phi_{\iota}^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle = \langle\phi_{\iota}^{(0)}|\sum_{\iota} c_{\iota}^{(1)}\phi_n^{(1)}\rangle = c_{\iota}^{(1)}, \quad (2.84)$$

pois as autofunções de \widehat{H}_0 são ortonormais. Além disso, da Equação 2.74 pode-se verificar que $c_n^{(1)} = 0$, e desse modo:

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\iota \neq n} \langle\phi_{\iota}^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle |\phi_{\iota}^{(0)}\rangle. \quad (2.85)$$

Multiplicando a Equação 2.74 por $|\phi_{\iota}^{(0)}\rangle$ e usando o fato de que as funções de onda de ordem zero são ortogonais, tem-se:

$$(E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)})\langle\phi_{\iota}^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle = \langle\phi_{\iota}^{(0)}|V|\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.86)$$

Usando a expansão dada pela Equação 2.85 na expressão da energia de segunda-ordem dada pela Equação 2.81, obtém-se:

$$E_n^{(2)} = -\langle\phi_n^{(0)}|V|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\iota} \langle\phi_n^{(0)}|V|\phi_{\iota}^{(0)}\rangle \langle\phi_{\iota}^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle. \quad (2.87)$$

Finalmente, com a Equação 2.86, obtém-se:

$$E_n^{(2)} = \sum_{\iota} \frac{\langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_{\iota}^{(0)} \rangle \langle \phi_{\iota}^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)}} = \sum_{\iota} \frac{|\langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_{\iota}^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)}} \quad (2.88)$$

que é expressão para a correção de segunda ordem na energia.

A correção de primeira ordem na energia pode ser calculada, pois envolve apenas a integral $\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle$. Já para as outras correções na energia, deve-se calcular todos os elementos matriciais da coluna n (para $E_n^{(2)}$) e ainda todos os elementos matriciais da matriz inteira para $\phi_n^{(1)}$ e $\phi_n^{(2)}$. As maiores contribuições para a correção de segunda ordem na energia provêm dos níveis próximos ao nível n , como se pode ver na Equação 2.88, devido ao fator $\frac{1}{E_n^{(0)} - E_{\iota}^{(0)}}$ comum nas correções.

De acordo com o teorema de Brillouin (SZABO; OSTLUND, 1982), somente as excitações duplas podem interagir diretamente com o determinante de HF, pois os primeiros elementos da matriz são iguais a zero e os elementos secundários são apenas integrais de dois elétrons sobre os orbitais moleculares. Com isto, a energia $E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_{HF}$. A primeira correção para a energia HF aparece com a energia de perturbação de segunda ordem. Este termo pode ser representado como uma soma de excitações duplas, que pode ser expresso por:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b, r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.89)$$

onde, ε_i refere-se à energia do orbital molecular i . A soma estende-se sobre todos orbitais moleculares ocupados (a, b, \dots) e os virtuais (r, s, \dots).

A obtenção de correções para a energia de ordem superiores é possível com o uso de uma álgebra bem mais complexa, então o que normalmente se faz é utilizar a representação diagramática (VIANNA et al., 2004) da teoria de perturbação orbital.

2.5.3 Método Coupled Cluster

O método de “*coupled cluster*” (CC) é uma técnica numérica capaz de descrever um sistema de muitos corpos, fornecendo a energia de correlação eletrônica de maneira sistemática e bastante eficiente. É uma das metodologias “*ab initio*” pós-HF que começa a partir do método de orbital molecular Hartree-Fock e adiciona um termo de correlação levando em consideração a correlação eletrônica.

Este método trata um sistema de muitos elétrons separando-o em vários aglomerados

(*clusters*) com poucos elétrons, calculando as interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois entre diferentes aglomerados.

A partir da segunda quantização (MERZBACHER, 1998), o determinante duplamente excitado $|\phi_{ij}^{ab}\rangle$ pode ser escrito como:

$$|\phi_{ij}^{ab}\rangle = a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j |\phi_0\rangle \quad (2.90)$$

onde os operadores a_i e a_j removem os spin orbitais ocupados do determinante HF e os operadores a_a^\dagger e a_b^\dagger criam spin orbitais virtuais. O mecanismo matemático que permite esta abordagem é o de escrever a função de onda de “*coupled cluster*” como:

$$|\phi\rangle = e^T |\phi_0\rangle \quad (2.91)$$

onde T é chamado de operador de *cluster*, que inclui todas as excitações possíveis de uma só vez e é definido como:

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_p \quad (2.92)$$

Os operadores de criação e aniquilação T_1, T_2, \dots são definidos de maneira que:

$$T_1 \phi_0 = \sum_{i,a} C_i^a \phi_i^a, \quad (2.93)$$

$$T_2 \phi_0 = \sum_{ij,ab} C_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}. \quad (2.94)$$

Assim, as aplicações de T_1, T_2, \dots geram configurações mono, duplas, triplas, quadruplamente excitadas, e assim por diante; e ϕ_i^a é a configuração onde o orbital ocupado χ_i é substituído pelo spin orbital virtual χ_a . Nesta notação, i e j, \dots representam orbitais ocupados no determinante de referência e a e b, \dots representam spin orbitais desocupados. Os coeficientes C são reais e chamados amplitudes *de cluster*. Basicamente, T_1 é o operador que gera as configurações simplesmente substituídas e, T_2 é o operador que gera as configurações duplamente substituídas, e assim por diante. Dessa maneira, faz-se uma relação com o método de interações de configurações reescrevendo a função de onda como:

$$|\phi\rangle = (1 + U_1 + U_2 + U_3 + \dots) |\phi\rangle \phi_{ij}^{ab}. \quad (2.95)$$

com:

$$U_1 = T_1 U_2 = T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2 U_3 = T_3 + \frac{1}{3!} T_1^3 + T_1 T_2 \quad (2.96)$$

e assim sucessivamente. U_i representa as substituições que aparecem na expansão da função de onda e pode ser separado em duas partes,

$$U_i = T_i + Q_i \quad (2.97)$$

onde T_i é o termo conexo e Q_i é o termo desconexo.

Os coeficientes C 's devem ser obtidos de forma que a função de onda $|\phi\rangle$ seja uma solução da equação de Schrödinger eletrônica. Dessa forma, tem-se:

$$He^T|\phi_0\rangle = Ee^T|\phi_0\rangle. \quad (2.98)$$

Multiplicando a Equação 2.98 por e^{-T} , tem-se:

$$e^{-T}He^T|\phi_0\rangle = e^{-T}Ee^T|\phi_0\rangle \quad (2.99)$$

que, conseqüentemente, pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} E|\phi_0\rangle &= [H + [H, T] + \frac{1}{2!}[[H, T], T] \\ &+ \frac{1}{3!}[[[H, T], T], T] \\ &+ \frac{1}{4!}[[[[H, T], T], T], T]|\phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.100)$$

Dessa forma, as equações para a energia e para as amplitudes de *cluster* são obtidas a partir da multiplicação da Equação 2.99 por $\langle\phi_0|$ e pelos determinantes substituídos até ordem p , da seguinte forma:

$$E = \frac{\langle\phi_0|e^{-T}He^T|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|e^{-T}e^T|\phi_0\rangle}. \quad (2.101)$$

A primeira aproximação desse método inclui somente o termo T_2 no operador de *cluster* e é chamada de aproximação CCD (do inglês *Coupled Cluster Double*). Com esta simplificação, a equação de Schrödinger eletrônica passa a ser:

$$e^{-T_2}He^{T_2}|\phi_0\rangle = E|\phi_0\rangle. \quad (2.102)$$

Multiplicando a Equação 2.102 por $\langle\phi_0|$ e usando a Equação 2.94, a energia eletrônica corrigida através deste método passa a ser escrita como:

$$E = E_{SCF} + \sum_{i<j} \sum_{a<b} \langle ij||ab\rangle C_{ij}^{ab} \quad (2.103)$$

onde E_{SCF} é a energia HF obtida através do procedimento SCF. A solução das equações para as amplitudes de *cluster* constitui a maior dificuldade do método *coupled cluster*, pois ao se abrir os somatórios, pode-se verificar que todos os coeficientes aparecem em todas as equações, de modo que estas sejam acopladas e tenham que ser resolvidas autoconsistentemente. Existem outros métodos mais convenientes, como CCSD e CCSD(Q) que foram empregados neste trabalho.

2.6 Métodos computacionais

Para a solução da Equação de Schrodinger eletrônica, Equação 2.3, é necessário o uso de códigos de estrutura eletrônica. Hoje em dia, existem vários códigos disponíveis, alguns livres, como GAMESS (SCHMIDT et al., 1993), DALTON (HELGAKEK et al., 1997), COLUMBUS (LISCHKA et al., 2012), e outros pagos como o GAUSSIAN (FRISCH et al., 2009) e MOLPRO (WERNER et al., version 2012.1).

Usando os métodos de correlação de elétrons reduzindo significativamente o aumento do custo computacional com o tamanho molecular, cálculos *ab initio* podem ser realizados em moléculas muito maiores. Estes métodos têm sido recentemente aumentados por termos explicitamente correlacionados, o que reduz fortemente tanto os erros de truncamento do conjunto de bases quanto os erros das aproximações locais.

2.6.1 MOLPRO

MOLPRO (WERNER et al., version 2012.1) é um programa *ab initio* para cálculos de estrutura eletrônica que contém contribuições de uma série de autores. Sua ênfase está em cálculos altamente acurados, com vasto tratamento do problema de correlação de elétrons através de *coupled cluster*.

A base deste programa utilizado consiste na multiconfiguration SCF, multireferência CI e rotinas *coupled cluster*, e estes são acompanhados por um conjunto completo de recursos de apoio. Dentre muitos outros recursos, inclui:

- Muitas propriedades para um elétron.
- Algumas propriedades para dois elétrons.
- Camada fechada (*Closed – shell*) e Camada aberta (*Open – shell*), (spin restrito e irrestrito), campo auto consistente.
- Teoria do Funcional da Densidade com vários gradientes corrigidos de po-

tenciais de troca e correlação.

- Multiconfiguração SCF, procedimento quadraticamente convergente.
- Teoria de perturbação Møller-Plesset (MPPT), *Coupled Cluster* (CCSD), a interação de configuração quadrática (QCISD), e Brueckner *Coupled Cluster* (BCCD) para sistemas de camada fechada.
- Teorias *coupled cluster* camada aberta *Open – Shell*.
- Gradientes de energia analíticos para métodos SCF, DFT, MP2 e QCISD(T).
- Otimização de geometria.
- Cálculos da frequência vibracional, intensidade e propriedades termodinâmicas.
- Execução paralela em máquinas de memória distribuída.

Informações adicionais, assim como exemplos de arquivo de entrada (*input*) e saída (*output*) de dados podem ser consultados no Apêndice B.

3 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (SEP)

3.1 Introdução

O conceito de superfície de energia potencial tem-se revelado um dos mais fundamentais em diversos ramos da ciência (GLASSTONE *et al.*, 1941). Os pontos de mínimo numa superfície de energia potencial correspondem às geometrias de equilíbrio das moléculas correspondentes e os pontos de sela, ou “estados de transição”, desempenham um papel muito importante na determinação da velocidade das reações químicas, quando ocorrem.

Na superfície de energia potencial (que caracteriza um sistema particular) estão incorporadas informações acerca das espécies reativas isoladas (reagentes e produtos da reação), sobre a sua interação a grandes distâncias (interação de van der Waals), sobre as deformações moleculares que conduzem à formação ou ruptura de ligações químicas, sobre as barreiras energéticas que devem ser superadas para que seja possível a ocorrência de reação química e sobre as geometrias de equilíbrio e outras propriedades dos intermediários da reação. Não é difícil compreender a enorme importância que o conceito de superfície de energia potencial adquire nos mais diversos domínios científicos e que grande parte do esforço desenvolvido em Química Teórica se oriente para a formulação de métodos adequados ao seu cálculo.

Do ponto de vista computacional, muitos aspectos da química podem ser reduzidos à obtenção da SEP. Mas três problemas básicos relacionados às limitações computacionais devem ser levados em consideração ao resolver tal equação.

O primeiro deles é o número de configurações nucleares (considerado muito grande, em alguns casos, chegando aos milhares) para os quais se deve calcular a energia eletrônica para descrever detalhadamente a SEP, desde a região de forte interação até as regiões assintóticas.

Segundo, o sistema apresenta diferentes características físicas para diferentes posicionamentos dos núcleos, logo as funções de onda obtidas da solução da equação de Schrödinger serão bastante distintas para diferentes configurações nucleares.

E o terceiro, é necessário empregar métodos *ab initio* bastante acurados para que se obtenha um bom resultado do cálculo da estrutura eletrônica.

No capítulo 2 deste trabalho descrevemos alguns dos principais métodos utilizados para o cálculo da estrutura eletrônica. Para a escolha do melhor método *ab initio*

que será utilizado, leva-se em consideração as características físicas do sistema a ser estudado, bem como a exatidão que se deseja das energias em cada região onde o processo ocorre especificamente e o tempo computacional disponível para a realização dos cálculos.

3.2 Metodologia e desenvolvimento

A Superfície de Energia Potencial (SEP) dos sistemas propostos neste trabalho pode ser representada esquematicamente em um sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z) e descrita por cinco coordenadas de Jacobi como mostrada na Figura 3.1.

O vetor que conecta os centros de massa das duas moléculas é descrito pela letra R . O eixo imaginário A_2 passa pelo centro de massa (CM_2) da molécula de H_2O e é paralelo ao vetor que une os átomos $H-H$ em H_2O (vetor de Jacobi). O eixo A_1 , é definido pelo eixo paralelo às ligações $X-X$ ou $H-X$ das moléculas X_2 ou HX , respectivamente. Os ângulos polares (θ_1 e θ_2) são os ângulos formados entre os eixos A_1-z e A_2-z , respectivamente, e variam entre 0 e π . O ângulo de diedro, ϕ , entre os planos formados pelos eixos A_1-z e A_2-z , com valores entre 0 e π . Finalmente, o ângulo α , que descreve a rotação da molécula H_2O em torno do eixo A_2 e varia entre 0 e 2π . O ângulo α é 0 quando o vetor que une CM_2 e o átomo de oxigênio se estabelece no plano passando pelos eixos A_2 e A_1 na configuração onde o átomo de oxigênio tem a posição mais distante de CM_1 . O ângulo α é π quando este vetor está no mesmo plano, mas na posição mais próxima de CM_1 . Finalmente, este ângulo é $\pi/2$ quando o vetor é perpendicular ao plano definido por A_2 e A_1 .

Nessa abordagem, o potencial de interação dependerá do sistema de coordenadas baseado nas configurações principais do sistema. Assim, permite-se calcular um número reduzido de pontos e obter uma superfície de energia potencial analítica, que poderá ser derivada para efetuar cálculos de dinâmica molecular, maximizada e/ou minimizada para obter estruturas de transição e mínimos locais e globais, que são pontos importantes para uma análise completa da superfície. Esta teoria de ligações moleculares foi muito bem explicada na introdução da dissertação de mestrado realizada em 2014. (CRUZ, 2014)

Matematicamente, a SEP é representada como uma expansão em harmônicos esféricos, separando a dependência radial das angulares, utilizando uma função radial

multiplicada por uma função angular:

$$V(R; \alpha, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_m \nu_m(R) F_m(\alpha, \theta_1, \theta_2, \phi) \quad (3.1)$$

onde os coeficientes $\nu_m(R)$ são a expansão dos momentos dependendo da coordenada R e $F_m(\alpha, \theta_1, \theta_2, \phi)$ são as funções angulares, que podem ser escritas em termos de uma função $w_i(\alpha)$, multiplicada pelo harmônico esférico bipolar $Y_{L_1, L_2}^L(\theta_1, \theta_2, \phi)$ (AQUILANTI et al., 2003):

$$V(R; \alpha, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\pi \sum_i w_i(\alpha) \sum_{L_1, L_2, L} \nu_{L_1, L_2}^L(R) Y_{L_1, L_2}^L(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (3.2)$$

Com $L_1, L_2 = 0, 1, 2, \dots, |L_1 - L_2| \leq L \leq L_1 + L_2$; desta forma, pode-se escrever a equação como:

$$V(R; \alpha, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\pi \sum_i w_i(\alpha) \sum_{L_1, L_2, L} \left[\begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \right] \nu_{L_1, L_2}^L(R) Y_{L_1}^m(\theta_1, \phi_1) Y_{L_2}^{-m}(\theta_2, \phi - \phi_1) \quad (3.3)$$

onde $\begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix}$ é conhecido como o símbolo $3-j$ de Wigner (VARSHALOVICH et al., 1988), $-\min(L_1, L_2) \leq m \leq \min(L_1, L_2)$, $Y_{L_1}^m(\theta_1, \phi_1)$ e $Y_{L_2}^{-m}(\theta_2, \phi - \phi_1)$ são os harmônicos hiperesféricos, que podem ser truncados para $L_1 = L_2 = 2$ (NOVILLO et al., 2011).

Para o sistema $H_2O \cdots X_2$ somente os termos pares são considerados, enquanto que para o sistema $H_2O \cdots HX$, L_1 será par enquanto L_2 poderá ser par ou ímpar, consequentemente L poderá ser par ou ímpar, devido a simetria do sistema.

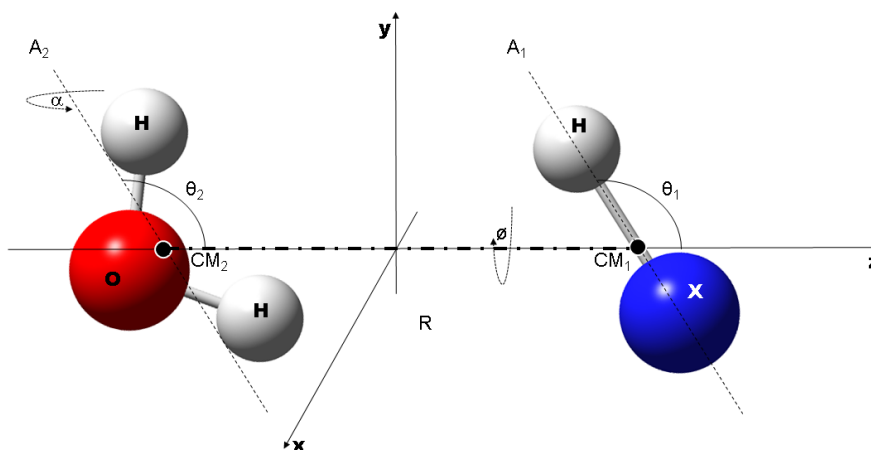
Em ambos os sistemas, a forma geral para $w_i(\alpha)$ é dada por uma expansão em cossenos:

$$w_i(\alpha) = a_i + b_i \cos(\alpha) + c_i \cos(2\alpha) \quad (3.4)$$

Considerando i de 1 a 3 com $\alpha = 0, \pi/2, \pi$ o que permite determinar a_i, b_i, c_i como segue:

$$\begin{aligned} w_1(\alpha) &= (1/4) + (1/2) \cos(\alpha) + (1/4) \cos(2\alpha) \\ w_2(\alpha) &= (1/2) - (1/2) \cos(2\alpha) \\ w_3(\alpha) &= (1/4) - (1/2) \cos(\alpha) + (1/4) \cos(2\alpha) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Figura 3.1 - Representação esquemática das coordenadas (R , α , θ_1 , θ_2 e ϕ) em um sistema de coordenadas Cartesianas (x y z) especificando a posição do complexo $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ ou $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, onde X trata-se dos átomos H, F, Cl e Br. A coordenada radial, R , é a distância entre os centros de massa CM_2 da molécula de H_2O e CM_1 da molécula de X_2 ou HX ; α é o ângulo azimutal que define a posição do átomo de oxigênio na molécula H_2O ; ϕ é o ângulo que descreve os planos formados entre os eixos A_1 - z e A_2 - z em relação ao eixo z ; θ_1 e θ_2 são os ângulos polares com valores variando entre 0 a π , correspondendo à orientação dos eixos A_1 e A_2 em relação à coordenada z .



3.2.1 SEP do sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$

Os cálculos foram realizados considerando 6 configurações principais para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ (sendo fixadas 3 posições para o átomo de oxigênio na molécula da água, totalizando dezoito geometrias), de acordo com a orientação (R , α , θ_1 , θ_2 , ϕ) das moléculas. Uma explicação detalhada destes ângulos foi realizada na seção 3.2, onde também é possível observar a definição das coordenadas na Figura 3.1.

Após manipulações algébricas da Equação 3.3, obtém-se:

$$\begin{aligned}
V_{H_2O \cdots X_2}(R; \alpha, \theta_1, \theta_2, \phi) &= \sum_i w_i(\alpha) \cdot \{v_{00}^0(i; R) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{4}[1 + 3 \cos(2\theta_b)]v_{02}^2(i; R) + \frac{\sqrt{5}}{4}[1 + 3 \cos(2\theta_a)]v_{20}^2(i; R) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{16}[3[1 - \cos(2\theta_a)][1 - \cos(2\theta_b)] \cos(2\phi) \\
&+ 12 \sin(2\theta_a) \sin(2\theta_b) \cos(\phi) \\
&+ [1 + 3 \cos(2\theta_a)][1 + 3 \cos(2\theta_b)]v_{22}^0(i; R) \\
&- \frac{5\sqrt{14}}{112}[-3[1 - \cos(2\theta_a)][1 - \cos(2\theta_b)] \cos(2\phi) \\
&+ 6 \sin(2\theta_a) \sin(2\theta_b) \cos(\phi) \\
&+ [1 + 3 \cos(2\theta_a)][1 + 3 \cos(2\theta_b)]v_{22}^2(i; R) \\
&+ \frac{3\sqrt{70}}{224}[[1 - \cos(2\theta_a)][1 - \cos(2\theta_b)] \cos(2\phi) \\
&- 16 \sin(2\theta_a) \sin(2\theta_b) \cos(\phi) \\
&+ 2[3 \cos(2\theta_a) + 1][3 \cos(2\theta_b) + 1]v_{22}^4(i; R)\} \quad (3.6)
\end{aligned}$$

Com a finalidade de expandir os momentos da interação potencial $V(R, \alpha, \theta_1, \theta_2, \phi)$ e de acordo com (NOVILLO et al., 2011), pode-se identificar dezoito configurações principais para o sistema $H_2O \cdots X_2$, escolhidas por considerações físicas e geométricas, conforme figura 3.2.

A vantagem desta escolha é poder selecionar um número de configurações que permita a interpolação correspondente às simetrias de interações entre as moléculas que formam o sistema. As configurações principais dependem dos valores de seus ângulos $\alpha, \theta_1, \theta_2$ e ϕ (mostrado na Fig.3.1 com detalhes). Fixando um valor para o ângulo α , tem-se um sistema com seis equações (Equação 3.6), que podem ser algebricamente invertidas pela Regra de Cramer para obter:

$$\begin{aligned}
v_{00}^0(i; R) &= \frac{1}{9}(2V_H(i; R) + V_{L_a}(i; R) + 2(V_{T_a}(i; R) + V_{T_b}(i; R) + V_X(i; R))) \\
v_{02}^2(i; R) &= \frac{1}{9\sqrt{5}}(-2V_H(i; R) + V_{L_a}(i; R) + 2(V_{T_a}(i; R) + V_{T_b}(i; R) - V_X(i; R))) \\
v_{20}^2(i; R) &= -\frac{1}{9\sqrt{5}}(2V_H(i; R) - V_{L_a}(i; R) + V_{T_a}(i; R) - 2V_{T_b}(i; R) + V_X(i; R)) \\
v_{22}^0(i; R) &= \frac{1}{45\sqrt{5}}(2(4V_H(i; R) - V_L(i; R)) - 5(V_{T_a}(i; R) + V_{T_b}(i; R) + V_X(i; R)) + 12V_{Z_a}(i; R)) \\
v_{22}^2(i; R) &= \frac{1}{45}\sqrt{\frac{2}{7}}(13V_H(i; R) - V_L(i; R) + 7(V_{T_a}(i; R) + V_{T_b}(i; R)) - 2V_X(i; R) - 12V_{Z_a}(i; R)) \\
v_{22}^4(i; R) &= \frac{8}{15}\sqrt{\frac{2}{35}}(V_H(i; R) + V_{L_a}(i; R) - 2V_{Z_a}(i; R))
\end{aligned} \quad (3.7)$$

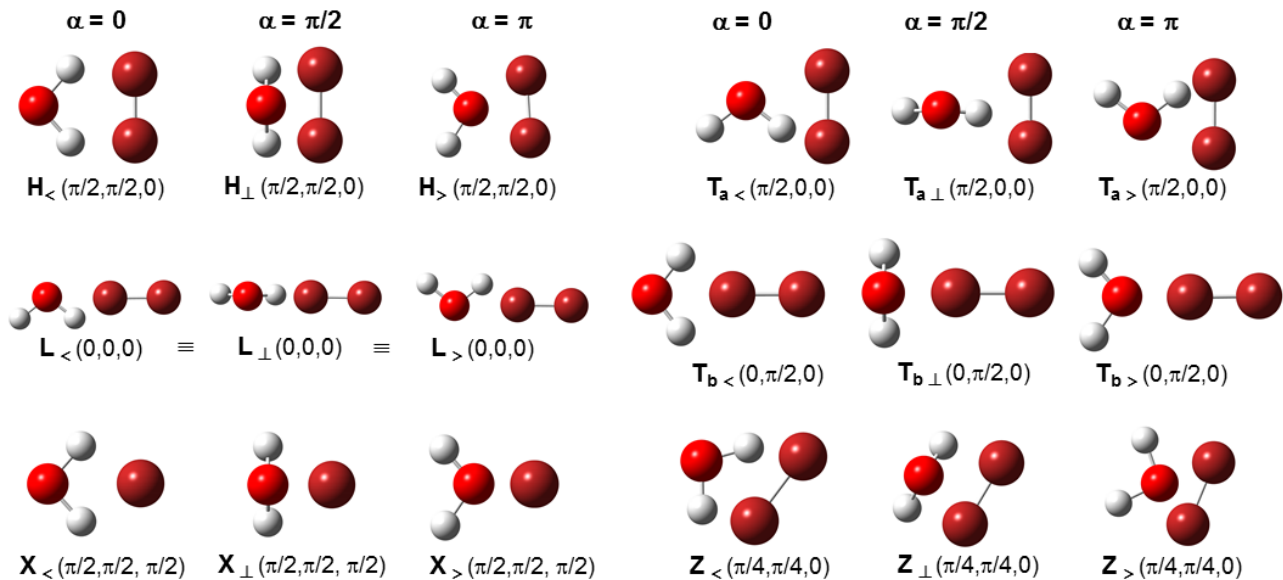
O termo isotrópico total da energia potencial, dado por:

$$v_{00}^0(R) = \frac{1}{4}v_{00}^0(0, R) + \frac{1}{2}v_{00}^0(\pi/2, R) + \frac{1}{4}v_{00}^0(\pi, R) \quad (3.8)$$

e é de grande importância por poder ser medido experimentalmente através de feixe molecular com moléculas quentes rotacionais (PIRANI et al., 2006) podendo ser comparado com outros sistemas semelhantes, oferecendo uma certa referência. Os valores de $V_H(i; R)$, $V_L(i; R)$, $V_{T_a}(i; R)$, $V_{T_b}(i; R)$, $V_X(i; R)$ e $V_Z(i; R)$ são termos determinados por cálculos *ab initio*, lembrando que i indica as três possibilidades de valor do ângulo α escolhido para representar três conjuntos de configurações principais.

Vale lembrar que as configurações $L_{<} \equiv L_{\perp} \equiv L_{>}$, bem como $T_{a<} \equiv T_{a>}$ devido à simetria do sistema, são invariantes, veja a Figura 3.2, com isso o número final de configurações principais de 18 reduz para 15.

Figura 3.2 - Ilustração das configurações principais utilizadas para o sistema $H_2O \cdots X_2$. Entre parênteses estão indicados os valores referentes aos ângulos θ_1 , θ_2 e ϕ . À esquerda dos valores dos ângulos está indicada a nomenclatura da configuração principal.



3.2.2 SEP do sistema H₂O...HX

Para o sistema H₂O...HX, foram realizados os cálculos para 9 configurações principais (também considerando 3 posições pra o átomo de oxigênio na molécula de água), totalizando 27 geometrias para estudo, conforme Figura 3.3.

Nestes complexos H₂O...HX, onde uma das moléculas é heteronuclear, os momentos pares e ímpares contribuem para o somatório na Eq. 3.3, e o truncamento também é válido para $L_1 = L_2 = 2$. Após extensiva manipulação algébrica, obtém-se:

$$\begin{aligned}
V_{H_2O...HX}(R; \alpha, \theta_1, \theta_2, \phi) = & \sum_i w_i(\alpha) \cdot \{v_{00}^0(i; R) \\
& + \sqrt{3} \cos(\theta_b) v_{01}^1(i; R) + \frac{\sqrt{5}}{4} [1 + 3 \cos(2\theta_b)] v_{02}^2(i; R) \\
& + \frac{\sqrt{54}}{4} [1 + 3 \cos(2\theta_a)] v_{20}^2(i; R) \\
& - \frac{\sqrt{6}}{4} [[1 + 3 \cos(2\theta_a)] \cos(\theta_b) \\
& + 3 \cos(\phi) \sin(2\theta_a) \sin(\theta_b)] v_{21}^1(i; R) \\
& + \frac{3}{4} [[1 + 3 \cos(2\theta_a)] \cos(\theta_b) \\
& - 2 \cos(\phi) \sin(2\theta_a) \sin(\theta_b)] v_{21}^3(i; R) \\
& + \frac{\sqrt{5}}{16} [3[1 - \cos(2\theta_a)][1 - \cos(2\theta_b)] \cos(2\phi) \\
& + 12 \sin(2\theta_a) \sin(2\theta_b) \cos(\phi) \\
& + [1 + 3 \cos(2\theta_a)][1 + 3 \cos(2\theta_b)] v_{22}^0(i; R) \\
& - \frac{5\sqrt{14}}{112} [-3[1 - \cos(2\theta_a)][1 - \cos(2\theta_b)] \cos(2\phi) \\
& + 6 \sin(2\theta_a) \sin(2\theta_b) \cos(\phi) \\
& + [1 + 3 \cos(2\theta_a)][1 + 3 \cos(2\theta_b)] v_{22}^2(i; R) \\
& + \frac{3\sqrt{70}}{224} [[1 - \cos(2\theta_a)][1 - \cos(2\theta_b)] \cos(2\phi) \\
& - 16 \sin(2\theta_a) \sin(2\theta_b) \cos(\phi) \\
& + 2[3 \cos(2\theta_a) + 1][3 \cos(2\theta_b) + 1] v_{22}^4(i; R) \} \quad (3.9)
\end{aligned}$$

Fixando o ângulo α e utilizando as 9 configurações principais, a Equação 3.9 alge-

bricamente invertidas pela Regra de Cramer:

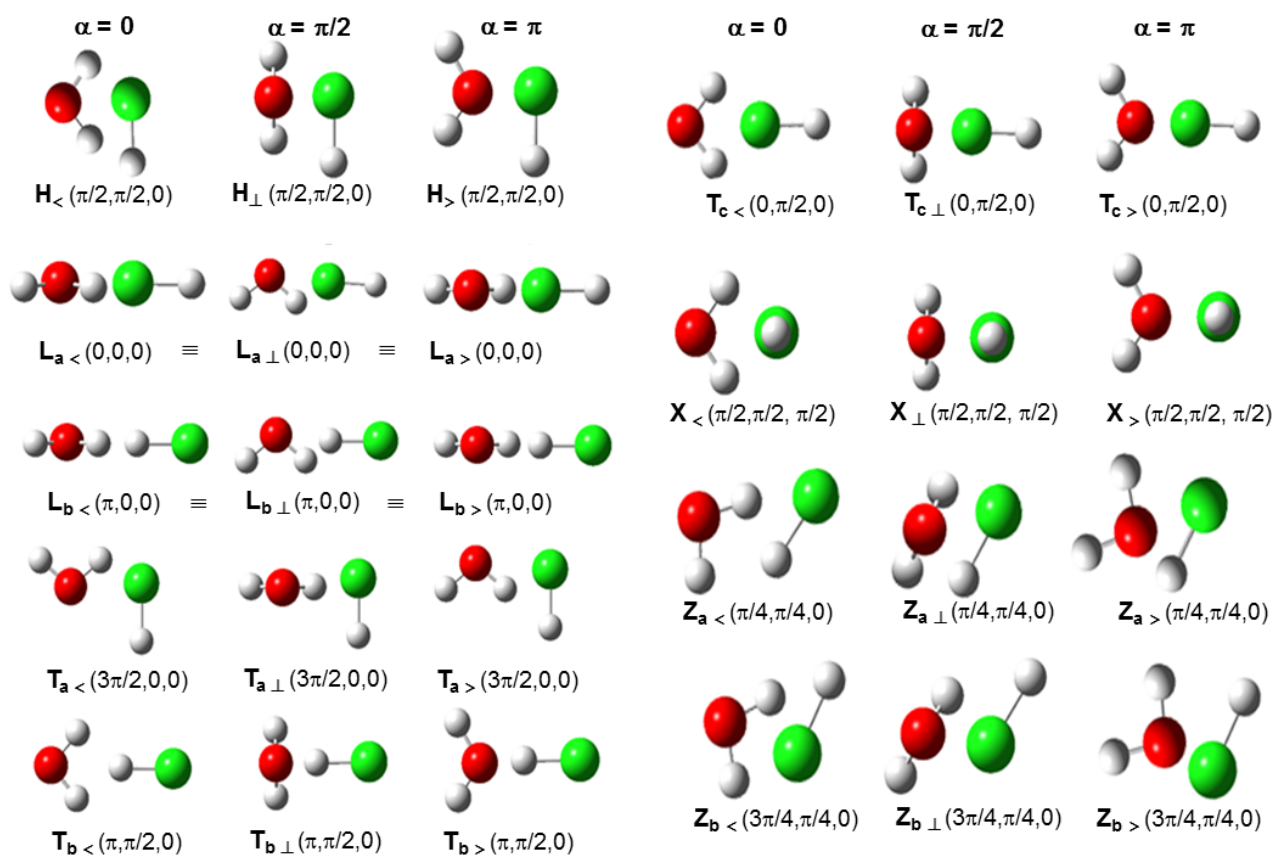
$$\begin{aligned}
v_{00}^0(i;R) &= \frac{1}{18} (4V_H(i;R) + V_{L_a}(i;R) + V_{L_b}(i;R) + 2(V_{T_a}(i;R) + V_{T_b}(i;R) + 2(V_{T_c}(i;R) + V_X(i;R)))) \\
v_{01}^1(i;R) &= \frac{1}{6\sqrt{3}} (V_{L_a}(i;R) - V_{L_b}(i;R) + 2(V_{T_a}(i;R) - V_{T_b}(i;R))) \\
v_{02}^2(i;R) &= \frac{1}{9\sqrt{5}} (-2V_H(i;R) + V_{L_a}(i;R) + V_{L_b}(i;R) + 2(V_{T_a}(i;R) + V_{T_b}(i;R) - V_{T_c}(i;R) - V_X(i;R))) \\
v_{20}^2(i;R) &= -\frac{1}{9\sqrt{5}} (2V_H(i;R) - V_{L_a}(i;R) - V_{L_b}(i;R) + V_{T_a}(i;R) + V_{T_b}(i;R) - 4V_{T_c}(i;R) + 2V_X(i;R)) \\
v_{21}^1(i;R) &= \frac{1}{30\sqrt{3}} (6V_H(i;R) + (3-2\sqrt{2})V_{L_a}(i;R) + (3+2\sqrt{2})V_{L_b}(i;R) + (3+2\sqrt{2})V_{T_a}(i;R) + \\
&\quad + (3-2\sqrt{2})V_{T_b}(i;R) + 6(V_{T_c}(i;R) - 2(V_{Z_a}(i;R) + V_{Z_b}(i;R)))) \\
v_{21}^3(i;R) &= \frac{1}{30} (2\sqrt{2}(V_H(i;R) + V_{T_c}(i;R) - 2(V_{Z_a}(i;R) + V_{Z_b}(i;R))) + \\
&\quad + (2+\sqrt{2})(V_{L_a}(i;R) + V_{T_b}(i;R)) + (-2+\sqrt{2})(V_{L_b}(i;R) + V_{T_a}(i;R))) \\
v_{22}^0(i;R) &= \frac{1}{45\sqrt{5}} (2(7V_H(i;R) - 2V_{T_c}(i;R) - 5V_X(i;R) + 6V_{Z_a}(i;R) - 6V_{Z_b}(i;R)) + \\
&\quad + (2-3\sqrt{2})(V_{L_a}(i;R) - V_{T_b}(i;R)) + (2+3\sqrt{2})(V_{L_b}(i;R) - V_{T_a}(i;R))) \\
\\
v_{22}^2(i;R) &= \frac{1}{45\sqrt{7}} (2\sqrt{2}(5V_H(i;R) + 2V_{T_c}(i;R) - 7V_X(i;R) - 3V_{Z_a}(i;R) + 3V_{Z_b}(i;R)) + \\
&\quad + (3-2\sqrt{2})(V_{L_a}(i;R) - V_{T_b}(i;R)) + (3+2\sqrt{2})(V_{T_a}(i;R) - V_{L_b}(i;R))) \\
v_{22}^4(i;R) &= \frac{2}{15}\sqrt{\frac{2}{35}} (2(V_H(i;R) - V_{T_c}(i;R) - 2V_{Z_a}(i;R) + 2V_{Z_b}(i;R)) + \\
&\quad + (1+\sqrt{2})(V_{L_a}(i;R) - V_{T_b}(i;R)) + (1-\sqrt{2})(V_{L_b}(i;R) - V_{T_a}(i;R))) \tag{3.10}
\end{aligned}$$

O termo isotrópico total da energia potencial é calculado da mesma forma para ambos os sistemas, dado por:

$$v_{00}^0(R) = \frac{1}{4}v_{00}^0(0, R) + \frac{1}{2}v_{00}^0(\pi/2, R) + \frac{1}{4}v_{00}^0(\pi, R) \tag{3.11}$$

Os termos da interação a serem determinados são: $V_H(i; R)$, $V_{L_a}(i; R)$, $V_{L_b}(i; R)$, $V_{T_a}(i; R)$, $V_{T_b}(i; R)$, $V_{T_c}(i; R)$, $V_X(i; R)$, $V_{Z_a}(i; R)$ and $V_{Z_b}(i; R)$. Por questões de simetria do sistema, as configurações L_a são invariantes, bem como L_b , desta forma o número final de configurações principais de 27 se reduz para 23.

Figura 3.3 - Ilustração das configurações principais utilizadas para o sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$.
 Entre parênteses estão indicados os valores referentes aos ângulos θ_1 , θ_2 e ϕ .
 À esquerda dos valores dos ângulos está indicada a nomenclatura da configuração principal.



4 Teoria de Perturbação com Simetria Adaptada - SAPT

A SAPT (Teoria de Perturbação com Simetria Adaptada) (JEZIORSKI et al., 1994; SZALEWICZ, 2012) foi desenvolvida para calcular a energia de interação não covalentes em moléculas diatômicas, onde obtemos contribuições significativas para compreender a ligação química. Nesta metodologia, a energia de interação é expressa como uma soma de correções perturbativas onde cada correção refere-se à resultante de um efeito físico diferente. Esta decomposição da energia de interação é uma característica única da SAPT que a distingue de outros métodos que só determinam a energia de interação total.

A energia de interação (SAPT), E_{int} , pode ser escrita como uma série perturbativa (JEZIORSKI et al., 1994):

$$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (E_{\text{pol}}^{(nkl)} + E_{\text{exch}}^{(nkl)}) \quad (4.1)$$

onde os termos atrativos originam-se da expansão da polarização e os termos repulsivos originam-se dos argumentos de antissimetria que são expandidos em relação ao potencial intermolecular, n , e a correlação eletrônica, k e l .

A série SAPT pode ser truncada de acordo com a exatidão desejada, o tamanho e a natureza do sistema molecular considerado. Os termos são rotulados de modo que $E^{(vw)}$ mostra a ordem em $v = n$ e $w = k + l$. Isto define os termos que podem ser interpretados como um dos quatro componentes fisicamente motivados: eletrostática, troca, indução e dispersão.

O método SAPT mais simples, *SAPT0*, trata essencialmente os monômeros no nível HF e agrega termos de dispersão explícitos emergentes da teoria de perturbação de segunda ordem aos termos eletrostáticos, de troca e de indução. A SAPT0 é definida por:

$$\begin{aligned} E_{\text{int}}^{\text{SAPT0}} &= E_{\text{int}}^{\text{HF}} + [E_{\text{disp}}^{20} + E_{\text{exch-disp}}^{20}]_{\text{disp}} \\ &= [E_{\text{elst}}^{10}]_{\text{elst}} + [E_{\text{exch}}^{10}]_{\text{exch}} \\ &+ [E_{\text{ind},r}^{20} + E_{\text{exch-ind},r}^{20} + \delta E_{\text{HF}}^{(2)}]_{\text{ind}} \\ &+ [E_{\text{disp}}^{20} + E_{\text{exch-disp}}^{20}]_{\text{disp}}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

A correção HF, $\delta E_{\text{HF}}^{(2)}$, representa a polarização acima de segunda ordem e satisfaz

a Equação 4.2:

$$\delta E_{HF}^{(2)} = E_{int}^{HF} - \left([E_{elst}^{10}]_{elst} + [E_{exch}^{10}]_{exch} + [E_{ind,r}^{20} + E_{exch-ind,r}^{20}]_{ind} \right). \quad (4.3)$$

Muitas opções de truncamento estão disponíveis, sendo o mais simples os cálculos da SAPT0. Existe a possibilidade de se realizar cálculos mais acurados, considerando os termos de ordens superiores, porém nem sempre é necessário. Vários níveis estabelecidos são definidos em (PARKER et al., 2014), onde todas as equações envolvidas são detalhadas.

No geral, a precisão da SAPT é aproximadamente equivalente à teoria de MP supermolecular através da quarta ordem, portanto, constitui um método bem adequado para tratar complexos de van der Waals. (JEZIORSKI et al., 1994)

4.1 Partição da energia SAPT e seus termos correspondentes

Com o objetivo de desenvolver representações funcionais apropriadas em termos de propriedades físicas básicas das partículas que interagem, e aderindo, em partes, às expressões habituais (NOVICK et al., 1973; NOVICK et al., 1976; BALLE et al., 1979), escolheu-se a seguinte partição para a energia de interação:

$$E_{int}^{SAPT} = E_{Rep} + E_{Dis} + E_{Ind} + E_{Ele} + E_{CT} + E_{SS} \quad (4.4)$$

Onde todos os termos dependem de R , a distância intermolecular, e da orientação relativa dos orbitais mais externos de qualquer uma das partes envolvidas na interação. E_{Rep} , E_{CT} e E_{SS} dominam para curtas distâncias e tendem a zero quando R aumenta.

Os quatro primeiros termos na expressão 4.4 determinam a típica interação “não-covalente” onde a nomenclatura apropriada usa nomes como “iônica”, “van der Waals”, etc. Os termos E_{CT} e E_{SS} referem-se à transferência de carga e acoplamento spin-spin, respectivamente. Eles representam as contribuições para a interação que, naqueles casos em que há troca de elétrons muito limitada e compartilhamento de elétron entre os dois parceiros, podem ser consideradas como exemplos de ligações “químicas”.

Os termos da expressão 4.4 serão descritos a seguir:

- E_{Rep} : É a contribuição repulsiva do potencial e depende das dimensões da

nuvem eletrônica e dos efeitos de troca de curto alcance. É extremamente difícil para se obter quantitativamente.

- E_{Dis} : É o termo referente à dispersão devido às polarizações mútuas instantâneas entre os monômeros ou moléculas.
- E_{Ind} : É o termo de indução, responsável pelos efeitos de polarização que a distribuição de carga de uma das partes induz na outra.
- E_{Ele} : Esta é simplesmente a interação de Coulomb entre as distribuições de carga permanente das duas espécies.
- E_{CT} : Esta contribuição de transferência de carga (ou troca de carga) envolve um doador de elétrons e um receptor. Sua importância diminui com a diferença na energia D_e entre os estados dos sistemas, antes e depois do salto dos elétrons.
- E_{SS} : O termo spin-spin enfraquece exponencialmente com R desde que dependendo novamente da sobreposição orbital. Este termo varia também com o valor do momento angular do spin do estado eletrônico.

No estudo realizado por (PARRISH; SHERRILL, 2014), pode-se ter uma ideia de como são calculadas as contribuições em função de suas dependências.

O diferencial da SAPT é poder calcular essa energia de interação diretamente através de uma abordagem perturbativa, e a principal deficiência dessa energia de interação supermolecular é a suscetibilidade ao erro de superposição de conjunto de base (BSSE) o qual deve ser corrigido, conforme explicado em detalhes no Apêndice C.

5 ANÁLISE E RESULTADOS

Neste trabalho, os cálculos *ab initio* foram realizados usando o pacote do programa MOLPRO10 (WERNER et al., version 2012.1) e, posteriormente, para obter maior conhecimento das componentes da energia de interação entre as moléculas, usamos a metodologia SAPT (BUKOWSKI et al., 2009) através do código PSI4(PARRISH et al., 2017).

Para cada geometria, as energias para a formação da SEP foram calculadas usando a metodologia supramolecular, onde E_{int} é a energia de interação (ligação), E_{AB} a energia do complexo, E_A a energia da molécula A e E_B a energia da molécula B.

$$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (5.1)$$

A energia da interação molecular é dada pela expressão 5.1, com cálculos *single point* (ponto único), para um nível de excitação simples, duplas e triplas do método *coupled-cluster* (CC) com um tratamento de perturbação não iterativa [CCSD/aug-cc-pVQZ], cuja ideia é representar um sistema de muitos elétrons em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons, o qual exige especificar um conjunto de funções de base, neste caso aug-cc-pVQZ (uma base quádrupla-zeta de Correlação Consistente de Dunning aumentada (DUNNINGJUNIOR, 1989)) que inclui funções de difusão. Estas funções são utilizadas a fim de melhorar as propriedades elétricas das moléculas, tal como a polarizabilidade. Todos os cálculos incluíram a correção de erros da superposição de bases (BSSE) (BOYS; BERNARDI, 2002) através do método de correção de *counterpoise*, explicado no Apêndice C.

Por se tratar de sistemas não reativos com ligações do tipo van der Waals (vdW), ou seja, distância de ligação entre as moléculas muito maior que a distância de ligação entre os átomos, possibilitou-nos aproximar para um modelo de rotor rígido, onde o comprimento de ligação dos átomos e o ângulo formado na molécula de água foram congeladas na sua geometria de equilíbrio, proporcionando certa praticidade na resolução das equações devido à redução dos graus de liberdade de nove para cinco.

5.1 Estudo de base

A base utilizada para realizar os cálculos *ab initio*, aug-cc-pVQZ, foi escolhida mediante ao estudo realizado, usando o método *Coupled Cluster-CCSD(T)*, baseado nas propriedades geométricas e elétricas das moléculas (veja o Apêndice C).

Os resultados são mostrados nas Tabelas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 para as moléculas H₂, F₂, Cl₂, Br₂, HF, HCl, HBr e H₂O, respectivamente, onde se comparam com dados de referência. Em seguida, são comentados com base nos erros relativos das propriedades moleculares (distância de equilíbrio, frequência, energia de ponto zero, momento de dipolo, momento de quadrupolo, polarizabilidade, energia de ionização, eletron afinidade e proton afinidade) comparados entre as bases estudadas.

De acordo com a Tabela 5.1, a geometria da molécula de hidrogênio (H₂) começa a estabilizar na base cc-pVQZ com erro de 0,10 % e a base que apresentou o maior erro foi a aug-cc-pVDZ com 2,8%. Na frequência, os menores e maiores erros foram nas bases cc-pV5Z e aug-cc-pVDZ, respectivamente. Os maiores erros para o momento de quadrupolo, polarizabilidade e potencial de ionização apareceram na base cc-pVDZ e os menores erros (1,14%) na base aug-cc-pVDZ para o momento de quadrupolo, (0%) na base aug-cc-pVDZ para a polarizabilidade e 0,05% na base aug-cc-pVQZ para o potencial de ionização. Para o afinidade protônica os erros mínimos e máximos se apresentaram entre 1,27-2,10% nas bases aug-cc-pVQZ e aug-cc-pVDZ, respectivamente.

Na Tabela 5.2, verifica-se que a geometria da molécula de flúor (F₂) apresentou o menor erro na base cc-pV5Z e maior erro foi a aug-cc-pVDZ. No cálculo de frequência, os menores e maiores erros foram apresentados nos cálculos usando as bases aug-cc-pVTZ e cc-pVDZ, respectivamente. O maior erro para a polarizabilidade e potencial de ionização apareceu na base cc-pVDZ e o menor erro na base aug-cc-pVQZ. Para o afinidade protônica, os erros mínimo e máximo foram nas bases aug-cc-pVDZ e cc-pVDZ, respectivamente.

Para a geometria da molécula de cloro (Cl₂ - Tabela 5.3), os menores e maiores erros apresentados no cálculo da geometria e frequência foram nas bases cc-pV5Z e aug-cc-pVDZ; O valor calculado para o momento de quadrupolo apresentou um erro relativo de 17% na base aug-cc-pVQZ e 6% na base aug-cc-pVDZ; Na propriedade polarizabilidade, a base mais eficiente foi a aug-cc-pV5Z e a menos eficiente foi a cc-pVDZ; A base cc-pVQZ apresentou menores erros para o cálculo do potencial de ionização e afinidade protônica enquanto que a base cc-pVDZ se mostrou menos eficiente para o cálculo do potencial de ionização e cc-pVTZ para a afinidade protônica.

Esta análise dos resultados obtidos no estudo de base foi realizada para todos os valores calculados e apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8.

Para entender a escolha da melhor base a ser utilizada, é preciso ressaltar que espécies do tipo X_2 , com $X = H, F, Cl$ ou Br , apresentam momento de dipolo nulo por se tratar de molécula apolar. Outra observação a ser considerada é que a polarizabilidade (característica importante para estimar a energia de interação isotrópica de complexos de van der Waals) não é reproduzida adequadamente pelas funções de base não aumentadas, logo estas funções devem ser descartadas, reduzindo a escolha da base entre as que possuem funções aumentadas.

Assim, verifica-se que as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ foram as que apresentaram a menor quantidade de propriedades moleculares com os menores erros relativos, entretanto a maior quantidade das propriedades moleculares com menores erros foram calculadas nas bases aug-cc-pVQZ e aug-cc-pV5Z. Porém, a base quártupla-zeta apresentou um tempo computacional muito elevado em comparação à base quádrupla-zeta.

Logo, a escolha da melhor base utilizada neste trabalho se deu tentando equilibrar a exatidão química dos resultados com o tempo computacional, levando-nos a considerar a base aug-cc-pVQZ mais apropriada no que se refere ao custo e benefício.

Tabela 5.1 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de hidrogênio (H_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

H_2									
base	R_{eq}	ω	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	0.761	4382.2	2191.2	-	0.506	0.770	15.210	4.017	415.5
aug-cc-pVDZ	0.762	4345.1	2172.5	-	0.526	0.787	15.217	1.544	413.6
cc-pVTZ	0.743	4408.0	2203.9	-	0.511	0.439	15.385	3.510	417.0
aug-cc-pVTZ	0.743	4404.6	2202.2	-	0.551	0.778	15.391	3.519	416.8
cc-pVQZ	0.742	4404.2	2201.9	-	0.532	0.579	15.416	3.239	417.1
aug-cc-pVQZ	0.742	4402.5	2201.3	-	0.545	0.773	15.418	1.214	417.0
cc-pV5Z	0.742	4400.8	2200.2	-		0.657			
aug-cc-pV5Z	0.742	4400.3	2200.5	-		0.770			
Referência	0.741 ¹	4401.2 ²	2179.3 ²	-	0.520 ³	0.787 ⁴	15.426 ⁵		422.3 ⁵

¹ (HUBER; HERZBERG, 1979a) ² (IRIKURA, 2007) ³ (ORCUTT, 1963) ⁴ (OLNEY et al., 1997) ⁵ (WEBBOOK, 2001)

Tabela 5.2 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de fluor (F_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletron afinidade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

F_2									
base	R_{eq}	ω	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	1.458	783.3	391.5	-	0.614	0.623	15.348	1.303	376.2
aug-cc-pVDZ	1.450	825.7	412.8	-	0.823	1.159	15.647	3.147	353.1
cc-pVTZ	1.416	920.5	460.2	-	0.604	0.796	15.505	2.097	370.9
aug-cc-pVTZ	1.419	914.9	457.4	-	0.601	1.207	15.646	2.969	361.6
cc-pVQZ	1.413	921.2	460.7	-	0.573	0.950	15.645	2.535	364.9
aug-cc-pVQZ	1.413	921.7	460.9	-	0.564	1.247	15.704	2.998	361.0
cc-pV5Z	1.411	926.6	463.3	-					
aug-cc-pV5Z	1.411	928.2	464.1	-					
Referência	1.412 ¹	916.9 ²	455.4 ²	-		1.160 ³	15.697 ⁴	3.005 ⁴	332.0 ⁴

¹ (HUBER; HERZBERG, 1979a) ² (IRIKURA, 2007) ³ (GUSSONI et al., 1998) ⁴ (WEBBOOK, 2001)

Tabela 5.3 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de cloro (Cl_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cl_2									
base	R_{eq}	ω	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	2.055	506.8	253.5	-	2.844	2.665	11.274	1.954	550.4
aug-cc-pVDZ	2.062	502.3	251.1	-	3.283	4.404	11.408	2.700	543.0
cc-pVTZ	2.018	545.9	273.0	-	2.788	3.347	11.370	2.132	552.4
aug-cc-pVTZ	2.020	541.7	271.0	-	2.649	4.533	11.447	2.448	549.2
cc-pVQZ	2.003	554.6	277.2	-	2.609	3.876	11.488	2.323	489.0
aug-cc-pVQZ	2.003	553.7	276.8	-	2.570	4.534	11.518	2.452	545.7
cc-pV5Z	1.994	561.6	280.8	-		3.982			
aug-cc-pV5Z	1.994	561.1	280.5	-		4.525			
Referência	1.988 ¹	559.75 ²	279.2 ²	-	3.019 ³	4.610 ⁴	11.481 ⁵	2.500 ⁵	549.8 ⁶

¹ (HUBER; HERZBERG, 1979a) ² (IRIKURA, 2007) ³ (GRAHAM et al., 1998)

⁴ (OLNEY et al., 1997) ⁵ (WEBBOOK, 2001) ⁶ (CACACE et al., 1998)

Tabela 5.4 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de bromo (Br_2): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Br_2									
base	R_{eq}	ω	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	2.341	300.3	150.1	-	4.468	4.150	10.379	2.050	594.6
aug-cc-pVDZ	2.350	295.2	147.5	-	4.740	6.354	10.523	2.723	648.9
cc-pVTZ	2.301	323.2	161.5	-	4.058	5.146	10.524	2.312	44.9
aug-cc-pVTZ	2.302	321.9	160.9	-	3.831	6.600	10.417	2.515	356.0
cc-pVQZ	2.283	332.5	166.4	-	3.769	5.913	10.977	2.455	198.4
aug-cc-pVQZ	2.283	331.2	165.7	-	3.709	6.547	10.679	2.530	519.2
cc-pV5Z	2.279	334.5	167.2	-		6.169			
aug-cc-pV5Z	2.275	336.4	168.2	-		6.510			
Referência	2.281 ¹	325.0 ¹	161.6 ¹	-	4.491 ²	6.431 ³	10.517 ¹	2.420 ¹	584.2 ¹

¹ (WEBBOOK, 2001) ² (NIST, 2019) ³ (OLNEY et al., 1997)

Tabela 5.5 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de fluoreto de hidrogênio (HF): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

HF									
base	R_{eq}	ω	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	0.920	4151.0	2075.5	1.945	1.668	0.366	15.197	15.197	514.2
aug-cc-pVDZ	0.924	4081.4	2040.6	1.931	1.781	0.734	15.819	15.819	472.2
cc-pVTZ	0.917	4177.9	2088.9	1.929	1.710	0.527	15.742	15.742	497.9
aug-cc-pVTZ	0.921	4125.5	2062.8	1.919	1.772	0.797	15.934	15.934	482.6
cc-pVQZ	0.916	4163.1	2081.5	1.919	1.723	0.627	15.938	15.938	488.2
aug-cc-pVQZ	0.918	4142.8	2071.4	1.909	1.761	0.814	16.009	16.009	482.6
cc-pV5Z	0.917	4151.8	2075.8	1.918		0.696			
aug-cc-pV5Z	0.917	4142.6	2071.2	1.908		0.818			
Referência	0.917 ¹	4138.4 ²	2050.8 ²	1.820 ³	2.339 ⁴	0.800 ⁵	16.0300 ⁶		484.0 ⁶

¹ (NIST, 2018) ² (IRIKURA, 2007) ³ (NELSONJR et al., 1967)

⁴ (HELLWEGE; HELLWEGE, 1974) ⁵ (GUSSONI et al., 1998) ⁶ (WEBBOOK, 2001)

Tabela 5.6 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de cloreto de hidrogênio (HCl): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

HCl									
base	R_{eq}	ω	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	1.290	3018.1	1509.1	1.398	2.987	1.263	12.388	12.388	570.4
aug-cc-pVDZ	1.292	2972.3	1486.1	1.217	3.140	2.392	12.659	12.659	552.9
cc-pVTZ	1.277	3000.2	1500.1	1.234	2.973	1.729	12.583	12.583	562.1
aug-cc-pVTZ	1.279	2991.8	1495.9	1.159	3.026	2.528	12.662	12.662	557.4
cc-pVQZ	1.277	2995.7	1497.8	1.182	2.998	2.075	12.729	12.729	556.8
aug-cc-pVQZ	1.278	2990.2	1495.1	1.147	3.012	2.558	12.757	12.757	555.1
cc-pV5Z	1.276	2998.1	1499.0	1.166		2.182			
aug-cc-pV5Z	1.276	2997.6	1498.7	1.138		2.553			
Referência	1.275 ¹	2991.00 ²	1483.9 ²	1.080 ³	3.843 ⁴	2.515 ⁵	12.744 ⁶		556.9 ⁶

¹ (NIST, 2018) ² (IRIKURA, 2007) ³ (NELSONJR et al., 1967)

⁴ (HELLWEGE; HELLWEGE, 1974) ⁵ (OLNEY et al., 1997) ⁶ (WEBBOOK, 2001)

Tabela 5.7 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de brometo de hidrogênio (HBr): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

HBr									
base	R_{eq}	ω	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	1.424	2690.2	1345.0	1.082	3.475	1.863	11.340	11.340	594.2
aug-cc-pVDZ	1.427	2663.7	1331.8	0.940	3.615	3.261	11.536	11.536	582.5
cc-pVTZ	1.413	2694.6	1347.3	0.960	3.441	2.496	11.625	11.625	588.5
aug-cc-pVTZ	1.413	2696.9	1348.4	0.890	3.443	3.492	11.688	11.687	586.8
cc-pVQZ	1.411	2680.0	1340.0	0.913	3.441	3.009	11.772	11.771	583.4
aug-cc-pVQZ	1.411	2678.2	1342.3	0.885	3.411	3.489	11.797	11.797	583.8
cc-pV5Z	1.410	2680.8	1340.2	0.899		3.211			
aug-cc-pV5Z	1.409	2683.4	1341.6	0.882		3.477			
Referência	1.414 ¹	2649.0 ²	1279.3 ³	0.8270 ¹	4.192 ³	3.616 ⁴	11.680 ²		584.2 ²

¹ (NIST, 2018) ² (WEBBOOK, 2001) ³ (NIST, 2019) ⁴ (OLNEY et al., 1997)

Tabela 5.8 - Propriedades geométricas e elétricas da molécula de água (H_2O): R_{eq} é a distância de equilíbrio (\AA), ω é o modo vibracional (cm^{-1}), ZPE é a energia de ponto zero (cm^{-1}), μ é o momento de dipolo (D), Θ é o momento de quadrupolo ($\text{D}\cdot\text{\AA}$), α é a polarizabilidade (\AA^3), IP é a energia de ionização (eV), EA é a eletronegatividade (eV) e PA é a proton afinidade ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

H ₂ O												
base	\angle_{H-O-H}	R_{H-O}	ω_1	ω_2	ω_3	ZPE	μ	Θ	α	IP	EA	PA
cc-pVDZ	101.92	0.966	1690.0	3821.7	3927.7	4719.6	2.091	2.005	0.778	11.770	11.770	721.1
aug-cc-pVDZ	103.94	0.967	1638.0	3786.8	3904.7	4664.6	1.995	2.362	1.369	12.346	12.346	677.3
cc-pVTZ	103.60	0.960	1669.1	3840.4	3944.7	4727.1	2.025	2.201	1.032	12.316	12.316	698.2
aug-cc-pVTZ	104.19	0.962	1645.5	3811.1	3920.2	4688.3	1.970	2.358	1.407	12.645	12.504	682.4
cc-pVQZ	104.09	0.958	1659.3	3844.3	3951.0	4727.2	1.996	2.276	1.165	12.497	12.497	689.0
aug-cc-pVQZ	104.36	0.959	1649.7	3831.2	3940.8	4710.8	1.963	2.356	1.413	12.570	12.570	682.8
cc-pV5Z	104.33	0.958										
aug-cc-pV5Z	104.43	0.958										
Referência	104.48 ¹	0.958 ¹	1649.0 ²	3832.0 ²	3943.0 ³	4504.0 ⁴	1.855 ⁵	2.630 ⁶	1.501 ⁷	12.621 ⁸		691.0 ⁸

¹ (HOY; BUNKER, 1979) ² (SHIMANOCHI, 1972) ³ (HUBER; HERZBERG, 1979b) ⁴ (NIST, 2019)

⁵ (NIST, 2018) ⁶ (HELLWEGE; HELLWEGE, 1974) ⁷ (OLNEY et al., 1997) ⁸ (WEBBOOK, 2001)

5.2 Cálculos *Ab Initio* da Superfície de Energia Potencial

Considerando o modelo rotor rígido, os monômeros foram congelados na geometria de equilíbrio (de acordo com os parâmetros apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8), onde as distâncias entre os átomos e o ângulo formado na molécula de H₂O foram preservados. A análise da Superfície de Energia Potencial (SEP), baseada nas configurações principais e descrita na Seção 3.2 é apresentada a seguir para os sistemas H₂O ... X₂ e H₂O ... HX, onde X representa os átomos H, F, Cl e Br.

As energias calculadas tratam-se de valores muito pequenos e são demonstradas em centímetro recíproco cm⁻¹. Esta unidade de medida é frequentemente utilizada para a energia de níveis vibracionais e de transições eletrônicas, (JOHNSONIII, 2013), pois os espectros de transições vibracionais e eletrônicas são normalmente medidos como intensidade em função do comprimento de onda. O fator de conversão utilizado é dado pelo produto $h \cdot c$ (constante de Planck e velocidade da luz). Esta unidade também é utilizada para energia de complexos de Van der Waals.

Para o ajuste das curvas obtidas, foi realizado uma análise de funções de ajuste (CRUZ, 2014) e a que apresentou melhor desempenho - quando $R \rightarrow 0$, $E \rightarrow \infty$ (região de repulsão); quando $R \rightarrow \infty$, $E \rightarrow E_{Ref}$ (região assintótica); ser mínima para $R = R_{eq}$ - foi a função de Rydberg Generalizada de 5º grau (MURREL et al., 1984; RYDBERG, 1931) a qual é expressa pela seguinte equação:

$$V(R) = -D_e \left[1 + \left(\sum_{i=1}^5 a_i (R - R_{eq})^i \right) \right] e^{-a_1 (R - R_{eq})} + E_{ref} \quad (5.2)$$

sendo que $R - R_{eq}$ é o deslocamento da posição de equilíbrio R_{eq} , D_e é a energia de dissociação da molécula em $R = R_{eq}$, os termos a_i , com $i = 1$ até $n =$ grau do polinômio, são os coeficientes a serem ajustados e E_{ref} é a Energia de referência.

Esta função tem um carácter bastante flexível, pois representa bem tanto a parte repulsiva da SEP (para uma distância R pequena), quanto a parte assintótica (para uma distância R grande). Isso se deve ao fato desta função ser um produto de um polinômio (que depende das distâncias internucleares) com uma função de amortização (exponencial).

5.2.1 Análise de resultados dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$, com $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

Como mencionado na seção 3.2.1, devido a simetria do sistema, algumas configurações são invariantes, $L_{<} \equiv L_{\perp} \equiv L_{>}$ e $T_{a<} \equiv T_{a>}$, com isso o número final de configurações a serem calculadas é reduzido de 18 para 15. Para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$, foram calculados 100 pontos para cada configuração principal, ao passo que para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ foram calculados 50 pontos para cada configuração principal.

5.2.1.1 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$

Com base nos resultados obtidos para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$, observa-se que há diversas configurações não estáveis, como as configurações L (independente do valor de α), $T_{b<}$ e $H_{>}$, ambas com energias próximas de zero. Outras configurações instáveis, porém com energias inferiores a 15 cm^{-1} foram a H_{\perp} , $T_{a\perp}$, X_{\perp} e $X_{>}$. A configuração $T_{b>}$ é a mais estável com energia igual a $216,8\text{ cm}^{-1}$ para uma distância de equilíbrio de $3,010\text{ \AA}$, próximos ao valor de referência (BARRETO et al., 2012).

Outras configurações que apresentaram excelente estabilidade em relação à configuração mais estável foram as $T_{a>}$, $X_{<}$, $T_{b\perp}$, Z_{\perp} e $Z_{>}$, com redução de 54 a 76 % da energia da configuração principal mais estável neste sistema.

A SEP foi minimizada a fim de encontrar o mínimo global. A Figura 5.2(b) ilustra a SEP em função dos ângulos polares, $[\theta_1, \theta_2]$, utilizando a distância de equilíbrio, o ângulo azimutal e o ângulo de diedro obtidos a partir da minimização, incluindo a projeção das isoenergias. A distância de equilíbrio, ângulo azimutal e ângulo de diedro obtidos são $3,016\text{ \AA}$, $207,3^\circ$ e $31,5^\circ$, respectivamente. Observa-se que existem dois mínimos globais localizados na posição da $T_{b>}$, configuração principal mais estável, devido à simetria do sistema. É possível verificar que há um ponto de sela na região onde pode-se encontrar as configurações H ou X . A característica repulsiva da curva localiza-se exatamente sobre as coordenadas da configuração L .

5.2.1.2 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$

Na Figura 5.3(a), o cluster $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$ apresentou uma geometria mais energética, a configuração principal $T_{b>}$, no valor de $403,5\text{ cm}^{-1}$ para uma distância de equilíbrio de $3,380\text{ \AA}$, concordando com a referência (BARRETO et al., 2012). Variando o ângulo α , configuração $T_{b\perp}$ também apresentou uma energia considerável de $331,830\text{ cm}^{-1}$ na distância $3,5\text{ \AA}$, próximo de 80% da configuração mais energética. Todas as outras configurações, de certa forma, apresentaram estabilidade com energia variando entre

5 e 50 % menor que a energia da configuração principal mais estável neste sistema, mantendo uma distância de equilíbrio aproximada, exceto a configuração L que demonstrou caráter repulsivo, independente da posição do átomo de oxigênio na molécula da água.

No corte realizado na SEP minimizada, Figura 5.3(b), o mínimo global para a distância $R=3,373 \text{ \AA}$ e $\phi = 50^\circ$ (um pouco torcido em relação à geometria inicial onde o ângulo de torção foi considerado 0), pode-se verificar que o mínimo global localiza-se na região $\theta_1 = 180^\circ$ e $\theta_2 = 90^\circ$, o que nos remete à geometria do tipo $T_{b>}$ que apresentou a maior estabilidade em relação às demais geometrias estudadas, enquanto que as regiões de pontos de máximo remetem exatamente à geometria L , com caráter repulsivo. Semelhante ao sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2$, há dois mínimos globais distribuídos simetricamente e um ponto de sela na região onde encontram-se as configurações H ou X . Na região onde encontra-se a configuração T_a observa-se mínimos locais.

5.2.1.3 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$

No cluster $\text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$, Figura 5.4(a), pode-se observar que a configuração principal que apresentou o maior valor para a energia de interação foi a $T_{b>}$, com $917,9 \text{ cm}^{-1}$, para uma distância de equilíbrio de $3,813 \text{ \AA}$. As outras configurações, apesar de formarem poço de energia potencial, apresentaram energias variando entre 6 e 41% da energia apresentada pela configuração de maior estabilidade. Com caráter repulsivo, houve destaque mais uma vez para a configuração L .

Na Figura 5.4(b) da SEP minimizada, o mínimo global para a distância $R=3,250 \text{ \AA}$ e $\phi=0^\circ$, localiza-se na região onde $\theta_1=116^\circ$ e $\theta_2=126^\circ$, posição onde a configuração existente não é uma $T_{b>}$ perfeita. Os pontos máximos nesta SEP minimizada estão localizados nas regiões que remetem exatamente à geometria L .

5.2.1.4 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$

O tempo de cálculo computacional para o sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ foi bem superior em relação aos demais, devido à maior quantidade de elétrons envolvidos. Observando a Figura 5.5(a) e consultando os valores calculados na tabela 5.9, sabemos que a configuração principal $T_{b>}$ apresentou uma maior estabilidade com energia igual a $1.612,6 \text{ cm}^{-1}$ para uma distância de equilíbrio de $3,336 \text{ \AA}$. Com variação entre 66-65% da maior energia, foram calculadas $1.064,9 \text{ cm}^{-1}$ para uma distância de $2,837 \text{ \AA}$ para a configuração X_\perp e $1.045,2 \text{ cm}^{-1}$ com distância $3,857 \text{ \AA}$ para a configuração $T_{b<}$. As demais configurações apresentaram energias com valores variando 7 a 34

% da maior energia calculada neste sistema. E, como nos sistemas anteriores, a configuração que apresentou a menor estabilidade e um caráter repulsivo foi a L .

Com o corte tridimensional realizado na SEP minimizada, Figura 5.5(b), para a distância $R=3,336 \text{ \AA}$, $\alpha=0^\circ$ e $\phi=123^\circ$, há mínimos globais que remetem às geometrias T_a e T_b . Os pontos de máxima energia remetem à geometria de menor estabilidade (L).

5.2.2 Análise de resultados dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ com $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

Neste sistema, para cada átomo estudado (F, Cl e Br), conforme discutido na seção 3.2.2, foram considerados 27 configurações principais, que por questões de simetria, as configurações $L_{a<} \equiv L_{a\perp} \equiv L_{a>}$ bem como $L_{b<} \equiv L_{b\perp} \equiv L_{b>}$, são invariantes, com isso o número de configurações principais se reduz para 23.

No que se refere a energia de dissociação, distância de equilíbrio e erro quadrático médio dos ajustes, os resultados para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ são apresentados na tabela 5.10.

O sistema que apresentou os maiores erros em maior número de configurações principais foi o $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$. Porém, nos sistemas estudados, a maior parte das configurações que apresentaram o maior erro foram as que possuem características repulsivas, exceto as configurações $H_{>}$, $T_{b>}$ e $Z_{a>}$ do sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ e $X_{<}$ do sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$.

5.2.2.1 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$

Observando a Figura 5.6(a) e consultando os valores calculados na tabela 5.9 referente ao sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$, sabemos que a configuração principal $T_{b>}$ apresentou uma estabilidade com energia igual a $3.157,9 \text{ cm}^{-1}$ para uma distância de equilíbrio de $2,769 \text{ \AA}$ e quando para a configuração $T_{b\perp}$, a energia calculada com 74% da máxima encontrada foi de $2.330,7 \text{ cm}^{-1}$ para uma distância de equilíbrio de $2,977 \text{ \AA}$.

Outra configuração com destaque no valor da energia foi a $Z_{b>}$ com $1.685,6 \text{ cm}^{-1}$ (53% da energia da configuração mais estável) para uma distância de $3,141 \text{ \AA}$. É provável que este valor acentuado das energias tenha relação ao fato de que o Fluor seja um gás corrosivo, fortemente oxidante, reagindo explosivamente com o Hidrogênio.

As demais configurações que apresentaram um poço de energia potencial alcançaram

de 4 a 37 % da maior energia calculada neste sistema. Das 27 configurações principais, 10 delas apresentaram características repulsivas com energias menores que $1,3 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, são as posições geométricas com mínima probabilidade de existência ($L_{b<}$, $T_{a<}$, $T_{b<}$, $Z_{a<}$, $L_{b\perp}$, $T_{c\perp}$, $Z_{b\perp}$, $L_{b>}$, $T_{c>}$ e $X_{>}$).

Os pontos de mínimo global, pontos de mínima energia, são encontrados na SEP minimizada quando os ângulos coincidem com $[\theta_1=124^\circ, \theta_2=78^\circ]$, como mostra a Figura 5.6(b), ilustrando a SEP em função dos ângulos polares. Aqui, a distância de equilíbrio, ângulo azimutal e ângulo de diedro obtidos, foram respectivamente, $3,100 \text{ \AA}$, 180° e 180° , aproximando essa mínima energia para a configuração T_b (que apresentou o primeiro e segundo maior valor energético deste sistema). Observa-se ainda pontos de máximos remetendo às configurações L de caráter repulsivo.

Este estudo, por se tratar do átomo de Flúor que é o elemento mais eletronegativo e mais reativo dentre os não metais, através das características apresentadas em sua SEP, demonstra um canal pré-reativo.

5.2.2.2 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$

A energia da configuração mais estável para o cluster $\text{H}_2\cdots\text{HCl}$ é igual a $2.046,9 \text{ cm}^{-1}$, para uma distância de equilíbrio de $3,142 \text{ \AA}$, da configuração principal $T_{b>}$. Em seguida, representando de 62 e 46% da maior energia deste sistema, tem-se as configurações $T_{b\perp}$ ($1.266.2 \text{ cm}^{-1}$) e $Z_{a>}$ (950.0 cm^{-1}). Outras configurações apresentaram energias entre 4 e 34% da maior energia calculada para este sistema, ficando a configuração L_b como a menos provável de existir por possuir características repulsivas. Pode-se conferir estas informações na Figura 5.7(a) e os valores na tabela 5.10.

Com a minimização da SEP demonstrada na Figura 5.7(b), encontra-se o mínimo global quando os ângulos polares são próximos de $[131^\circ, 122^\circ]$, um tanto deslocado, porém próximo aos parâmetros iniciais da Z_a . Esta superfície foi minimizada para a distância de equilíbrio $3,450 \text{ \AA}$ e ângulo de diedro 180° .

5.2.2.3 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$

Para o cluster $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$, observando a Figura 5.8(a), visualiza-se que a geometria $T_{b>}$ se mostra mais estável com energia igual a $1.835,4 \text{ cm}^{-1}$ para uma distância de equilíbrio de $3,346 \text{ \AA}$. Além desta, há outra configuração estável com energia elevada para este sistema, a $T_{b\perp}$ com 69% de energia em relação à máxima, porém a uma distância de interação de $3,477 \text{ \AA}$. Muitas outras configurações principais se mos-

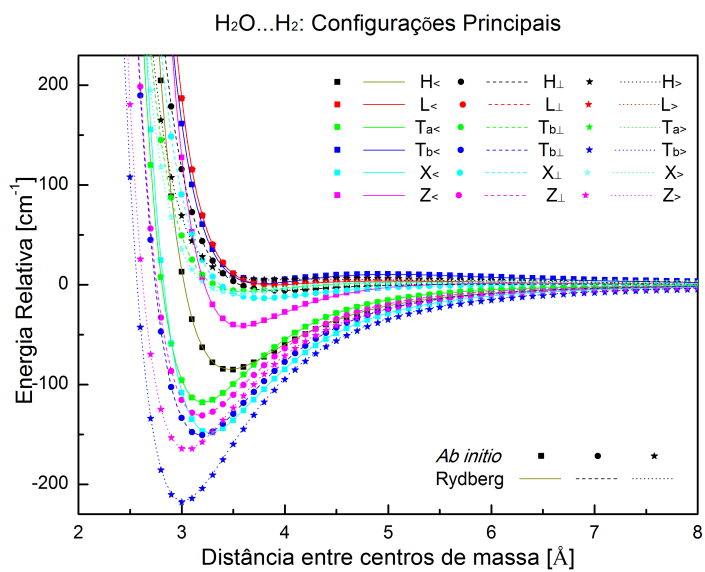
traram energéticas, com energias proporcionais de 2 a 43% da energia apresentada pela configuração mais estável. Aqui, a configuração mais instável foi a L_b .

A Figura 5.8(b) mostra o mínimo global na região dos ângulos polares $[131^\circ, 75^\circ]$, características próximas de uma configuração Z . Observa-se pontos de máximos indicando as configurações L como as menos estáveis.

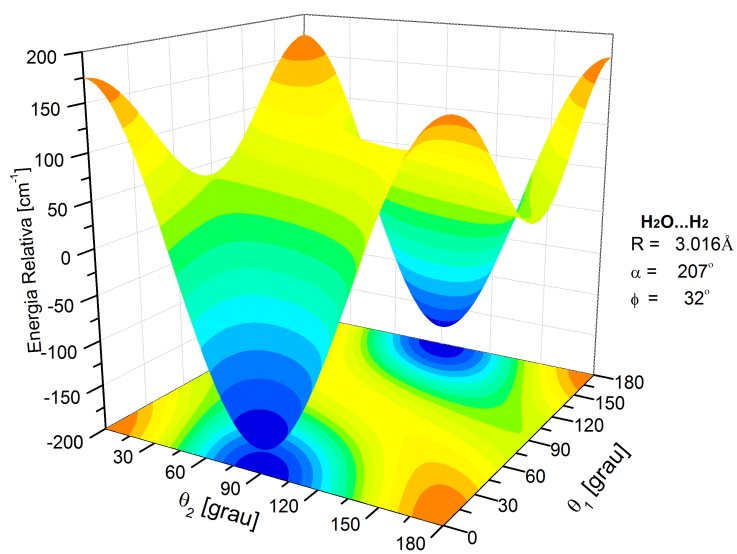
Tabela 5.9 - Energias de ligação, distâncias de equilíbrio (R_{eq}) e Erros (RMS) calculados para os sistemas $H_2O \cdots X_2$, com X=H, F, Cl e Br, considerando as 6 configurações principais. As distâncias são apresentadas em Å e as energias em cm^{-1}

		$H_2O \cdots H_2$			$H_2O \cdots F_2$			$H_2O \cdots Cl_2$			$H_2O \cdots Br_2$		
		Energia	R_{eq}	Erro	Energia	R_{eq}	Erro	Energia	R_{eq}	Erro	Energia	R_{eq}	Erro
$\alpha = 0$	<i>H</i>	-84.9	3.468	0.0	-201.7	3.300	0.1	-376.3	3.515	0.2	-554.8	3.559	0.0
	<i>L</i>	0.3	3.894	0.0	0.5	5.142	2.5	0.4	7.012	4.9	0.7	7.068	11.6
	<i>T_a</i>	-117.9	3.207	0.0	-193.8	3.197	0.0	-276.1	3.506	0.0	-362.7	3.590	0.0
	<i>T_b</i>	0.3	3.783	0.8	-16.2	3.952	0.4	-182.1	4.051	0.0	-1045.2	3.857	0.4
	<i>X</i>	-148.3	3.272	0.0	-179.9	3.364	0.0	-304.7	3.503	0.0	-371.3	3.740	0.1
	<i>Z</i>	-41.8	3.578	0.0	-116.9	3.777	0.0	-145.6	3.953	0.0	-207.3	4.503	0.0
$\alpha = \pi/2$	<i>H</i>	-5.9	3.923	0.0	-66.5	3.398	0.0	-199.2	3.482	0.0	-200.5	3.607	0.0
	<i>L</i>	0.3	3.894	0.0	0.5	5.142	2.5	0.4	7.012	4.9	0.7	7.068	11.6
	<i>T_a</i>	-7.0	3.608	0.0	-57.5	3.292	0.1	-59.0	3.594	0.3	-119.2	3.619	0.1
	<i>T_b</i>	-150.7	3.189	0.0	-331.8	3.475	0.0	-52.8	4.351	0.0	0.6	7.341	5.2
	<i>X</i>	-13.6	3.771	0.0	-71.3	3.399	0.0	-195.6	3.572	0.0	-1064.9	2.837	9.5
	<i>Z</i>	-131.0	3.183	0.0	-139.2	3.663	0.0	-113.7	3.783	0.0	-215.7	4.492	0.2
$\alpha = \pi$	<i>H</i>	-0.4	3.762	0.6	-58.5	3.213	0.1	-79.8	3.904	0.1	-151.5	3.458	0.2
	<i>L</i>	0.3	3.894	0.0	0.5	5.142	2.5	0.4	7.012	4.9	0.7	7.068	11.6
	<i>T_a</i>	-117.9	3.207	0.0	-193.9	3.197	0.0	-276.1	3.506	0.0	-362.7	3.590	0.0
	<i>T_b</i>	-216.8	3.010	0.0	-403.5	3.380	0.1	-917.9	3.813	0.7	-1612.6	3.336	2.0
	<i>X</i>	-8.9	3.538	0.0	-60.1	3.255	0.2	-100.6	3.394	0.0	-123.4	3.587	0.1
	<i>Z</i>	-164.8	3.048	0.0	-162.0	3.554	0.0	-173.2	3.549	0.0	-284.3	4.303	0.0

Figura 5.1 - Sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$

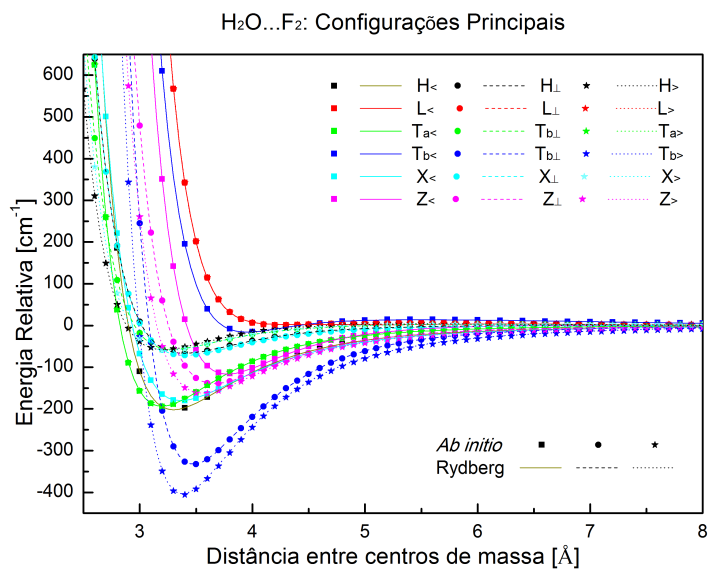


(a) Energia relativa das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de H_2O e H_2

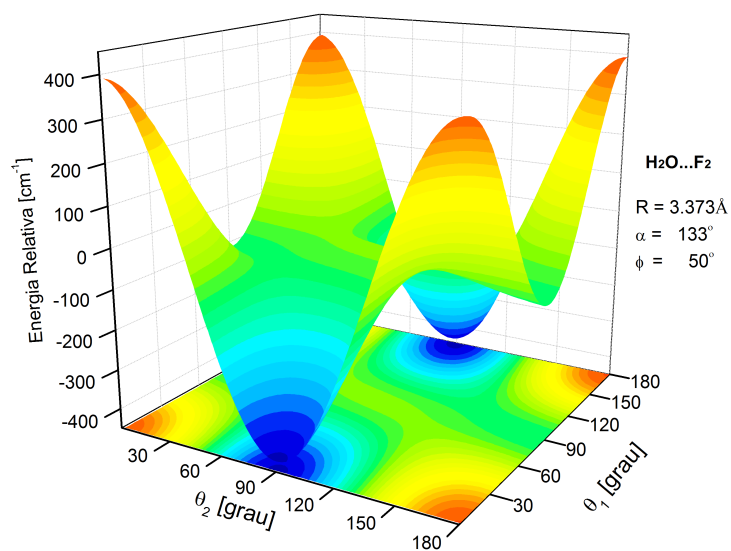


(b) Energia relativa em função dos ângulos polares (θ_1, θ_2) , com $R=3,016 \text{ \AA}$, $\alpha=207,315^\circ$ e $\phi=31,543^\circ$.

Figura 5.2 - Sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$

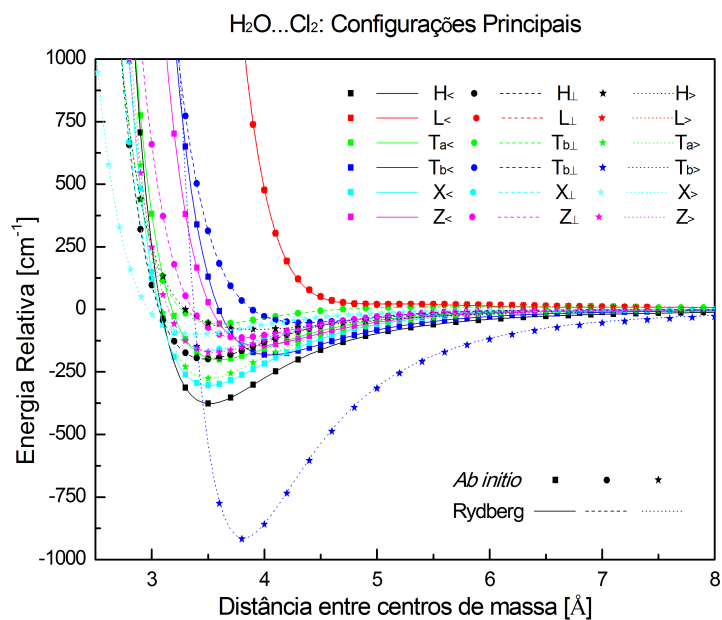


(a) Energia relativa das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de H_2O e F_2

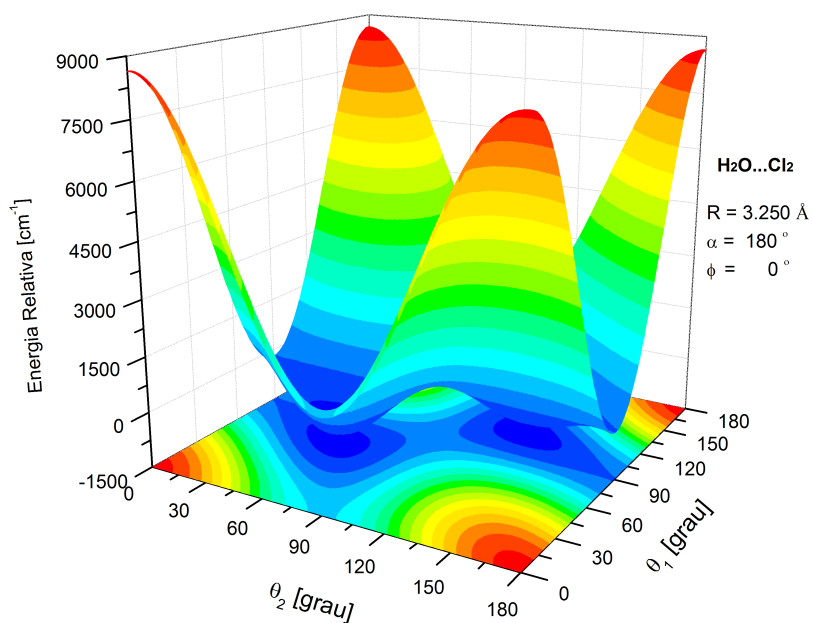


(b) Energia relativa em função dos ângulos polares (θ_1 , θ_2), com $R=3,373 \text{ \AA}$, $\alpha=132,843^\circ$ e $\phi=50,476^\circ$.

Figura 5.3 - Sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$

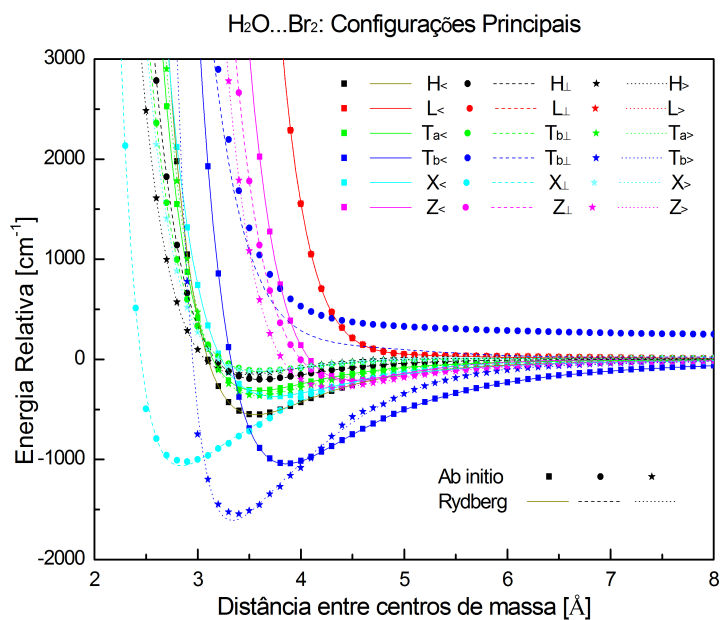


(a) Energia relativa das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de H_2O e Cl_2

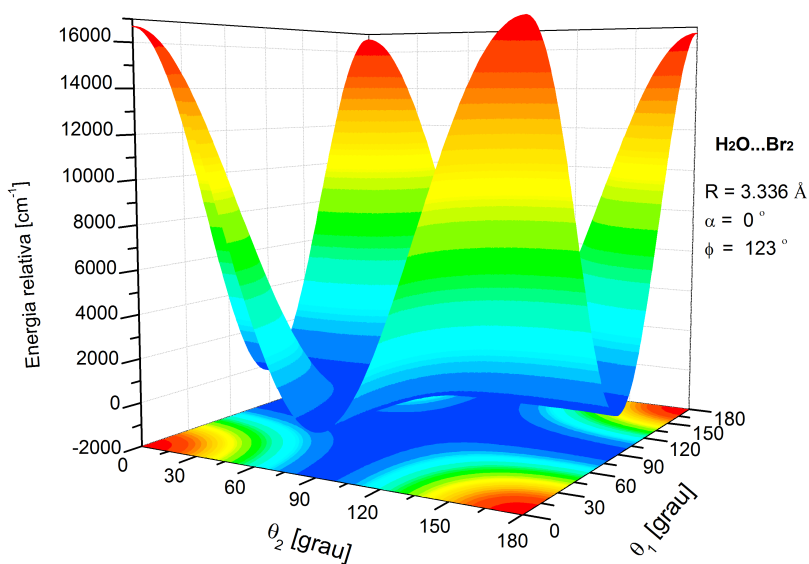


(b) Energia relativa em função dos ângulos polares (θ_1 , θ_2), com $R=2,515 \text{ \AA}$, $\alpha=180,000^\circ$ e $\phi=0,000^\circ$.

Figura 5.4 - Sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$



(a) Energia relativa das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de H_2O e Br_2

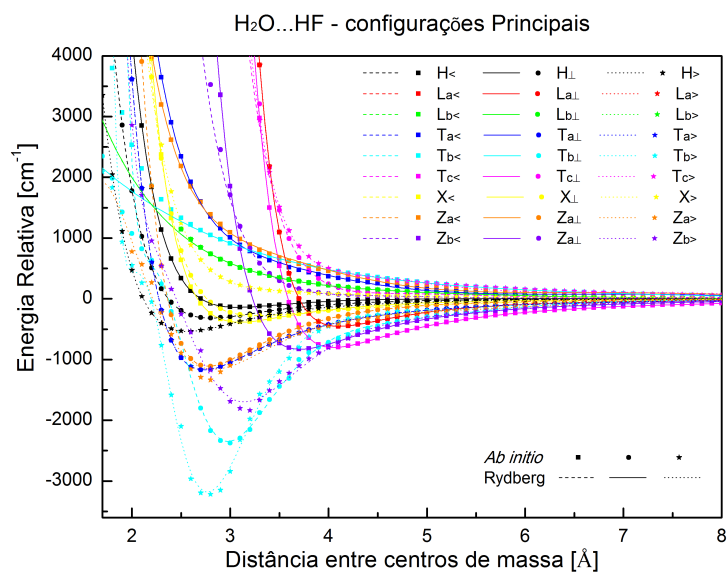


(b) Energia relativa em função dos ângulos polares (θ_1 , θ_2), com $R=3,336 \text{ \AA}$, $\alpha=0,000^\circ$ e $\phi=123,052^\circ$.

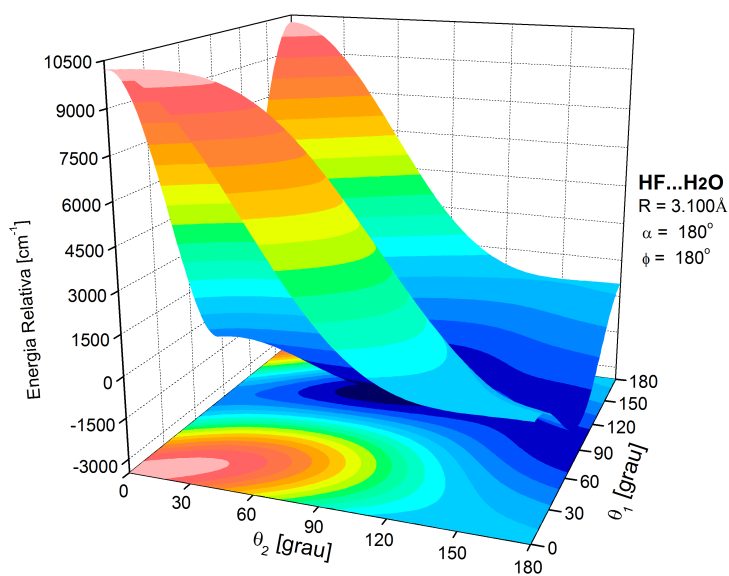
Tabela 5.10 - Energias de ligação, distâncias de equilíbrio (R_{eq}) e Erros (RMS) calculados para os sistemas $H_2O \cdots HX$, com $X=H, F, Cl$ e Br , considerando as 9 configurações principais. As distâncias são apresentadas em \AA e as energias em cm^{-1}

		$H_2O \cdots HF$			$H_2O \cdots HCl$			$H_2O \cdots HBr$		
		Energia	R_{eq}	Erro	Energia	R_{eq}	Erro	Energia	R_{eq}	Erro
$\alpha = 0$	H	-139.1	3.082	0.0	-224.8	3.726	0.0	-243.3	3.851	0.0
	L_a	-449.8	4.109	0.4	-80.7	3.759	0.0	-35.4	5.287	0.0
	L_b	0.1	9.569	2.8	1.3	6.630	3.4	0.7	7.302	4.1
	T_a	0.8	2.733	0.7	-421.2	3.292	0.1	-426.6	3.635	0.1
	T_b	0.1	11.469	5.6	0.5	8.803	1.5	0.5	8.048	2.6
	T_c	-801.9	4.053	2.0	-163.2	3.673	0.2	-64.6	3.867	0.0
	X	-382.7	3.098	0.1	-398.9	3.521	1.8	-417.0	3.663	0.0
	Z_a	0.7	6.457	5.8	1.2	6.429	2.0	1.3	4.799	2.5
	Z_b	-837.1	3.711	0.1	-330.3	3.661	0.1	-244.6	3.827	0.0
$\alpha = \pi/2$	H	-316.6	2.803	0.7	0.2	5.538	2.7	1.3	4.500	0.0
	L_a	-450.0	4.108	0.4	-80.7	3.759	0.0	-35.4	5.287	0.0
	L_b	0.1	9.569	2.8	0.1	9.705	8.3	0.7	7.302	3.1
	T_a	-1171.7	2.684	1.4	-511.8	3.454	0.2	-426.6	3.635	0.1
	T_b	-2330.7	2.977	1.2	-1266.2	3.243	1.3	-1269.0	3.477	0.1
	T_c	1.3	7.278	3.3	-273.4	3.345	0.1	-430.0	3.310	0.0
	X	-276.9	3.273	0.4	-130.6	3.848	0.1	-103.0	4.019	0.0
	Z_a	-1108.8	2.776	0.7	0.9	6.510	1.4	0.6	6.959	6.4
	Z_b	0.6	6.818	8.8	-106.9	4.500	0.2	-143.3	4.679	0.0
$\alpha = \pi$	H	-534.4	2.565	5.4	0.8	6.230	1.9	0.6	6.322	1.1
	L_a	-450.0	4.108	0.4	-80.7	3.759	0.0	-35.4	5.287	0.0
	L_b	0.1	9.569	2.8	0.1	9.705	8.3	0.7	7.302	3.1
	T_a	-712.0	2.733	0.7	-701.9	3.454	0.4	-427.1	3.635	0.1
	T_b	-3158.0	2.769	2.2	-2046.8	3.142	1.1	-1835.4	3.346	0.4
	T_c	2.3	6.766	4.3	-264.8	3.228	1.0	-500.9	3.184	0.1
	X	0.9	6.008	3.5	0.6	5.331	16.4	0.4	4.932	7.1
	Z_a	-1147.9	2.831	3.9	-950.0	3.213	0.7	-797.9	3.405	0.2
	Z_b	-1685.6	3.141	1.9	-127.7	3.481	1.3	-259.1	3.483	0.2

Figura 5.5 - Sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$

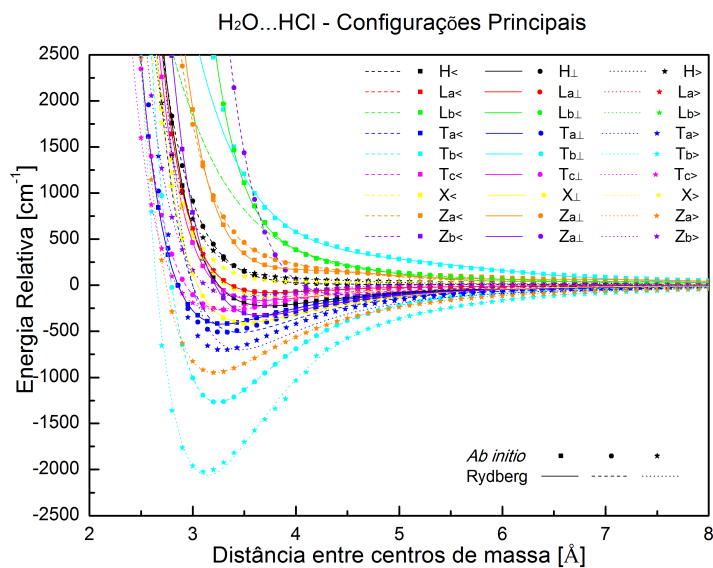


(a) Energia relativa das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de H_2O e HF

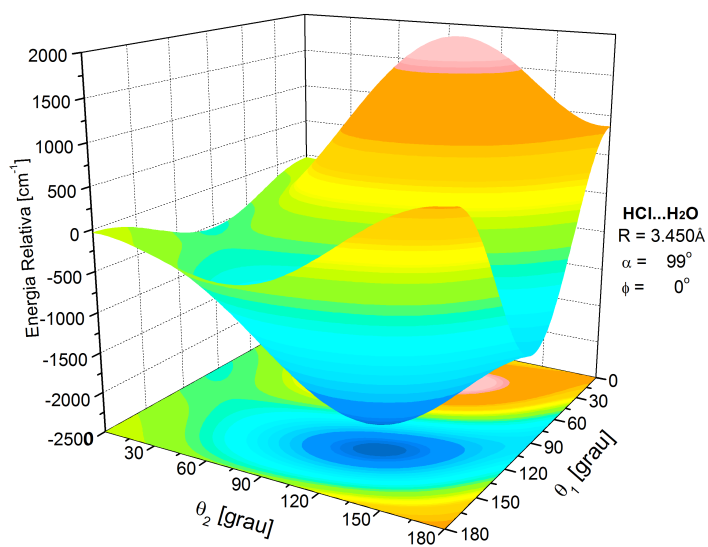


(b) Energia relativa em função dos ângulos polares (θ_1 , θ_2), com $R=3,100 \text{ \AA}$, $\alpha=180,000^\circ$ e $\phi=180,000^\circ$.

Figura 5.6 - Sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$

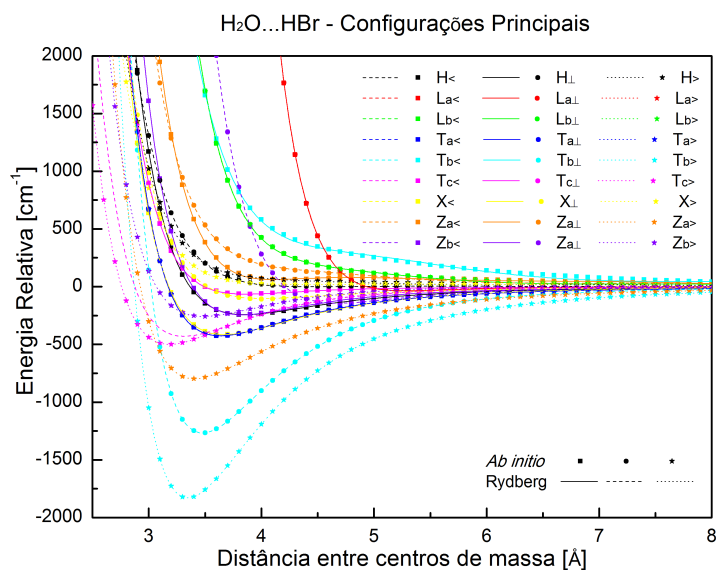


(a) Energia relativa das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de H_2O e HCl

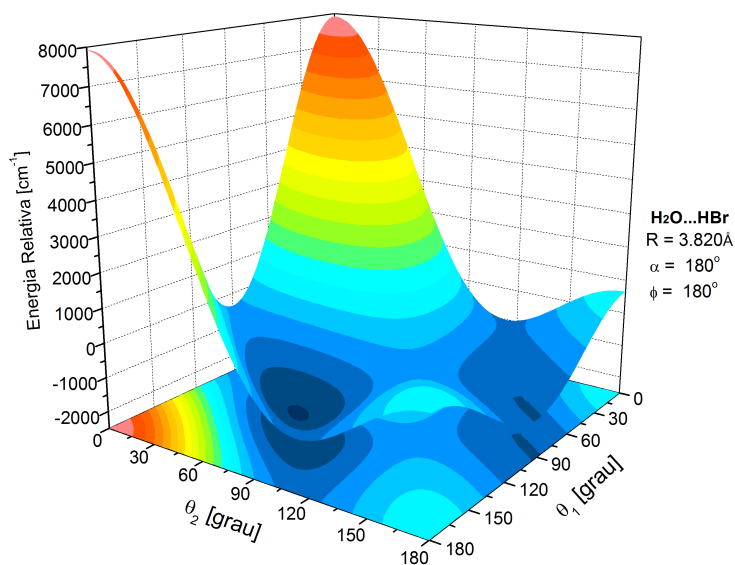


(b) Energia relativa em função dos ângulos polares (θ_1, θ_2) , com $R=3,450 \text{ \AA}$, $\alpha=98,668^\circ$ e $\phi=180,000^\circ$.

Figura 5.7 - Sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$



(a) Energia relativa das configurações principais em função da distância entre os centros de massa de H_2O e HBr



(b) Energia relativa em função dos ângulos polares (θ_1, θ_2) , com $R=3,820 \text{ \AA}$, $\alpha=810,000^\circ$ e $\phi=180,000^\circ$.

5.3 Configurações Testes

Visando demonstrar a aplicabilidade da metodologia demonstrada neste trabalho, construiu-se geometrias extras, as quais chamamos de configurações testes, com ân-

gulos diferentes dos estabelecidos nas configurações principais.

Para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$, os ângulos considerados na estrutura molecular utilizada como modelo de estudo foram $\theta_1=15^\circ$, $\theta_2=110^\circ$ e $\phi=70^\circ$ (veja a Figura 5.9(a)). Para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, os ângulos foram $\theta_1=170^\circ$, $\theta_2=135^\circ$ e $\phi=70^\circ$ (veja a Figura 5.9(b)).

Os pontos “ab initio” calculados com as configurações testes foram comparados com os pontos gerados pelo modelo apresentado na Seção 3.2 e sua representação gráfica pode ser observada na Figura 5.9. Com este estudo, fica demonstrado que a metodologia utilizada neste trabalho é válida para reproduzir a superfície de energia potencial independente das configurações principais escolhidas, sendo possível interpolar para quaisquer ângulos.

5.4 Termos isotrópicos

O termo isotrópico total da energia potencial é dado pela função ν_{00}^0 (equações 3.8 e 3.11). Este termo é importante por existir a possibilidade de medi-lo experimentalmente usando feixe molecular (PIRANI et al., 2006), além de poder compará-lo com sistemas semelhantes, obtendo uma determinada referência.

No Capítulo 3 “SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (SEP)”, seção 3.2 “Metodologia e desenvolvimento”, encontra-se demonstrada a função ν_{00}^0 na equação 3.8 para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e na equação 3.10 para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, além dos termos anisotrópicos ($\nu_{02}^2, \nu_{20}^2, \nu_{22}^0, \nu_{22}^2, \nu_{22}^4$ e $\nu_{01}^1, \nu_{02}^2, \nu_{20}^2, \nu_{21}^1, \nu_{21}^3, \nu_{22}^0, \nu_{22}^2, \nu_{22}^4$ respectivamente).

A Figura comparativa 5.10, mostra os termos isotrópicos do potencial de interação molecular (ν_{00}^0) como uma função da distância entre os centros de massa (R) para os sistemas estudados neste trabalho ($\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$).

Comparando os termos isotrópicos na SEP do sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$, quando o átomo X é igual ao F, Cl e Br, as energias ajustadas são bem próximas entre si (99,6 - 103,9 e 133,1 cm^{-1} respectivamente).

Quando o átomo X trata-se do H, sua energia é bem inferior em relação às demais, em torno de 50% da energia quando o átomo é o F (46,6 cm^{-1}). Já as distâncias de equilíbrio são próximas entre os átomos H e F, e entre os átomos Cl e Br; Mas são distantes entre as duplas.

Na SEP do sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, observa-se que há grande diferença entre as energias dos termos isotrópicos (HF: 99,6, HCl: 125.4 e HBr: 82.8 cm^{-1}) e quanto maior for o valor da energia, menor fica a distância entre os centros de massa. Estas constatações podem ser observadas graficamente através da Figura 5.10.

A tabela 5.11 mostra os resultados obtidos para os termos isotrópicos dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, respectivamente, referente às energias de ligação (apresentadas na unidade cm^{-1}) e distância de equilíbrio (*Angstrom*), e compara-os com valores de estudos realizados anteriormente (CRUZ, 2014) e de referência.

Na Figura 5.11 é possível relacionar a evolução da Energia Potencial com a Distância de Equilíbrio dos termos isotrópicos para os complexos $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, compará-los com sistemas semelhantes ($\text{H}_2\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\cdots\text{HX}$) e observar claramente o que ocorre com a variação do átomo X.

Em estudos de sistemas semelhantes (CRUZ, 2014), a energia mais baixa dos complexos também foi apresentada pelo átomo de hidrogênio, como esperado. Na sequência dos átomos (F - Cl - Br) havia um aumento gradativo discreto na energia, enquanto que na variação da distância entre estes átomos observou-se o mesmo comportamento, exceto para o flúor no sistema $\text{H}_2\cdots\text{F}_2$ que apresentou diminuição na distância de equilíbrio.

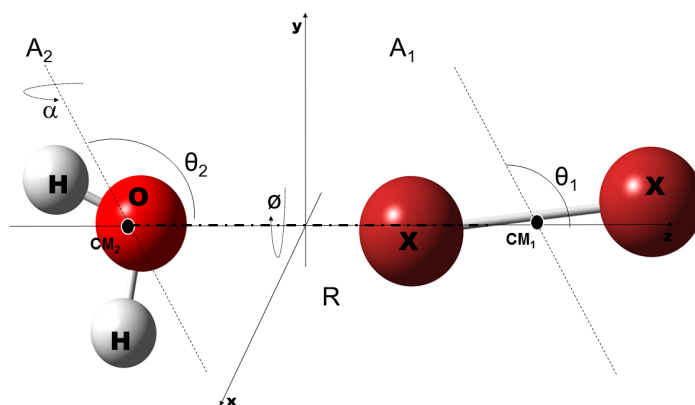
Porém, nos sistemas estudados neste trabalho, é possível observar que a variação da energia entre as moléculas cresce na medida em que aumenta o número atômico, exceto para o bromo no sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$ que apresentou um valor 35% menor em relação à energia apresentada pelo cloro. Quanto à distância de equilíbrio entre as moléculas, era de se esperar que houvesse um crescimento gradativo entre os complexos se não fosse pela distância apresentada pelo flúor no sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$.

5.5 Resultados da SAPT

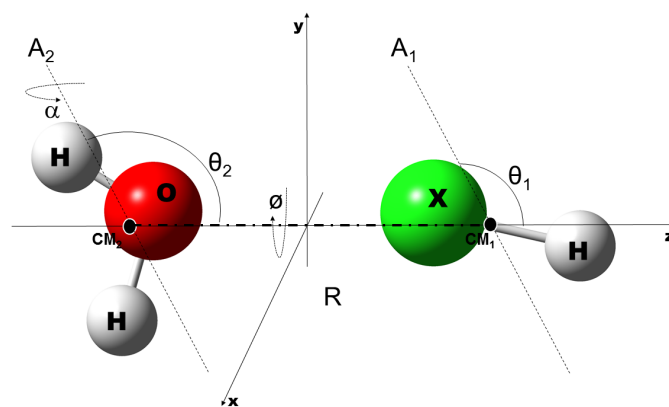
A configuração principal que apresentou a maior estabilidade com energia superior às demais configurações consideradas foi a $T_{b>}$ para cada sistema estudado. Suas geometrias foram otimizadas nos nove graus de liberdade com o MP2/aug-cc-pVQZ, utilizando o programa Gaussian09 (FRISCH et al., 2009).

Estas geometrias são apresentadas na Figura 5.12 para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$. É possível observar que nesses complexos o ângulo α não é 180° , como tinha sido considerado pela SEP. No caso do H_2 , esse ângulo é bem próximo do 180° , mas para o F_2 e Br_2 está em torno de 149° . Para HF, o valor deste ângulo está em

Figura 5.8 - Figuras representativas das Configurações Testes para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, com $\alpha=\pi$



(a) Estrutura molecular do complexo $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$, utilizado como modelo de estudo de configurações testes, com ângulos $\theta_1=15^\circ$, $\theta_2=110^\circ$ e $\phi=70^\circ$.



(b) Estrutura molecular do complexo $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, utilizado como modelo de estudo de configurações testes, com ângulos $\theta_1=170^\circ$, $\theta_2=135^\circ$ e $\phi=70^\circ$.

Tabela 5.11 - Comparação dos resultados para os termos isotrópicos referente às energias de ligação e distância de equilíbrio dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, com $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br . As distâncias (D) estão demonstradas em Å e as energias (E) estão em unidades de cm^{-1}

	Teórico		Referência	
	Energia	Distância	Energia	Distância
$\text{H}_2\cdots\text{H}_2$	22.0 ^a	3.474 ^a	25.1 ^b 24.1 ^c	3.434 ^b 3.482 ^c
$\text{H}_2\cdots\text{F}_2$	45.5 ^a	3.657 ^a	40.9 ^e	3.483 ^e
$\text{H}_2\cdots\text{Cl}_2$	46.2 ^a	4.427 ^a	53.2 ^e	3.994 ^e
$\text{H}_2\cdots\text{Br}_2$	48.0 ^a	4.624 ^a	56.1 ^e	3.875 ^e
$\text{H}_2\cdots\text{HF}$	53.0 ^a	3.296 ^a	40.1 ^e	3.342 ^e
$\text{H}_2\cdots\text{HCl}$	53.1 ^a	3.811 ^a	45±2 ^d	3.990 ^d
$\text{H}_2\cdots\text{HBr}$	56.2 ^a	3.946 ^a	56.1 ^e	3.875 ^e
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$	46.6	3.462	39.2 ^e	3.574 ^e
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$	99.6	3.605	77.7 ^e	3.681 ^e
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$	103.9	4.163	111.3 ^e	4.114 ^e
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$	133.1	4.338	119.7 ^e	4.281 ^e
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$	96.6	4.040	69.8 ^e	3.562 ^e
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$	125.4	3.689	96.4 ^e	3.890 ^e
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$	82.8	4.523	109.4 ^e	4.006 ^e

^a (CRUZ, 2014) ^b (DIEP; JOHNSON, 2000) ^c (SCHEER et al., 2007)

^d (ANDERSON et al., 1998) ^e (BARRETO et al., 2010)

127° e para os demais em 131°.

As geometrias otimizadas do $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, em geral, têm um aumento no comprimento da ligação, exceto para o H_2 e Cl_2 que tem uma diminuição; para o H_2O , a ligação O-H tende a aumentar, bem como o ângulo H-O-H, exceto para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$ que a ligação O-H diminui e para o complexo $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ que o ângulo H-O-H diminui.

Os resultados foram interpretados usando a metodologia SAPT (BUKOWSKI et al., 2009) através do código computacional PSI4 (PARRISH et al., 2017) obtendo a energia de interação (quantitativa e qualitativa) no ponto de equilíbrio.

Por se tratar de um cálculo consideravelmente rápido em comparação aos cálculos da SEP, os cálculos SAPT foram realizados em 3 bases distintas (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ) o que permitiu algumas considerações.

Sabendo que cada contribuição energética é calculada com base em correções pertur-

bativas, quanto mais funções se utilizar, melhor será o resultado alcançado, ou seja, da base mais simples para a mais complexa, espera-se diminuir os erros relativos de cálculos e obter um resultado cada vez mais refinado qualificando a contribuição energética presente e predominante na interação molecular.

Na tabela 5.12 é possível verificar a diferença percentual calculada nas diferentes bases para a configuração principal mais energética dos sistemas estudados.

Baseado na dependência das principais contribuições energéticas, espera-se que os complexos $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$ apresentem maior energia eletrostática por se tratar de um sistema apolar onde há contribuições entre dipolos e quadrupolos, pois esse tipo de contribuição energética está diretamente relacionado com os momentos de multipolo permanentes; na molécula apolar só é possível existir interação entre quadrupolos, por isso nesta situação a energia eletrostática tende a ser menor. A energia de indução está relacionada à polarizabilidade das moléculas. Para sistemas com molécula apolar interagindo com molécula polar, como é o caso do $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{X}_2$, esta contribuição tende a ser menor uma vez que somente a molécula de H_2O contribui no cálculo com seu momento de dipolo. A contribuição energética dispersão tende a ser maior em sistemas que apresentem potencial de ionização e polarizabilidade elevados, como é o caso do complexo $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{X}_2$. Estas observações podem ser visualizadas nas figuras 5.15(a), 5.15(b) e 5.15(c).

Observa-se para todos os sistemas que a energia eletrostática é a que se apresenta em maior quantidade, variando entre 45 a 65%. Já a contribuição da Energia de Dispersão apresenta uma variação na faixa de 15 a 35%, exceto para o sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$, pois esta contribuição energética está totalmente relacionada ao potencial de ionização dos átomos. Já a contribuição da Energia de Indução permaneceu no intervalo de 13 a 25% da energia total da interação.

Os resultados obtidos pelo cálculo nas três bases distintas são apresentados na Figura 5.13. Esta figura compara os resultados dos sistemas $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$ na forma de gráfico de barras, sendo que no topo de cada barra há uma letra indicando a base de cálculo utilizada (na primeira barra os resultados referentes aos cálculos na base aug-cc-pVDZ, na segunda barra referente à base aug-cc-pVTZ e na terceira barra na base aug-cc-pVQZ).

Observa-se que a contribuição eletrostática tende a diminuir conforme aumentamos o conjunto de base, exceto para o sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2$ e a contribuição da dispersão tende a aumentar conforme se aumenta o conjunto de base. O sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$

Tabela 5.12 - Comparação dos resultados dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, onde $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br , para a configuração principal mais energética com geometria otimizada. As contribuições foram calculadas pela metodologia SAPT com bases aumentadas e são dadas em porcentagem [%]

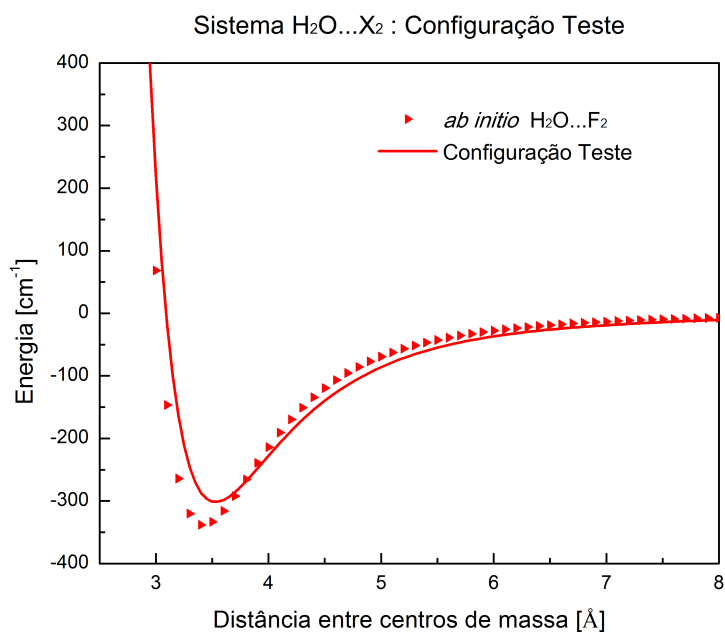
	aug-cc-pVDZ			aug-cc-pVTZ			aug-cc-pVQZ		
	E	I	D	E	I	D	E	I	D
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$	46,32	24,75	28,93	50,20	15,00	34,79	50,05	13,53	36,43
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$	56,52	15,66	27,82	52,05	12,77	35,18	49,52	14,84	35,64
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$	57,18	22,03	20,78	53,57	19,97	26,46	52,37	19,31	28,32
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$	57,24	25,08	17,69	55,11	20,63	24,26	53,49	20,18	26,33
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$	66,80	22,58	10,61	64,03	22,85	13,12	63,15	23,13	13,72
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$	62,61	22,30	15,08	60,23	21,42	18,35	58,55	22,63	18,83
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$	60,53	22,86	16,61	58,04	21,94	20,02	57,15	22,08	20,77

E: Eletrostática; I: Indução; D: Dispersão

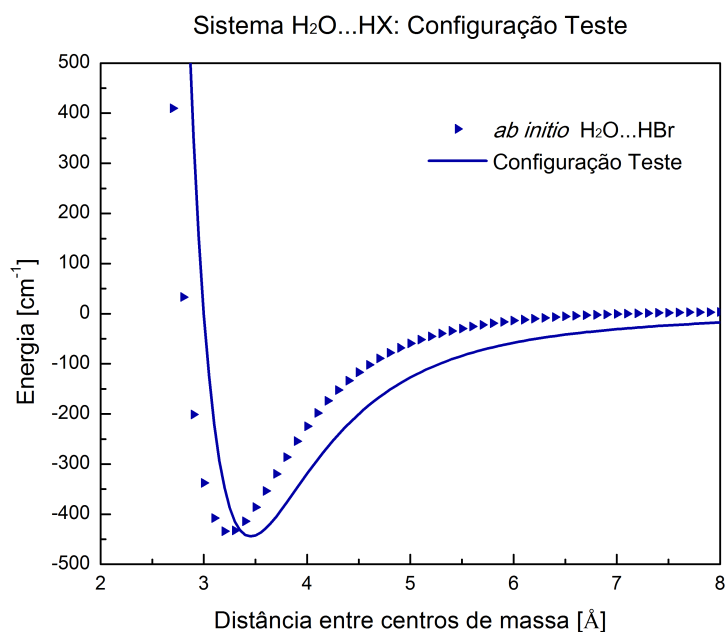
é o que possui maior quantidade de contribuição eletrostática e, ao contrário dos demais sistemas, o $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$ é o único que apresenta aumento na contribuição de indução.

Na tabela 5.13 são mostrados os resultados calculados pela metodologia SAPT, os quais podemos comparar com os valores encontrados nos cálculos da SEP. Para os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$, os valores calculados na SEP para a configuração principal mais estável, ($T_{b>}$), possuem valores aproximados aos calculados pela SAPT0. Os sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ tiveram seus valores calculados na SEP aproximados aos calculados na SAPT2+3(CCD), SAPT2+(3)(CCD) e SAPT2+ respectivamente.

Figura 5.9 - Complexos $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$: para cada sistema, foi proposto uma configuração teste com valores aleatórios para os ângulos, com base na otimização da geometria da configuração principal mais estável



(a) Energias calculadas para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e comparadas com o modelo matemático, com base na geometria teste escolhida ($\theta_1=15^\circ$, $\theta_2=110^\circ$ e $\phi=70^\circ$).



(b) Energias calculadas para o sistema $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ e comparadas com o modelo matemático, com base na geometria teste escolhida ($\theta_1=170^\circ$, $\theta_2=135^\circ$ e $\phi=70^\circ$).

Figura 5.10 - Comparativo entre Termos Isotrópicos de Sistemas semelhantes. Corte radial unidimensional da energia para várias distâncias de centro de massa através da superfície de energia potencial dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ (X = H, F, Cl e Br).

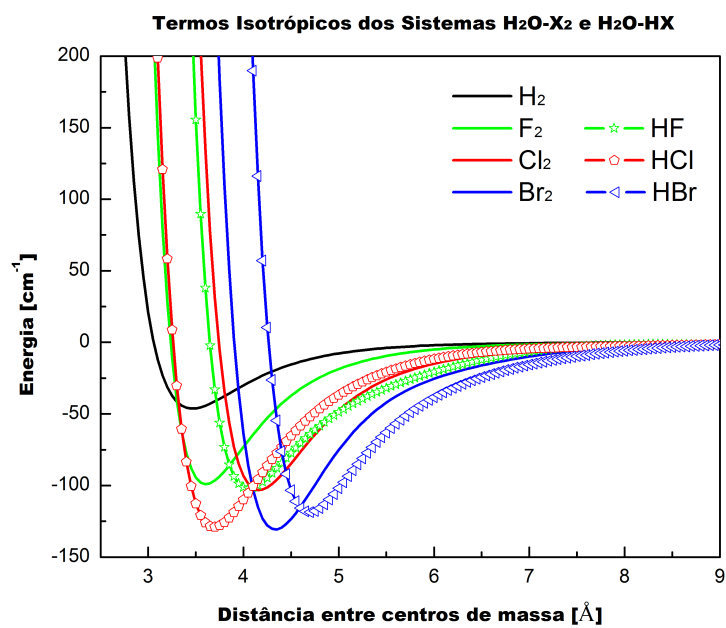
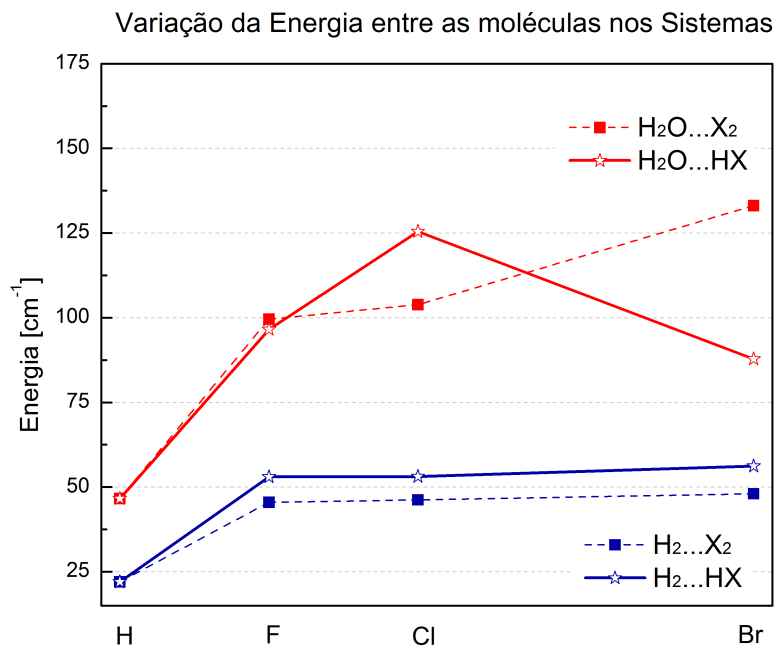
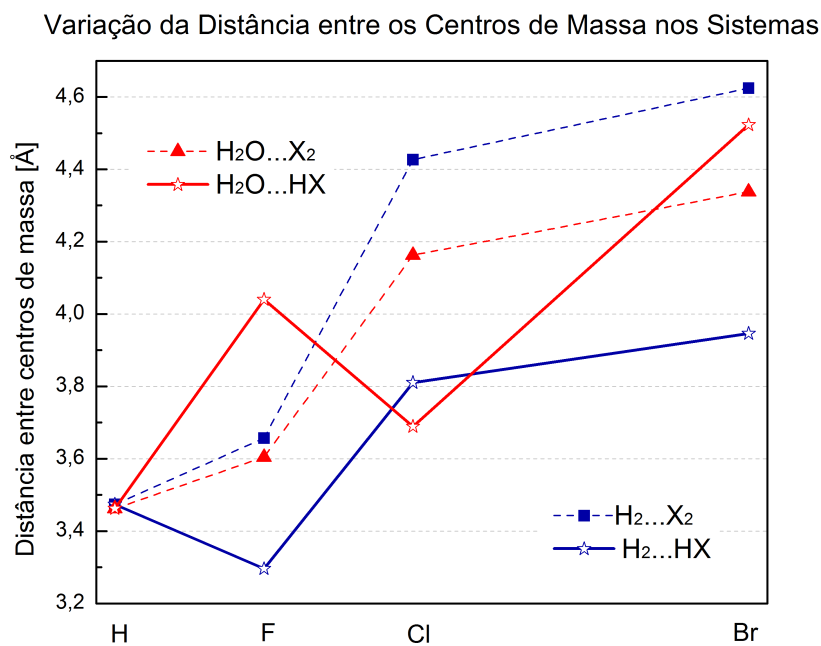


Figura 5.11 - Evolução da Energia Potencial e da Distância de Equilíbrio para os sistemas $H_2 \cdots X_2$, $H_2 \cdots HX$, $H_2O \cdots X_2$ e $H_2O \cdots HX$, com $X=H, F, Cl$ e Br , representados pelos seus números atômicos.



(a) Comparação em relação à Energia.



(b) Comparação em relação à Distância de Equilíbrio.

Figura 5.12 - Geometrias otimizadas dos complexos $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$.

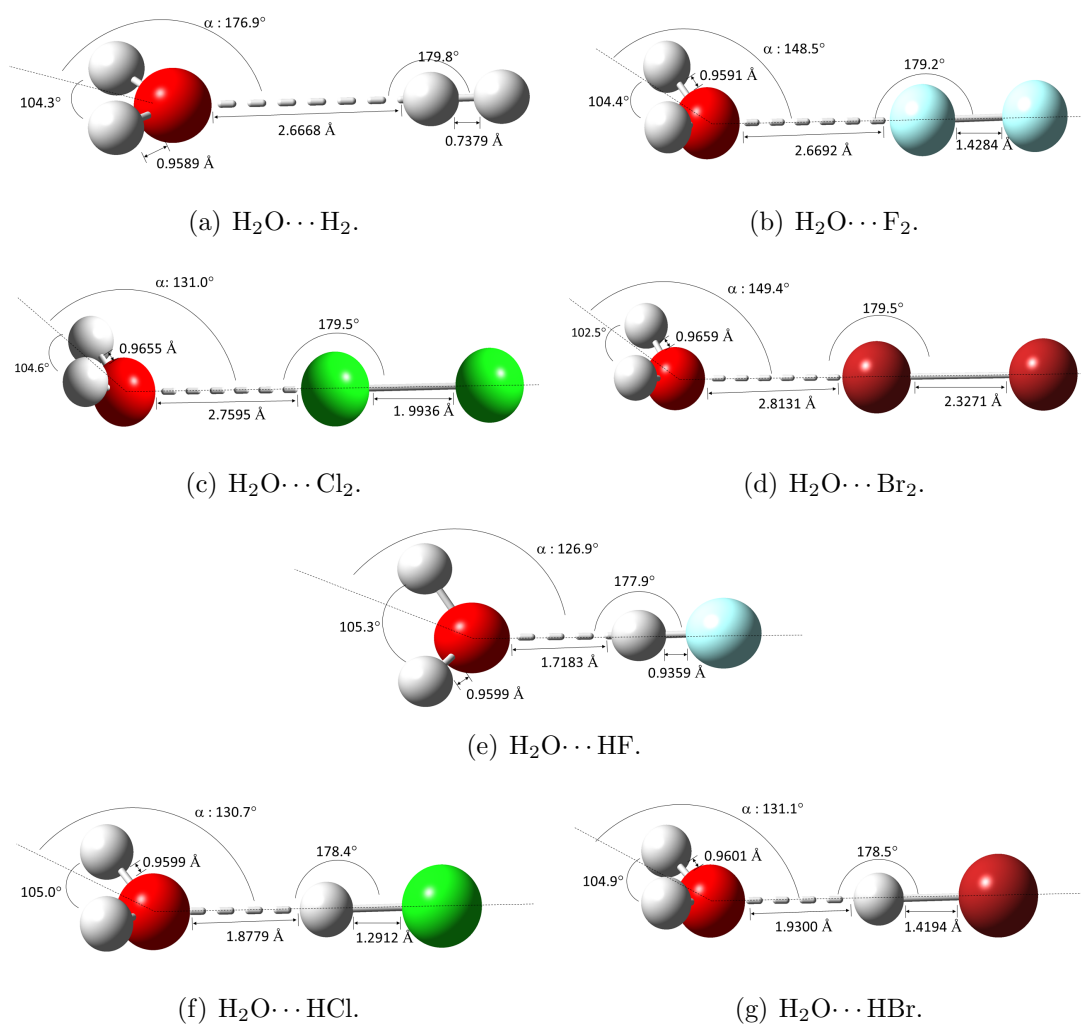


Figura 5.13 - Principais contribuições energéticas calculadas nas bases aumentadas aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ de uma geometria otimizada para os sistemas $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$, com $\text{X}=\text{H}$, F , Cl e Br .

Sistema Estudado com as Bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ

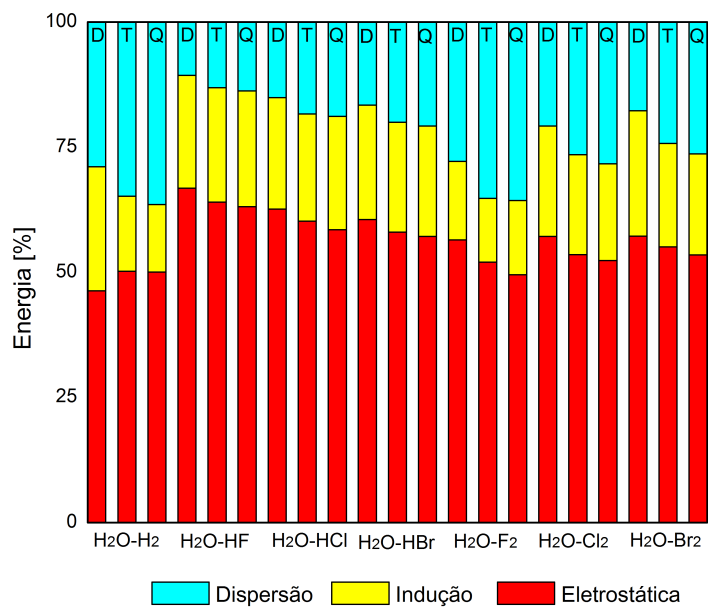
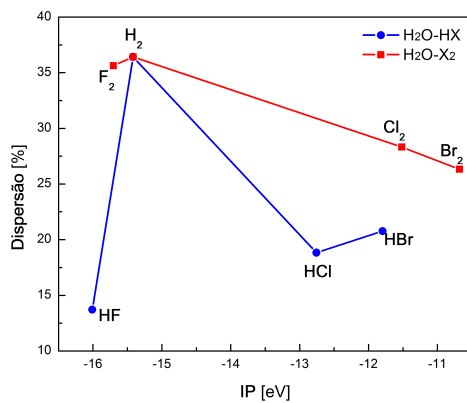
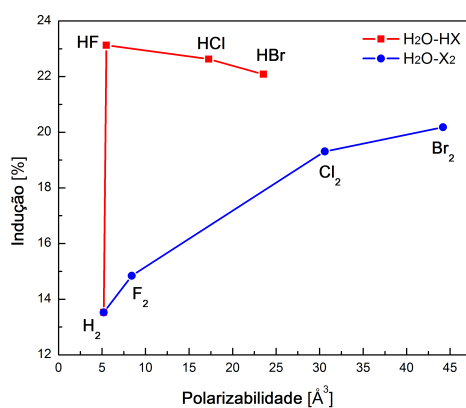


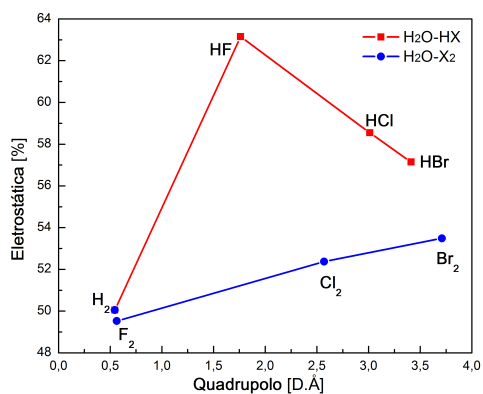
Figura 5.14 - Dependência das principais contribuições energéticas dos sistemas $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$, com $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br .



(a) Contribuição da Dispersão em relação ao Potencial de Ionização.



(b) Contribuição da Indução em relação a Polarização.



(c) Contribuição da Eletrostática em relação ao Quadrupolo.

Tabela 5.13 - Resultados obtidos dos cálculos utilizando via Metodologia SAPT, em cm^{-1} , para a geometria otimizada dos sistemas H_2O-HX e H_2O-X_2 , onde X representa os átomos de Hidrogênio, Fluor, Cloro e Bromo.

Contribuição	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	HF	HCl	HBr
Electrostática	-218.2	-472.5	-1592.8	-2204.1	-3805.0	-2828.8	-2440.9
Troca	219.5	574.7	2056.7	2877.3	3088.8	2913.6	2687.2
Indução	-59.0	-141.6	-587.3	-831.6	-1393.5	-1093.3	-943.3
Dispersão	-158.8	-340.0	-861.3	-1084.9	-826.5	-909.6	-887.0
HF	-101.2	-57.7	-350.3	-480.4	-2666.5	-1340.2	-1000.0
SAPT0	-246.5	-400.3	-1216.5	-1571.8	-3361.8	-2213.5	-1867.5
SAPT2	-206.3	-432.2	-1053.1	-1329.5	-2799.8	-1902.9	-1599.0
SAPT2+	-227.1	-442.7	-1057.9	-1331.7	-2930.1	-1950.6	-1640.8
SAPT2+(3)	-220.9	-389.0	-978.0	-1229.2	-2914.5	-1903.5	-1580.7
SAPT2+3	-217.9	-391.0	-999.8	-1263.6	-2950.1	-1929.3	-1598.2
SAPT2+(*)	-225.6	-431.1	-1042.7	-1311.5	-2916.2	-1939.5	-1626.5
SAPT2+(3)(*)	-219.5	-377.3	-962.7	-1208.9	-2900.6	-1892.4	-1566.5
SAPT2+3(*)	-216.5	-379.3	-984.6	-1243.3	-2936.2	-1918.1	-1584.0
SEP	-216.8	-403.5	-917.9	-1612.6	-3157.9	-2046.8	-1835.4
CT-I (D)	-43.7	-72.0	-401.8	-736.3	-1155.0	-738.7	-599.9
CT-I (M)	-32.3	-49.6	-223.4	-357.3	-812.5	-484.6	-381.0
CT	-11.4	-22.4	-178.4	-379.0	-342.4	-254.1	-219.0

*: CCD; CT: Transferencia de Carga; I: Indução; D: Dímero; M: Monômero

6 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste estudo utilizamos a metodologia modelo “rotor-rígido”, onde as geometrias das moléculas (configurações principais) foram mantidas fixas numa configuração de equilíbrio, proporcionando uma redução no número de graus de liberdade de um sistema de 5 corpos. O número mínimo de configurações principais necessárias para resolver as equações e obter a Superfície de Energia Potencial foi determinado de acordo com as características de cada sistema, sendo 18 configurações para o $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e 27 configurações para o $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$. Dentre estas configurações, algumas se mostraram invariantes em relação à rotação da molécula H_2O , e com isso esses números se reduziram para 15 e 23, respectivamente. A partir disso, foram realizados cálculos (*ab initio*) com o programa MOLPRO10, “*single point*” dentro da metodologia supramolecular, com a finalidade de representar a Superfície de Energia Potencial (SEP) de cada sistema, utilizando o código de estrutura eletrônica que resolve a equação de Schrödinger eletrônica para posições predefinidas dos núcleos, usando a aproximação de Born-Oppenheimer.

Os primeiros resultados obtidos proporcionaram quantificar as energias e identificar a provável configuração principal existente em cada sistema. Os dados foram comparados com as referências, porém para a maioria das SEP’s não há estudos publicados. Um dos parâmetros importantes resultantes deste estudo foi o cálculo das energias isotrópicas que foram comparadas com sistemas semelhantes estudados anteriormente durante o período de Mestrado, mostrando o aumento sistemático das energias com a variação dos átomos, ou seja, a energia cresce em conformidade com o átomo estudado (do que possui menos elétrons para o que possui mais elétrons).

Foi verificado que os potenciais fornecidos pelos cálculos *ab initio* são altamente anisotrópicos, apresentando mínimos em forma de T, relacionados às características periódicas dos elementos químicos envolvidos no estudo. Estas configurações de mínimo receberam um tratamento diferenciado passando por um cálculo de otimização de geometria, onde as ligações químicas e ângulos formados entre os átomos deixam de ser rígidos. Após este processo, utilizando a metodologia SAPT, calculou-se as principais contribuições energéticas presentes nas interações moleculares e os resultados foram comparados com as energias obtidas na SEP. Com esta metodologia, foi possível quantificar e qualificar as energias obtidas para cada sistema. Os resultados da SAPT, rotor não rígido, mostraram-se de acordo com a SEP, rotor rígido, para todos os sistemas analisados aqui, provando que a metodologia utilizada é válida para clusters de van der Waals.

Além disso, foi realizado um estudo de configurações testes, onde foi possível demonstrar que o modelo matemático proposto para determinadas geometrias é capaz de reproduzir a superfície de energia potencial para quaisquer ângulos de interação molecular.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Os procedimentos realizados neste trabalho poderão ser usados como base para o desenvolvimento de um novo modelo a fim de estudar interações de sistemas cada vez mais complexos.

Estas superfícies desenvolvidas servem de protótipo para trabalhos futuros, tanto para sistemas semelhantes (alterando as moléculas que interagem com a água) quanto para sistemas maiores envolvendo outras moléculas. Existe também a possibilidade de aplicar esta metodologia para superfícies considerando todos os graus de liberdade, voltado para sistemas reativos, porém neste caso cálculos futuros deverão ser empregados para desenvolver um novo sistema de coordenadas que inclua os modos vibracionais.

As energias dos termos isotrópicos calculadas neste trabalho poderão ser medidas experimentalmente e comparadas entre sistemas semelhantes, gerando referências.

Logo, tendo a SEP representada, abre-se uma gama de estudos como cálculos de dinâmica, determinação do segundo coeficiente virial e de superfícies excitadas. Além de poder explorar muito mais a metodologia SAPT, calculando ponto a ponto da superfície, permitindo o melhor entendimento das ligações químicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, D. T.; SCHUDER, M.; NESBITT, D. J. Large-amplitude motion in highly quantum clusters: high-resolution infrared absorption studies of jet-cooled h_2hcl and h_2dcl . **Chemical Physics**, v. 239, p. 253, 1998. 72

AQUILANTE, F.; VICO, L. D.; FERRE, N.; GHIGO, G.; MALMQVIST, P.-A.; NEOGRÁDY, P.; PEDERSEN, T.; PITONAK, M.; REIHER, M.; ROOS, B.; SERRANO-ANDRÉS, L.; URBAN, M.; VERYAZOV, V.; LINDH, R. Molcas 7.4. **Journal of Computational Chemistry**, n. 31, p. 224, 2010. 101

AQUILANTI, V.; BARTOLOMEI, M.; CARMONA-NOVILLO, E.; PIRANI, F. The asymmetric dimer $\text{n}_2\text{-o}_2$: characterization of the potential energy surface and quantum mechanical calculation of roto-vibrational levels. **Journal Chemical Physics**, v. 118, n. 5, p. 2214–2222, 2003. 31

BALLE, T. J.; CAMPELL, E. J.; KEENAN, M. R.; FLYGARE, W. H. A new method for observing the rotational spectra of weak molecular complexes: Krhc . **Journal Chemical Physics**, v. 71, p. 2723, 1979. 40

BARRETO, P. R. P.; CAPOBIANCO, A.; ALBERNAZ, A. F. A *sap*t study of the $\text{h}_2\text{o} \times 2$ complexes - $x = \text{h}, \text{n}$ and f . In: **International Conference on Computational Science and Its Applications**, 12., 2012. Salvador, BA: Proceedings ICCSA2012, 2012. p. 67–76. 55

BARRETO, P. R. P.; CRUZ, A. C. P. S.; BARRETO, R. L. P.; PALAZZETTI, F.; ALBERNAZ, A. F.; LOMBARDI, A.; MACIEL, G. S.; AQUILANTI, V. The spherical-harmonics representation for the interaction between diatomic molecules: the general case and applications to co-co and co-hf . **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 337, p. 163–177, 2017. 1

BARRETO, P. R. P.; PALAZZETTI, F.; GROSSI, G.; LOMBARDI, A.; MACIEL, G. S.; VILELA, A. F. A. Range and strength of intermolecular forces for van der waals complexes of the type $\text{h}_2\text{xn-rg}$, with $x = \text{o}, \text{s}$ and $n = 1, 2$. **International Journal of Quantum Mechanics**, v. 110, p. 777–785, 2010. 72

BARTLETT, R. J. Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. **Annual Review of Physical Chemistry**, n. 32, p. 359, 1981. 15

BARTLETT, R. J.; PURVIS, G. D. Many body perturbation-theory, coupled-pair many-electron theory, and importance of quadruple excitations for correlation problem. **International Journal of Quantum Mechanics**, n. 14, p. 516–581, 1978. 4

_____. Quantum mechanics. **International Journal of Quantum Chemistry**, n. 14, p. 561, 1978. 7

BORN, M.; OPPENHEIMER, M. On the quantum theory of molecules. **Annalen der Physik**, n. 84, p. 457, 1927. 4

BOYS, S. F. Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950. 97

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 100, n. 1, p. 65–73, 2002. 43

BRANDOW, B. H. Linked-cluster expansions for the nuclear many-body problem. **Reviews of Modern Physics**, v. 39, p. 771, 1967. 117

BUKOWSKI, R.; CENCEK, W.; JANKOWSKI, P.; JEZIORSKA, M.; JEZIORSKI, B.; KUCHARSKI, S. A.; LOTRICH, V. F.; MISQUITTA, A. J.; MOSZYNSKI, R.; PATKOWSKI, K.; PODESZWA, R.; RYBAK, S.; SZALEWICZ, K.; WILLIAMS, H. L.; WHEATLEY, R. J.; WORMER, P. E. S.; ZUCHOWSKI, P. S. **SAPT2008. An ab initio program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies. sequential and parallel versions. Users Guide**. 2009. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/2335872_SAPT_A_program_for_many-body_symmetry-adapted_perturbation_theory_calculations_of_intermolecular_interaction_energies>. 1, 43, 72

CACACE, F.; DEPETRIS, G.; PEPI, F.; ROSI, M.; SGAMELLOTTI, A. Elemental chlorine and chlorine fluoride: Theoretical and experimental proton affinity and the gas phase chemistry of Cl_2H^+ and fClh^+ ions. **Journal Physics Chemical A**, v. 102, p. 10560–10567, 1998. 48

CHEMKEYS. **Tópicos de química quântica**. 2018. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com>>. 7

CRUZ, A. C. P. S. **Desenvolvimento de Superfície de Energia Potencial para Sistemas H₂-X₂ e H₂-HX, com X = H, F, Cl e Br.** 2014. Disponível em: <<http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.13.20.17/doc/publicacao.pdf?ibiurl.language=en>>. 1, 30, 54, 70, 72

DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. J. Mndo. **Journal of the American Chemical Society**, n. 99, p. 4899–4907, 1977. 7

DEWAR, M. J. S.; ZOEIBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. J. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, n. 107, p. 3902–3909, 1985. 7

DIEP, P.; JOHNSON, J. K. An accurate h_2h_2 interaction potential from first principles. **Journal Chemical Physics**, v. 112, p. 4465, 2000. 72

DUNNINGJUNIOR, T. H. Basis sets for use in correlated molecular calculations. the atoms boron through neon and hydrogen. **Journal Chemical Physics**, v. 90, p. 1007–23, 1989. 43

FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift fuer Physik**, n. 61, p. 126–148, 1930. 7

_____. “selfconsistent field” mit austausch für natrium. **Zeitschrift fuer Physik**, n. 62, p. 795–805, 1930. 7

FREITAS, L. C. G. Prêmio nobel 1998. **Química Nova na Escola**, nov., n. 8, 1998. 95

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; JR., J. A. M.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI,

R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, .; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSŁOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09, Revision D.01**. 2009. Disponível em: <<http://www.gaussian.com/>>. 26, 70, 101

GLASSTONE, S.; LAIDLER, K. J.; EYRING, H. **The theory of rate processes**. New York: McGraw-Hill, 1941. 29

GRAHAM, C.; IMRIE, D. A.; RAAB, R. E. Measurement of the electric quadrupole moments of CO_2 , CO , N_2 , Cl_2 and BF_3 . **Molecular Physics**, v. 93, n. 1, p. 49–56, 1998. 48

GUSSONI, M.; RUI, R.; ZERBI, G. Electronic and relaxation contribution to linear molecular polarizability. an analysis of the experimental values. **Journal Molecular Structure**, v. 447, n. 3, p. 163–215, 1998. 47, 50

HEHRE, W. J.; RADON, L.; SCHLEYER, P. v.R.; POPLE, J. A. **Ab initio molecular orbital theory**. Nova York: John Wiley and Sons, 1986. 99

HEITLER, W.; LONDON, F. Formação da molécula de H_2 . **Zeitschrift fuer Physik**, v. 44, p. 455, 1927. 95

HELGAKER, T.; JENSEN, H. J. A.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J.; RUUD, K.; GREN, H. A.; ANDERSEN, T.; BAK, K. L.; BAKKEN, V.; CHRISTIANSEN, O.; DAHLE, P.; DALSKOV, E. K.; ENEVOLDSEN, T.; FERNANDEZ, B.; HEIBERG, H.; HETTEMA, H.; D.JONSSON; KIRPEKAR, S.; KOBAYASHI, R.; KOCH, H.; MIKKELSEN, K. V.; NORMAN, P.; PACKER, M. J.; SAUE, T.; TAYLOR, P. R.; VAHTRAS, O. **Dalton, an ab initio electronic structure program. Release 1.0**. 1997. Disponível em: <<http://www.lct.jussieu.fr/manuels/Dalton/Master.html>>. 26, 101

HELLWEGE, K. H.; HELLWEGE, A. M. **Landolt-Bornstein: group II: volume 6 Molecular Constants from Microwave, Molecular Beam, and Electron Spin Resonance Spectroscopy**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1974. 50, 51, 53

HOY, A.; BUNKER, P. A precise solution of the rotation bending schrodinger equation for a triatomic molecule with application to the water molecule. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 74, n. 1, p. 1–8, 1979. 53

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure. IV. constants of diatomic molecules.** New York: Van Nostrand Reinold Company Regional Offices, 1979. V.4. 46, 47, 48

_____. **Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules.** [S.l.]: Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979. 53

HYLLERAS, E. A. Sobre o átomo de hélio. **Zeitschrift fuer Physik**, v. 48, p. 469, 1928. 95

_____. Cálculo computacional com o átomo de hélio. **Zeitschrift fuer Physik**, v. 54, p. 347, 1929. 95

_____. Tratamento quântico: o átomo de hélio. **Zeitschrift fuer Physik**, v. 65, p. 209, 1930. 95

IRIKURA, K. K. Experimental vibrational zero-point energies: diatomic molecules. **Journal of Physical Chemistry**, v. 389, n. 36, p. 2, 2007. 46, 47, 48, 50, 51

JEZIORSKI, B.; MOSZYNSKI, R.; SZALEWICZ, K. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. **Chemical Review**, v. 94, p. 1887–1930, 1994. 39, 40

JOHNSONIII, R. D. **NIST computational chemistry comparison and benchmark database: Cccbdb units and tutorials “what’s a cm^{-1} ?”** release 16a. 2013. Disponível em: <<http://cccbdb.nist.gov/>>. 54

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, n. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. 7, 100

LABANOWSKI, J. K.; ANDZELM, J. W. **Density functional methods in chemistry.** Nova York: Spring Verlag, 1991. 100

LISCHKA, H.; SHEPARD, R.; SHAVITT, I.; PITZER, R. M.; DALLOS, M.; MÜLLER, T.; SZALAY, P. G.; BROWN, F. B.; AHLRICHS, R.; BÖHM, H. J.; CHANG, A.; COMEAU, D. C.; GDANITZ, R.; DACHSEL, H.; EHRHARDT, C.; ERNZERHOF, M.; HÖCHTL, P.; IRLE, S.; KEDZIORA, G.; KOVAR, T.; PARASUK, V.; PEPPER, M. J. M.; SCHARF, P.; SCHIFFER, H.; SCHINDLER, M.; SCHÜLER, M.; SETH, M.; STAHLBERG, E. A.; ZHAO, J. G.; YABUSHITA, S.; ZHANG, Z.; BARBATTI, M.; MATSIKA, S.; SCHUURMANN, M.; YARKONY, D. R.; BROZELL, S. R.; BECK, E. V.; BLAUDEAU, J. P.; RUCKENBAUER, M.; SELLNER, B.; PLASSER, F.; SZYMCZAK, J. J.

COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 7.0. 2012. Disponível em: <<http://www.univie.ac.at/columbus/>>. 26, 101

LOWDIN, P. O. Perturbation theory in quantum mechanics. **Journal of Mathematical Physics**, n. 6, p. 1341, 1965. 19

MERZBACHER, E. **Quantum mechanics**. 3.ed., New York: John Wiley and Sons, 1998. 19, 24

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, n. 46, p. 618, 1934. 4, 15

_____. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, v. 46, n. 7, p. 618–622, Oct 1934. 7

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Density functional methods in chemistry. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44, 1995. 100

MURREL, J. N.; CARTER, S.; FARANTOS, S. C.; HUXLEY, P.; VARANDAS, A. J. C. **Molecular potential energy functions**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1984. 1, 54

NELSONJR, R. D.; LIDE, D. R.; MARYOTT, A. A. **Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase**. Washington, D.C.: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1967. NSRDS-NBS10. 50, 51

NIST. **NIST Diatomic Spectral Database**. 2018. Disponível em: <www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html>. 50, 51, 52, 53

_____. **All data (experiment and calculated) in the CCCBDB for one species**. 2019. Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov/alldata1x.asp>>. 49, 52, 53

NOVICK, S. E.; DAVIES, R.; HARRIS, S. J. J.; KLEMPERER, W. A. Determination of the structure of arhcl. **Journal Chemical Physics**, v. 59, p. 2273, 1973. 40

NOVICK, S. E.; JANDA, K. C.; KLEMPERER, W. A. Hfclf: Structure and bonding. **Journal Chemical Physics**, v. 65, p. 5115, 1976. 40

NOVILLO, E. C.; BARTOLOMEI, M.; RIOZ, J. P.; MARTÍNEZ, J. C.; HERNANDEZ, M. I. Diatom-diatom interactions: Building potential energy

- surfaces and effect of intramolecular vibrations. **International Journal of Quantum Mechanics**, v. 111, p. 333–341, 2011. 31, 33
- OLNEY, T. N.; CANN, N.; COOPER, G.; BRION, C. E. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. **Chemical Physics**, n. 223, p. 59–98, 1997. 46, 48, 49, 51, 52, 53
- ORCUTT, R. H. Influence of molecular quadrupole moments on the second virial coefficient. **Journal Chemical Physics**, v. 39, n. 3, p. 605, 1963. 46
- PARKER, T. M.; BURNS, L. A.; PARRISH, R. M.; RYNO, A. G.; SHERRILL, C. D. Levels of symmetry adapted perturbation theory (sapt). i. efficiency and performance for interaction energies. **Journal Chemical Physics**, v. 140, p. 094106, 2014. 40
- PARRISH, R. M.; BURNS, L. A.; SMITH, D. G. A.; SIMMONETT, A. C.; III, A. E. D.; HOHENSTEIN, E. G.; BOZKAYA, U.; SOKOLOV, A. Y.; REMIGIO, R. D.; RICHARD, R. M.; GONTHIER, A. M. J. J. F.; MCALEXANDER, H. R.; KUMAR, A.; SAITOW, M.; WANG, X.; PRITCHARD, B. P.; CDS, P. An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, p. 3185–3197, 2017. 1, 43, 72
- PARRISH, R. M.; SHERRILL, C. D. Spatial assignment of symmetry adapted perturbation theory interaction energy components: The atomic sapt partition. **Journal Chemical Physics**, v. 140, p. 044115, 2014. 41
- PAULING, L. **The nature of the chemical bond**. [S.l.]: Cornell University Press, 1939. P.193. 95
- PIRANI, F.; MACIEL, G. S.; CAPPELLETTI, D.; AQUILANTI, V. Experimental benchmarks and phenomenology of interatomic forces: open-shell and electronic anisotropy effects. **International Reviews in Physical Chemistry**, v.25, n. 1-2, p. 165–199, 2006. 34, 69
- POPLE, J. A.; KRISHNAN, R.; SCHLEGEL, H. B.; BINKLEY, J. S. Derivative studies in hartree-fock and møller-pletset theories. **International Journal of Quantum Mechanics**, p. 545, 1978. 4, 15
- _____. Quantum mechanics. **Journal Chemical Physics**, n. 98, p. 1358, 1993. 7

ROOTHAAN, C. C. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, p. 69, 1951. 96

RYDBERG, R. Z. Graphical representation of results of band spectroscopy. **Fur Physik.**, v. 73, p. 376–385, 1931. 1, 54

SCHEER, A. M.; MOZEJKO, P.; GALLUP, G. A.; BARROW, P. D. Total dissociative electron attachment cross sections of selected aminoacids. **Journal Chemical Physics**, v. 126, p. 17430, 2007. 72

SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993. 26, 101

SHIMANOUCI, T. **Tables of Molecular Vibration Frequencies Consolidate**. Washington, D.C.: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1972. NSRDS-NBS39. 53

SLATER, J. C. **Quantum theory of molecules and solids**. New York: McGraw-Hill, 1963. 100

_____. **Quantum theory of matter**. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1968. 8

SOARES, L. U. **Cálculos teóricos das reações de abstração de H do Etanol através de métodos de estrutura eletrônica com bases CC e modelos de extrapolação**. 2012. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/55508/000857002.pdf?sequence=1>>. 15

STEWART, J. J. P. J. Optimization of parameters for semiempirical methods i. method. **Computational Chemistry**, n. 10, p. 209–220, 1989. 7

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. New York: Macmillan, 1982. Inc. 4, 7, 8, 9, 11, 14, 23

SZALEWICZ, K. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. **Wires Computational Molecular Science**, v. 2, p. 254–272, 2012. 39

VARSHALOVICH, D. A.; MOSKALEV, A. N.; KHERSONSKII, V. K. **Quantum theory of angular momentum**. Singapore: World Scientific, 1988. 31

VIANNA, J. D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**. São Paulo, Brasil: Livraria da Usp, 2004. 7, 8, 15, 23

WEBBOOK, N. C. **NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899**. 2001. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry>>. 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53

WERNER, H. J.; KNOWLES, P. J.; KNIZIA, G.; MANBY, F. R.; SCHUTZ, M.; CELANI, P.; KORONA, T.; LINDH, R.; MITRUSHENKOV, A.; RAUHUT, G.; SHAMASUNDAR, K. R.; ADLER, T. B.; AMOS, R. D.; BERNHARDSSON, A.; BERNING, A.; COOPER, D. L.; DEEGAN, M. J. O.; DOBBYN, A. J.; ECKERT, F.; GOLL, E.; HAMPEL, C.; HESSELMANN, A.; HETZER, G.; HRENAR, T.; JANSEN, G.; KÖPPL, C.; LIU, Y.; LLOYD, A. W.; MATA, R. A.; MAY, A. J.; MCNICHOLAS, S. J.; MEYER, W.; MURA, M. E.; NICKLASS, A.; NEILL, D. P. O.; PALMIERI, P.; PENG, D.; PFLÜGER, K.; PITZER, R.; REIHER, M.; SHIOZAKI, T.; STOLL, H.; STONE, A. J.; TARRONI, R.; THORSTEINSSON, T.; WANG, M. **MOLPRO, a package of ab initio programs**. version 2012.1. Disponível em: <<http://www.molpro.net>>. 1, 26, 43, 101

APÊNDICE A - BREVE ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS QUE PERMITIRAM A APLICAÇÃO DOS CONCEITOS DA MECÂNICA QUÂNTICA NA INVESTIGAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS

Os fundamentos teóricos para a compreensão do comportamento de elétrons e núcleos em sistemas moleculares e da formação de ligações químicas foram estabelecidos nas três primeiras décadas do século XX, com o advento da mecânica quântica. Para apreciar a contribuição dos cientistas laureados com o Nobel de Química em 1998, é necessário retroceder no tempo e discutir os problemas iniciais encontrados para aplicar os fundamentos da mecânica quântica em estudos de propriedades de átomos e moléculas. (FREITAS, 1998)

Em 1929, Paul A.M. Dirac (laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1933, juntamente com Erwin Schrödinger) emitiu esta opinião: “As leis necessárias para uma teoria matemática englobando grande parte dos fenômenos físicos e toda a química são agora completamente conhecidas. A dificuldade para a aplicação destas leis é que elas se apóiam em equações matemáticas muito complicadas para serem solúveis.”

Esta opinião de Dirac, que à primeira vista pode parecer conservadora, tem sido motivo de reflexões e discussões na comunidade acadêmica. Para a química, essa afirmação possui uma tradução simples: as informações completas sobre as propriedades moleculares de um sistema podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger correspondente.

Inicialmente, as dificuldades matemáticas apontadas por Dirac impedem que a mecânica quântica produza avanços quantitativos importantes para a química, à exceção talvez dos trabalhos de Hylleras em 1928-1930 (HYLLERAS, 1928; HYLLERAS, 1929; HYLLERAS, 1930) sobre o átomo de hélio e de Heitler e London (HEITLER; LONDON, 1927) sobre a formação da molécula de H₂. O trabalho de Heitler e London tem um significado especial, pois confirma o modelo proposto por G.N. Lewis em 1916, que sugere a formação de ligação química pelo compartilhamento de elétrons entre átomos.

Entretanto, os avanços qualitativos obtidos são inúmeros e importantes, emergindo assim uma compreensão sofisticada da natureza da ligação química. Esses avanços iniciais, que culminam no surgimento de uma nova ciência, a química quântica, estão sintetizados em várias publicações, destacando-se o livro *The chemical bond*, escrito por Linus Pauling em 1939 (PAULING, 1939).

As primeiras tentativas para a resolução das equações da mecânica quântica para sistemas eletrônicos levam à proposição do Modelo das Partículas Independentes: nesse modelo, a equação de Schrödinger para um sistema contendo n elétrons é substituída por n equações acopladas, mas de uma única partícula. Para manter a integridade das interações que ocorrem no sistema, no modelo das partículas independentes cada partícula movimenta-se no campo médio gerado pela presença dos $n - 1$ corpos restantes.

Para exemplificar, vamos supor que o sistema investigado seja a molécula de água, que contém três núcleos e dez elétrons. Fixando-se a atenção no comportamento dos elétrons, obtêm-se então dez equações, uma para cada elétron, sendo que cada uma dessas equações contém a interação média do elétron correspondente com os outros nove elétrons e três núcleos do sistema.

O termo orbital (atômico ou molecular) é criado para designar essa função de um elétron. A formulação matemática desse modelo é desenvolvida por D. Hartree e V. Fock no início da década de 30, sendo conhecida como método de Hartree-Fock, HF. Com o método HF obtém-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, uma função de onda escrita como um produto anti-simétrico de funções de um elétron, ou orbitais. Para resolver esse sistema de equações, propõe-se uma metodologia autoconsistente: inicia-se o processo com uma solução aproximada, conhecida como de ordem zero, que então gera uma segunda solução, de ordem um, e assim sucessivamente.

Obtém-se a autoconsistência quando a solução de ordem $m+1$ é igual à de ordem m . Entretanto, mesmo com essas simplificações, as equações resultantes ainda são muito complexas para serem resolvidas e utilizadas rotineiramente na investigação de propriedades moleculares.

Duas contribuições importantes para a resolução desse problema aparecem no início da década 50:

- Roothaan sugere que a função de uma partícula, o orbital, seja expandida como uma combinação linear de funções-base (ROOTHAAN, 1951). Para moléculas, essa proposta é o embrião da combinação linear de orbitais atômicos para formar o orbital molecular.
- Boys mostra que funções como a gaussiana possuem o comportamento matemático adequado para expandir as funções de uma partícula (BOYS,

1950). Com estas duas sugestões, a resolução do conjunto de n equações de um elétron obtidas com o método HF é transformada em álgebra de matrizes.

Essa contribuição é muito importante, pois produz uma nova versão do problema, adequada para ser resolvida utilizando computadores.

Utilizando esse elenco de propostas e os recursos computacionais nascentes, grupos de pesquisa iniciam na década de 60 o desenvolvimento de programas computacionais para aplicar o método de Hartree-Fock no estudo de propriedades moleculares. Essa fase inicial é muito difícil, e os primeiros resultados são, em termos práticos, inadequados para proporcionar avanços significativos.

A pesquisa em química quântica, em círculos acadêmicos mais conservadores, é então tratada como uma atividade fútil, incapaz de produzir resultados expressivos para a química.

Nessa atmosfera sombria para a química quântica tem início a contribuição de John A. Pople: esse pesquisador vislumbra que a sinergia entre facilidades computacionais e programas eficientes desempenharia um papel importante no desenvolvimento da pesquisa química. Inicia então um trabalho metódico e consistente para construir o suporte necessário para que a química quântica produza resultados.

Na década de 60, Pople e colaboradores distribuem o programa computacional CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), um método semi-empírico no qual parte das operações matriciais são substituídas por informações calibradas para a reprodução de dados experimentais. Esse método é mundialmente utilizado, potencializando a importância da química quântica. As falhas detectadas nas informações obtidas com o programa CNDO são analisadas e mostram que, para obter qualidade química nos resultados, é necessário o desenvolvimento de metodologias *ab initio*, ou seja, nas quais o problema seja tratado sem recorrência a dados experimentais prévios.

John A. Pople percebe que a utilidade de métodos computacionais para a pesquisa química está também condicionada à capacidade destes de produzir um grande elenco de informações. Gradativamente, são desenvolvidos algoritmos para extrair da função de onda dados úteis para a compreensão do comportamento de átomos e moléculas.

A partir do reconhecimento de que uma geometria de equilíbrio corresponde a um ponto de mínimo na superfície de energia do sistema, métodos sofisticados são desenvolvidos para a determinação precisa desses pontos de mínimo.

Assim, a química quântica torna-se capaz de fornecer informações confiáveis sobre geometria molecular. Em seguida, desenvolvem-se também algoritmos que permitem localizar e caracterizar estados de transição em transformações químicas.

Para efetuar cálculos a partir de primeiros princípios, os desafios técnicos são muitos: para resolver as equações para uma molécula, as matrizes resultantes possuem, em geral, de 10^5 a 10^9 elementos, sendo que parte desses elementos de matriz são o resultado numérico para uma integral em um espaço de seis dimensões. Trabalhando intensamente para atingir os objetivos, Pople e colaboradores desenvolvem algoritmos engenhosos que permitem simplificar várias etapas do problema.

Na década de 70, Pople e colaboradores distribuem à comunidade interessada um programa computacional com várias facilidades. Essa versão do programa, conhecida como Gaussian-70, é amplamente utilizada para calcular propriedades moleculares. Capaz de produzir resultados em boa concordância qualitativa e quantitativa com dados experimentais, o programa conquista assim a confiança dos usuários.

Com a aplicação dessa metodologia, compreende-se também que, além da confiabilidade do programa computacional, é necessário estudar detalhadamente a relação de dependência existente entre as funções gaussianas utilizadas para expandir a função de onda e os resultados obtidos. Pople e colaboradores produzem um grande elenco de funções-base cuidadosamente preparadas, abrangendo praticamente todos os elementos da tabela periódica. A influência dos diferentes tipos de conjunto de base no resultado final é exaustivamente estudada, produzindo-se uma “cultura em química quântica adequada” à transformação do formalismo teórico em uma ferramenta útil e confiável para a pesquisa química.

Procurando melhorar a qualidade dos resultados obtidos, Pople e colaboradores incluem nos programas computacionais facilidades para a correção de erros intrínsecos ao método de Hartree-Fock. Este método, ao considerar a interação entre as partículas através de um campo médio, negligencia a correlação instantânea existente em um sistema de muitos corpos, introduzindo um erro da ordem de 1 a 2 por cento na energia total obtida. Essa diferença é conhecida como energia de correlação.

Para obter superfícies de energia potencial com qualidade para a análise do meca-

nismo de reações químicas, métodos conhecidos como pós-Hartree-Fock devem ser introduzidos para obter a energia de correlação. Pople e colaboradores desenvolvem programas computacionais com essas facilidades, notadamente com a introdução de correções para o efeito de muitos corpos, utilizando a teoria de Møller-Plesset (HEHRE et al., 1986).

Este desenvolvimento permite que superfícies de potencial sejam calculadas com erros inferiores a 2,0 kcal/mol: obtém-se assim uma resolução que possibilita a utilização da química quântica para estudar reações químicas! Em conjunto com o formalismo da mecânica estatística, os resultados obtidos com programas de química quântica podem fornecer dados confiáveis para a termoquímica, inclusive em situações não-acessíveis ao trabalho experimental.

A química quântica inicia a conquista definitiva de seu espaço entre as metodologias que investigam os fenômenos químicos. Com o desenvolvimento vertiginoso na arquitetura dos computadores a partir do final da década de 80, os métodos de química quântica são gradativamente popularizados.

Inicia-se também o desenvolvimento de interfaces gráficas que permitem a visualização eficiente e confortável dos resultados numéricos obtidos. As interfaces gráficas suavizam também a utilização dos programas computacionais, permitindo que o usuário obtenha resultados precisos mediante um elenco reduzido de operações no computador.

Assim, esses desenvolvimentos modificam a rotina da pesquisa química: cálculos de química quântica são hoje essenciais em laboratórios acadêmicos e industriais. Um caminho diferente foi trilhado por Walter Kohn. Para situar as diferenças é necessário também uma regressão aos primórdios da mecânica quântica. Uma alternativa simples para a equação de Schrödinger é proposta por H.L. Thomas e Enrico Fermi em 1927, conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. Nesta aproximação, em vez da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $\rho(r)$. Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de n corpos, e portanto com $3n$ coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas-Fermi a um problema em apenas três dimensões. A energia total E do sistema é escrita com um funcional de $\rho(r)$, ou seja, $E[\rho(r)]$.

No princípio, essa aproximação não é muito bem-sucedida, produzindo muito pouco impacto no desenvolvimento da química quântica. Metodologias originadas dessa aproximação, entre as quais cita-se o método $X\alpha$ desenvolvido por Slater e cola-

boradores (SLATER, 1963), não produzem impactos que justifiquem mudanças no caminho trilhado para a resolução da equação de Schrödinger diretamente.

Esse panorama começou a mudar a partir da contribuição de Walter Kohn. Em 1964, Hohenberg e Kohn demonstram um teorema importante: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de maneira unívoca, todas as propriedades do estado fundamental dessa molécula. Ou seja, esses autores provam a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata. Em um trabalho posterior, Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para que a densidade eletrônica $\rho(r)$ seja calculada utilizando procedimentos baseados no método variacional (KOHN; SHAM, Nov 1965). Essa metodologia recebe a denominação de Teoria do Funcional de Densidade (TFD). Porém, a viabilidade da TFD depende do conhecimento do funcional que expressa a energia total E do sistema, ou seja, $E[\rho(r)]$. Essa tarefa não é simples, mas avanços consideráveis foram obtidos e a TFD tem sido utilizada com sucesso no cálculo de propriedades moleculares (LABANOWSKI; ANDZELM, 1991; MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

O grande impacto da TFD na química quântica está relacionado com o fato de essa teoria produzir resultados superiores aos obtidos com o método de Hartree-Fock, a um custo computacional muito menor.

Desde o início de sua proposição, a TFD tem sido aplicada para estudar sistemas multieletrônicos, com ênfase na estrutura eletrônica de sólidos. Recentemente, a TFD foi implementada em vários programas computacionais de química quântica, entre estes a versão 94 do programa Gaussian produzida pelo grupo do prof. Pople.

Essas novas facilidades computacionais, apoiadas por uma fundamentação teórica consistente, têm incentivado a utilização da TFD na investigação de propriedades eletrônicas de sistemas químicos poliatômicos, incluindo o estudo do sítio ativo de enzimas, reações em superfície, propriedades eletrônicas de sólidos, polímeros, etc. (LABANOWSKI; ANDZELM, 1991; MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

Com esses desenvolvimentos para a química quântica, a química reafirma-se como um ciência exata, mas não pode mais ser considerada uma ciência de natureza unicamente experimental.

Para a realização dessas transformações, as contribuições de John A. Pople e Walter Kohn foram fundamentais e reconhecidas com a outorga deste Prêmio Nobel de Química.

Além do GAUSSIAN (FRISCH et al., 2009) (que foi iniciado com o Pople na década de 60 e hoje está na versão 2009), atualmente existem outros códigos de estrutura eletrônica como GAMESS (SCHMIDT et al., 1993) (iniciado em 1984, fornece uma variedade de propriedades moleculares desde um simples momento de dipolo, possui muitos conjuntos de bases armazenados internamente e praticamente toda a tabela periódica pode ser considerada), MOLPRO (WERNER et al., version 2012.1) (desenvolvido por H.-J. Werner e P. J. Knowles no início da década de 80 com a inclusão de cálculos DTF em 2001 e atualmente passou por mais uma revisão, estando na versão 2018), DALTON (HELGAKEER et al., 1997) (em 1983 quando Hans Jorgen Aagaard Jensen e Hans Agren iniciaram a programação em segunda ordem utilizando o programa SIRIUS, logo após Trygve Helgaker e Poul Jorgensen se juntaram ao projeto), COLUMBUS (LISCHKA et al., 2012) (um código que faz uso das rotinas de integrais e gradientes dos orbitais atômicos provenientes do programa DALTON, iniciado em 1980 no Departamento de Química da Universidade Estadual de Ohio por Isaías Shavitt, Hans Lischka e Ron Shepard), MOLCAS (AQUILANTE et al., 2010) (atualmente em sua oitava versão, desenvolvido por cientistas da Universidade Lund com a filosofia básica de desenvolver métodos que permitam um preciso tratamento *ab initio* de problemas de estrutura eletrônica muito gerais para os sistemas moleculares nos estados fundamental e excitados), entre outros.

APÊNDICE B - MOLPRO

A execução do MOLPRO é controlado por dados preparado pelo usuário. Se o arquivo de dados não é dado na linha de comando, os dados serão lidos do arquivo de entrada padrão e os resultados do programa vão para um arquivo de saída padrão.

Caso contrário, os dados são tomados a partir de arquivo de dados, o que chamamos de *input*, e o resultado é gravado em um arquivo de saída, *output*, cujo nome é gerado a partir de arquivo de dados, removendo qualquer sufixo posterior, e anexando a extensão *.out*.

Se o arquivo de saída já existir, então o arquivo antigo será excluído. Isto faz com que os arquivos antigos sejam substituídos. Existe a opção de não excluir estes arquivos, basta alterar alguns parâmetros.

O MOLPRO pode ser compilado em três diferentes modos:

- Somente execução serial. Neste caso, não é possível o paralelismo durante o tempo de execução.
- MPP: um número de cópias do programa executa simultaneamente uma única tarefa. Por exemplo, um único cálculo CCSD (T) pode ser executado em paralelo com o trabalho dividido entre os processadores de forma a reduzir o tempo computacional.
- MPPX: um número de cópias do programa trabalham executando em série tarefas idênticas independentes. Um exemplo disso é o cálculo de gradientes e frequências por diferenças finitas.

Em geral, cada arquivo de entrada começa com uma palavra-chave, o que pode ser seguido por outros dados ou palavras-chave. Contém comandos, diretrizes, opções e dados. Os comandos e diretrizes são sequencialmente executados na ordem em que são encontradas. Além disso, os processos podem ser definidos em qualquer lugar na entrada, o que pode incluir qualquer número de comandos e diretrizes. Eles só são executadas quando chamados.

Os *inputs* podem ser escritos em letra maiúscula ou minúscula, pois o processador converte todos os caracteres para maiúsculos.

Um exemplo de arquivo entrada do MOLPRO para um cálculo SCF da água (H₂O) pode ser visto na tabela B.1:

Tabela B.1 - Exemplo de *input* - H₂O.

H2O	!título (opcional)
r=1.85,theta=104	!conjunto de parâmetros da geometria do sistema
geometry={o;	!entrada da geometria matriz-z
h1,O,r;	
h2,O,r,H1,theta}	
basis=vtz	!usar a base cc-pVTZ
hf	!closed-shell SCF
e(1)=energia	!salvar a energia SCF na variável e(1)
met(1)=programa	!salvar HF na variável met(1)
ccsd(t)	!fazer cálculo CCSD(T)
e(2)=energia	!salvar a energia CCSD(T) na variável e(2)
met(2)=programa	!salvar CCSD(T) na variável met(2)
casscf	!fazer cálculo CASSCF
e(3)=energia	!salvar a energia SCF na variável e(3)
met(3)=programa	!salvar CASSCF na variável met(3)
mrci	!fazer cálculo MRCI
e(4)=energia	!salvar a energia SCF na variável e(4)
met(4)=programa	!salvar MRCI na variável met(4)
table,método,e	!imprimir (gerar) uma tabela com os resultados
title,Resultados para H2O, base=\$basis	!título para a tabela

O símbolo ! inicia um comentário

Este *input* (B.1) produz um arquivo de saída, *output*, como é visto na tabela B.2:

Tabela B.2 - Exemplo de *output* - H₂O.

Resultados para H2O, base=VTZ

METODO	E
HF	-76.05480122
CCSD(T)	-76.33149220
CASSCF	-76.11006259
MRCI	-76.31960941

Para esse cálculo extremamente simples possui um arquivo de saída de 28.672 Kb, com suas principais partes demonstradas nas tabelas B.3 à B.14.

Tabela B.3 - Define o diretório “scratch”, número de processadores que serão usados, memória máxima de número de palavras.

Primary working directories : /home/scratch/smolpro1:/home/scratch/smolpro2
Secondary working directories : /home/scratch/smolpro2:/home/scratch/smolpro1/
Wavefunction directory : /home/scratch/wfu/
Main file repository : /home/scratch/smolpro1/

ARCHNAME : Linux/x86_64
FC : /opt/intel/compilerpro-12.0.2.137/bin/intel64/ifort
FCVERSION : 12.0.2
BLASLIB :
id : inpe

Nodes nprocs
fluor.plasma.inpe.br 2
ga_uses_ma=false, calling ma_init with nominal heap.
GA-space will be limited to 8.0 MW (determined by -G option)

Using customized tuning parameters: mindgm=4; mindgv=4; mindgc=1; mindgr=1; noblas=0; mincuda=1000; minvec=7
default implementation of scratch files=sf

Tabela B.4 - Tempo computacional para realizar leitura de entrada de dados.

Variables initialized (660), CPU time= 0.00 sec
Commands initialized (462), CPU time= 0.01 sec, 486 directives.
Default parameters read. Elapsed time= 0.03 sec

Tabela B.5 - Definição do conjunto de base

Using spherical harmonics

Library entry O	S cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry O	P cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry O	D cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry O	F cc-pVTZ	selected for orbital group 1
Library entry H	S cc-pVTZ	selected for orbital group 2
Library entry H	P cc-pVTZ	selected for orbital group 2
Library entry H	D cc-pVTZ	selected for orbital group 2

Tabela B.6 - Definição da geometria, orientação, grupo de simetria.

Geometry written to block 1 of record 700

Orientation using atomic masses

Molecule type: Asymmetric top,

Order of principal axis = 2

Symmetry elements: X,Y

Rotational constants: 273.1674388 777.0700186 421.2525104 GHz (calculated with average atomic masses)

Point group C2v

Tabela B.7 - Definição da geometria (coordenadas cartesianas e coordenadas internas).

ATOMIC COORDINATES					
NR	ATOM	CHARGE	X	Y	Z
1	O	8.00	0.000000000	0.000000000	-0.127449274
2	H1	1.00	0.000000000	1.457819894	1.011524455
3	H2	1.00	0.000000000	-1.457819894	1.011524455
Bond lengths in Bohr (Angstrom)					
1-2		1.850000000	1-3	1.850000000	
		(0.978977837)		(0.978977837)	
Bond angles					
2-1-3			104.00000000		

Tabela B.8 - Define configuração eletrônica.

NUCLEAR CHARGE:	10	
NUMBER OF PRIMITIVE AOS:	81	
NUMBER OF SYMMETRY AOS:	74	
NUMBER OF CONTRACTIONS:	58	(23A1 + 11B1 + 17B2 + 7A2)
NUMBER OF CORE ORBITALS:	1	(1A1 + 0B1 + 0B2 + 0A2)
NUMBER OF VALENCE ORBITALS:	6	(3A1 + 1B1 + 2B2 + 0A2)
NUCLEAR REPULSION ENERGY	8.99162654	

Tabela B.9 - Tempo computacional e memória gasta para definir parâmetros moleculares.

```

*****
DATASETS   *   FILE      NREC   LENGTH (MB)  RECORD NAMES
            *   1         18     2.61         500    610    700    900    950    970    1000    129    960    1100
            *                                     VAR    BASINP  GEOM   SYMINP  ZMAT   AOBASIS  BASIS   P2S    ABASIS  S
            *                                     1400   1410   1200   1210   1080   1600    1650   1700
            *                                     T      V      H0    H01    AOSYM  SMH     MOLCAS  OPER

PROGRAMS   *   TOTAL     INT
CPU TIMES  *   0.16      0.09
REAL TIME  *   0.20 SEC
DISK USED  *   10.39 MB
GA USED    *   0.00 MB   (max)  0.00 MB   (current)
*****

```

Tabela B.10 - Cálculo da energia HF e tempo computacional gasto.

!RHF STATE 1.1 Energy	-76.054801218408		
Nuclear energy	8.99162654		
One-electron energy	-122.75575089		
Two-electron energy	37.70932313		
Virial quotient	-1.00172525		
!RHF STATE 1.1 Dipole moment	0.00000000	0.00000000	0.80673372
Dipole moment /Debye	0.00000000	0.00000000	2.05037828

Orbital energies:

1.1	2.1	3.1	4.1	5.1
-20.558809	-1.335084	-0.574601	0.139838	0.591116
1.2	2.2	3.2		
-0.502947	0.786872	0.950948		
1.3	2.3	3.3		
-0.697111	0.202088	0.534333		

1.4	2.4
0.857642	2.056244

DATASETS	*	FILE	NREC	LENGTH	RECORD NAMES									
		1	18	2.61	500	610	700	900	950	970	1000	129	960	1100
					VAR	BASINP	GEOM	SYMINP	ZMAT	AOBASIS	BASIS	P2S	ABASIS	S

				1400	1410	1200	1210	1080	1600	1650	1700
				T	V	H0	H01	AOSYM	SMH	MOLCAS	OPER
	2	3	0.30	700	1000	2100					
				GEOM	BASIS	RHF					
PROGRAMS	*	TOTAL	HF	INT							
CPU TIMES	*	0.19	0.02	0.09							
REAL TIME	*	0.23 SEC									
DISK USED	*	16.91 MB									
SF USED	*	0.00 MB									
GA USED	*	0.00 MB	(max)	0.00 MB	(current)						

Tabela B.11 - Cálculo da energia CCSDT e tempo computacional gasto.

RESULTS

=====

Reference energy	-76.054801218408
CCSD singlet pair energy	-0.183796951455
CCSD triplet pair energy	-0.085063267069
CCSD correlation energy	-0.268860214599
Triples (T) contribution	-0.007830772679
Total correlation energy	-0.276690987278
CCSD total energy	-76.323661433006
CCSD[T] energy	-76.331695774077

CCSD-T energy -76.331348356935
!CCSD(T) total energy -76.331492205686

Timing summary (sec):

STEP	CPU(USER)	SYS	CPU(TOT)	WALL
Transformation	0.01	0.00	0.01	0.01
CCSD iterations	0.04	0.02	0.06	0.07
Triples	0.02	0.00	0.02	0.02

Program statistics:

Available memory in ccscd: 254999836
Min. memory needed in ccscd: 31875
Max. memory used in ccscd: 36141
Max. memory used in cckext: 65678 (7 integral passes)

DATASETS	FILE	NREC	LENGTH (MB)	RECORD NAMES										
	1	19	3.38	500	610	700	900	950	970	1000	129	960	1100	
				VAR	BASINP	GEOM	SYMINP	ZMAT	AOBASIS	BASIS	P2S	ABASIS	S	
				1400	1410	1200	1210	1080	1600	1650	1700	1380		
				T	V	H0	H01	AOSYM	SMH	MOLCAS	OPER	JKOP		
	2	3	0.30	700	1000	2100								
				GEOM	BASIS	RHF								

PROGRAMS	TOTAL	CCSD(T)	HF	INT
CPU TIMES	0.28	0.08	0.02	0.09
REAL TIME	0.35 SEC			
DISK USED	18.33 MB			
SF USED	1.40 MB			
GA USED	0.00 MB	(max)	0.00 MB	(current)

SETTING E(2)	=	0.00000000		
SETTING MET(2)	=	0.00000000		

Tabela B.12 - Cálculo da energia CASSCF e tempo computacional gasto.

Results for state 1.1

=====

!MCSCF STATE 1.1 Energy	-76.110062586278		
Nuclear energy	8.99162654		
Kinetic energy	76.07018578		
One electron energy	-122.70948081		
Two electron energy	37.60779168		
Virial ratio	2.00052421		
!MCSCF STATE 1.1 Dipole moment	0.00000000	0.00000000	0.74318628

Dipole moment /Debye 0.00000000 0.00000000 1.88886737

Natural orbital dump at molpro section 2140.2 (Orbital set 2)

DATASETS	FILE	NREC	LENGTH (MB)	RECORD NAMES									
	1	19	3.38	500	610	700	900	950	970	1000	129	960	1100
				VAR	BASINP	GEOM	SYMINP	ZMAT	AOBASIS	BASIS	P2S	ABASIS	S
				1400	1410	1200	1210	1080	1600	1650	1700	1380	
				T	V	H0	H01	AOSYM	SMH	MOLCAS	OPER	JKOP	
	2	4	0.37	700	1000	2100	2140						
				GEOM	BASIS	RHF	MCSCF						

PROGRAMS	TOTAL	CASSCF	CCSD(T)	HF	INT
CPU TIMES	0.38	0.09	0.08	0.02	0.09
REAL TIME	0.48 SEC				
DISK USED	18.33 MB				
SF USED	4.37 MB				
GA USED	0.00 MB	(max)		0.00 MB	(current)

SETTING E(3) = 0.00000000
 SETTING MET(3) = 0.00000000

Tabela B.13 - Resultados para a energia MRCI e tempo computacional gasto.

RESULTS FOR STATE 1.1

=====

Coefficient of reference function: C(0) = 0.97772547 (fixed) 0.97793315 (relaxed)

Energy contributions of configuration classes

CLASS	SQ.NORM	ECORR1	ECORR2
+++++			
Internals	0.00042487	0.00000000	-0.00008507
Singles	0.01796375	-0.06312504	-0.06394534
Pairs	0.02769438	-0.14642182	-0.14551641
Total	1.04608300	-0.20954686	-0.20954682
+++++			
Reference energy		-76.11006259	
Nuclear energy		8.99162654	
Kinetic energy		76.27763094	
One electron energy		-122.54816198	
Two electron energy		37.23692603	
Virial quotient		-1.00055034	
Correlation energy		-0.20954682	
!MRCI STATE 1.1 Energy		-76.319609406025	
!MRCI STATE 1.1 Dipole moment	0.00000000	0.00000000	0.75083560
Dipole moment /Debye	0.00000000	0.00000000	1.90830875

Cluster corrected energies -76.32926595 (Davidson, fixed reference)
 Cluster corrected energies -76.32917286 (Davidson, relaxed reference)

Cluster corrected energies -76.32701954 (Pople, fixed reference)
 Cluster corrected energies -76.32694649 (Pople, relaxed reference)

DATASETS	FILE	NREC	LENGTH	NAMES									
	1	19	3.38	500	610	700	900	950	970	1000	129	960	1100
				VAR	BASINP	GEOM	SYMINP	ZMAT	AOBASIS	BASIS	P2S	ABASIS	S
				1400	1410	1200	1210	1080	1600	1650	1700	1380	
				T	V	H0	H01	AOSYM	SMH	MOLCAS	OPER	JKOP	
	2	4	0.37	700	1000	2100	2140						
				GEOM	BASIS	RHF	MCSCF						

PROGRAMS TOTAL MRCI CASSCF CCSD(T) HF INT
 CPU TIMES 0.59 0.20 0.09 0.08 0.02 0.09

REAL TIME 0.74 SEC

DISK USED 18.33 MB

SF USED 4.37 MB

GA USED 0.00 MB (max) 0.00 MB (current)

SETTING E(4) = 0.00000000

SETTING MET(4) = 0.00000000

Tabela B.14 - Resumo dos cálculos.

Resultados para H2O, base=VTZ

METODO E

METODO 0.0

MRCI	CASSCF	CCSD(T)	HF-SCF
-76.31960941	-76.11006259	-76.33149221	-76.05480122

Variable memory released

APÊNDICE C - ESTUDO DE BASE

Qualquer modelo químico depende da combinação de um método teórico com um conjunto de funções base. Muitos tratamentos químicos descrevem cada orbital molecular como uma combinação linear de orbitais atômicos eq.2.83 conhecida como aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). (BRANDOW, 1967). A precisão dos resultados de cálculos atômicos depende deste conjunto de base que têm se tornado cada vez maior e mais preciso devido à evolução dos computadores. Como visto no capítulo 2, os métodos *ab initio* citados partem da aproximação HF, onde as equações HF são resolvidas para obter spin-orbitais que, por sua vez, são usados para construir funções de estado. Sabe-se que o número de métodos com correlação eletrônica aplicáveis para o cálculo de propriedades elétricas de moléculas fica restrito a diferentes variantes da teoria do funcional da densidade (DFT). Por isso, escolher um conjunto de base adequado é de extrema importância para o cálculo de estruturas eletrônicas.

Uma base com a menor quantidade de funções é conhecida como base mínima (*Single Zeta*), pois é necessário apenas uma função para representar cada orbital ocupado. A vantagem do seu uso é demandar pouco tempo computacional em estudos qualitativos e sua desvantagem é não oferecer bons resultados quantitativos. Duplicando-se a quantidade de funções de base, tem-se uma base estendida conhecida como *Dupla Zeta*; a base *Tripla Zeta* é três vezes maior que a base mínima e assim por diante. Uma base cada vez maior pode melhorar a precisão dos cálculos e, conseqüentemente, aumentar o tempo computacional.

Quando se deseja obter precisão nos cálculos de propriedades elétricas atômicas e moleculares, torna-se necessário adicionar em um conjunto padrão funções difusas e de polarização, pois pode-se pensar que quanto menor for a base, mais inferior será a representação do sistema, assim deve-se considerar o tipo e o nível adequado de função de base. Em contrapartida, quanto mais se amplia um conjunto de base, maior se torna o custo computacional, pois este custo aumenta à terceira potência do número de funções utilizadas.

As funções de polarização são funções que possuem momento angular maior que as deformações apresentadas nos orbitais atômicos ocupados nas ligações químicas e calculam a polarizabilidade de uma molécula (medida da distribuição assimétrica de densidade eletrônica, ou seja, formação de dipolos instantâneos).

As funções difusas analisam os orbitais ocupados de forma mais ampla, melhorando

a representação de sistemas que possuam densidade eletrônica mais distante do núcleo, onde se consegue determinar muitas propriedades das ligações químicas, principalmente quando há elétrons fracamente ligados.

A seguir, será apresentada uma breve descrição de alguns exemplos de conjuntos de funções base mais utilizados ultimamente e suas características, para entender melhor a análise e escolha do melhor conjunto de funções base no desenvolvimento deste trabalho.

C.1 Conjunto de Funções Base *Split Valence*

Para que um conjunto de funções base aumente é necessário aumentar o número de funções base por átomo. O conjunto de funções base *Split Valence*, tal como 6-31G, tem muitos tamanhos de funções base para cada orbital de valência. Como exemplo temos o hidrogênio e o carbono, representados como

$$\begin{aligned} H &= 1s, 1s' \\ C &= 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z' \end{aligned}$$

onde os orbitais com linha e os orbitais sem linha possuem tamanhos diferentes.

A palavra *split* indica que os orbitais são divididos em dois para os conjuntos de funções base dupla-zeta (*double zeta*) e em três para tripla-zeta (*triple zeta*).

O conjunto de funções base *dupla-zeta*, formam os orbitais moleculares por meio de uma combinação linear de dois tipos de funções para cada orbital atômico. Similarmente, o conjunto de funções base *triple split valence*, como o conjunto de funções base 6-311G, onde o número 3 indica que há três tipos de funções para cada tipo de orbital.

C.2 Conjunto de Funções Base Polarizadas

O conjunto de funções base *split valence* permite que os orbitais troquem de tamanho, porém não permite que troquem de forma. O conjunto de funções base polarizadas remove esta limitação por adicionar orbitais com momento angular além de requerer o estado fundamental para a descrição de cada átomo. Por exemplo, um conjunto de funções base polarizadas adiciona funções tipo-*d* para o átomo de carbono e tipo-*f* para os metais de transição e alguns deles adicionam funções tipo-*p* para o átomo de hidrogênio.

O conjunto de funções base 6-31G(d) é um exemplo que possui funções tipo- d adicionadas para átomos pesados (oxigênio). Podemos também representá-lo como 6-31G*. Outro conjunto popular é o conjunto de funções base polarizadas 6-31G(d,p), ou 6-31G**, que adiciona funções tipo- p para o átomo de hidrogênio e adiciona funções tipo- d para os átomos mais pesados.

C.3 Conjunto de funções base difusas

Funções difusas são as versões tamanho grande das funções tipo- s e tipo- p . Elas permitem que os orbitais ocupem uma grande região do espaço. Os conjuntos de funções base com funções difusas são importantes para sistemas onde os elétrons estão relativamente distante do núcleo: moléculas com par isolado de elétrons, ânions e outros sistemas com carga negativa significativa, sistemas em seus estados excitados e sistemas com potencial de ionização altos.

O conjunto de funções base 6-31+G(d) é o conjunto de funções base 6-31G(d) com funções difusas adicionadas para átomos pesados. A versão com duplo sinal (++), 6-31++G(d), adiciona funções difusas para o hidrogênio além das funções difusas adicionadas para átomos pesados.

C.4 Conjunto de funções base com grande momento angular

Mesmo os conjuntos de funções base grandes são muito práticos para muitos sistemas. Um conjunto de funções base semelhante adicionado com múltiplas funções de polarização por átomo é o conjunto de funções base *triple zeta*. Por exemplo, o conjunto de funções base 6-31G(2d) com duas funções tipo- d adicionadas por átomo pesado em vez de simplesmente uma, ao mesmo tempo que o conjunto de funções base 6-311++G(3df,3pd) que contém três conjuntos de funções na região de valência, funções difusas tanto para átomos pesados quanto para os hidrogênios, e múltiplas funções de polarização: 3 funções tipo- d e 1 função tipo- f nos átomos pesados e 3 funções tipo- p e 1 função tipo- d nos átomos de hidrogênio.

Outro exemplo semelhante é o conjunto de funções base cc-pVXZ, onde X = D, T, Q e 5 (dupla, tripla, quádrupla e quádrupla-zeta, respectivamente). Podemos aumentar o tamanho deste conjunto de funções base adicionando funções difusas através do prefixo **Aug-**. Passando a ser o conjunto Aug-cc-pVXZ, que é um conjunto base com funções de polarização já incluídas por definição. O prefixo **Aug-** significa mais ou menos o mesmo que usar a notação + ou ++, ou seja, uma função difusa de cada tipo de função em uso é adicionada para um certo átomo. Por exemplo, Aug-cc-

pVTZ coloca $1s$, $1d$, e $1p$ (funções difusas) no átomo de hidrogênio e $1s$, $1p$, $1d$ e $1f$ nos átomos mais pesados. As funções de polarização, que são funções de momento angular mais alto (s , p , d e f), são conhecidas por ajudar na descrição de sistemas que possuem momentos de dipolos, que sofrem atuação de campo elétrico externo.

C.5 Adicionando funções ao conjunto de funções base por meio de palavras-chave

Um detalhe dos conjuntos de funções base é que as funções de polarização tipo- d e tipo- f podem ser adicionadas aos conjuntos de funções base fazendo o uso de uma palavra chave como comando:

$5d$ e $6d$: Usa 5 ou 6 funções tipo- d (funções tipo- d pura ou cartesiana), respectivamente;

$7f$ e $10f$: Usa 7 ou 10 funções tipo- f (funções tipo- f pura ou cartesiana), respectivamente.

Podemos ver a diferença das funções pura ou cartesiana analisando as funções tipo- d como exemplo:

Puras: $d_{z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Cartesiana: dx^2 , dy^2 , dz^2 , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} .

C.6 Erro de superposição de conjunto de base (BSSE)

No tratamento supermolecular, dados dois sistemas A e B (átomos, moléculas, radicais, etc.), separados por uma distância R , a energia de ligação pode ser definida pela seguinte expressão

$$E_{lig}^n = E_{AB}^n - (E_A^n + E_B^n) \quad (C.1)$$

$$n = HF, MP2, \dots \quad (C.2)$$

onde E_{AB} é a energia total do sistema; E_A e E_B são as energias dos sistemas A e B isolados. É através do cálculo desta energia de ligação, usando um grande conjunto de funções base escolhidos de acordo com o sistema que temos a maior possibilidade de descrevê-lo melhor e com maior precisão no valor da energia total do sistema molecular.

Dada uma estrutura teórica, se grandes conjuntos de funções base são usados para A, B e AB, o melhor resultado a ser obtido dentro desta estrutura é

$$E_{lig}(AB)_s = E_{AB,s} - (E_{A,s} + E_{B,s}) \quad (C.3)$$

onde o sufixo s implica que conjuntos de funções base saturados são usados para todos. Por outro lado, se conjuntos de funções base não saturados são usados, temos

$$E_{lig}(AB)_{n,s} = E_{AB,ns} - (E_{A,ns} + E_{B,ns}) \quad (C.4)$$

O erro de truncamento do conjunto de funções base é dado por

$$E = E_{lig}(AB)_s - E_{lig}(AB)_{ns} \quad (C.5)$$

Esta inconsistência entre os resultados das energias de ligação do sistema usando um conjunto de funções base saturado ou não, é a fonte do erro de superposição de conjuntos de funções base, BSSE (*Basis Set Superposition Error*).

O método mais utilizado para corrigir o BSSE é o método de *counterpoise*. Este método consiste em calcular a energia do sistema, adicionando as funções base do monômero B ao conjunto de funções base do monômero A e adicionando ao monômero A as funções base do monômero B: Deste modo, estamos adicionando átomos "fantasmas" ao monômero pela adição somente dos conjuntos de funções base do outro monômero, e vice e versa.

Portanto, a energia de ligação corrigida (sem o BSSE) pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_{lig}^n = E_{AB}^n - (E_{A(B)}^n + E_{B(A)}^n) \quad (C.6)$$

$$n = HF, MP2, \dots \quad (C.7)$$

APÊNDICE D - METODOLOGIA SAPT: MODELO DE ARQUIVO DE ENTRADA.

Para que os cálculos desejados sejam realizados, é necessário criar um arquivo de entrada da dados (input) contendo os comandos que executarão os cálculos de acordo com a especificação desejada. Na tabela D.1 é mostrado um modelo de arquivo inicial para o sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2$. Neste arquivo é descrito as linhas de comandos, a memória necessária para o processamento de dados, a identificação do sistema contendo os átomos envolvidos e sua estrutura geométrica, a base desejada e as contribuições esperadas. Após o tempo de processamento (acompanhe na tabela D.2 para se ter noção do tempo de cálculo para cada sistema usando a base cc-pVQZ), foram gerados novos arquivos com o mesmo nome dos arquivos de entrada, porém com extensão diferente. Destes arquivos, extraímos as resultados mostrados na tabela 5.13 com os valores calculados de acordo com os parâmetros iniciais, possibilitando uma análise qualitativa da energia de interação molecular dos sistemas estudados, conforme apresentado na figura 5.13.

Tabela D.1 - Arquivo de entrada de dados (input) para o sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2$ - Metodologia SAPT.

```
# SAPT0 cc-pVQZ computation of the ethene-ethyne interaction energy, using the cc-pVQZ-JKFIT RI basis for SCF
# and cc-pVQZ-RI for SAPT. Monomer geometries are specified using Cartesian coordinates.
```

```
memory 5 GB
```

```
molecule water-dimer
```

```
{
  0 1
    H   0.7912402302   0.1187825082  -0.6088504729
    H  -0.5045260009  -0.6324565369  -0.6174148194
    O   0.0685976439  -0.1346510683  -0.0217399491
      -
  0 1
    H  -0.0046420118   0.0037330383   2.7334287772
    H  -0.0176694826   0.0350803607   3.4880643134
```

```
units angstrom
```

```
}
```

```
set
```

```
{
basis aug-cc-pvqz
}
```

```
energy(śapt2+3(ccd)-ct)
```

```
Eelst = psi4.get-variable(SAPT ELST ENERGY)
Eexch = psi4.get-variable(SAPT EXCH ENERGY)
Eind = psi4.get-variable(SAPT IND ENERGY)
Edisp = psi4.get-variable(SAPT DISP ENERGY)
ET = psi4.get-variable(SAPT0 TOTAL ENERGY)
```

Tabela D.2 - Tempo de processamento dos arquivos de entrada (input) dos sistemas $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}_2$ e $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ utilizando a base cc-pVQZ.

Sistema	Tempo de Processamento
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2$	14 min 93 s
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$	3 h 43 min 04 s
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$	10 h 05 min 07 s
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$	20 dias 16 h 42 min 27 s
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$	34 min 43 s
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$	1 h 45 min 07 s
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$	6 h 12 min 5 s

Tabela D.3 - Resultados dos cálculos obtidos, em cm^{-1} , para a geometria otimizada dos sistemas H_2O-HX e H_2O-X_2 , onde X representa os átomos de Hidrogênio, Fluor, Cloro e Bromo, utilizando a Metodologia SAPT.

Contribuição	$H_2O \cdots H_2$	$H_2O \cdots F_2$	$H_2O \cdots Cl_2$	$H_2O \cdots Br_2$	$H_2O \cdots HF$	$H_2O \cdots HCl$	$H_2O \cdots HBr$
Electrostatics	-218.2047199	-472.4624511	-1592.764122	-2204.100109	-3805.040171	-2828.772236	-2440.884048
Elst10,r	-238.227515	-426.4444065	-1628.054027	-2248.652055	-4005.82989	-2968.135444	-2563.44206
Elst12,r	16.81093493	-96.34722524	-28.22976987	-35.04900104	205.9700996	118.1634865	88.03355009
Elst13,r	3.21185934	50.32918066	63.5196756	79.60094735	-5.180381131	21.19972182	34.52446119
Exchange	219.4756449	574.683069	2056.736292	2877.294209	3088.805448	2913.573428	2687.172843
Exch10	198.8793953	511.3939426	1850.489226	2571.009273	2695.034369	2706.1273	2498.46251
Exch10(S2)	198.7098577	510.6693009	1841.316484	2553.644555	2675.516554	2682.368235	2477.254974
Exch11(S2)	2.56582056	-1.385300999	52.70559429	91.5478155	51.52278009	80.91117388	79.6347375
Exch12(S2)	18.03042995	64.67442663	153.5414722	214.7371188	342.2482975	126.534954	109.0755962
Induction	-58.96746765	-141.5682353	-587.3240013	-831.6097902	-1393.494642	-1093.31055	-943.2862184
Ind20,r	-38.14999621	-103.0141182	-481.5040465	-819.80847	-1051.822772	-697.5374351	-582.3648879
Ind30,r	-1.8874286	-17.6252014	-226.4734384	-548.3573152	-276.6462224	-212.5500319	-183.0245197
Ind22	3.08225184	2.219040562	-37.29726755	-82.23489826	-58.60083002	-25.41508736	-14.42933516
Exch-Ind20,r	3.011823503	51.45453772	292.8982932	532.163041	373.630781	283.5838562	247.3626314
Exch-Ind30,r	1.851994162	18.47322625	206.2845381	507.5147465	180.0778506	157.03188	145.3691361

Exch-Ind22	-0.243333912	-1.108388425	22.68787957	53.38121596	20.81631451	10.33250432	6.128938001
delta HF,r -2	-26.66821287	-91.11930617	-384.1088608	-515.1106789	-677.518135	-664.2743877	-599.983564
delta HF,r -3	-26.63277844	-91.96733018	-363.9199597	-474.268111	-580.9497632	-608.7562358	-562.3281811
Dispersion	-158.8050129	-339.9768806	-861.2523106	-1084.892837	-826.4771978	-909.6206317	-887.0058487
Disp20	-155.9729071	-364.9543503	-962.7327486	-1230.881432	-794.2715033	-1004.467235	-999.3132873
Disp30	2.974281675	3.428756816	16.4631585	22.93967732	20.79260907	25.90564145	25.55236875
Disp21	-6.373754861	47.7926688	142.1547572	194.4130186	24.04309445	83.54866916	92.33710925
Disp22(SDQ)	5.756682892	9.014776945	27.38529106	25.85463104	-17.8661437	31.32495864	29.02205376
Disp22(T)	-18.36086659	-65.16948557	-170.0048037	-217.6799351	-123.6144522	-155.5123697	-156.3398673
Est. Disp22(T)	-20.1997859	-67.31043562	-174.3909089	-222.5658365	-136.474024	-162.6399755	-163.089695
Disp2(CCD)	-149.9622078	-294.2574135	-771.1074084	-980.5224945	-728.7186388	-862.2294632	-849.0073273
Disp22(S)(CCD)	-0.750334176	-7.119357646	-15.46961831	-23.29716565	-41.61970296	-12.73818989	-13.66742914
Disp22(T)(CCD)	-22.41427897	-60.44903322	-161.6199487	-204.4816609	-127.150696	-158.8610891	-157.3391738
Est. Disp22(T)(CCD)	-24.65916413	-62.43490651	-165.7897258	-209.0713221	-140.3781426	-166.1421767	-164.1321458
Exch-Disp20	10.63032613	22.40075773	96.51203478	139.4467107	99.01695917	131.3139853	131.7993984
Exch-Disp30	-0.878424454	-1.25826985	-7.047658688	-10.76858389	-6.504938098	-10.39063439	-10.71515512
Ind-Disp30	2.357987961	-8.348585452	-64.26974812	-107.5363854	-95.78431097	-92.9295387	-80.77970643
Exch-Ind-Disp30	1.48252188	7.612137824	49.45665539	83.9167262	66.71896749	77.5897444	73.94414695
Total HF	-101.1545053	-57.72935051	-350.279415	-480.3988898	-2666.505646	-1340.236111	-999.9653716
Total SAPT0	-246.4970854	-400.2829431	-1216.500129	-1571.833611	-3361.760191	-2213.389361	-1867.47926
Total SAPT2	-206.2509828	-432.2303905	-1053.092219	-1329.451359	-2799.803528	-1902.862329	-1599.035773
Total SAPT2+	-227.0678407	-442.7333804	-1057.94308	-1331.749546	-2930.100602	-1950.628677	-1640.766305

Total SAPT2+(3)	-220.8816989	-388.9754421	-977.9602459	-1229.208921	-2914.488373	-1903.523314	-1580.689475
Total SAPT2+3	-217.9196143	-390.9701604	-999.8209973	-1263.597164	-2950.058654	-1929.253743	-1598.240189
Total SAPT2+(*)	-225.6497819	-431.0877171	-1042.726224	-1311.46091	-2916.248509	-1939.504925	-1626.529389
Total SAPT2+3(*)	-219.4636401	-377.3297796	-962.74339	-1208.920286	-2900.636281	-1892.399561	-1566.452558
Total SAPT2+3(*)	-216.5015555	-379.3244979	-984.6041406	-1243.308528	-2936.206563	-1918.12999	-1584.003272
Electrostatics sSAPT0	-238.227515	-426.4444065	-1628.054027	-2248.652055	-4005.82989	-2968.135444	-2563.44206
Exchange sSAPT0	198.8793953	511.3939426	1850.489226	2571.009273	2695.034369	2706.1273	2498.46251
Induction sSAPT0	-61.7986699	-142.4595332	-568.3154458	-791.8260339	-1347.473454	-1070.625495	-928.5783381
Dispersion sSAPT0	-145.3153478	-342.4580971	-864.771157	-1088.57063	-693.0717204	-869.6329124	-864.0998621
Total sSAPT0	-246.4621374	-399.9680941	-1210.651404	-1558.039446	-3351.340694	-2202.266552	-1857.65775
SAPT Charge Transfer Analysis							
CT-I (D)	-43.7110269	-71.97398004	-401.8421829	-736.3080267	-1154.977576	-738.6904407	-599.9419946
CT-I (M)	-32.33395526	-49.60436673	-223.4035559	-357.3453773	-812.5452739	-484.5579242	-380.9605334
CT	-11.37707164	-22.36961331	-178.4386269	-378.9626494	-342.4323018	-254.1325165	-218.9814612

*: CCD; CT: Transferencia de Carga; I: Indução; D: Dímero; M: Monômero

APÊNDICE E - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

E.1 Publicações

- BARRETO, P. R. P.; CRUZ, A. C. P. S.; BARRETO, R. L. P.; PALAZZETTI, F.; ALBERNAZ, A. F.; LOMBARDI, A.; MACIEL, G. S. and AQUILANTI, V. **The spherical-harmonics representation for the interaction between diatomic molecules: The general case and applications to CO-CO and CO-HF.** JOURNAL MOLECULAR SPECTROSCOPY, 337, 163-177, 2017.
- ALBERNAZ, A. F.; AQUILANTI, V.; BARRETO, P. R. P.; CAGLIOTI, C.; CRUZ, A. C. P. S.; GROSSI, G.; LOMBARDI, A.; PALAZZETTI, F.. **Interactions of Hydrogen Molecules with Halogen Containing Diatomics from ab Initio Calculations. Spherical-Harmonics Representation and Characterization of the Intermolecular Potentials.** JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, v. 120, p. 5315-5324, 2016.

E.2 Dissertação de Mestrado

- CRUZ, A. C. P. S. **Desenvolvimento de Superfície de Energia Potencial para Sistemas H₂X₂ e H₂HX, com X=H, F, Cl e Br.** 2014.

E.3 Relatório de Iniciação Científica

- CRUZ, A. C. P. S. **Determinação das propriedades termodinâmicas de espécies químicas em gases quimicamente reagentes.** Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais INPE-12973-PRE/8250.

E.4 Trabalhos apresentados em Congressos

- BARRETO, P. R. P.; CRUZ, A. C. P. S. ; EUCLIDES, H. O. ; ALBERNAZ, A. F. ; PALAZZETTI, F. ; PIRANI, F. **The interaction between Rg and the chiral molecule propylene oxide.** Livro de Resumos: VII Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular. Brasília: seedmol, 2018. p. 1.
- CRUZ, A. C. P.S.; BARRETO, P. R. P. **Quantum Chemistry Calculations for interaction between H₂O-HX and H₂O-X₂ systems,**

with $X=H, F, Cl, Br$ atoms using SAPT Method. Livro de Resumos: VII Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular. Brasília: Editora Letra1, 2018. p. 1.

- LOMBARDI, A.; PALAZZETTI, F.; AQUILANTI, V.; GROSSI, G.; ALBERNAZ, A. F.; BARRETO, P. R. P.; CRUZ, A. C. P. S. **Spherical and hyperspherical harmonics representation of van der Waals aggregates**. AIP Conference Proceedings, 1790, 020005, 2016.
- ALBERNAZ, A. F.; CRUZ, A. C. P. S.; EUCLIDES, H. O.; BARRETO, P. R. P. **Hydrated Ethanol dissociation mechanism**. Livro de resumos: XVIII international workshop on quantum systems in chemistry, physics and biology, 2013. p. 96-96.
- BARRETO, P. R. P.; CRUZ, A. C. P. S.; EUCLIDES, H. O.; PALAZZETTI, F.; Aquilanti, V. **Reaction rate for $CO+CO=CO_2+C$** . Livro de resumos: XVIII international workshop on quantum systems in chemistry, physics and biology, 2013. p. 81-81.
- CRUZ, A. C. P. S.; BARRETO, P. R. P. **Potential Energy Surface for $H_2 \cdots HX$ system, with $X=H, F, Cl, Br$** . Livro de resumos: 17° Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Angra dos Reis-RJ, (2013).
- EUCLIDES, H. O.; CRUZ, A. C. P. S. ; BARRETO, P. R. P. **Estudo da teoria de transição variacional para sistemas de interesse ambiental**. Livro de resumos: Simpósio brasileiro de química teórica, 2013, Angra dos Reis - RJ. p. 151.
- CRUZ, A. C. P. S.; BARRETO, P. R. P.; ALBERNAZ, A. F. **Potential Energy Surface for $H_2 \cdots HX$ system, with $X=H, F, Cl, Br$** , Livro de resumos: XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina - QUITEL, Natal-RN (2012).
- BARRETO, P. R. P.; VILELA, A. F. A.; RAMALHO, S. S.; GARGANO, R.; CRUZ, A. C. P. S.; ANTUNES, A. W. S.; Silva Jr, S. D.; Didonet, M. J. **Kinetic Mechanism for Boron Nitride Growth from the Vapour Phase**. Livro de Resumos: I Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Moleculas do DF, 2006. p. 8-9.
- CRUZ A. C. P. S.; BARRETO, P. R. P. **Calculations of a Potential Energy Surface for the $BN+H$ Reaction**. Livro de resumos: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005. p. 176.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programas de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Contam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. Aceitam-se tanto programas fonte quanto os executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.