

ANTÔNIO FRANCISCO CRUZ ARAPIRACA

**EFEITOS ISOTÓPICOS EM ESPECTROSCOPIA  
ROTACIONAL MOLECULAR COM VISTAS A  
APLICAÇÕES EM RADIOASTRONOMIA**

Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte, MG - Brasil

Junho de 2012

ANTÔNIO FRANCISCO CRUZ ARAPIRACA

ORIENTADOR: JOSÉ RACHID MOHALLEM

**EFEITOS ISOTÓPICOS EM ESPECTROSCOPIA  
ROTACIONAL MOLECULAR COM VISTAS A  
APLICAÇÕES EM RADIOASTRONOMIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte, MG - Brasil

Junho de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Efeitos isotópicos em espectroscopia rotacional molecular com  
vistas a aplicações em Radioastronomia

ANTÔNIO FRANCISCO CRUZ ARAPIRACA

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída por:

Prof. Dr. JOSÉ RACHID MOHALLEM – Orientador  
Departamento de Física  
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Prof. Dr. MARIO SERGIO MAZZONI  
Departamento de Física  
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Prof. Dr. AMARY CESAR  
Departamento de Química  
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Prof. Dr. CARLOS EDUARDO FELLOWS  
Instituto de Física  
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. ENIO FROTA DA SILVEIRA  
Departamento de Física  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio

Prof. Dr. SERGIO PILLING GUAPYASSU DE OLIVEIRA  
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento  
Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP

Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte, MG - Brasil, Junho de 2012

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao colegiado do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais (PPGFis - UFMG), que ciente de minhas atribuições docentes, me permitiu a devida extensão de prazo para que esta tese fosse concluída.

Do mesmo modo agradeço ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) por ter possibilitado uma carga horária compatível com minhas atribuições como pós-graduando. Deixo também uma saudação a todos os colegas do Campus Curvelo pelo companheirismo cotidiano. E aos estudantes deixo expresso minha gratidão por poder aprender com vocês sempre mais do que posso ensinar.

Deixo um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Dr. José Rachid Mohallem, pela orientação paciente e dedicada, pela excelente proposta de projeto de pesquisa, bem como pelos ensinamentos sobre rigor científico, honestidade acadêmica e cultura árabe.

Aos companheir@s do Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais (LATME) - Denise, Leonardo, Thiago (Dad B.), Gustavo, Adriano e Paulo - deixo minha mais sincera gratidão pela amizade e companheirismo nas mais diversas questões durante esses anos. Mais recentemente temos a companhia do querido Luís Poveda, o cubano mais baiano que conheço.

Agradeço aos meus familiares de modo geral, em especial à minha estimada mãe Tânia, às minhas irmãs Alina e Tâmara, às minhas tias queridas Gesabel, Helena, Madalena e Lourdes, aos meus primos irmãos Edson, Marluse e Francisco. A vocês devo tudo que sou. Agradeço também aos meus cunhados Uézio e Humberto e aos meus sobrinhos Antônio Francis, Gregor e Bárbara.

À Débora, minha companheira de todos os momentos, meu amor e porto seguro.

A Cristiane, Alicinha e Ronan. Obrigado por tudo.

Um agradecimento especial ao meu amigo Marcos Almeida pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos queridos Marcílio Nunes, Frederico Prudente, Antônia Santos, Angelo Maniero, Marisa Vasconcellos, Mariana Fernandes, Érico Figueiredo, Ronaldo Naziazeno, Marcela Pataro, Luiz Pedro Vieira Gomes, Lilian Müller, Carla Galvão, Júlia Parreira, Pablo Saldanha, Zé Geraldo, Luellerson Carlos, Isadora Manna, Gustavo Fóscolo, Wendell Simões, Frederico Dias Brandão, Além Mar Gonçalves, Caio Magalhães, Raphael Drumond, Alex Ferreira, Daniel Bretas, Wolmar, Geórgia Joana, Bráulio Archanjo, Marcos Paulo Pontes Fonseca, Rodrigo Alves Dias, Lucas Mól, Lauro Antônio Barbosa, Pablo Valentim, Guilherme Abreu, Andrezão da Denise, Matheus Matos, Sabrina Carara, Lênio Joaquim da Costa-Pinto, Rogério da Silva Neves, Thiago Mattos, Ingrid Ibagnon, Juliana Candian, João André, Renata Nunes, César e Miriam Dias, Leandro Malard, Carlos Ogando, Rodrigo Vieira Gomes, Carlos Renato Pontes, Mário Viana, Ana Paula Gomes, Jaqueline Soares, Leonardo Antônio, Marcelo Sandoval, Manuela Arruda, Matheus Matos, Juliana Brant, Mário Sergio Mazzoni, Douglas Rodrigues Miquita, Maria Carolina Aguiar, Rosalina Marques, Cristiano Fantini, Rogerim, Alexandre Medeiros, Irismar Paz, André e Maurisan Alves, Jonathan, Frederico Fioravante, Ricardo Falcão, Rodrigo Andrade, Marcelo Medeiros, Humberto Lemos, Fabiano Cardoso, Celio Zuppo, Alexandre Faisal, Claudão, Jamaica, Daniel Avelino, Júlio Rocha, Maria Clara Ferreira, e tantos outros.

Um muito obrigado aos técnicos-administrativos do DF-UFMG Júlio, Shirley, Clarisse, Perpétua, Edina, Marluce, Ieda, Rubens e Sebastião.

Aos colegas e estudantes do Instituto Federal Fluminense (IFF-RJ), campus Cabo Frio, deixo expressa minha gratidão pelos bons momentos que passei quando fui docente da instituição entre 2008 e 2010. Bons ventos e muito sol para toda a tripulação!

Agradeço ao Professeur Dr. Alexander Alijah pela colaboração e receptividade durante o período de estágio doutoral que realizei em 2011 sob sua supervisão no Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique UMR CNRS-6089 na Université de Reims - Cham-

pangne Ardenne (França). Igualmente agradeço ao Professor Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez do departamento de química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) por ter me recebido para um período de estágio doutoral em 2008.

Um agradecimento ao amigo Luciano Nassif Vidal pelas incontáveis horas de pacientes esclarecimentos sobre o funcionamento do programa Dalton 2.0.

Ao Dr. Dan Jonsson do Center for Theoretical and Computational Chemistry da University of Tromso (Noruega). Esta tese só foi possível graças ao seu trabalho na implementação da correção de massa nuclear finita no pacote computacional Dalton 2.0.

Ao Laboratório de Computação Científica do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho - LCC/CENAPAD - MG pela conta de projeto de pesquisa no cluster computacional Veredas e pelo suporte computacional fornecido, sobretudo na pessoa do administrador do sistema, Dr. Domingos Rodrigues.

Ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, que nos concedeu uma conta de usuário no cluster computacional Prometeu.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e Fapemig pelas inúmeras formas de financiamento concedidas durante esse período de doutoramento, sobretudo à bolsa de demanda social CAPES que recebi entre agosto de 2006 e outubro de 2008.

SEGMENTATION  
FAULT.



# Resumo

Nesta tese reportamos um estudo teórico e computacional do efeito isotópico em espectroscopia rotacional molecular para diversos sistemas de isotopólogos. Para tal estudo utilizamos uma correção adiabática variacional de uso generalizado, que tem a capacidade de computar os efeitos de massa nuclear finita, em conjunto com uma metodologia perturbativa que leva em conta o campo de força anarmônico e médias vibracionais. Essa metodologia é capaz de calcular, com boa acurácia na comparação com dados experimentais, os momentos dipolares para uma gama considerável de moléculas diatômicas e poliatômicas. Aplicamos a mesma ao cálculo dos momentos dipolares de diversos sistemas de isotopólogos poliatômicos de interesse astrofísico. Em seguida calculamos as constantes rotacionais para estes sistemas e empregamos técnicas apropriadas para simular o espectro rotacional puro de alguns destes sistemas. Este tipo de estudo foi feito para algumas temperaturas típicas dos meios interestelar e circumestelar com vistas à utilização destes espectros sintéticos para auxiliar possíveis detecções de isotopólogos via radioastronomia.

# Abstract

In this thesis we report a theoretical and computational study of the isotope effect in molecular rotational spectroscopy for various isotopologues systems. For this study, we used a adiabatic variational correction, which has the ability to compute the effects of finite nuclear mass, together with a perturbation method which takes into account the effects of anharmonic force field, and vibrational averaging. This methodology is able to calculate with good accuracy relative to experimental data the dipole moments for a considerable range of diatomic and polyatomic molecule. We apply the same calculation of the dipole moments of various systems polyatomic isotopologues of astrophysical interest. Then we calculated the rotational constants for these systems and employ techniques to simulate the pure rotational spectra of some of these systems. This type of study has been done for some typical temperatures of interstellar and circumstellar media with a view to the use of synthetic spectra to assist possible detections of isotopologues by radio astronomy.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aproximações moleculares</b>	<b>10</b>
2.1	O problema molecular: modelo adiabático de uma molécula . . . . .	10
2.2	A aproximação adiabática: função de onda molecular e as equações acopladas	12
2.2.1	Teoria Born-Huang . . . . .	12
2.2.2	A aproximação adiabática e a representação Born-Oppenheimer . .	15
2.2.3	O Hamiltoniano eletrônico modelo . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Correções vibracionais no cálculo de propriedades moleculares</b>	<b>21</b>
3.1	Teoria de perturbação para estados estacionários . . . . .	21
3.1.1	Contribuições vibracionais de ponto zero (ZPVC) . . . . .	22
3.2	Implementação da correção de massa nuclear finita (FNMC) no pacote computacional Dalton 2.0 . . . . .	28
3.3	Momento dipolar de isotopólogos via metodologia ZPVC/FNMC . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Efeitos isotópicos sobre o momento dipolar de sistemas moleculares</b>	<b>36</b>
4.1	Momentos dipolares de isotopólogos da molécula de hidrogênio e dos hidrocarbonetos etileno e etano . . . . .	36
4.1.1	Considerações gerais . . . . .	36
4.1.2	Momento dipolar isotópico das diatômicas $HD$ e $HT$ . . . . .	42
4.1.3	Comportamento do momento dipolar isotópico do etano tri-deuterado: $CD_3CH_3$ , $^{13}CD_3$ $^{12}CH_3$ e $^{12}CD_3$ $^{13}CH_3$ . . . . .	45

4.1.4	Comportamento do momento dipolar isotópico do etileno di-deuterado: <i>CD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></i> e <i>cis - CHDCHD</i> . . . . .	48
4.1.5	Conclusões e discussão . . . . .	49
4.2	Momentos dipolares de isotopólogos deuterados dos hidrocarbonetos propano e benzeno . . . . .	53
4.2.1	Considerações gerais . . . . .	53
4.2.2	Comportamento do momento dipolar permanente das espécies <i>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></i> , <i>CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></i> , <i>CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CD<sub>3</sub></i> e <i>CHD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHD<sub>2</sub></i> do propano . .	56
4.2.3	Comportamento do momento dipolar isotópico das espécies <i>C<sub>6</sub>DH<sub>5</sub></i> , <i>C<sub>6</sub>D<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i> e <i>C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>H<sub>3</sub></i> do benzeno . . . . .	61
4.2.4	Conclusões e discussão . . . . .	63
4.3	Momentos dipolares de isotopólogos deuterados da molécula de água . . . .	65
4.3.1	Considerações Gerais . . . . .	65
4.3.2	Comportamento do momento dipolar das espécies <i>H<sub>2</sub>O</i> , <i>D<sub>2</sub>O</i> e <i>HDO</i>	66
4.3.3	Conclusões e discussão . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Espectro rotacional puro de isotopólogos moleculares de interesse astrofísico</b>	<b>76</b>
5.1	Considerações gerais . . . . .	76
5.2	Introdução à espectroscopia rotacional . . . . .	79
5.2.1	Rotação de corpos rígidos . . . . .	79
5.2.2	Moléculas diatômicas . . . . .	79
5.2.3	Moléculas poliatômicas . . . . .	81
5.2.4	Absorção e emissão de radiação . . . . .	88
5.2.5	Simulando espectros com o programa PGOPHER . . . . .	101
5.3	O deutério como amplificador de detectabilidade de moléculas complexas via radioastronomia . . . . .	102
5.3.1	Intensidades espectrais e constantes rotacionais da molécula de <i>HD</i>	106
5.3.2	Intensidades espectrais e constantes rotacionais dos hidrocarbonetos aromáticos deuterados <i>C<sub>6</sub>DH<sub>5</sub></i> , <i>C<sub>6</sub>D<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i> e <i>C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>H<sub>3</sub></i> . . . . .	111

5.4	Conclusões e discussão . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Conclusões Gerais e perspectivas</b>	<b>130</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Geometrias e frequências vibracionais</b>	<b>146</b>
A.1	Frequências vibracionais dos isotopólogos do hidrogênio . . . . .	146
A.2	Geometrias dos isotopólogos do etano . . . . .	147
A.3	Frequências vibracionais dos isotopólogos do etano . . . . .	148
A.4	Geometrias dos isotopólogos do etileno . . . . .	150
A.5	Frequências vibracionais dos isotopólogos do etileno . . . . .	151
A.6	Geometrias dos isotopólogos do propano . . . . .	153
A.7	Frequências vibracionais dos isotopólogos do propano . . . . .	154
A.8	Geometrias dos isotopólogos do benzeno . . . . .	158
A.9	Frequências vibracionais dos isotopólogos do benzeno . . . . .	159
A.10	Geometrias dos isotopólogos da água . . . . .	163
A.11	Frequências vibracionais dos isotopólogos da água . . . . .	164
<b>B</b>	<b>Artigo publicado e manuscrito</b>	<b>165</b>

# Lista de Figuras

1.1	Concepção artística das variantes isotópicas, ou isotopólogos, do átomo de hidrogênio. Na sequência temos o prótio, o deutério e o trítio [1]. As letras $e$ , $p$ e $n$ nas figuras indicam respectivamente o elétron, o próton e o nêutron. . . . .	2
4.1	Isotopólogos da molécula de hidrogênio. Na ordem temos $H_2$ , $HD$ e $HT$ . . .	42
4.2	Conformações dos isotopólogos do etano tri-deuterado e tri-deuterado com $^{13}C$ . . . . .	45
4.3	Configurações eclipsada e alternada respectivamente do etano $C_2H_6$ . A configuração eclipsada tem simetria de grupo de ponto $D_{3h}$ e a configuração alternada tem simetria $D_{3d}$ e é mais estável energeticamente . . . . .	46
4.4	Conformações <i>assimétrica</i> , <i>cis</i> e <i>trans</i> dos isotopômeros do etileno di-deuterado. . . . .	48
4.5	Isotopólogos $C_3H_8$ , $CH_3CD_2CH_3$ , $CHD_2CH_2CHD_2$ e $CD_3CH_2CD_3$ , na conformação alternada, do propano. . . . .	56
4.6	Diferenças entre teoria e experimento para $C_3H_8$ , $CH_3CD_2CH_3$ e $CD_3CH_2CD_3$ . . . . .	60
4.7	Isotopólogos $C_6DH_5$ , $C_6D_2H_4$ e $C_6D_3H_3$ do benzeno. . . . .	61
4.8	Isotopólogos da molécula de água. Na sequência $H_2O$ , $HDO$ e $D_2O$ . . . . .	65
5.1	Diagrama de correlação para os níveis de energia do rotor assimétrico . . . . .	84
5.2	Diagrama esquemático dos espectros de radiação contínua (corpo negro) e de radiação de linha (emissão e absorção). . . . .	88
5.3	Visão de uma secção transversal de uma cavidade de corpo negro a uma temperatura $T$ com uma densidade de radiação $\rho_\nu$ , emitindo radiação com intensidade $I_\nu$ a partir de um pequeno buraco. Figura adaptada da ref. [23]. . . . .	90

5.4	A função de Planck $\rho_\nu(\nu)$ é uma função distribuição definida por $d\rho/d\nu = \rho_\nu(\nu)$ ou $\rho = \int \rho_\nu d\nu$ . Figura adaptada da ref. [23]. . . . .	90
5.5	Diagrama esquemático de um sistema de dois níveis. Figura adaptada da ref. [23].	91
5.6	Representação dos processos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada num sistema de dois níveis. Figura adaptada da ref. [23]. . . . .	92
5.7	Um sistema com dimensões de $1m \times 1m \times lm$ contendo moléculas. Figura adaptada da ref. [23]. . . . .	98
5.8	Tabela periódica astronômica. Os quadrados indicam a proporção da abundância do elemento no espaço. . . . .	104
5.9	Comparação entre teoria e experimento das taxas de emissão espontânea por estado e do espectro de absorção rotacional a 35 K do $C_6DH_5$ na faixa de frequência de 8 a 15 GHz. Gráficos corrigidos pelos fatores de correção $FCM_\nu$ , $FCM_A$ e $FCM_I$ descritos no texto. . . . .	122
5.10	Comparação entre teoria e experimento das taxas de emissão espontânea por estado do $C_6DH_5$ . Nenhum fator de correção foi utilizado no gráfico teórico e as frequências de transição ditas experimentais foram obtidas a partir das constantes rotacionais experimentais. . . . .	123
5.11	Comparação entre teoria e experimento do espectro de absorção rotacional a 35 K do $C_6DH_5$ . Nenhum fator de correção foi utilizado no gráfico teórico e as frequências de transição ditas experimentais foram obtidas a partir das constantes rotacionais experimentais. . . . .	124
5.12	Comparação entre teoria e experimento para as frequências e estimativa teórica das taxas de emissão espontânea por estado e espectro de absorção rotacional a 35 K do $C_6D_2H_4$ na faixa de frequência de 8 a 15 GHz. Gráficos corrigidos pelo fator de correção $FCM_\nu$ descrito no texto. . . . .	125
5.13	Taxas de emissão espontânea por estado teóricas e espectro de absorção rotacional teórico 35 K do $C_6D_2H_4$ . Nenhum fator de correção foi utilizado neste gráfico. . . . .	126

5.14	Espectro de absorção rotacional teórico a 150 K do $C_6D_2H_4$ . . . . .	127
5.15	Taxas de emissão espontânea por estado teóricas e espectro de absorção rotacional teórico a 35 K do $C_6D_3H_3$ . . . . .	128
5.16	Espectro de absorção rotacional teórico a 150 K do $C_6D_3H_3$ . . . . .	129

# Lista de Tabelas

4.1	Valores do MD isotópico FNMC do $HD$ e $HT$ para diversas funções base nos níveis SCF e CASSCF em unidades de $10^{-4}$ <i>Debye</i> . Em todos os cálculos correlacionados temos o $SL = 0,05$ <i>u.a.</i> exceto para os valores em parênteses onde $SL \simeq 0,075$ <i>u.a.</i> . . . . .	43
4.2	Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do $HD$ em unidades de $10^{-4}$ <i>debye</i> nos níveis de cálculos SCF e CASSCF utilizando o conjunto de funções base da referência [47]. . . . .	44
4.3	Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do $CD_3CH_3$ em unidades de $10^{-4}$ <i>debye</i> nos níveis de cálculos SCF e RASSCF com a base aug-cc-pVDZ. (*) valor reportado na referência [109]. . . . .	46
4.4	Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do $^{13}CD_3$ $^{12}CH_3$ em unidades de $10^{-4}$ <i>debye</i> nos níveis de cálculos SCF e RASSCF com a base aug-cc-pVDZ. . . . .	47
4.5	Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do $^{12}CD_3$ $^{13}CH_3$ em unidades de $10^{-4}$ <i>debye</i> nos níveis de cálculos SCF e RASSCF com a base aug-cc-pVDZ. . . . .	47
4.6	Valores do MD isotópico BO e FNMC do $CD_2CH_2$ <i>assimétrico</i> nos níveis SCF e RASSCF em unidades de $10^{-4}$ <i>debye</i> . No cálculo correlacionado temos o $SL = 0,05$ <i>u.a.</i> . . . . .	49

4.7	Valores do MD isotópico BO e FNMC do <i>CHDCHD cis</i> nos níveis SCF e RASSCF em unidades de $10^{-4}$ <i>debye</i> . No cálculo correlacionado temos o $SL = 0,05$ <i>u.a.</i> . . . . .	50
4.8	Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> na base 6-31+G(d,p). . . . .	57
4.9	Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> na base 6-31+G(d,p). . . . .	57
4.10	Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> na base cc-pVTZ. . . . .	58
4.11	Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> na base cc-pVTZ. . . . .	58
4.12	Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	58
4.13	Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	59
4.14	Valores para a média BO dos MD isotópico dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> . $\Delta$ é a diferença entre teoria e experimento. . . . .	59
4.15	Valores para a média FNMC dos MD isotópico dos isotopólogos do propano em unidades de <i>debye</i> . $\Delta$ é a diferença entre teoria e experimento. . . . .	59
4.16	Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do benzeno em unidades de <i>debye</i> na base 6-31+G(d,p). . . . .	62
4.17	Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do benzeno em unidades de <i>debye</i> na base 6-31+G(d,p). . . . .	62
4.18	Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do benzeno em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	62
4.19	Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do benzeno em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	62

4.20	Valores para o MD isotópico BO-SCF e FNMC-SCF dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	67
4.21	Valores para o MD isotópico BO-SCF e FNMC-SCF dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVTZ. . . . .	67
4.22	Valores para o MD isotópico BO-SCF e FNMC-SCF dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVQZ. . . . .	68
4.23	Valores para o MD isotópico BO-CASSCF e FNMC-CASSCF dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	68
4.24	Valores para o MD isotópico BO-CASSCF e FNMC-CASSCF dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVTZ. . . . .	69
4.25	Valores para o MD isotópico BO-CASSCF e FNMC-CASSCF dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVQZ. . . . .	69
4.26	Valores para o MD isotópico BO-B3P86 e FNMC-B3P86 dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	70
4.27	Valores para o MD isotópico BO-B3P86 e FNMC-B3P86 dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVTZ. . . . .	70
4.28	Valores para o MD isotópico BO-B3P86 e FNMC-B3P86 dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVQZ. . . . .	71
4.29	Valores para o MD isotópico BO-B3PW91 e FNMC-B3PW91 dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	71
4.30	Valores para o MD isotópico BO-B3PW91 e FNMC-B3PW91 dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVTZ. . . . .	72
4.31	Valores para o MD isotópico BO-B3PW91 e FNMC-B3PW91 dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVQZ. . . . .	72
4.32	Valores para o MD isotópico BO-B3LYP e FNMC-B3LYP dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVDZ. . . . .	73
4.33	Valores para o MD isotópico BO-B3LYP e FNMC-B3LYP dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVTZ. . . . .	73

4.34	Valores para o MD isotópico BO-B3LYP e FNMC-B3LYP dos isotopólogos da água em unidades de <i>debye</i> na base aug-cc-pVQZ. . . . .	74
5.1	Constantes rotacionais e de distorção centrífuga do estado fundamental para a molécula de <i>HD</i> . $B_0$ e $D_0$ em $cm^{-1}$ e $H_0$ em $10^{-4}cm^{-1}$ . O índice $(eq.)$ indica que a contante rotacional foi calculada na geometria de equilíbrio. $Teo_{(eq.)}$ se refere à contante rotacionai obtida no nível de cálculo SCF/aug-cc-pVQZ $_{(eq.)}$ . . .	106
5.2	Comparação entre teoria e experimento para as frequências de transição rotacional da molécula de <i>HD</i> em $cm^{-1}$ . Transições entre 170 e 350 $cm^{-1}$ . <sup>a</sup> ref. [174]; <sup>b</sup> ref. [82]; <sup>c</sup> ref. [175]; <sup>d</sup> Este valor não foi considerado no ajuste feito por Ulivi e colaboradores. $B_{0/(eq.)}$ e $B_{0/(exp.)}$ significam que calculamos o espectro de frequências utilizando as constantes rotacionais em geometria de equilíbrio e experimental respectivamente. . . . .	107
5.3	Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de $nm^2$ MHz/molécula, do espectro rotacional do <i>HD</i> a 300 K. Os números em parenteses são potências de 10. . . . .	108
5.4	Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de $nm^2$ MHz/molécula, do espectro rotacional do <i>HD</i> a 75 K. Os números em parenteses são potências de 10. . . . .	109
5.5	Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de $nm^2$ MHz/molécula, do espectro rotacional do <i>HD</i> a 37,5 K. Os números em parenteses são potências de 10. . . . .	109
5.6	Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de $nm^2$ MHz/molécula, do espectro rotacional do <i>HD</i> a 18,75 K. Os números em parenteses são potências de 10. . . . .	110

5.7	Comparação entre teoria e experimento para as constantes rotacionais, em $MHz$ , do estado fundamental para os isotopólogos do $C_6H_6$ . As constantes de distorção centrífuga experimentais exibidas são desprovidas de significado físico, vide referências <sup>a</sup> [176] e <sup>b</sup> [177]. O índice <i>eq.</i> nas colunas teóricas indica que as constantes rotacionais foram calculadas na geometria de equilíbrio. $Teo_{(eq.)}$ se refere às constantes rotacionais obtidas no nível de cálculo SCF/aug-cc-pVDZ <sub>(eq.)</sub> .	112
5.8	Comparação entre teoria e experimento para as frequências de transições rotacionais da molécula de $C_6DH_5$ em $MHz$ . O fator de correção multiplicativo médio, $FCM_\nu$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha, $FC_\nu$ . Os números em parenteses são o desvio padrão da medida . . . . .	113
5.9	Comparação entre teoria e experimento para as taxas de emissão espontânea por estado da molécula de $C_6DH_5$ em $s^{-1}$ . O fator de correção multiplicativo médio, $FCM_A$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha, $FC_A$ . Os números em parenteses são potências de 10. . . . .	115
5.10	Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção do espectro rotacional do $C_6DH_5$ a 35 K e em unidades de $nm^2 MHz/molécula$ . O fator de correção multiplicativo médio, $FCM_I$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha, $FC_I$ . Os números em parenteses são potências de 10. . . . .	116
5.11	Comparação entre teoria e experimento para as frequências de transições rotacionais da molécula de $C_6D_2H_4$ em $MHz$ . O fator de correção multiplicativo médio, $FCM_\nu$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha, $FC_\nu$ . . . . .	117
5.12	Valores teóricos para as taxas de emissão espontânea por estado em $s^{-1}$ e intensidades de absorção do espectro rotacional do $C_6D_2H_4$ a 35 K e 150 K em $nm^2 MHz/molécula$ . Os números em parenteses são potências de 10. . . . .	118

5.13	Valores teóricos para as frequências de transições rotacionais em $MHz$ , taxas de emissão espontânea por estado em $s^{-1}$ e intensidades de absorção do espectro rotacional a 35 K e 150 K em $nm^2$ MHz/molécula do $C_6D_3H_3$ . Os números em parenteses são o desvio padrão da medida no caso das frequências e as potências de 10 no restante. . . . .	121
A.1	Frequências vibracionais no equilíbrio, efetivas e experimentais do $H_2$ e do $HD$ , em unidades de $cm^{-1}$ , calculadas em SCF e CASSCF com a base aug-cc-pVQZ. . . . .	146
A.2	Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do etano. . . . .	147
A.3	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $C_2H_6$ do etano. . . . .	148
A.4	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $CD_3CH_3$ do etano. . . . .	148
A.5	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $^{13}CD_3^{12}CH_3$ do etano. . . . .	149
A.6	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $^{12}CD_3^{13}CH_3$ do etano. . . . .	149
A.7	Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do etileno. . . . .	150
A.8	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $C_2H_4$ do etano. . . . .	151
A.9	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $CD_2CH_2$ do etano. . . . .	151
A.10	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $CHDC HD$ do etileno. . . . .	152
A.11	Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do propano. . . . .	153

A.12	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $C_3H_8$ do propano. . .	154
A.13	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $CH_3CD_2CH_3$ do propano. . . . .	155
A.14	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $CD_3CH_2CD_3$ do propano. . . . .	156
A.15	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $CHD_2CH_2CHD_2$ do propano. . . . .	157
A.16	Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do benzeno. .	158
A.17	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $C_6H_6$ do benzeno. . .	159
A.18	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $C_6DH_5$ do benzeno. .	160
A.19	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $C_6D_2H_4$ e do benzeno.	161
A.20	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em $cm^{-1}$ , para o isotopólogo $C_6D_3H_3$ do benzeno.	162
A.21	Geometrias efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos da água. Para todos os cálculos utilizamos a geometria de equilíbrio <i>ab initio</i> , $r_e = 1,81002$ u.a. e $\angle_{HOH} = 104,485^\circ$ , descrita na referência [124]. . . . .	163
A.22	Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em $cm^{-1}$ , para os isotopólogos da água. . . . .	164

# Capítulo 1

## Introdução

Nas últimas décadas, o estudo de isotopólogos<sup>1</sup> tem se apresentado como um importante tema de pesquisa em muitos campos das ciências moleculares. A gama de fenômenos nos quais estas espécies moleculares estão envolvidas justifica o esforço empreendido na área. Por exemplo, com o avanço no controle das técnicas experimentais que dominam transições de fase quântica via campos externos, e.g. resfriamentos a laser e evaporativo (do inglês *laser cooling* e *evaporative cooling*), bem como das técnicas que tentam sintetizar sistemas moleculares frios e ultrafrios, e.g. fotoassociação (ou *photoassociative attachment*), desaceleração Stark (ou *Stark deceleration*) e resfriamento simpático (ou *sympathetic cooling*) [2], tem se tornado necessário um melhor entendimento do comportamento de átomos e moléculas em condições de baixíssima temperatura, e nesse contexto existem trabalhos que abordam o papel de isotopólogos em processos colisionais de sistemas atômicos e moleculares neste regime térmico [3] [4]. Na seara da nanociência e da nanotecnologia existe grande esforço no estudo de nanomateriais de carbono que possam interagir com sistemas biológicos de modo a ajudar no desenvolvimento de novos fármacos inteligentes [5], sendo que já existem estudos recentes que investigam isotopólogos dentro de uma gaiola de fulereno [6] [7]. Tam-

---

<sup>1</sup>Segundo a IUPAC [1], isotopólogos são entidades moleculares, i.e. moléculas ou íons, que diferem somente por sua composição isotópica, e.g.  $Li_2$ ,  ${}^7Li{}^6Li$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3D$ ,  $CH_2D_2$ . O isotopólogo de uma determinada espécie química tem no mínimo um átomo com um número de nêutrons diferente daquele da espécie original. É importante salientar que a definição acima de isotopólogo é diferente da definição de isotopômeros. Isotopômeros são isômeros que tem o mesmo número de cada átomo isotópico, mas em diferentes posições. O termo é uma contração de “isômero isotópico”. No entanto, um isotopômero poder ser também um isotopólogo, como veremos no caso da molécula de etileno

bém, a deuteração de moléculas é uma técnica importante e bastante comum em laboratórios para rotular moléculas para um vasto conjunto de aplicações, por exemplo, moléculas como o metanol deuturado são excelentes solventes em espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) [8].

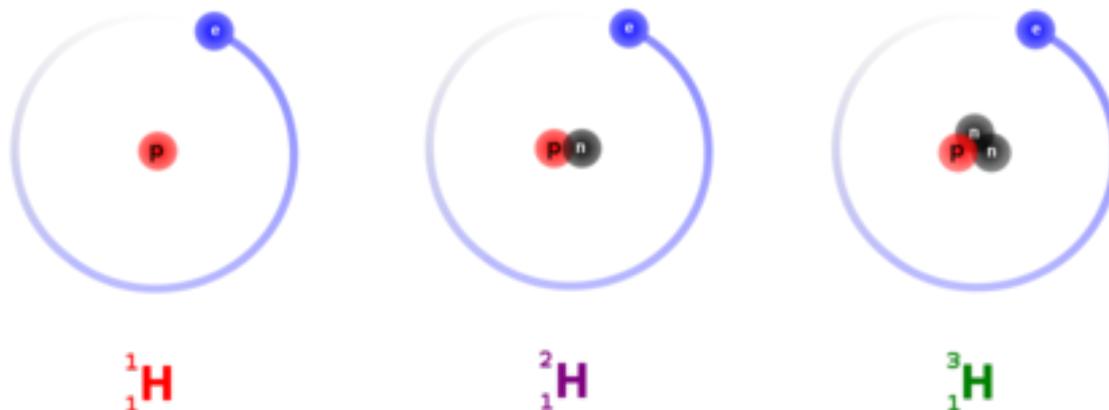


Figura 1.1: Concepção artística das variantes isotópicas, ou isotopólogos, do átomo de hidrogênio. Na sequência temos o prótio, o deutério e o trítio [1]. As letras  $e$ ,  $p$  e  $n$  nas figuras indicam respectivamente o elétron, o próton e o nêutron.

Um dos contextos importantes em que é feita a consideração a sistemas de isotopólogos é o da Astrofísica Molecular ou Astroquímica. Uma das questões centrais nesta área é relacionada ao ciclo de vida das moléculas no universo e as rotas químicas que envolvem átomos, moléculas diatômicas e até mesmo espécies orgânicas complexas que são encontradas numa diversidade de ambientes astronômicos que vão desde os meios interestelar (ISM, do inglês, *Interstellar Medium*) e circumstelar (CSM, do inglês *Circumstellar Medium*) passando por cometas e meteoritos até atmosferas de sistemas planetários. O estudo dessas espécies químicas serve para caracterizar a estrutura física e dinâmica da matéria que compõe tais regiões, revelando a complexidade dos seus níveis de energia e os espectros resultantes de emissão e absorção, o que nos dá uma visão mais acurada da morfologia e composição de diversas regiões no espaço. Dentre os sistemas estudados, a observação de moléculas deuturadas tem recebido bastante atenção há algumas décadas [9–19] devido, entre outras razões, ao fato da abundância relativa a moléculas que contém hidrogênio comum ser diferente daquela predita pela teoria do big bang. O conhecimento aprofundado destes sistemas moleculares e das

abundâncias relativas é um importante ponto de partida para ajudar a elucidar questões no entendimento dos principais processos químicos que ocorrem nestes ambientes espaciais.

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação com a matéria. Este campo de estudos é definido por um largo conjunto de técnicas que utilizam radiação para obter informação sobre a estrutura e propriedades da matéria. O princípio básico de toda técnica espectroscópica é o de utilizar um feixe de radiação sobre uma determinada amostra e observar como a mesma responde a tais estímulos. Essa resposta é usualmente gravada como uma função do comprimento de onda (ou frequência) da radiação e um gráfico desta resposta em função deste comprimento de onda é denominado um espectro. Parte significativa da informação que conhecemos a respeito de sistemas moleculares vem do emprego das mais diversas técnicas espectroscópicas. Dentre estas técnicas, a espectroscopia rotacional pura (espectros nas faixas de frequência de rádio, microondas ou infravermelho distante) é uma poderosa ferramenta para a investigação da estrutura e dinâmica de moléculas [20–24] e tem sido particularmente útil para a detecção de novas espécies químicas [25–29].

No campo da astroquímica a espectroscopia rotacional é de fundamental importância, pois técnicas radioastronômicas são responsáveis pela detecção de parcela significativa das mais de 170 espécies químicas já detectadas em regiões do espaço [30–35]. Normalmente, moléculas encontradas no espaço são primeiramente detectadas em laboratório por espectroscopia rotacional. Porém, esse tipo de detecção e investigação espectral pode ser significativamente facilitada com o emprego de cálculos *ab initio* altamente acurados de estrutura e propriedades moleculares. Esses cálculos servem como ferramenta na análise e melhor compreensão desses dados. Valores teóricos para observáveis espectroscópicos relevantes podem ser usados para guiar investigações experimentais, bem como permitem a construção de espectros sintéticos em condições de pressão e temperatura extremas, as quais não podem ser reproduzidas em laboratório, mas que com certeza podem existir em ambientes astrofísicos diversos.

Vale salientar que os espectroscopistas se dividem usualmente em dois campos: aqueles que interpretam as posições (frequências) das linhas espectrais, e aqueles que dão maior

ênfase na análise das intensidades das linhas do espectro rotacional. No primeiro campo temos os espectroscopistas de laboratório, que se utilizam de acuradas predições teóricas das constantes rotacionais, as quais fornecem o espectro de frequências para as transições rotacionais, para facilitar a detecção de espécies desconhecidas. O campo de análise de intensidades é majoritariamente populado por químicos analíticos, astrônomos e cientistas que estudam fenômenos atmosféricos [23]. Estes últimos podem ser auxiliados teoricamente por cálculos acurados dos momentos dipolares (MD) dos sistemas moleculares, os quais governam as intensidades das transições rotacionais. No caso da radioastronomia é necessário o conhecimento conjunto das informações de frequências e intensidades.

De maneira geral, momentos dipolares estão intimamente associados com a topologia das distribuições de carga numa molécula [36] e desempenham um papel fundamental na física e na química. Mas, ao estudarmos sistemas de isotópologos, é verificado que as modificações nas massas nucleares podem produzir quebra de simetria molecular. Uma das mais importantes consequências da quebra de simetria pelo efeito isotópico em sistemas moleculares, a princípio homopolares, é o surgimento de um pequeno MD isotópico, permitindo assim que os espectros rotacional puro e vibro-rotacional destes isotópologos sejam observados. Além disto, substituições isotópicas podem afetar também sistemas que possuem MD permanente.

Deste modo, reportamos nesta tese um estudo teórico e computacional inédito do MD de diversos isotópologos moleculares. A metodologia desenvolvida aqui é capaz de calcular, com boa acurácia na comparação com dados experimentais, o MD para uma gama considerável de moléculas diatômicas e poliatômicas substituídas isotopicamente. Empregaremos técnicas já estabelecidas para calcular as constantes rotacionais de alguns sistemas e em seguida simularemos as frequências de transição e intensidades intrínsecas do espectro rotacional puro de alguns destes sistemas.

Este tipo de estudo foi feito para algumas temperaturas de interesse astrofísico com vistas à utilização destes espectros sintéticos para auxiliar possíveis detecções de isotópologos em radioastronomia. Para exemplificarmos o aparecimento de MD isotópico em um sistema molecular, iniciamos nossos desenvolvimentos metodológicos explorando a assimetria

isotópica produzida pelo átomo de deutério ( $D$ ) em um sistema protótipo, ou seja, a molécula diatômica heteronuclear  $HD$ . Devido à sua aparente simplicidade esse sistema vem recebendo muita atenção e diversos estudos teóricos e experimentais <sup>2</sup> do seu MD isotópico demonstraram que o  $HD$  é a molécula polar mais leve que se conhece. Nesse caso, o menor raio de Bohr do isótopo pesado do hidrogênio presente na molécula faz com que a energia de ionização aumente e conseqüentemente aumente a eletronegatividade do átomo deuterado, o que produz um MD isotópico apontando numa direção  $D \mapsto H$  <sup>3</sup>. Análise similar à que foi feita para este sistema foi estendida a alguns isotopólogos poliatômicos sem perda de generalidade.

Estudamos também sistemas com MD permanente, como isotopólogos do propano e da água, e verificamos como se comporta esse MD com relação a algumas substituições isotópicas do átomo de  $H$  pelo  $D$ . Estes efeitos sobre os MD são atribuídos a assimetrias nas distribuições eletrônicas e/ou nas vibrações moleculares destes sistemas. Sendo assim, vamos estudar essas assimetrias nos níveis eletrônico e vibracional para entender como as mesmas influenciam no MD de isotopólogos moleculares.

Do ponto de vista teórico, o efeito isotópico em moléculas é tradicionalmente tratado usando a *Aproximação Born-Oppenheimer* (ABO) [37] [38], na qual a mesma *Superfície de Energia Potencial* (SEP) é considerada para todas as espécies isotópicas. Nesta abordagem, os efeitos isotópicos são introduzidos através de efeitos de massa reduzida no estudo dos movimentos de núcleos (ou análise vibracional) submetidos a uma SEP comum. Além disto, no contexto da ABO, as funções de onda eletrônica também são as mesmas para os diversos isotopólogos, o que significa dizer que não é possível fazer distinção de propriedades moleculares no nível eletrônico para variantes isotópicas. Embora o uso da ABO consiga levar em conta boa parte dos efeitos isotópicos, existe uma quantidade significativa de informação física que se perde ao se considerar a mesma SEP e a mesma função de onda para

---

<sup>2</sup>No capítulo 4 faremos uma revisão da literatura para a molécula  $HD$ .

<sup>3</sup>Neste ponto, é importante salientar que apesar de neste trabalho apresentarmos resultados de MD para sistemas que contém trítio ( $T$ ) e carbono 13 ( $^{13}C$ ), a ênfase maior foi dada a sistemas moleculares deuterados devido a uma maior disponibilidade de dados experimentais, o que permite testar a performance de nossa metodologia.

todos os isotopólogos de uma mesma molécula. De fato, a ABO não consegue levar em conta a possível assimetria isotópica das distribuições eletrônicas, a menos que utilizemos soluções de equações não adiabáticas acopladas [39], o que não é factível do ponto de vista computacional para sistemas poliatômicos.

Para computarmos a contribuição da assimetria eletrônica sobre os MD de diversos isotopólogos, usamos uma metodologia molecular baseada na Aproximação Adiabática e que vem sendo desenvolvida na última década por Mohallem e colaboradores [40] [41]. Nesta nova abordagem, complementar a ABO, a massa dos núcleos afeta os cálculos eletrônicos e efeitos decorrentes da massa nuclear finita são incorporados na solução do Hamiltoniano eletrônico, ou melhor dizendo, no cálculo das funções de onda e das SEP's para o movimento nuclear. Essa abordagem foi denominada de *Correção de Massa Nuclear Finita* (FNMC, do inglês *Finite Nuclear Mass Correction*) e abre possibilidades ao estudo da interação de pósitrons com a matéria [42–45] bem como ao estudo de sistemas de isotopólogos [46–49]. No nosso caso, iremos explorar a informação isotópica contida na função de onda eletrônica para termos acesso à contribuição eletrônica do MD.

No que tange a análise vibracional, faremos a consideração de movimentos nucleares para a função de onda molecular, pois o cálculo de propriedades moleculares dependentes da geometria, realizado apenas na geometria de equilíbrio, é uma aproximação muitas vezes grosseira. Considerando um modelo molecular adiabático - único no qual se pode definir a geometria molecular - como, por exemplo, a ABO, a maneira correta de calcular um valor para uma determinada propriedade, como o MD, que seja comparável a resultados experimentais seguiria os seguintes passos:

- i) Resolver a equação eletrônica para obter vários pontos da SEP;
- ii) Ajustar uma SEP a partir destes pontos;
- iii) Resolver a equação para o movimento dos núcleos sobre esta SEP, obtendo autoestados e autovalores;
- iv) Repetir i) e ii) para a propriedade em questão, isto é, obter uma superfície da propriedade genérica  $\Omega(R)$  em função da distância R;

v) Utilizando esta superfície e a autofunção nuclear de estado fundamental, por exemplo, mediar a propriedade  $\Omega(R)$  sobre esta função de onda obtida em iii).

Exceto para moléculas diatômicas e algumas poliatômicas pequenas e médias, este procedimento ainda não é viável. Por exemplo, enquanto no ítem ii) temos o auxílio do método variacional, tornando as dificuldades apenas computacionais, no ítem iv) não temos nenhuma outra base de comparação que não seja a comparação final com resultados experimentais. Por exemplo, a obtenção de uma superfície de momento dipolar para a molécula de água é pesquisa de ponta nesse campo [50–52]. Para aplicações generalizadas é necessário apelar para métodos mais aproximados [53–58].

Uma metodologia que permite abordar a questão das médias vibracionais, adicionando correções de ponto zero e de anarmonicidade na SEP, foi introduzida por Astrand *et al.* [59] [60] [61]. Esta abordagem é denominada *Correção Vibracional de Ponto Zero* (ZPVC, do inglês *Zero Point Vibrational Correction*) e utiliza uma aproximação perturbativa de modo que o Hamiltoniano não-perturbado é a soma de um Hamiltoniano de oscilador harmônico para cada coordenada normal, e a função de onda não-perturbada do estado fundamental é o produto de funções de onda de oscilador harmônico.

A anarmonicidade da SEP é tratada via perturbações a este Hamiltoniano de referência que podem ser escritas em uma expansão em série de Taylor das coordenadas normais. As correções em ordem crescente sobre a função de onda do estado fundamental são também escritas como expansões em um conjunto completo de excitações virtuais a partir da função de ordem zero. A propriedade a ser calculada também é expandida em uma série de Taylor em torno de uma *geometria de referência*. Os sucessivos termos de correção sobre o valor da dita propriedade, que devem dar conta dos efeitos de ponto zero em uma SEP anarmônica são então obtidos por teoria de perturbação ordinária, como será detalhado no Capítulo 3.

A escolha mais óbvia para a geometria de referência é a geometria de equilíbrio e isso pode evidentemente ser feito. Por outro lado mostrou-se [61] que, ao se minimizar o funcional dado pela soma da SEP com a energia harmônica de ponto zero relativamente ao ponto de expansão, uma nova geometria de referência é obtida, chamada *geometria efetiva*. Nessa

geometria, os termos de correção de primeira ordem à propriedade se anulam, levando a uma aproximação para a propriedade com seu valor na dita geometria efetiva somado à correção de segunda ordem. Para moléculas diatômicas mostrou-se que o uso da geometria efetiva como ponto de expansão reduz a magnitude das correções de ordem superior, ao se comparar com a expansão em torno do ponto de equilíbrio. Isso é equivalente a dizer que o simples procedimento de calcular a propriedade na geometria efetiva já introduz uma substancial parte da ZPVC. Alguns anos mais tarde Ruud [62] e Astrand [63] generalizaram o uso da metodologia para calcular propriedades elétricas e magnéticas de sistemas poliatômicos e implementaram no pacote computacional Dalton 2.0 [64] uma subrotina que automatiza as laboriosas tarefas computacionais envolvidas no uso da abordagem.

Neste trabalho, nossa intenção é a de repetir este procedimento para cálculo de médias vibracionais indo além da aproximação BO utilizado o Hamiltoniano eletrônico modelo definido para a FNMC, o qual inclui um termo de energia cinética correspondente ao movimento (adiabático) dos núcleos, sendo assim dependente da massa nuclear. Este Hamiltoniano afeta a aproximação ZPVC descrita acima de duas maneiras:

1. A matriz Hessiana, formada pelas derivadas segundas da energia em relação aos modos normais em torno do ponto de expansão (e que "substitui" a SEP na atual abordagem), depende das massas nucleares (como também a SEP dependerá).
2. A propriedade a ser mediada é calculada, no nível eletrônico, como também dependente das massas nucleares via dependência na geometria efetiva.

O detalhamento deste procedimento metodológico será feito nos próximos capítulos. Neste ponto, vale salientar que a utilização da metodologia ZPVC no contexto da ABO é capaz de calcular MD isotópicos para moléculas poliatômicas. Porém, no caso de moléculas diatômicas leves, como  $HD$  e  $HT$ , que tem apenas um modo de vibração de frequência alta, a metodologia ZPVC sozinha falha. Por outro lado, o uso da FNMC em conjunto com a ZPVC torna possível o estudo das diatômicas citadas. Para estas verificamos que a maior parte do MD isotópico das moléculas de  $HD$  e  $HT$  é devida à contribuição eletrônica, acessível graças ao emprego da FNMC. No caso das poliatômicas, verificamos que o côm-

puto da contribuição FNMC foi fundamental para melhorar os resultados em todos os sistemas de isotopólogos que estudamos nesta tese. Nestes sistemas ao associarmos a parte eletrônica FNMC com a ZPVC obtivemos uma acurácia experimental melhor na comparação com o uso da ABO.

Finalmente, para que a metodologia fosse testada, foi necessária uma implementação da FNMC no pacote computacional Dalton 2.0, pois neste código já tínhamos disponível a ZPVC. Reportamos aqui essa implementação e o uso conjunto das metodologias citadas acima, o que denominamos metodologia ZPVC/FNMC. Através dela, calcularemos os MD de alguns isotopólogos (isotopômeros) importantes de modo a estudar seus efeitos em espectroscopia rotacional.

Dividimos esta tese em mais 4 capítulos organizados como segue: no Capítulo 2 apresentamos um estudo das aproximações moleculares tipicamente utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica e as bases da aproximação adiabática variacional que utilizamos, além de demonstrarmos como os efeitos de massa nuclear finita são acrescentados ao cálculo eletrônico. No Capítulo 3 desenvolvemos o formalismo perturbativo utilizado para computarmos a ZPVC para as propriedades moleculares, apresentamos alguns detalhes sobre a implementação da FNMC no pacote Dalton 2.0 e por fim fazemos uma sucinta discussão sobre simetrias e MD. Expomos no Capítulo 4 um estudo dos momentos dipolares isotópicos e permanentes de diversos isotopólogos moleculares utilizando a metodologia ZPVC/FNMC. Já o Capítulo 5 apresenta uma discussão relacionada às técnicas apropriadas para simular o espectro rotacional puro bem como apresenta cálculos dos coeficientes de Einstein para alguns destes sistemas. Ainda neste capítulo abordamos as potencialidades da utilização destes espectros para possíveis detecções de isotopólogos via radioastronomia.

# Capítulo 2

## Aproximações moleculares

### 2.1 O problema molecular: modelo adiabático de uma molécula

<sup>1</sup> O ponto de partida para uma descrição apropriada de sistemas moleculares é a equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística. Porém, à medida que aumentam os graus de liberdade do sistema em estudo a solução exata da equação de Schrödinger não é factível, o que torna necessário o uso de aproximações. Uma das aproximações mais utilizadas neste contexto é a aproximação adiabática (AA), que se baseia no *modelo adiabático* de uma molécula. A premissa deste modelo é a de que as escalas temporais dos movimentos dos elétrons e dos núcleos são diferentes o suficiente para que possamos tratar estes movimentos separadamente. Logo, os elétrons bem mais rápidos do que os núcleos, adaptam a sua distribuição (posições e velocidades) quase que instantaneamente à distribuição dos núcleos. Neste caso, o cálculo da função de onda eletrônica leva em conta a interação entre núcleos e elétrons, contudo não existe um acoplamento dinâmico nessa interação. Consideramos neste contexto que não existem trocas de energia cinética entre núcleos e elétrons. Numa analogia macroscópica, ou melhor dizendo, termodinâmica, não existe troca de calor, daí o nome de aproximação adiabática.

---

<sup>1</sup>Neste capítulo utilizamos como referência básica para uma síntese adaptada o Capítulo 8 do livro Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular [39] de Mohallem e Prudente

Já os núcleos, além das repulsões internucleares, sentem apenas o campo médio dos elétrons. Em termos práticos, a aproximação adiabática permite o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, com os núcleos se movendo numa SEP<sup>2</sup>. As energias eletrônicas, autovalores de um Hamiltoniano eletrônico, são parametricamente dependentes das coordenadas nucleares e constituem as SEPs (junto com o termo de repulsão nuclear). Como se vê, o instrumento mais fundamental da físico-química, a SEP, tem origem no modelo adiabático.

O desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear se dá ao introduzirmos um Hamiltoniano eletrônico com a já citada dependência paramétrica das coordenadas nucleares, e uma das maneiras de se definir esse Hamiltoniano, certamente a mais popular, é a de realizar cálculos eletrônicos em diferentes posições nucleares fixas, desprezando a energia cinética dos núcleos nesse estágio. Esta abordagem para a aproximação adiabática, de longe a mais utilizada, é a Aproximação Born-Oppenheimer (ABO), que considera os núcleos estáticos (massa infinita) durante a solução do problema eletrônico.

Esta aproximação é o ponto de partida que permite tratar a estrutura eletrônica das moléculas com grande exatidão para determinadas situações, e a premissa de separação dos movimentos eletrônicos e nucleares nos permite uma interpretação dos espectros puramente eletrônico (visível e ultravioleta), vibracional (infravermelho) e rotacional (micro-ondas/rádio) de uma molécula, o que é uma demonstração cabal da propriedade de tal aproximação. No entanto, seja na abordagem perturbativa original de Born e Oppenheimer (BO) [37], seja em uma abordagem variacional posterior devida a Born e Huang (BH) [38], fica evidente que essa é uma visão simplificada das aproximações moleculares, de uso extensivo devido ao seu grande apelo computacional.

Porém, mesmo a ABO sendo responsável pelo fantástico avanço registrado a partir de meados do século XX na teoria da estrutura de moléculas e sólidos, a existência evidente de acoplamentos entre os diferentes graus de liberdade moleculares demonstra a necessidade de aprimoramentos nos métodos puramente adiabáticos. Portanto, neste trabalho buscamos discutir avanços no cálculo de propriedades moleculares de modo a levar em conta uma

---

<sup>2</sup>SEP é a abreviação para Superfície de Energia Potencial como exposto na introdução

contribuição de massa nuclear finita durante o cálculo eletrônico.

## 2.2 A aproximação adiabática: função de onda molecular e as equações acopladas

### 2.2.1 Teoria Born-Huang

A abordagem que utilizaremos para a expansão variacional das funções de onda moleculares em uma base eletrônica será a teoria de Born e Huang (BH) [38]. Representaremos as propriedades dos elétrons por letras minúsculas e as dos núcleos por maiúsculas. Utilizaremos unidades atômicas, onde os valores para massa e carga do elétron valem  $m = 1$  e  $e = 1$ , enquanto raio de Bohr e constante de Planck valem  $a_0=1$  e  $\hbar=1$ . A teoria é não relativística.

Seja  $\{\Phi_k(\vec{r}, \vec{R})\}$  uma base de funções eletrônicas, onde  $\vec{r}$  representa coletivamente as coordenadas de todos os elétrons. Essas funções terão uma dependência paramétrica das coordenadas nucleares, representadas coletivamente por  $\vec{R}$  (a barra horizontal significa essa dependência paramétrica). Uma função molecular total genérica, dependente dinamicamente das coordenadas eletrônicas e nucleares, pode ser expandida nessa base,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k \Phi_k. \quad (2.1)$$

Os coeficientes dessa expansão, os quais obrigatoriamente dependem das coordenadas nucleares  $\vec{R}$ , são as funções de onda nucleares  $\chi_k(\vec{R})$  que serão obtidas ao resolvermos a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.2)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano total da molécula e  $E$  é a energia total. Por simplicidade, no desenvolvimento a seguir consideramos uma molécula diatômica AB. No referencial do la-

boratório (LAB), o Hamiltoniano molecular total não relativístico é dado por

$$H = -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{el} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (2.3)$$

onde A e B representam os núcleos atômicos, de massa  $M_A$  e  $M_B$  e cargas  $Z_A$  e  $Z_B$ , respectivamente. Os dois primeiros termos da expressão são relativos às energias cinéticas dos núcleos de modo que o operador laplaciano  $\nabla_{A(B)}^2$  atua nas coordenadas dos núcleos A e B. Do mesmo modo o somatório no índice  $i$  refere-se ao movimento dos elétrons.  $V_{el}$  representa a repulsão eletrônica e o último termo representa a repulsão nuclear ( $R_{AB} \equiv R$ ).

Para eliminar a translação global, é conveniente utilizar um sistema de coordenadas ligado à molécula MOL [65]. Aqui usaremos o sistema de coordenadas cuja origem coincide com o centro de massa dos núcleos (CMN). Neste sistema o Hamiltoniano é dado por

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.4)$$

onde  $M = M_A + M_B$ ,  $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  é a massa reduzida dos núcleos,  $\nabla_R^2$  é o operador laplaciano relativo à coordenada relativa nuclear e  $V = V_{el} + \frac{Z_A Z_B}{R}$ .

É usual separar o Hamiltoniano total em dois termos,

$$H = T_N + H_{el}, \quad (2.5)$$

onde  $T_N$  corresponde à energia cinética nuclear e  $H_{el}$  é um Hamiltoniano eletrônico que dá origem a nossa base de funções eletrônicas  $\{\Phi_k\}$ . Essa separação feita no LAB, (2.3), conduz diretamente à aproximação Born-Oppenheimer,

$$H_{el} = H_{BO} \equiv - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.6)$$

Se a separação é feita no MOL, como por exemplo em 2.4, leva a um Hamiltoniano eletrônico que contém a massa nuclear. Essa característica é fundamental para nossa abordagem.

A fim de resolver a equação de Schrödinger molecular, introduzimos as equações 2.1 e 2.4 em 2.2,

$$\left[ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V \right] \sum_k \chi_k \Phi_k = E \sum_k \chi_k \Phi_k. \quad (2.7)$$

Utilizando a propriedade do Laplaciano  $\nabla_R^2 \chi \Phi = \Phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \Phi + 2\vec{\nabla}_R \Phi \cdot \vec{\nabla}_R \chi$ , temos

$$\begin{aligned} & \sum_l \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} \left[ \Phi_l \nabla_R^2 \chi_l + (\nabla_R^2 \Phi_l) \chi_l + 2\vec{\nabla}_R \Phi_l \cdot \vec{\nabla}_R \chi_l \right] \right\} \\ & - \sum_l \left\{ \frac{1}{2M} \left( \sum_{ij} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \Phi_l \right) \chi_l + \frac{1}{2} \chi_l \sum_i \nabla_i^2 \Phi_l - V \Phi_l \chi_l \right\} = E \sum_l \Phi_l \chi_l. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Multiplicando a esquerda por  $\Phi_k^*$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, o que é simbolizado por  $\langle \rangle$ , temos

$$\begin{aligned} & \sum_l \left[ -\frac{1}{2\mu_{AB}} (\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \nabla_R^2 \chi_l + \langle \Phi_k | \nabla_R^2 | \Phi_l \rangle \chi_l + 2 \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_l \rangle \cdot \vec{\nabla}_R \chi_l) \right] \\ & + \sum_l \left[ -\frac{1}{2M} \sum_{i,j} \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j | \Phi_l \rangle \chi_l - \frac{1}{2} \sum_i \langle \Phi_k | \nabla_i^2 | \Phi_l \rangle \chi_l + \langle \Phi_k | V | \Phi_l \rangle \chi_l \right] \\ & = E \sum_l \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \chi_l. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Considerando que a nossa base é ortonormal,  $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$ , e utilizando a notação  $\langle \Phi_k | A | \Phi_l \rangle = A_{kl}$ , chegamos a

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} [\nabla_R^2 + (\nabla_R^2)_{kk} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R] - \frac{1}{2M} (\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk} - \frac{1}{2} (\sum_i \nabla_i^2)_{kk} + V_{kk} - E \right\} \chi_k \\ & = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{1}{2\mu_{AB}} [(\nabla_R^2)_{kl} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R] + \frac{1}{2M} (\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kl} + \frac{1}{2} (\sum_i \nabla_i^2)_{kl} - V_{kl} \right\} \chi_l, \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde separamos os termos diagonais na base à esquerda e os não diagonais à direita. Final-

mente, podemos escrever (ver equação 2.4)

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ -H_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \quad (2.11)$$

Esta expressão representa um conjunto de equações acopladas. A solução exata destas equações fornece as funções nucleares  $\chi_k$ , e conseqüentemente, via a equação 2.1, as funções de onda totais e energias totais da molécula. As funções eletrônicas neste estágio já são conhecidas (autofunções de  $H_{el}$ ) e logicamente dependem da escolha particular de  $H_{el}$ . Embora a solução das equações acopladas seja impraticável em geral, este conjunto de equações é o ponto de partida para aproximações mais viáveis, como a aproximação adiabática.

### 2.2.2 A aproximação adiabática e a representação Born-Oppenheimer

A aproximação adiabática, também chamada aproximação de um estado, assume o total desacoplamento dos estados eletrônicos, de forma que um único termo sobrevive em 2.1 para cada estado molecular,

$$\Psi \equiv \Psi_{ad} = \chi_k \Phi_k. \quad (2.12)$$

Com esta aproximação, desaparecem os acoplamentos e as equações 2.11 se reduzem ao conjunto

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.13)$$

Quanto à validade da aproximação adiabática, é possível mostrar que os termos de acoplamento não-diagonais envolvem no denominador a diferença entre as energias eletrônicas dos estados envolvidos [39]. Isto significa que quanto mais isolado um estado estiver dos outros, melhor será a aproximação adiabática para este estado, o que normalmente ocorre para o estado fundamental.

Para um dado  $k$ , a equação acima representa a equação de Schrödinger para uma partícula

de massa  $\mu_{AB}$  movendo-se num potencial  $U_k(R)$ ,

$$U_k(R) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}}. \quad (2.14)$$

Logo, as  $U_k(R)$  são as SEPs para o movimento dos núcleos. Vamos escrevê-la numa forma mais conhecida. O segundo termo é chamado *acoplamento diagonal dos momentos nucleares*. Devido a presença de  $\mu_{AB}$  no denominador, este termo geralmente corresponde a uma pequena parcela de  $U_k(R)$ . Assumindo que as funções eletrônicas são normalizadas, temos

$$\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 1 \Rightarrow \vec{\nabla}_R \langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 0, \quad (2.15)$$

e se as funções eletrônicas forem reais, temos

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \left\langle \Phi_k \left| \vec{\nabla}_R \right| \Phi_k \right\rangle = 0. \quad (2.16)$$

Isto anula o segundo termo em  $U_k(R)$ . Mesmo que as  $\Phi_k$  sejam complexas, é possível redefini-las (multiplicando-as por uma fase  $A(R)$ ) de modo que a relação acima continue válida [39]. Normalmente, isto é assumido em cálculos adiabáticos e é verdadeiro para SEP's bem isoladas. Portanto, consideraremos que o termo de acoplamento diagonal é nulo. Assim, nossa SEP será dada por

$$U_k(R) = H_{kk}. \quad (2.17)$$

A escolha do  $H_{el}$ , que determina a base  $\{\Phi_k\}$ , é denominada uma *Representação*. Obviamente, para cada representação escolhida teremos um conjunto particular  $\{U_k(R)\}$  com o seu respectivo conjunto de estados eletrônicos. Como veremos a seguir, o nível em que os efeitos de massa nuclear finita são considerados dependerá da escolha da representação e das aproximações subsequentes.

Na representação Born-Oppenheimer (BO), o  $H_{el}$  é escolhido fazendo a massa dos nú-

cleos tender a infinito em  $H$ , ou seja,

$$H_{el} = H_{BO} = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.18)$$

$$H_{BO}(\Phi)_k = (\epsilon_{BO})_k(\Phi)_k, \quad (2.19)$$

onde  $(\epsilon_{BO})_k$  é a energia eletrônica BO para um estado  $k$ .

Na representação BO, as equações acopladas assumem a forma

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k \\ & = \sum_{l \neq k} \left\{ \left( \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l, \end{aligned} \quad (2.20)$$

e na aproximação adiabática BO temos a seguinte equação nuclear:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.21)$$

A Aproximação Born-Oppenheimer (ABO) consiste em desprezar todos os termos envolvendo massas ou operadores nucleares (aproximação de massa nuclear infinita) em 2.21, resultando em

$$H_{BO}(\Phi)_k = (\epsilon_{BO})_k(\Phi)_k, \quad (2.22)$$

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.23)$$

As SEPs são geradas pelas energias eletrônicas,  $U_k(\vec{R}) = (\epsilon_{BO})_k(\vec{R})$ . Na ABO, nem as SEPs nem as funções eletrônicas contêm informação sobre as massas nucleares. Partindo da equação 2.21 pode-se corrigir a SEP pela chamada correção BO diagonal (DBOC, do inglês

Digonal BO Correction), também chamada correção adiabática,

$$DBOC(\vec{R}) = \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i \neq j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk}. \quad (2.24)$$

O cálculo da DBOC é feito de forma perturbativa e inclui o cálculo de elementos de matriz envolvendo operadores nucleares, o que é o oneroso computacionalmente. Neste procedimento a SEP é corrigida, mas a função de onda eletrônica continua sem a assinatura isotópica. A DBOC é especialmente importante em sistemas com átomos de hidrogênio (o átomo mais leve).

Analisando as equações acopladas (2.11), vemos que os efeitos não adiabáticos são minimizados se escolhermos uma base que faça  $H_{kl} = 0$  ( $k \neq l$ ). Então, a melhor representação é aquela em que o Hamiltoniano eletrônico equivale ao Hamiltoniano total,

$$H_{el} = H, \quad H_{kl} = H_{kk}\delta_{kl}. \quad (2.25)$$

Nesta representação as equações acopladas assumem a forma

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \quad (2.26)$$

Nota-se que os efeitos não adiabáticos são gerados unicamente pelos termos de acoplamento de primeira ordem,  $(\vec{\nabla}_R)_{kl}$ . Desprezando estes termos, temos a aproximação adiabática nesta representação hipotética,

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = 0, \quad (2.27)$$

$$U_k(\vec{R}) = H_{kk}(\vec{R}). \quad (2.28)$$

Este resultado (2.27, 2.28) é equivalente a tomar o Hamiltoniano total e usar a função  $\chi_k \Phi_k$  (2.12) como tentativa para o método variacional.

Nesta representação as SEPs já contêm a correção adiabática, não mais de forma perturbativa como a DBOC. Além disso, os estados eletrônicos já estão corrigidos, o que não ocorre na teoria BO. No entanto, esta abordagem sem outras aproximações não tem aplicabilidade prática. Suas aplicações são limitadas ao íon  $H_2^+$  e seus isotopólogos [66].

### 2.2.3 O Hamiltoniano eletrônico modelo

A fim de estender a aplicabilidade desta aproximação foi desenvolvida por nosso grupo uma aproximação adiabática variacional. Nesta, o Hamiltoniano total é transformado em uma forma puramente eletrônica, mas dependente das massas nucleares.

Consideremos o Hamiltoniano para um sistema de  $m$  núcleos e  $n$  elétrons, com  $n = n_A + n_B + \dots$  (soma sobre os átomos). No referencial do laboratório, temos

$$H_{LAB} = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H_{BO}. \quad (2.29)$$

A conservação do momento linear num átomo genérico (A) implica  $\vec{\nabla}_A = - \sum_i^{n_A} \vec{\nabla}_i$ ,  $\nabla_A^2 \cong \sum_i^{n_A} \nabla_i^2$ . Os termos com  $i \neq j$  desprezados são muito menores do que os termos com  $i = j$  e, de fato, são nulos quando calculados pela componente SCF da função de onda eletrônica [41]. Passando para o referencial da molécula, temos

$$H_{MOL} = H = - \sum_{j=1}^{n_A} \frac{\nabla_j^2}{2M_A} - \sum_{k=n_A+1}^{n_A+n_B} \frac{\nabla_k^2}{2M_B} + \dots - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.30)$$

Este Hamiltoniano tem uma forma puramente eletrônica mas viola a indistinguibilidade dos elétrons, pois atribui um átomo particular para cada elétron.

Para resolver este problema, mantendo o caráter atômico da correção adiabática do Hamiltoniano, postula-se que os elementos de matriz serão nulos quando esse envolver átomos diferentes [41]. Para isso escrevemos o Hamiltoniano com o projetor  $P_A$ , pois  $P_A$  projeta qualquer função molecular no espaço das funções atômicas do átomo A. Logo, o Hamiltoni-

ano eletrônico modelo é definido por

$$H = \sum_A^m \left( - \sum_i^n P_A \frac{\nabla_i^2}{2M_A} P_A \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.31)$$

onde é fácil verificar que

$$H_{BO} = - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.32)$$

Escolhendo  $H_{el} = H$  temos a aproximação adiabática variacional utilizada neste trabalho. Nessa aproximação tanto as SEPs quanto os estados eletrônicos já possuem a correção adiabática. Desta forma, podemos utilizá-la para pesquisar os efeitos de massa nuclear finita durante o cálculo eletrônico. Por exemplo, a correção adiabática à energia FNMC<sup>3</sup> é dada por

$$FNMC = E_{el} - E_{el}^{BO}, \quad (2.33)$$

onde  $E_{el}$  é a energia eletrônica obtida com essa aproximação e  $E_{el}^{BO}$  é a energia eletrônica obtida com a ABO. Por outro lado, com a correção atuando também nos estados eletrônicos podemos calcular propriedades moleculares. Em particular, neste trabalho estamos interessados no cálculo de momentos dipolares (MD) de isotópólogos.

O custo computacional desta aproximação é o mesmo da ABO, pois a forma eletrônica do Hamiltoniano (forma equivalente ao  $H_{BO}$ ) tornou simples a implementação desta aproximação em pacotes computacionais de estrutura eletrônica que utilizam os métodos MO-LCAO. A FNMC já foi implementada nos códigos GAMESS [67] (essa implementação foi batizada de ISOTOPE [40]), deMon2k [68] e neste trabalho reportamos a implementação no código Dalton 2.0.

---

<sup>3</sup>Como descrito na introdução, FNMC é a Correção de Massa Nuclear Finita

# Capítulo 3

## Correções vibracionais no cálculo de propriedades moleculares

### 3.1 Teoria de perturbação para estados estacionários

<sup>1</sup>Com o desenvolvimento de tratamentos mais acurados para a correlação eletrônica, tem se tornado bastante claro que para comparar diretamente propriedades calculadas teoricamente com observações experimentais devemos levar em consideração efeitos vibracionais, bem como efeitos de temperatura devidos a rotações moleculares e população de estados vibracionais excitados[62].

Além disto, estudos recentes sobre a dependência rovibracional de parâmetros de ressonância magnética nuclear tem demonstrado que os efeitos de rotação e vibração moleculares devem ser tão grandes quanto os efeitos de correlação eletrônica [59] [60]. O que coloca em questão a inclusão de correlação eletrônica em cálculos de propriedades moleculares sem levar em conta os efeitos de rotação e vibração molecular.

Existe um número muito grande de métodos para calcular propriedades moleculares corrigidas vibracionalmente [69]. Aqui iremos utilizar a correção vibracional de ponto zero, ZPVC, a qual faz uso de teoria de perturbação de segunda ordem independente do tempo

---

<sup>1</sup>Neste capítulo utilizamos como referência básica para uma síntese adaptada o capítulo 10 do livro *Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications* que foi escrito por Ruden e Ruud [69]. Também utilizamos os artigos das referências [59–63].

para calcular contribuições vibracionais para propriedades moleculares considerando correções de ponto zero, ou de anarmonicidade na SEP.

Esta metodologia começou a ser desenvolvida em 1994 quando Astrand *et al* consideraram o cômputo da energia vibracional de ponto zero no cálculo de frequências vibracionais de complexos bimoleculares [70]. O método foi modificado mais tarde de modo a efetuar o cálculo de correções vibracionais de propriedades magnéticas de moléculas diatômicas [59–61]. Esse método é inspirado na teoria perturbativo-variacional devida a Kern e Matcha [71], a qual, por sua vez, é inspirada no trabalho pioneiro que Hylleraas [72] desenvolveu nos anos 30 para calcular a energia do átomo de Hélio. Em seguida, Astrand *et al.* [62] [63] estenderam o uso da abordagem para sistemas poliatômicos e fizeram uso da mesma no cálculo de propriedades elétricas e magnéticas.

Devido à sua capacidade de tratar sistemas com maiores graus de liberdade, com um custo computacional factível, essa abordagem costuma ser a bastante utilizada para o cômputo deste tipo de contribuição em propriedades de moléculas poliatômicas. Iremos na seção seguinte expor sucintamente os passos fundamentais da metodologia tal qual desenvolvido nas referências [61–63, 69].

### 3.1.1 Contribuições vibracionais de ponto zero (ZPVC)

De modo a considerar os efeitos da ZPVC no cálculo de uma propriedade molecular genérica  $\Omega$  corrigida vibracionalmente, necessitamos calcular

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\langle \Psi | \Omega_{el}(R_K) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (3.1)$$

onde  $\Omega_{el}$  é a contribuição eletrônica para a propriedade molecular  $\Omega(R_K)$  que tem uma dependência explícita com a geometria molecular.  $\Psi$  é a função de onda vibracional do estado fundamental vibracional. Escrevendo a função de onda nuclear numa expansão perturbativa,

podemos re-escrever a 3.1 como

$$\langle \Omega \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Omega^{(n)} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n [\langle \lambda^k \Psi^{(k)} | \Omega_{el} | \lambda^{n-k} \Psi^{(n-k)} \rangle] \times [1 + \sum_{l,m=1}^{\infty} (-1)^m (\langle \lambda^l \Psi^{(l)} | \lambda^l \Psi^{(l)} \rangle)^m], \quad (3.2)$$

onde  $\langle \Omega^{(n)} \rangle$  é a contribuição de  $n$ -ésima ordem para a propriedade molecular corrigida vibracionalmente. Na expressão 3.2 expande-se a normalização da função de onda em uma série de Taylor em torno da função de onda não perturbada  $\Psi^{(0)}$ . Porém, é importante salientar que a expansão perturbativa somente muda a normalização de  $\Psi^{(0)}$  a partir da segunda ordem em  $\lambda$ . Como vamos considerar somente correções perturbativas de primeira ordem à função de onda vibracional, vamos ignorar as contribuições advindas da renormalização.

Para continuarmos, necessitamos escolher um Hamiltoniano não perturbado, e a escolha mais apropriada é a do Hamiltoniano de um oscilador harmônico [73]

$$H^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_K (P_K^2 + \omega_K^2 Q_K^2) \quad (3.3)$$

onde  $Q_K$  é a coordenada relativa ao modo normal de vibração com uma frequência harmônica  $\omega_K = \sqrt{F_{KK}} = \frac{d^2 E}{dQ_K^2}$ , com  $E$  sendo a energia eletrônica das moléculas.  $P_K$  é o operador momentum linear para a mesma coordenada normal.

A função de onda vibracional do estado fundamental não perturbada pode ser escrita como um produto das funções de onda de oscilador harmônico em diferentes coordenadas normais.

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{Q}) = \Phi_0(\mathbf{Q}) = \prod_K \phi_K^0(Q_K), \quad (3.4)$$

onde  $\phi_K^n$  é o  $n$ -ésimo estado excitado de oscilador harmônico do  $K$ -ésimo modo normal vibracional.

A anarmonicidade da SEP é tratada como perturbação a esse Hamiltoniano de referência, com o Hamiltoniano de  $n$ -ésima ordem na expansão perturbativa sendo

$$H^{(1)} = \sum_K F_K Q_K + \frac{1}{6} \sum_{KLM} F_{KLM} Q_K Q_L Q_M \quad (3.5)$$

$$H^{(n)} = \frac{1}{(n+2)!} \sum_{KLMN\dots} F_{KLMN\dots} Q_K Q_L Q_M Q_N \dots, n \geq 2, \quad (3.6)$$

onde  $F_{KLMN\dots}$  é a  $i$ -ésima derivada da energia eletrônica com respeito às coordenadas normais  $Q_K, Q_L, Q_M, Q_N \dots$  em alguma geometria de referência.

A correção de primeira ordem para a função de onda vibracional do estado fundamental é expandida num conjunto completo de excitações virtuais de  $\Phi_0(\mathbf{Q})$ . Assumindo uma expansão de Taylor de quarta ordem da SEP, a única contribuição para a função de onda perturbada de primeira ordem vem de excitações simples e triplas [71] [62]

$$\begin{aligned} \Psi^{(1)}(\mathbf{Q}) = & \sum_K [a_K^1 \Phi_K^{(1)}(\mathbf{Q}) + a_K^3 \Phi_K^{(3)}(\mathbf{Q})] + \sum_{K \neq L} b_{KL}^{21} \Phi_{KL}^{(21)}(\mathbf{Q}) \\ & + \sum_{K \neq L \neq M} c_{KLM}^{111} \Phi_{KLM}^{(111)}(\mathbf{Q}), \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde  $\Phi_{KLM}^{(klm)}(\mathbf{Q})$ , por exemplo, foi obtida a partir da  $\Phi^{(0)}(\mathbf{Q})$  através da excitação dos  $K$ -ésimo,  $L$ -ésimo e  $M$ -ésimo modos aos  $k$ -ésimo,  $l$ -ésimo e  $m$ -ésimo estados de oscilador harmônico, respectivamente. Os coeficientes da expansão na equação 3.7 são dados por [62]

$$a_K^1 = -\frac{1}{\sqrt{2\omega_K^{3/2}}} \left( F_K + \frac{1}{4} \sum_L \frac{F_{KLL}}{\omega_L} \right) \quad (3.8)$$

$$a_K^3 = -\frac{\sqrt{3}}{36\omega_K^{5/2}} F_{KKK} \quad (3.9)$$

$$b_{KL}^{21} = -\frac{F_{KKL}}{4\omega_K \sqrt{\omega_L} (2\omega_K + \omega_L)} \quad (3.10)$$

$$c_{KLM}^{111} = -\frac{F_{KLM}}{12\sqrt{2\omega_K \omega_L \omega_M} (\omega_K + \omega_L + \omega_M)} \quad (3.11)$$

e podem ser calculados usando o gradiente ( $F_K$ ), a frequência harmônica ( $\omega_K = \sqrt{F_{KK}}$ ) e o campo de força cúbico ( $F_{KLM}$ ).

De maneira similar como feito para o campo de força, podemos expandir a propriedade em série de Taylor nas coordenadas normais em torno de alguma geometria de referência.

$$\begin{aligned}\Omega(\mathbf{Q}) &= \Omega_0 + \Omega_1 + \Omega_2 \cdots = \Omega_{ref} + \sum_K \frac{d\Omega}{dQ_K} Q_K \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \frac{d^2\Omega}{dQ_K dQ_L} Q_K Q_L \cdots\end{aligned}\quad (3.12)$$

Podemos agora ordenar as contribuições à ZPVC de acordo com a ordem em  $\lambda$  da função de onda vibracional como definida na expressão 3.2. Para a função de onda não perturbada os únicos termos que não desaparecem são aqueles de ordem par em 3.12 [71].

$$\langle \Omega^{(0)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \Omega_0 + \Omega_2 \cdots | \Psi^{(0)} \rangle \quad (3.13)$$

As duas primeiras contribuições podem ser calculadas como [71] [62]

$$\langle \Psi^{(0)} | \Omega_0 | \Psi^{(0)} \rangle = \Omega \quad (3.14)$$

$$\langle \Psi^{(0)} | \Omega_2 | \Psi^{(0)} \rangle = \frac{1}{4} \sum_K \frac{1}{\omega_K} \frac{d^2\Omega}{dQ_K^2}. \quad (3.15)$$

A contribuição de primeira ordem em  $\lambda$  contém somente termos de ordem ímpar na equação 3.12 [71]

$$\langle \Omega^{(1)} \rangle = 2 \langle \Psi^{(0)} | \Omega_1 + \Omega_3 \cdots | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (3.16)$$

onde os dois primeiros termos podem ser calculados como [71] [63]

$$\langle \Psi^{(0)} | \Omega_1 | \Psi^{(1)} \rangle = \sqrt{2} \sum_K \frac{d\Omega}{dQ_K} \frac{a_K^1}{\sqrt{\omega_K}} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi^{(0)} | \Omega_3 | \Psi^{(1)} \rangle &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_K \frac{d^3 \Omega}{dQ_K^3} \left( \frac{\sqrt{3} a_K^1 + \sqrt{2} a_K^3}{\omega_K^{3/2}} \right) \\
 &+ \frac{1}{4} \sum_{K \neq L} \frac{d^3 \Omega}{dQ_K^2 dQ_L} \left( \frac{\sqrt{2} a_K^1 + 2 b_{KL}^{21}}{\omega_K \sqrt{\omega_L}} \right) \\
 &+ \frac{1}{6\sqrt{2}} \sum_{K \neq L \neq M} \frac{d^3 \Omega}{dQ_K dQ_L dQ_M} \frac{c_{KLM}^{111}}{\sqrt{\omega_K \omega_L \omega_M}}.
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Embora termos de ordem superior já tenham sido investigados para moléculas diatômicas [57] [61], a maioria dos cálculos que envolvem esta metodologia incluem somente os seguintes três termos

$$\langle \Omega \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \Omega_0 | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \Omega_2 | \Psi^{(0)} \rangle + 2 \langle \Psi^{(0)} | \Omega_1 | \Psi^{(1)} \rangle, \tag{3.19}$$

os quais devem ser escritos na forma alternativa

$$\langle \Omega \rangle = \Omega + \sum_K \frac{d\Omega}{dQ_K} \langle Q_K \rangle + \frac{1}{2} \sum_K \frac{d^2 \Omega}{dQ_K^2} \langle Q_K^2 \rangle. \tag{3.20}$$

Até aqui, a discussão tem sido em torno da expansão da energia potencial e da propriedade em torno de uma geometria molecular arbitrária. A escolha mais óbvia para o ponto de expansão seria a geometria de equilíbrio. Nessa geometria, o gradiente molecular é nulo, e a equação 3.19 pode ser reduzida a [71] [74]

$$\langle \Omega \rangle = \Omega_{eq} + \frac{1}{4} \sum_K \frac{1}{\omega_K} \left[ \frac{d^2 \Omega_{eq}}{dQ_K^2} - \frac{1}{\omega_K} \frac{d\Omega_{eq}}{dQ_K} \sum_L \frac{F_{KLL}^{eq}}{\omega_L} \right]. \tag{3.21}$$

Um ponto de expansão alternativo, denominado de *geometria efetiva*, pode ser encontrado por meio da minimização de um funcional de energia que inclua a contribuição da energia de ponto zero

$$\tilde{E} = V^0 + \langle \Psi^{(0)} | H^0 | \Psi^{(0)} \rangle, \tag{3.22}$$

onde  $V^0$  é a contribuição de ponto zero e a minimização do funcional é feita com relação ao ponto de expansão. A minimização da 3.22 é equivalente a requerer que

$$F_K^{ef} + \frac{1}{4} \sum_L \frac{F_{KLL}^{ef}}{\omega_L} = 0, \quad (3.23)$$

onde a denominação  $ef$  indica que o campo de força  $F$  é calculado na geometria efetiva. Inserindo a 3.23 na 3.8 podemos demonstrar que todos os coeficiente  $a_K^1$  são nulos neste ponto de expansão. Em outras palavras, a contribuição anarmônica dominante na equação 3.16 desaparece nessa geometria efetiva, e a propriedade mediada vibracionalmente é dada por [63]

$$\langle \Omega \rangle = \Omega_{ef} + \frac{1}{4} \sum_L \frac{1}{\omega_L} \frac{d^2 \Omega_{ef}}{dQ_K^2} = \Omega_{ef} + \langle \Omega_2^{(0)} \rangle_{ef}, \quad (3.24)$$

e comparando com a equação 3.20 podemos observar que a geometria efetiva é caracterizada pelo fato de que os deslocamentos lineares médios desaparecem. Visto que o campo de força na equação 3.24 é calculado numa geometria fora do equilíbrio, frequências imaginárias podem ocorrer [75] e muito cuidado e atenção devem ser tomados ao utilizarmos o método. Muito frequentemente estas frequências imaginárias são relacionadas a movimentos vibracionais delocalizados tais como rotações em grupos metila. Devemos observar que a determinação da geometria efetiva requer a mesma informação que é necessária na equação 3.21, visto que a geometria efetiva deve ser determinada usando partes do campo de força cúbico [62]

$$Q_{ef} = Q_K^{eq} - \frac{1}{4\omega_K^2} \sum_L \frac{F_{KLL}^{eq}}{\omega_L}, \quad (3.25)$$

Esta expressão é idêntica à expressão que poderíamos obter para a geometria corrigida vibracionalmente usando a equação 3.19, e desse modo corresponde ao que é frequentemente denotado como geometria  $r_z$ . Para moléculas diatômicas, os autores da metodologia perceberam que o uso da geometria efetiva como um ponto de expansão reduz a magnitude das correções anarmônicas de ordens superiores quando comparadas com uma expansão em torno da geometria de equilíbrio [61]. Deste modo, optamos neste trabalho pelo uso da geometria efetiva.

Como pode ser visto da exposição que fizemos até aqui, o cálculo da ZPVC para uma propriedade molecular, na abordagem perturbativo-variacional, pode ser reduzido ao cálculo de derivadas geométricas da energia molecular e das propriedades. Contudo, não existem implementações analíticas para as derivadas das propriedades. Existem diversas formas pelas quais essas derivadas podem ser calculadas numericamente [76] e utilizadas em conjunto com algumas derivadas analíticas disponíveis para a energia. Isso pode ser feito de uma maneira automatizada de modo a obtermos diretamente a correção vibracional, embora seja uma tarefa computacional custosa. Detalhes técnicos para este tipo de cálculo serão discutidos na seção 3.3.

## 3.2 Implementação da correção de massa nuclear finita (FNMC) no pacote computacional Dalton 2.0

Vimos no fim do capítulo 1 que a forma eletrônica do Hamiltoniano descrito em 2.31 é equivalente ao Hamiltoniano BO. Logo, do ponto de vista computacional, a aproximação FNMC é bastante simples de implementar em pacotes computacionais de estrutura eletrônica para os métodos MO-LCAO. Basta, fazer a inclusão do termo  $\sum_A^m (-\sum_i^n P_A \frac{\nabla_i^2}{2M_A} P_A)$  na matriz de energia cinética de 1 elétron. Sendo assim, alguns pacotes computacionais de cálculos *ab initio* foram adaptados por nosso grupo e colaboradores para o uso deste Hamiltoniano modelo. A primeira implementação foi feita por Gonçalves e Mohallem [40], os quais adaptaram o código do pacote computacional GAMESS [67] e batizaram a nova versão local de ISOTOPE, a qual é capaz de trabalhar com esta metodologia nos níveis SCF/HF (*Self Consistent Field/Hartree-Fock*), CI (*Configuration Interaction*), MCSCF (*Multiconfigurational Self Consistent Field*) MPPT (*Møller-Plesset perturbation theory*), CC (*coupled cluster*) e DFT (*Density Functional Theory*). Essa implementação do pacote ISOTOPE tem sido extensivamente testada em nosso grupo para diversas aplicações em física molecular [47] [42–46, 48, 49].

Em seguida, com a colaboração do Dr. Thomas Heine da Technische Universität Dresden

(Alemanha), membros de nosso grupo implementaram a FNMC no código deMon 2k [68]. Este pacote é especializado em cálculos DFT e essa implementação foi usada com sucesso no cálculo de energias eletrônicas e funções de onda de alguns sistemas moleculares [49].

Em 2005, em visita ao Brasil, o Dr. Dan Jonsson do Center for Theoretical and Computational Chemistry da University of Tromsø (Noruega) escreveu uma subrotina que implementa a FNMC no pacote Dalton 2.0 [64]. Porém, quando em fins de 2007 solicitamos a versão adaptada do Dalton 2.0 ao Dr. Jonsson, o mesmo nos reportou uma falha nos seus sistemas computacionais que corrompeu os executáveis e binários da versão adaptada para FNMC. Mas, o mesmo conseguiu salvar alguns arquivos com os códigos das subrotinas implementadas e com algum esforço e a colaboração do então estudante de iniciação científica, MSc Thiago Coura, conseguimos ajustar o código e recompilar a versão adaptada para a nossa correção adiabática.

Vale salientar que, como a maioria dos códigos de física atômica e molecular/química teórica, o Dalton 2.0 para ser bem utilizado depende de uma conjunção adequada de arquitetura de máquina, bibliotecas de álgebra linear, compiladores e flags de compilação. Existe inclusive no site mantido pelos desenvolvedores do código uma lista de erros possíveis de acordo com arquitetura, compiladores e etc. Deste modo, tivemos um significativo esforço para tornar o código operacional em nossos sistemas computacionais de modo a reproduzir alguns resultados da literatura.

Com o código em perfeito funcionamento e para iniciar a fase de testes do processo de implementação da FNMC, necessitamos aprender suas capacidades e sua lógica interna de funcionamento. Assim, buscamos a ajuda de alguns grupos que tinham maior experiência no uso da ferramenta. Então, em fevereiro de 2008 passei 10 dias no grupo de Espectroquímica Vibracional do Instituto de Química da Universidade Federal de Campinas (UNICAMP) sob a coordenação do Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez. Com a ajuda do então estudante de doutorado Dr. Luciano Nassif Vidal calculamos intensidades de espalhamento Raman e intensidades de absorção no infravermelho para um conjunto de moléculas. Esses resultados demonstraram que o uso de nossa correção adiabática nos cálculos dessas intensidades altera

o valor das mesmas, porém não demonstra uma tendência sistemática na direção de uma acurácia experimental para todos os sistemas moleculares estudados. Sendo assim, este trabalho fica fora do escopo desta tese, porém o aprendizado no desenvolvimento deste rápido projeto melhorou de forma significativa nosso conhecimento e controle do uso do código.

Em seguida, estabelecemos uma colaboração com outro grupo especializado no uso do código Dalton 2.0. Desta vez, o Prof. Dr. Amary Cesar do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) nos orientou no desenvolvimento de um projeto de cálculo de potenciais de ionização de sistemas moleculares com vistas a simular o efeito de ionização em espectroscopia Auger. Neste trabalho obtivemos uma tendência mais sistemática nos resultados, porém as diferenças obtidas com o uso da FNMC foram extremamente discretas, o que inviabiliza propor, por hora, a proposta de algum tipo de experimento que valide nossos resultados, pois a diferença percebida nos potenciais de ionização está uma ordem de grandeza abaixo da capacidade de resolução dos atuais aparelhos de medida. Mais uma vez não obtivemos o sucesso esperado, mas acumulamos muito em experiência no uso da ferramenta.

A atuação conjunta com estes dois grupos foi de grande valia. A idéia original do nosso estudo era investigar os efeitos de quebra de simetria isotópica em espectroscopia molecular de uma maneira geral, porém com o estudo e conhecimentos obtidos nos projetos descritos acima verificamos que a aplicação que resultou mais relevante foi o cálculo dos MD e sua influência no espectro rotacional puro de algumas espécies de isotopólogos.

### **3.3 Momento dipolar de isotopólogos via metodologia**

#### **ZPVC/FNMC**

A polaridade de uma ligação química ou de uma molécula refere-se à separação líquida dos centros de carga negativo e positivo. Experimentalmente a polaridade é medida pelo MD e é verificada pelo acoplamento da componente elétrica do campo eletromagnético com o MD. Daí o papel tão importante dado ao estudo de tal propriedade. Assim, numa ligação química,

teremos um MD quando existe uma diferença na eletronegatividade entre os átomos que compõe essa ligação química, de modo que os elétrons são atraídos para os átomos mais eletronegativos causando nos mesmos uma carga negativa  $-\delta$ , enquanto os átomos menos eletronegativos ficam com uma carga positiva  $+\delta$ . Numa molécula, a polaridade vai ser a soma vetorial de todas as polaridades das ligações químicas que compõe a molécula. Visto que o MD é uma entidade vetorial que aponta na direção  $-\delta \mapsto +\delta$ , o vetor MD molecular será uma soma dos vetores MD individuais das ligações químicas. Desse modo, fica claro que o MD de uma molécula é uma propriedade aditiva e está diretamente relacionado com a topologia das distribuições de carga (ou densidades eletrônicas) do sistema molecular [36].

Se essa separação dos centros de carga é uma característica da molécula na ausência de um campo elétrico, ela é dita ter um MD permanente, ou seja, se a soma vetorial dos MD das ligações da molécula na ausência de campo for não nula. Moléculas com esse tipo de MD são ditas moléculas polares, e.g.  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $O_3$ ,  $NH_3$ . Por outro lado, moléculas sem essa separação líquida dos centros de carga fora de um campo elétrico devem ter, através da interação com o campo, um MD induzido que existe somente quando a molécula está na presença de um campo elétrico, o que produz, como resposta à aplicação do campo, uma distorção na distribuição de carga original da molécula.

Do ponto de vista da teoria de grupos, argumentos de simetria podem nos ajudar a inferir se uma molécula tem MD permanente ou não e qual a direção do eixo onde se encontra esse MD. Visto que uma operação de simetria deixa uma molécula em uma configuração fisicamente indistinguível daquela configuração anterior à aplicação da operação de simetria, a direção do vetor MD deve permanecer inalterada após a aplicação da operação de simetria. Portanto, se a molécula tem um eixo de rotação  $C_n$ , o MD deve estar ao longo deste eixo, mas se a molécula possuir dois ou mais eixos de simetria não coincidentes, a molécula não pode ter MD, pois o MD não pode estar em dois eixos ao mesmo tempo. Por exemplo, o Metano ( $CH_4$ ) tem 4 eixos  $C_2$  coincidentes e portanto não pode ter MD<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>Este resultado vale para o contexto da ABO. Pois o Metano possui um pequeníssimo MD permanente cuja magnitude é da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ . Este MD é devido às distorções centrífugas no movimento molecular [77].

Adicionalmente, se existe um plano de simetria  $\sigma$ , o MD deve estar sobre este plano e, se existirem vários planos de simetria, o MD deve estar ao longo da interseção destes planos. Na molécula de amônia ( $NH_3$ ), o MD está ao longo do eixo  $C_3$  o qual é também a interseção dos 3 planos de simetria da molécula. Já uma molécula contendo um centro de inversão  $i$  não pode ter um MD, visto que a operação de inversão tão somente reverte a direção de qualquer vetor [77]. Estas conclusões sobre MD estão no contexto da ABO e no nosso trabalho estamos interessados em investigar o MD via quebra de simetria por substituição isotópica no contexto de uma teoria adiabática além da ABO. Do ponto de vista da estrutura eletrônica, o MD de uma molécula é um bem conhecido exemplo de uma propriedade de um elétron (ou de primeira ordem), ou seja, é uma propriedade obtida como o valor esperado de um operador que é uma soma de  $n$  termos, cada um dependendo somente das coordenadas de um único elétron [78]. Então, seguindo a definição clássica do MD de uma coleção de cargas  $q_i$  com vetores de posição  $r_i$  temos

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (3.26)$$

A definição correspondente para um cálculo quântico (de fato, semi-clássico) sobre uma molécula é

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_0 | - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \Psi_0 \rangle + \sum_A Z_A \vec{R}_A, \quad (3.27)$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é a função de onda do estado fundamental e o primeiro termo na expressão 3.27 é a contribuição (quantum mecânica) dos elétrons, de carga  $-1$ , e o segundo termo é a contribuição (clássica) dos núcleos, de carga  $Z_A$ , para o MD. O operador eletrônico é  $-\sum_{i=1}^N \vec{r}_i$ , ou seja, uma soma de operadores de um elétron como mencionado anteriormente [79].

Agora, podemos aplicar a essa propriedade de primeira ordem o desenvolvimento da seção 3.1.1 de modo a obtermos a expressão 3.24 adaptada para o cálculo do MD corrigido vibracionalmente em geometria efetiva

$$\langle \mu \rangle = \mu_{ef} + \frac{1}{4} \sum_L \frac{1}{\omega_L} \frac{d^2 \mu_{ef}}{dQ_K^2} = \mu_{ef} + \langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}. \quad (3.28)$$

onde  $\mu_{ef}$  é o MD calculado na geometria efetiva (definida na expressão 3.25) e o último termo do lado direito é a média vibracional, ou seja, a segunda derivada da propriedade com relação à uma distorção geométrica dividida pela frequência vibracional harmônica.

Neste ponto, vale salientar que uma das principais dificuldades que existem ao manipularmos expressões como a 3.25 e 3.28 está no cálculo das derivadas. O problema se torna crítico no caso das derivadas das propriedades, pois não existem implementações analíticas disponíveis para tal cálculo. Logo é necessário lançar mão de diferenciação numérica, o que sempre nos confronta com a situação de avaliarmos a convergência de tal derivada com relação ao passo utilizado para a derivação (ou SL, do inglês *Step Length*). Em outras palavras, um problema central que enfrentamos é o de estabilidade numérica das derivadas, o qual foi contornado com um estudo minucioso e sistemático da convergência das derivadas.

No caso do cômputo do campo de força cúbico para a determinação das geometrias efetivas temos duas abordagens disponíveis no código Dalton 2.0 para a determinação da terceira derivada do potencial por diferenciação numérica. A abordagem mais estável numericamente é calcular a terceira derivada por diferenciação da Hessiana molecular completa em coordenadas cartesianas, transformando a mesma para coordenadas normais somente após a diferenciação ser completada. Este procedimento permite que a geometria efetiva de qualquer molécula isotopicamente substituída seja obtido em apenas um passo numérico. Contudo, essa abordagem requer o cálculo de  $6N + 1$  ( $N$  sendo o número de átomos na molécula) Hessianas, uma tarefa computacional que torna-se extremamente cara para moléculas poliatômicas, sobretudo se utilizarmos funções de onda altamente correlacionadas.

De outro modo, é possível calcular o campo de força cúbico em coordenadas normais fazendo a segunda derivada do gradiente molecular. No caso de uma molécula poliatômica, esta abordagem requer o cálculo de uma Hessiana (para determinar os modos normais), e  $6N - 11$  gradientes. Para funções de onda variacionais tais como SCF e MCSCF, o gradiente pode ser calculado como um valor esperado, o que faz com que a parte mais custosa do cálculo do campo de força cúbico seja a determinação inicial da Hessiana molecular. Contudo, calcular o campo de força como segundas derivadas exige uma avaliação cuidadosa de modo

a garantir que as derivadas sejam numericamente estáveis. Na referência [62] Astrand *et al.* estudam a convergência do SL da derivada no cálculo da geometria efetiva da molécula de água usando uma função de onda SCF com uma base cc-pVDZ de Dunning [80]. Os autores observam que o uso das primeiras derivadas das Hessianas tem uma estabilidade numérica melhor do que o uso de gradientes e escolhem 0.0075 bohr como o step length da primeira derivada numérica da Hessiana. Portanto, neste trabalho optamos pelo uso das Hessianas completas, pois ainda que mais barato computacionalmente, o uso de gradientes implicaria em testes sucessivos de convergência para cada sistema molecular.

Já para as médias vibracionais a partir da propriedade em geometria efetiva, necessitamos fazer o cálculo das segundas derivadas do MD, o que requer uma Hessiana molecular e  $6N - 11$  cálculos de propriedades. Nesta etapa o maior consumo de tempo de CPU se dá nos cálculos das propriedades e das segundas derivadas das mesmas. Neste ponto tivemos muitos problemas, pois não existia na literatura um estudo de convergência numérica para as segundas derivadas do MD que tenham sido calculadas para uma função de onda correlacionada. Para termos a dimensão correta da validade de nossos resultados era imperativo que tivéssemos informação sobre a estabilidade das derivadas para funções de onda correlacionadas. Apresentaremos alguns estudos de convergência e discutiremos esse ponto em detalhes nos resultados dos próximos capítulos.

Um outro detalhe técnico do cálculo de propriedades moleculares a partir de uma geometria efetiva é que como as diferenciações numéricas com relação a distorções nucleares obrigatoriamente envolverão configurações dos núcleos que não possuem a simetria de grupo de ponto completa, todos os cálculos de geometria efetiva e propriedades são feitos sem o uso de simetria de grupo de ponto. Deste modo, como veremos no capítulo 4, uma forma de preservar a simetria de grupo de ponto é ajustar alguns critérios de convergência na otimização de geometria.

Sendo assim, podemos agora descrever o nosso mecanismo automatizado<sup>3</sup> de cálculo

---

<sup>3</sup>Automatizado aqui significa que a subrotina computacional é capaz de fazer todos os cálculos com o uso de apenas dois arquivos de submissão. A idéia é usar o mínimo possível de intervenção do usuário em uma quantidade razoável de tempo.

da ZPVC combinado com a FNMC, o qual batizamos ZPVC/FNMC. A implementação de Astrand *et al.* [62] [63] no código Dalton 2.0 automatizou o processo de cálculo de ZPVC de propriedades para sistemas moleculares nos níveis de teoria SCF/HF, MCSCF e DFT. Assim, o algoritmo no cálculo do MD é:

(i) Na geometria molecular otimizada determinamos uma geometria efetiva através do cálculo das primeiras derivadas das Hessianas moleculares (este passo requer o cômputo de  $6N + 1$  Hessianas). Todo o procedimento é feito utilizando o Hamiltoniano modelo que caracteriza a aproximação adiabática FNMC;

(ii) Calculamos a segunda derivada da propriedade em questão na geometria efetiva (este passo requer uma Hessiana molecular e  $6K - 11$  cálculos de propriedades moleculares) para cada modo normal de vibração e dividimos pela frequência harmônica de cada modo e somamos sobre todos os modos obtendo a média vibracional;

(iii) Somamos a propriedade calculada na geometria efetiva com a média vibracional na mesma geometria efetiva. Assim teremos a ZPVC/FNMC que é a propriedade mediada vibracionalmente computadas as contribuições de energia de ponto zero e de massa nuclear finita.

# Capítulo 4

## Efeitos isotópicos sobre o momento dipolar de sistemas moleculares

### 4.1 Momentos dipolares de isotopólogos da molécula de hidrogênio e dos hidrocarbonetos etileno e etano

#### 4.1.1 Considerações gerais

Iniciaremos com uma revisão da literatura sobre MD isotópicos. Começaremos falando sobre a molécula de hidrogênio mono-deuterada ( $HD$ ), pois para testar a metodologia se faz necessário o uso de um sistema protótipo com poucos graus de liberdade. No caso do  $HD$ , temos disponível na literatura uma quantidade razoável de medidas e cálculos de MD. Além disso, como o MD destas moléculas diatômicas é aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que os dos outros sistemas estudados nessa tese, utilizamos as mesmas para calibrar a o uso da metodologia. A medida mais acurada para o seu momento de dipolo isotópico, relativa à linha de transição rotacional  $R(0)$  num experimento de efeito Stark em espectroscopia de absorção no infravermelho distante, fornece o valor de  $8,83(0,28) \times 10^{-4}$  *debye* a uma temperatura de 295 K [81]<sup>1</sup>. A nomenclatura  $R(0)$  significa uma transição entre es-

---

<sup>1</sup>Aqui optamos por comparar nossos resultados apenas com a linha  $R(0)$  experimental, pois, não existe ainda um acordo experimental em torno das demais linhas. Isso acontece, pois os MD de sistemas tão pequenos

tados rotacionais  $J' = 1$  e  $J'' = 0$  de modo que tenhamos  $J' \leftarrow J''$ , caracterizando assim uma linha de absorção rotacional  $R(J'')$ . Do ponto de vista teórico, como já explicamos na introdução, os cálculos para MD isotópicos necessitam ser feitos num contexto que vá além da ABO, pois o mesmo origina-se das assimetrias das contribuições eletrônica e/ou vibracionais.

Dado o tamanho reduzido da molécula de  $HD$  é possível tratar o problema de forma quase exata e a maioria dos cálculos disponíveis partem de abordagens adiabáticas onde o conceito de estrutura molecular é firmemente estabelecido. Sendo assim, Blinder considerou um termo perturbativo de quebra de simetria ao Hamiltoniano BO de modo a obter o valor de  $8,89 \times 10^{-4}$  *debye* [83]; Wolniewicz utilizou correções adiabáticas a um cálculo BO padrão e chegou ao valor de  $8,36 \times 10^{-4}$  *debye* [84]; Ford e Browne também lançaram mão de uma abordagem perturbativa e derivaram o MD instantâneo do  $HD$  a partir de transições de dipolo vibro-rotacionais, produzindo um resultado de  $8,29 \times 10^{-4}$  *debye* [85]; Thorson e colaboradores estimaram um valor de  $8,51 \times 10^{-4}$  *debye* a partir de um Hamiltoniano com simetria adaptada [86] [87]. Abordagens similares que exploram outras características além do aparecimento de um momento de dipolo isotópico são conhecidas [66] [46] [88].

Por outro lado, Cafiero e Adamowicz obtiveram um valor de  $8,31 \times 10^{-4}$  *debye* a partir de uma aproximação inteiramente não-adiabática [89] na qual o MD não é derivado a partir de parâmetros da estrutura molecular, mas a partir de um campo elétrico aplicado. Porém, essa abordagem usada por Cafiero e Adamowicz é controversa tanto do ponto de vista conceitual [90] como técnico [91]. Já no caso da molécula  $HT$ , não encontramos registros na literatura de medida do seu MD e no caso de cálculos teóricos encontramos apenas três referências que reportam esta propriedade, são elas devidas a Thorson *et al.* [87], onde estimam um valor  $11,28 \times 10^{-4}$  *debye*, e Cafiero e Adamowicz [89]  $11,2 \times 10^{-4}$  *debye*. Mais recentemente, Pachucki e Komasa obtiveram o valor de  $8,56 \times 10^{-4}$  *debye* utilizando uma transformação unitária para o Hamiltoniano molecular seguida pela aproximação adiabática [92].

No caso de sistemas poliatômicos existe muito pouca informação disponível sobre cálculos como a molécula de  $HD$  tem uma tendência maior a serem afetados por efeitos colisionais. O leitor interessado em maiores detalhes sobre o assunto pode consultar as referências [81] e [82].

culos teóricos; já com relação a experimentos que medem o MD isotópico no estado fundamental a situação é bem diferente, como relatamos a seguir. Hirota e Matsumura usaram espectroscopia de micro-ondas para medir o MD isotópico do etano tri-deuterado  $CD_3CH_3$  como  $0,01078(9)$  *debye* [93]. Uma medida mais recente feita por Ozier e Meertz utilizando espectroscopia de ressonância elétrica em feixe molecular produziu o valor de  $0,0108617(5)$  *debye*. Um ponto interessante nessas medidas é que elas diferem na casa de  $10^{-4}$  *debye*, ou seja, a ordem de grandeza do valor do MD do  $HD$ . Mais tarde, Hirota e colaboradores focaram sobre dois isotopólogos do etano tri-deuterado obtidos a partir da substituição do isótopo  $^{12}C$  pelo  $^{13}C$  [94].

Em 1981, Hirota e colaboradores reportaram o valor de  $0,0091(4)$  *debye* para o MD do etileno dideuterado  $CD_2CH_2$  [95]. Hollenstein e colaboradores investigaram as variantes isotópicas  $CH_3D$  e  $CD_3H$  do metano utilizando experimentos de interferometria por transformada de Fourier e obtiveram os valores  $0,0057(10)$  e  $0,00569(14)$  [96] respectivamente. Eles também fizeram cálculos Monte Carlo de Difusão e chegaram nos valores  $0,0068$  e  $0,0066$  *debye*. Mais uma vez, verificamos que a diferença entre o MD dos isotopólogos é da ordem de  $10^{-4}$ , de modo que parece razoável considerar que a acurácia espectroscópica esteja nessa ordem de grandeza.

Finalmente, temos a medida feita por Matsumura e colaboradores para o acetileno monodeuterado  $C_2HD$  que verificou o valor de  $0,01001(15)$  *debye*, [97] a qual pode ser comparada com o cálculo BO feito por Cazzoli e colaboradores [98] que apresenta um valor de  $0,0105$  *debye* para este isotopólogo. Procuramos ser o mais abrangente possível neste levantamento da literatura, mas devido ao grande número de referências experimentais de MD isotópico, pode ser que esta lista esteja incompleta. Para evitar redundância, a revisão para os demais isotopólogos estudados nesta tese será feita nas seções que abordarem os mesmos. Como vimos do exposto até aqui, não existem cálculos que comparem bem com as medidas disponíveis de MD para os diversos sistemas poliatômicos considerados, e o objetivo desta tese é fazer estes cálculos utilizando a metodologia ZPVC/FNMC, abordagem que abre caminho para o estudo de sistemas com mais de um grau de liberdade.

Nas duas seções seguintes vamos expor nossos resultados, mas antes precisamos esclarecer o leitor sobre os métodos de cálculo de função de onda eletrônica e as funções base gaussianas, que expandem essas funções de onda, que utilizamos. No código Dalton 2.0 temos disponíveis os seguintes níveis de cálculo: SCF/HF, CI, MCSCF, MPPT, CC e DFT. A correção FNMC adicionada ao código pode ser utilizada para qualquer uma destas funções de onda eletrônicas<sup>2</sup>, mas na implementação da subrotina ZPVC temos disponíveis apenas os níveis SCF/HF, MCSCF e DFT.

Fizemos testes sistemáticos para os níveis SCF e MCSCF para a maior parte dos sistemas considerados nesta tese. No caso dos isotopólogos da molécula de água empregamos também o método DFT. O emprego do DFT apenas para os isotopólogos da água se deu por dois motivos. Primeiro porque não constava do manual do programa a funcionalidade DFT em ZPVC e só descobrimos isso no final dos trabalhos quando entramos em contato com os desenvolvedores da ZPVC. Em segundo lugar, apesar de a FNMC já ter sido testada em DFT [49], o estudo sistemático dos diversos tipos de funcionais de exchange e correlação demandaria uma maior investigação. Assim, somados esses dois fatores ao fato de que nossos estudos demonstraram de forma sistemática que os cálculos no nível SCF são de excelente qualidade, deixamos uma investigação DFT dos MD isotópicos, excetuando a água, fora do escopo desta tese e discutiremos nas perspectivas gerais as ideias preliminares que temos sobre o assunto a partir da experiência adquirida no estudo da água e as perspectivas de abordagem.

Os cálculos feitos com a função de onda eletrônica multiconfiguracional<sup>3</sup> foram feitos utilizando as versões CASSCF (Complete Active Space) [103] [104] e RASSCF (Restricted Active Space) [105] do método. No caso dos sistemas *HD* e *HT*, dada a sua simplicidade,

---

<sup>2</sup>Uma revisão sobre a teoria básica e métodos de cálculo *ab initio* em estrutura eletrônica pode ser encontrada nos livros Modern Quantum Chemistry [79] de Szabo e Ostlund; Methods of Molecular Quantum Mechanics [99] de McWeeny e Sutcliffe ; Ab Initio Molecular Orbital Theory [100] de Hehre, Radom, Schleyer e Pople. A teoria do funcional densidade pode ser revisada em Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods [101] de Martin.

<sup>3</sup>Uma revisão sobre métodos multiconfiguracionais (CASSCF e RASSCF) em estrutura eletrônica, feita por Borin, pode ser encontrada no capítulo 7 do livro Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular [39]. Também, na referência [102] temos uma discussão recente sobre as perspectivas atuais destes métodos feita por Olsen.

empregamos o CASSCF colocando todos os elétrons e orbitais no espaço ativo, de modo a termos um cálculo Full-CI. Para os sistemas poliatômicos empregamos o método RASSCF com excitações simples e duplas dos orbitais ocupados de mais alta ordem HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) para os orbitais não ocupados de mais baixa ordem LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). É importante ressaltar que em todos os nossos cálculos MCSCF utilizamos orbitais geradores calculados no nível Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) como proposto por Jørgen e colaboradores [106]. Esse procedimento é recomendado para selecionar espaços de configuração fisicamente mais razoáveis para descrever o estado fundamental em cálculos MCSCF.

Uma boa determinação da estrutura molecular é fundamental para o sucesso no uso de nossa metodologia. Para otimizar as geometrias utilizamos a subrotina de otimização de primeira ordem desenvolvida e implementada no programa Dalton 2.0 por Bakken e Helgaker [107]. Neste algoritmo eles utilizam a Hessiana molecular modelo de Lindth e colaboradores [108]. Este módulo de otimização decide quando temos um mínimo a partir de um conjunto de critérios de convergência que pode ser configurado automaticamente, dependendo da acurácia da função de onda empregada, a partir de três critérios de convergência: (i) a mudança na energia entre duas iterações (máximo de  $1,0 \times 10^{-6}$  *hartree*); (ii) a norma do gradiente molecular (máximo de  $1,0 \times 10^{-5}$  *u.a.*); (iii) norma do passo da otimização (máximo de  $1,0 \times 10^{-6}$  *u.a.*).

Para as moléculas diatômicas, a utilização destes critérios de convergência previamente estabelecidos no programa é suficiente para obtermos boas geometrias efetivas na etapa seguinte. Porém, no caso das moléculas poliatômicas, como explicitado na última seção do capítulo 3, devemos utilizar critérios menores de convergência [109]. No nosso caso, tivemos de usar para as funções de onda eletrônicas correlacionadas  $1,0 \times 10^{-8}$  *hartree*,  $1,0 \times 10^{-8}$  *u.a.*,  $1,0 \times 10^{-8}$  *u.a.*, como critérios de convergência para a energia, norma do gradiente e do passo (respectivamente). Vale ressaltar que a otimização de geometria utilizando FNMC, na comparação com um cálculo BO, não produz diferenças significativas. Portanto consideramos as geometrias BO e FNMC equivalentes, de modo que informações

de assimetria isotópica só são incluídas na estrutura molecular na etapa de determinação da geometria efetiva.

Para que seja obtido sucesso no estudo de MD é fundamental que se faça uso de funções base polarizadas de boa qualidade. Assim, para as diatômicas, estudamos a propriedade com relação às funções base de correlação consistente aumentada de Dunning (aug-cc-pVXZ, X = D, T, Q), bem como investigamos a performance de uma base (3s, 2p, 1d) devida a Assafrão e Mohallem [47] para o átomo de hidrogênio. Essa base foi empregada na construção de curvas de MD isotópico confiáveis. Além disto, fizemos uma investigação das diferenças que podem surgir entre o emprego de funções gaussianas esféricas e cartesianas quando usamos as bases da referência [47], aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Para as demais moléculas poliatômicas, devido ao custo computacional, fizemos uso da base aug-cc-pVDZ, pois a mesma produz bons resultados no estudo de propriedades elétricas [110] [111] [109] e tem um tamanho que torna factível a realização de testes sucessivos em sistemas maiores.

### 4.1.2 Momento dipolar isotópico das diatômicas $HD$ e $HT$

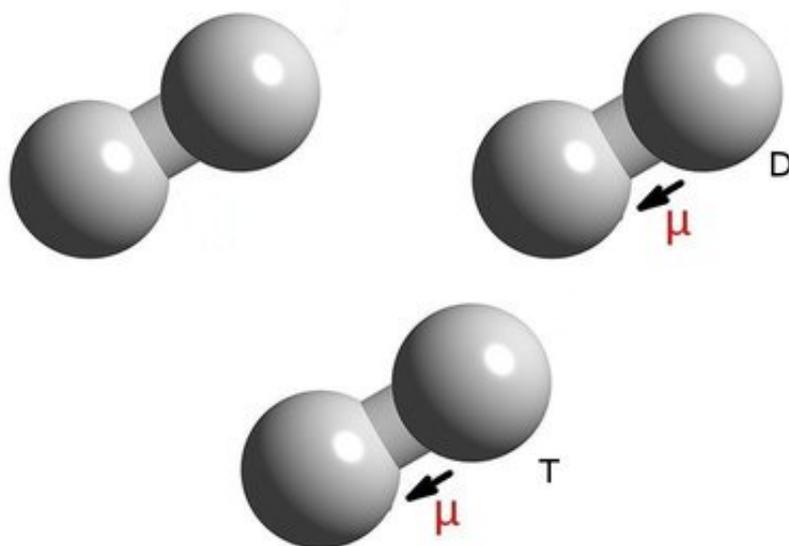


Figura 4.1: Isotopólogos da molécula de hidrogênio. Na ordem temos  $H_2$ ,  $HD$  e  $HT$

A geometria de uma molécula diatômica é determinada por um único parâmetro, a distância internuclear  $R$ . Para os cálculos com os sistemas  $HD$  e  $HT$  partimos da conhecida geometria de equilíbrio  $R_{eq} = 1,40 \text{ bohr}$  [85]. Em seguida obtivemos, no mesmo nível de cálculo e base, a geometria efetiva e percebemos que para ambas as moléculas a geometria tem o valor de  $R_{ef} = 1,44 \text{ bohr}$ . Mais uma vez nossos testes FNMC não apontaram diferenças significativas com relação ao cálculo ABO nas geometrias efetivas. Na tabela 4.1 podem ser verificados os valores que já tínhamos obtido para o MD isotópico de  $HD$  e  $HT$  nas geometrias de equilíbrio ( $\mu_z^{eq}$ ) e geometria efetiva ( $\mu_z^{ef}$ ).

Verificamos também na tabela os valores do MD corrigido vibracionalmente ( $\langle\mu\rangle_z$ ). Para o  $HD$  pode ser verificado um estudo do MD calculado com relação ao conjunto de funções base empregado. Entre as bases da série aug-cc-pVXZ a melhor performance foi para a base aug-cc-pVTZ, mas a base da referência [47], em esféricas, demonstra melhor desempenho na comparação com o experimento. Acreditamos que a razão para tal melhora no desempenho com bases esféricas se deva ao fato de que as bases de Dunning foram otimizadas em coordenadas esféricas. Por este motivo escolhemos esta base para calcular o MD do  $HT$  e verificamos uma concordância razoável com as demais referências teóricas

[87] [89]. Nesta tabela, os valores para os cálculos correlacionados foram feitos utilizando o passo da derivada numérica,  $SL$ , de  $0,05 \text{ a.u.}$  exceto para os valores em parenteses onde  $SL \simeq 0,075 \text{ a.u.}$ , que reproduz resultados próximos a outros cálculos da literatura, ou seja  $\mu = 8,5 \times 10^{-4} \text{ Debye}$ . O valor  $SL = 0,05 \text{ a.u.}$  é recomendado pelo manual do usuário do código Dalton 2.0 e também é indicado na referência [63] onde os autores estudam a convergência numérica da derivada apenas no nível SCF para uma função base modesta. Estudamos a convergência em CASSCF/Full-CI para o sistema  $HD$  e não conseguimos obter uma estabilidade numérica para nenhuma das funções base empregadas como está demonstrado na tabela 4.2. O mesmo comportamento foi apresentado para o sistema  $HT$ .

HD	SCF			CAS		
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$
aug-cc-pVDZ	7,9	8,3	8,1	7,0	7,4	7,1
aug-cc-pVTZ						
Esféricas	7,3	7,2	7,3	7,9	7,7	7,8
Cartesianas	4,7	4,8	4,9	4,7	4,8	4,7
aug-cc-pVQZ						
Esféricas	5,7	5,9	6,1	5,9	6,1	6,6
Cartesianas	3,7	3,9	4,0	3,8	4,1	3,9
Ref [47]						
Esféricas	11,6	12,6	9,0	10,3	10,9	7,6 (8,5)
Cartesianas	9,5	9,4	9,4	8,5	8,3	8,2 (8,5)
HT						
Ref [47] (Esféricas)			12,5			11,2

Tabela 4.1: Valores do MD isotópico FNMC do  $HD$  e  $HT$  para diversas funções base nos níveis SCF e CASSCF em unidades de  $10^{-4} \text{ Debye}$ . Em todos os cálculos correlacionados temos o  $SL = 0,05 \text{ a.u.}$  exceto para os valores em parênteses onde  $SL \simeq 0,075 \text{ a.u.}$

Esses resultados são bastante sugestivos, pois verificamos que no nível BO não há quebra de simetria isotópica. Portanto os valores de MD na linha referenciada pela ABO são todos nulos. Por outro lado, ao usarmos a FNMC podemos verificar que o MD na geometria de equilíbrio tem praticamente o mesmo valor do MD na geometria efetiva, o que mostra que a contribuição FNMC foi mais relevante na etapa eletrônica para esse sistema molecular do que as contribuições de energia de ponto zero e de médias vibracionais. O fato das moléculas diatômicas aqui tratadas terem uma frequência vibracional muito alta (vide tabela A.1 do

	$\mu_z^{eq}$	SL	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_z^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$
BO	0,0	qualquer	0,0	0,0	0,0
FNMC-RAS	10,28	0,01	10,93	-3,26	7,67
	10,28	0,03	10,93	-3,66	7,27
	10,28	0,05	10,93	-3,57	7,57
	10,28	0,07	10,93	-2,64	8,30
	10,28	0,09	10,93	-2,40	8,55
FNMC-SCF	11,57	qualquer	12,56	-3,56	9,00
Experimento		[81]			8,83(28)

Tabela 4.2: Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do *HD* em unidades de  $10^{-4}debye$  nos níveis de cálculos SCF e CASSCF utilizando o conjunto de funções base da referência [47].

apêndice A)<sup>4</sup> faz com que o cômputo no MD das contribuições vibracionais isotópicas no modelo ZPVC seja percebido somente com o uso da FNMC. Esse comportamento da FNMC nos parece interessante, pois ao passo que comprova a propriedade do uso de tal correção adiabática também nos capacita a fazer cálculos deste tipo para sistemas de maior porte. Um fato que chamou nossa atenção é que o valor para o MD isotópico do *HD* do cálculo SCF, utilizando a base da referência [47],  $9,00 \times 10^{-4} debye$  é 1,9% maior do que o valor medido por Drakopoulos e Tabisz. Vale também salientar que o nosso cálculo ZPVC/FNMC tem um custo computacional muito inferior a qualquer um dos outros métodos teóricos que incluem informação rovibracional.

<sup>4</sup>Por questão de espaço e para facilitar a leitura do texto, colocamos as tabelas de geometrias e frequências vibracionais dos sistemas estudados no apêndice A.

### 4.1.3 Comportamento do momento dipolar isotópico do etano

**tri-deuterado:**  $CD_3CH_3$ ,  $^{13}CD_3$   $^{12}CH_3$  e  $^{12}CD_3$   $^{13}CH_3$

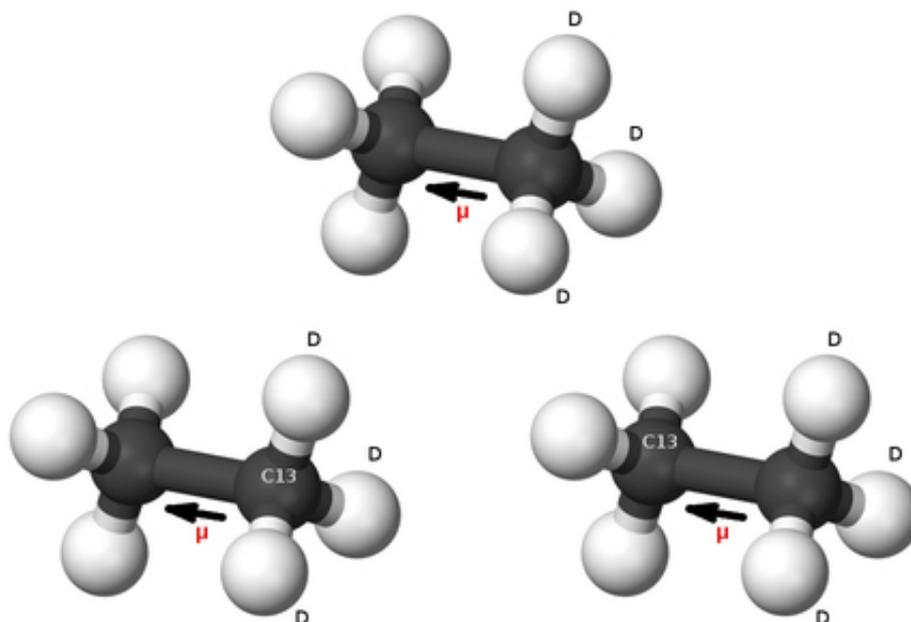


Figura 4.2: Conformações dos isotopólogos do etano tri-deuterado e tri-deuterado com  $^{13}C$ .

Os isotopólogos do etano  $C_2H_6$  estudados nesta seção tem a sua estrutura molecular determinada pelos seguintes parâmetros: distância carbono-carbono  $R_{CC}$ , distância carbono-hidrogênio  $R_{CH}$  ( $R_{CD}$ ), ângulo carbono-hidrogênio  $\angle_{CCH}$  ( $\angle_{CCD}$ ). Para estudar estes sistemas desconsideramos os orbitais 1s dos átomos de carbono<sup>5</sup> em nossos cálculos e fizemos uso do método RASSCF com excitações simples e duplas dos 7 orbitais HOMO para nuclear os 7 orbitais LUMO usando a função base aug-cc-pVDZ. Isso permitiu que pudéssemos comparar nossos resultados com os cálculos BO feitos por Puzzarini e Taylor [109] para o  $CD_3CH_3$ . O etano tem duas conformações de grupo de ponto possíveis, i. e., conformação alternada, com simetria de grupo de ponto  $D_{3d}$ , e conformação eclipsada, com simetria de grupo de ponto  $D_{3h}$  (vide figura 4.3). A conformação alternada foi escolhida por Puzzarini e Taylor para seus cálculos, pois é mais estável energeticamente. Portanto essa foi também a opção escolhida para os nossos cálculos. Salientando que para produzirmos boas geome-

<sup>5</sup>No jargão de Química Teórica e Computacional este procedimento é dito "congelar o caroço"

trias efetivas, mantendo a simetria de grupo de ponto  $D3d$ , devemos utilizar na otimização de geometria do  $C_2H_6$  os critérios de convergência citados anteriormente. A otimização de geometria feita para os isotopólogos do  $C_2H_6$  em RASSCF/aug-cc-pVDZ e em SCF/aug-cc-pVDZ produziu os parâmetros estruturais listados na tabela A.2 do apêndice A.

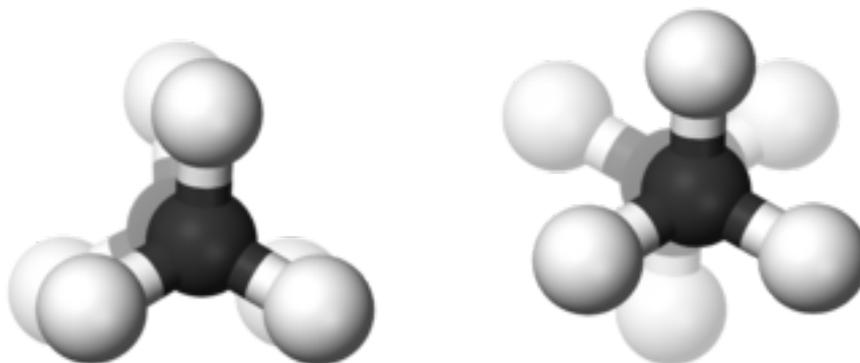


Figura 4.3: Configurações eclipsada e alternada respectivamente do etano  $C_2H_6$ . A configuração eclipsada tem simetria de grupo de ponto  $D3h$  e a configuração alternada tem simetria  $D3d$  e é mais estável energeticamente

		$CD_3CH_3$					
		BO			FNMC		
	SL	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$
SCF	qualquer	-0,0038	0,0163	0,0125	-0,0053	0,0163	0,0110
RAS	0,048	-0,0028	0,0150	0,0122	-0,0043	0,0150	0,0107
	0,049	-0,0028	0,0147	0,0119	-0,0043	0,0147	0,0104
	0,05	-0,0028	0,0142	0,0114*	-0,0043	0,0150	0,0107
	0,051	-0,0028	0,0145	0,0117	-0,0043	0,0140	0,0097
	0,052	-0,0028	0,0140	0,0112	-0,0043	0,0142	0,0099
	0,053	-0,0028	0,0137	0,0109	-0,0043	0,0142	0,0099
	0,054	-0,0028	0,0142	0,0114	-0,0043	0,0137	0,0094
	Experimento			[112]			
Experimento			[93]				0,01078(9)

Tabela 4.3: Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do  $CD_3CH_3$  em unidades de  $10^{-4}debye$  nos níveis de cálculos SCF e RASSCF com a base aug-cc-pVDZ. (\*) valor reportado na referência [109].

Do mesmo modo que acontece para o  $HD$ , o MD isotópico para os isotopólogos tri-deuterados do etano é direcionado a partir do centro de carga dos átomos  $D$  para o centro de carga dos átomos  $H$ . Nestes sistemas, como temos modos com frequências vibracionais

$^{13}CD_3 \ ^{12}CH_3$							
		BO			FNMC		
	SL	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$
SCF	qualquer	-0,0038	0,0165	0,0127	-0,0053	0,0165	0,0112
RAS	0,048	-0,0028	0,0147	0,0119	-0,0041	0,0150	0,0109
	0,049	-0,0028	0,0147	0,0119	-0,0041	0,0147	0,0106
	0,05	-0,0028	0,0147	0,0119	-0,0041	0,0145	0,0104
	0,051	-0,0028	0,0147	0,0119	-0,0041	0,0142	0,0101
	0,052	-0,0028	0,0140	0,0112	-0,0041	0,0140	0,0099
Experimento		[94]			0,01094(11)		

Tabela 4.4: Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do  $^{13}CD_3 \ ^{12}CH_3$  em unidades de  $10^{-4}debye$  nos níveis de cálculos SCF e RASSCF com a base aug-cc-pVDZ.

$^{12}CD_3 \ ^{13}CH_3$							
		BO			FNMC		
	SL	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$
SCF	qualquer	-0,0038	0,0163	0,0125	-0,0056	0,0163	0,0107
RAS	0,048	-0,0028	0,0153	0,0125	-0,0043	0,0145	0,0102
	0,049	-0,0028	0,0147	0,0119	-0,0043	0,0140	0,0097
	0,05	-0,0028	0,0142	0,0114	-0,0043	0,0142	0,0099
	0,051	-0,0028	0,0145	0,0117	-0,0043	0,0137	0,0094
	0,052	-0,0028	0,0137	0,0109	-0,0043	0,0137	0,0094
Experimento		[94]			0,01067(10)		

Tabela 4.5: Estudo de convergência numérica BO e FNMC do MD isotópico do  $^{12}CD_3 \ ^{13}CH_3$  em unidades de  $10^{-4}debye$  nos níveis de cálculos SCF e RASSCF com a base aug-cc-pVDZ.

(vide tabelas A.3, A.4 A.5 e A.6 do apêndice A) mais baixas, as contribuições devidas às médias vibracionais (segundas derivadas da propriedade) e ao cômputo do campo de força cúbico são mais relevantes. Nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 temos os MD calculados na ABO e em FNMC nos níveis de teoria SCF e RASSCF, bem como um estudo de convergência da derivada numérica. Como podemos ver destas tabelas a contribuição de assimetria eletrônica via FNMC é crucial para atingirmos uma melhor comparação com valores experimentais. Isso fica claro quando comparamos os nossos dados com os valores obtidos por Puzzarini e Taylor [109]. Como verificado para as diatômicas, podemos concluir que o aumento verificado no MD para o  $^{13}CD_3 \ ^{12}CH_3$  e a diminuição para o  $^{12}CD_3 \ ^{13}CH_3$ , o que é verificado nos experimentos e nos cálculos, são devidos à contribuição da assimetria eletrônica. Além

disso, verificamos usando a FNMC que o valor do MD corrigido vibracionalmente para o  $^{12}\text{CD}_3$   $^{13}\text{CH}_3$  está dentro do erro do experimento e que os valores para os demais sistemas estão pouco fora do erro experimental. Novamente vemos que os cálculos SCF são estáveis numericamente e apresentam valores acurados na comparação com o experimento, enquanto os cálculos correlacionados padecem da mesma instabilidade numérica verificada anteriormente, o que inviabiliza uma decisão judiciosa sobre qual *SL* utilizar para tal tipo de cálculo.

#### 4.1.4 Comportamento do momento dipolar isotópico do etileno

**di-deuterado:**  $\text{CD}_2\text{CH}_2$  e *cis* –  $\text{CHDCHD}$

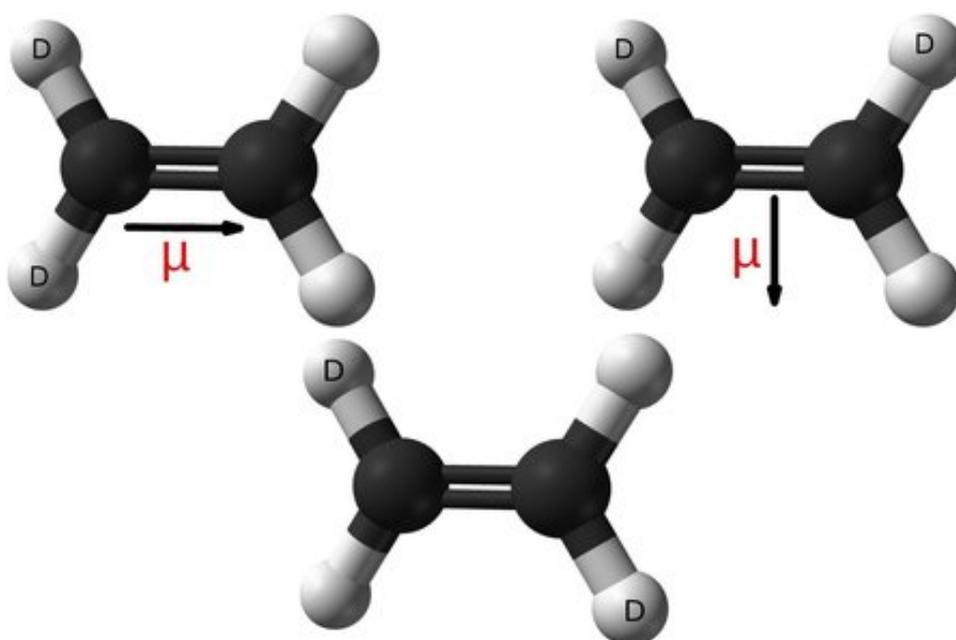


Figura 4.4: Conformações *assimétrica*, *cis* e *trans* dos isotopômeros do etileno di-deuterado.

O etileno é um caso em que isotopólogos podem ser considerados isotopômeros, pois nas formas *assimétrica*, *cis* e *trans* temos o mesmo número de cada átomo isotópico, mas em diferentes posições. Para este sistema utilizamos os mesmos procedimentos de otimização de geometria até aqui empregados, porém cálculos com o “caroço” nuclear congelado produziram problemas já na etapa de otimização de geometria, os quais podemos atribuir à perda de correlação entre elétrons de valência e de caroço, necessária para descrever propriamente a ligação dupla (vide figura 4.4) entre os átomos de carbono. Deste modo, toda

a correlação foi incluída nos cálculos RASSCF com excitações simples e duplas dos 8 orbitais HOMO para os 8 orbitais LUMO. Na tabela A.7 temos os parâmetros estruturais da molécula e nas tabelas A.8, A.9 e A.10 as frequências vibracionais. Das tabelas 4.6 e 4.7 vemos um comportamento equivalente ao já observado nos casos anteriores para o MD, ou seja, instabilidade numérica para o cálculo RASSCF e resultados acurados na comparação com o experimento para o SCF, sendo que o caso SCF-FNMC novamente demonstra que o emprego da nossa correção adiabática foi crucial para uma melhora dos resultados. Pode-se ver que o valor do MD para a conformação assimétrica está dentro do erro do experimento. A configuração *trans* não está descrita em tabelas, pois na mesma o MD é nulo por questões de simetria. Até onde é do nosso conhecimento, não encontramos referências teóricas e experimentais para o MD do isotopômero *cis* do  $CH_2CD_2$ , de modo que o presente cálculo parece ser a primeira referência para esta quantidade, que pode ser detectada via experimentos de efeito Stark em espectroscopia de microondas ou infravermelho distante, bem como em experimentos de ressonância elétrica de feixe molecular (MBER). Mais uma vez verificamos que os resultados SCF são, além de estáveis, bastante acurados na comparação com o experimento, o que nos fez acreditar que temos um padrão sistemático em nossos resultados com relação ao SCF. Discutiremos isto na próxima seção.

$CD_2CH_2$							
		BO			FNMC		
	SL	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$
SCF	qualquer	-0,0003	0,0114	0,0111	-0,0020	0,0114	0,0094
RAS	0,05	-0,0003	0,0117	0,0116	-0,0015	0,0097	0,0082
Experimento			[95]				0,0091(4)

Tabela 4.6: Valores do MD isotópico BO e FNMC do  $CD_2CH_2$  *assimétrico* nos níveis SCF e RASSCF em unidades de  $10^{-4}$  *debye*. No cálculo correlacionado temos o  $SL = 0,05$  *u.a.*.

#### 4.1.5 Conclusões e discussão

Nesta sessão estudamos os MD isotópicos de diversos isotopólogos moleculares. No caso diatômico, podemos verificar que a ZPVC no nível ABO falha completamente, restando apenas uma análise via ZPVC/FNMC que se mostrou satisfatória. Uma outra conclusão que

		<i>CHDCHD</i>			<i>cis</i>		
		BO			FNMC		
	SL	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$
SCF	qualquer	-0,0001	0,0125	0,0124	-0,0013	0,0125	0,0112
RAS	0,05	-0,0003	0,0122	0,0119	-0,0013	0,0120	0,0107

Tabela 4.7: Valores do MD isotópico BO e FNMC do *CHDCHD cis* nos níveis SCF e RASSCF em unidades de  $10^{-4}$  *debye*. No cálculo correlacionado temos o  $SL = 0,05$  *u.a.*.

podemos inferir do estudo que fizemos é que no nível de cálculo MCSCF nem a ABO nem a FNMC apresentam resultados que convergem até uma casa decimal em que seja possível fazer comparações com o experimento. Particularmente podemos notar, das tabelas 4.4 e 4.5, que o cálculo BO-RASSCF nem mesmo aponta na direção correta do decréscimo verificado no MD quando passamos do  $^{13}CD_3$   $^{12}CH_3$  para o  $^{12}CD_3$   $^{13}CH_3$  para diferentes valores do  $SL$ . Vemos também que os valores FNMC-RASSCF apontam na direção correta, mas se mantêm instáveis com relação ao  $SL$ . Por outro lado, os resultados SCF se mostraram estáveis em todos os testes de convergência que fizemos. Os cálculos BO-SCF, apesar de estáveis, não são acurados o suficiente, mas os cálculos FNMC-SCF concordam com o experimento dentro de uma acurácia de  $10^{-4}$  *debye*.

Também notamos que a FNMC atua de forma crucial na contribuição de geometria efetiva  $\mu_z^{ef}$  e que apesar dos valores do MD se manterem estáveis para todos os isotopólogos estudados nesta geometria, fica claro que o problema dos cálculos correlacionados está na instabilidade apresentada pela correção vibracional ao utilizarmos as funções de onda CASSCF e RASSCF (vide tabelas 4.3, 4.4 e 4.5). De modo que fica impossível escolher um valor particular para a propriedade ao utilizarmos uma função de onda correlacionada. Para o etileno (vide tabela 4.6) podemos ver que os valores ruins para o  $\mu_z^{ef}$  são responsáveis pelos cálculos BO-RASSCF e BO-SCF se afastarem do experimento, diferentemente do observado para os outros sistemas. Já os valores de  $\mu_z^{ef}$  FNMC em SCF e RASSCF diferem propriamente para os isotopólogos e corrigem a deficiência do cálculo BO. Ainda é possível verificar que, uma vez que os cálculos em geometria efetiva são feitos no nível FNMC, é irrelevante nos cálculos SCF se as correções vibracionais são calculadas em BO ou FNMC.

Como podemos ver, no nível SCF, no qual encontramos excelente acordo com os experimentos, torna-se claro que o uso da FNMC é fundamental. Mas, é importante enfatizar que essas conclusões são para cálculos de MD isotópico e não necessariamente são válidas para outras propriedades. Porém, é um fato conhecido que para descrever o estado fundamental de diversos sistemas, em geometrias não muito diferentes da geometria do equilíbrio, a função de onda SCF pode fornecer uma boa descrição da estrutura eletrônica, podendo ser empregada para obtermos várias propriedades [39] [113] desde que o sistema em estudo seja bem descrito por uma única estrutura de Lewis, o que significa dizer, que um único determinante de Slater é suficiente para descrever a estrutura eletrônica. Um fato importante que reafirma nosso raciocínio é termos notado que, no caso dos isotopólogos dos hidrocarbonetos investigados aqui, as geometrias otimizadas em SCF são melhores que as geometrias otimizadas em RASSCF (quando comparadas com o experimento, como pode ser visto nas tabelas de geometria do apêndice A). Atribuímos isto ao fato de que os números de ocupação orbital que obtivemos para os cálculos RASSCF demonstraram que a configuração SCF é dominante. Os próprios desenvolvedores da metodologia ZPVC relatam nas referências [63] e [75] que o uso da metodologia no nível SCF foi satisfatório para o cálculo de propriedades magnéticas.

Além disto, cálculos de MD permanente são conhecidos por serem pouco dependentes de um alto nível de correlação e muito mais dependentes da escolha apropriada do conjunto de funções base [110] [111], [114] o que significa que provavelmente os “caroços” atômicos desempenham um papel dominante na separação dos centros de carga. E vale lembrar que a FNMC é uma tipo de correção de um centro, isto é, ela tem um caráter atômico [41]. Esta característica da FNMC ajuda a explicar o porque dos MD isotópicos, como é demonstrado aqui, terem pouca dependência com a correlação eletrônica. Acreditamos que estes fatores combinados contribuem para explicar o sucesso obtido com a função de onda não correlacionada.

Com relação aos problemas numéricos enfrentados nos cálculos CASSCF e RASSCF, nos foi relatado por um dos desenvolvedores da ZPVC, Prof. Dr. Kenneth Ruud do Center

for Theoretical and Computational Chemistry da University of Tromsø (Noruega), que uma das possíveis origens do problema estaria no uso do mesmo SL para todos os modos normais de vibração, quando fazemos as propriedades corrigidas vibracionalmente, o que pode ser problemático se temos modos de vibração com frequências muito diferentes. Em particular, rotações dos grupos metila para os isotopólogos do etano podem ser problemáticas [75]. Porém, uma justificativa que nos pareceu mais razoável é que pelo fato da configuração SCF ser dominante nos sistemas considerados nesta sessão, o erro numérico seja maior do que a correção devida à correlação eletrônica, o que provoca a instabilidade. Pudemos verificar a validade deste nosso argumento ao calcularmos o MD de isotopólogos da molécula de água, o qual converge nos níveis SCF, CASSCF e DFT para uma faixa larga de SL. Reportaremos estes resultados na última sessão deste capítulo.

Os resultados desta sessão foram publicados, em colaboração com o Dr Dan Jonsson, no *The Journal of Chemical Physics* sob o título: *Vibrationally averaged post Born-Oppenheimer isotopic dipole moment calculations approaching spectroscopic accuracy* (J. Chem. Phys. 135, 244313 (2011); doi: 10.1063/1.3671940).

## 4.2 Momentos dipolares de isotopólogos deuterados dos hidrocarbonetos propano e benzeno

### 4.2.1 Considerações gerais

Dados os resultados obtidos com a metodologia e discutidos na sessão anterior, resolvemos investigar os isotopólogos dos hidrocarbonetos propano  $C_3H_8$  e benzeno  $C_6H_6$ . Nossa intenção é a de descrevermos de forma acurada os MD para estes sistemas. Neste caso, vale enfatizar que a variante  $C_3H_8$  do propano tem um pequeno MD permanente e resolvemos tentar o uso de nossa metodologia como forma de obtermos um valor acurado para o mesmo, além de investigarmos o comportamento do mesmo à medida que fosse isotopicamente substituído. Uma segunda intenção ao optarmos por um estudo das variantes isotópicas destas duas moléculas foi a de verificarmos como seria a comparação para um sistema onde a contribuição eletrônica é maior quando comparamos com a contribuição vibracional, como o propano, com outro sistema onde a contribuição ao MD isotópico majoritária é a vibracional, como é o caso do benzeno.

O fato da molécula de propano ter um MD permanente, faz com que este sistema seja o mais simples de todos os hidrocarbonetos polares estáveis. Este MD é detectável experimentalmente e a primeira verificação experimental do mesmo foi feita nos anos 60 por Lide [115] para a variante  $C_3H_8$ , que obteve, via efeito Stark num experimento de micro-ondas, para o estado fundamental vibracional (relativo às linhas de transições rotacionais  $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ ,  $2_{02} \rightarrow 2_{11}$  e  $3_{03} \rightarrow 3_{12}$ ) o valor de  $0,083(1)$  *debye*. Mais tarde, Muentner e Laurie fizeram uma nova medida para o estado fundamental (relativo às mesmas linhas do experimento feito por Lide) deste sistema com a mesma técnica experimental e obtiveram o valor de  $0,0848(10)$  *debye* [116]. Neste mesmo experimento os autores avaliaram os efeitos isotópicos produzidos pela deuteriação desta molécula e obtiveram os valores  $0,095(1)$  *debye* para o isotopólogo  $CH_3CD_2CH_3$  e  $0,076(1)$  *debye* para a variante  $CD_3CH_2CD_3$ . Do ponto de vista teórico, não existe nada reportado na literatura para o efeito isotópico nesses sistemas, enquanto que para o MD no equilíbrio do  $C_3H_8$  conseguimos encontrar três cálculos. O

primeiro é um cálculo de Hoyland [117] de 1967 onde ele desenvolve bases específicas e as emprega num cálculo SCF obtendo um valor de 0,002 *debye*, como se vê, uma ordem de grandeza abaixo da faixa experimental. Em 1969, Hehre e Pople [118] empregam a base STO-3G num cálculo SCF e obtém o valor de 0,03 *debye*. Por fim, Radom e Lathan se juntam a Hehre e Pople em 1971 e predizem o valor de 0,06 *debye* [119] usando a base 6-31G no nível SCF. Como fica claro, Pople e colaboradores conseguiram, com as bases empregadas, prever apenas a ordem de grandeza dos MD. Contudo, atualmente é possível ter acesso a uma quantidade considerável de informação para MD permanente do  $C_3H_8$  acessando a *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base* [120] do *National Institute of Standards and Technology* norte-americano. Nessa base de dados é possível verificar valores para o MD calculados em diversos níveis (HF, DFT e MP2) de cálculo e em diversas funções base. Estes valores tem uma dispersão muito grande em torno de números que vão de 0,014 *debye* até 0,0101 *debye*. Não encontramos na literatura dados disponíveis para o MD do propano que leva-se em conta algum tipo de correção vibracional. A par deste levantamento da literatura, conjecturamos que o fato dos MD permanentes destes isotopólogos do propano serem da ordem de 0,1 *debye*, e do efeito isotópico ser da ordem de 0,01 *debye*, capacita a ZPVC/FNMC como candidata a estudar a variação no MD permanente destes sistemas. Indo além, estimamos o valor do MD da variante  $CHD_2CH_2CHD_2$ .

Já o benzeno  $C_6H_6$  não tem MD permanente, mas a variante monodeuterada  $C_6DH_5$  possui um pequeno MD isotópico de 0,0081(28) *debye* que foi medido por Fliege e Dreizler [121] para o estado fundamental usando efeito Stark em micro-ondas. Ainda com relação aos isotopólogos do benzeno, um fato que chamou a nossa atenção foi não existir nenhuma medida experimental para as variantes  $C_6D_2H_4$  e  $C_6D_3H_3$ . Não existem cálculos teóricos para os MD isotópicos do benzeno na literatura. Para estas moléculas, como veremos adiante, a contribuição da assimetria eletrônica ao MD isotópico é da ordem de  $10^{-4}$ , ao passo que a contribuição vibracional ao MD isotópico é dominante. Se lembrarmos que a parte eletrônica é da mesma ordem de grandeza que o MD do  $HD$ , podemos inferir que a metodologia ZPVC/FNMC é capaz de tratar este sistema. De modo que, além de tentar uma comparação

com o experimento de Fliege e Dreizler para a variante mono-deuterada, empregamos a metodologia para estimar o valor do MD isotópico da variante di- e tri-deuterada.

### 4.2.2 Comportamento do momento dipolar permanente das espécies

$C_3H_8$ ,  $CH_3CD_2CH_3$ ,  $CD_3CH_2CD_3$  e  $CHD_2CH_2CHD_2$  do propano

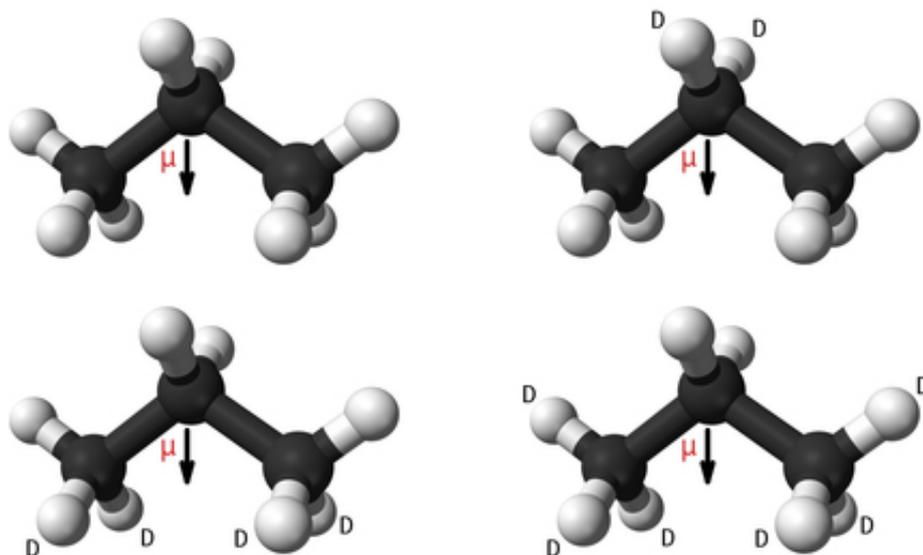


Figura 4.5: Isotopólogos  $C_3H_8$ ,  $CH_3CD_2CH_3$ ,  $CHD_2CH_2CHD_2$  e  $CD_3CH_2CD_3$ , na conformação alternada, do propano.

Assim, para avaliarmos os efeitos de substituição isotópica, empregamos a metodologia ZPVC/FNMC no nível de cálculo SCF, pois o uso dessa função de onda eletrônica já demonstrou sistematicamente uma melhor performance na comparação com o experimento. Similarmente ao caso do etano, investigamos a conformação alternada dos isotopólogos do propano (vide figura 4.5). Utilizamos o mesmo protocolo computacional que aplicamos aos sistemas estudados no Capítulo 4. Só que desta vez, como o SCF tem um custo computacional menor, fizemos um estudo utilizando três bases da literatura. Pelos mesmos motivos discutidos anteriormente, mantivemos os cálculos usando a base aug-cc-pVDZ de Dunning. Além dela, testamos as bases cc-pVTZ de Dunning e a base 6-31+G(d,p) de Pople, sendo que nessa última base a função de polarização d para o carbono tem expoente 0,8 e a função de polarização p para o átomo de hidrogênio tem expoente 0,75. A escolha por estas duas bases se deu pelo fato de que uma análise na base de dados *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base* demonstra que as mesmas apresentam valores para os MD

eletrônicos do  $C_3H_8$ , em geometria de equilíbrio no nível ABO muito próximos, do valor experimental. Vale ressaltar que dentre os diversos métodos que constam da base de dados, o SCF é o que apresenta uma quantidade maior de valores próximos do experimento quando são feitas variações para as funções base. Os parâmetros estruturais e as frequências vibracionais que obtivemos podem ser visualizados nas tabelas A.11, A.12, A.13, A.14 e A.15 do Apêndice A. Deste modo, podemos verificar das Tabelas 4.8 a 4.13 os valores calculados para o MD na ABO e em FNMC. De imediato, na comparação das tabelas, percebemos que a metodologia puramente FNMC é capaz de estimar os MD dos isotopólogos na geometria de equilíbrio, diferentemente da ABO que não tem capacidade de fazer distinção isotópica na etapa eletrônica. Porém esses valores, apesar de terem uma razoável comparação com valores experimentais, necessitam de correções vibracionais para reproduzir os efeitos isotópicos. Aqui, iremos comparar nossos cálculos com o experimento feito por Muentner e Laurie, já que os mesmos foram feitos de modo mais sistemático, além de terem sido feitos alguns anos depois do experimento de Lide.

BO	SCF		6-31+G(d,p)		Experimento [116]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_z^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_3H_8$	0,0841	0,0696	0,0153	0,0849	0,0848(10)
$CH_3CD_2CH_3$	0,0841	0,0709	0,0290	0,0999	0,095(1)
$CD_3CH_2CD_3$	0,0841	0,0727	-0,0031	0,0696	0,076(1)
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0841	0,0702	-0,0097	0,0605	-

Tabela 4.8: Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do propano em unidades de *debye* na base 6-31+G(d,p).

FNMC	SCF		6-31+G(d,p)		Experimento [116]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_z^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_3H_8$	0,0890	0,0699	0,0155	0,0854	0,0848(10)
$CH_3CD_2CH_3$	0,0803	0,0691	0,0290	0,0981	0,095(1)
$CD_3CH_2CD_3$	0,0843	0,0750	-0,0031	0,0719	0,076(1)
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0861	0,0742	-0,0097	0,0645	-

Tabela 4.9: Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do propano em unidades de *debye* na base 6-31+G(d,p).

BO	SCF		cc-pVTZ		Experimento [116]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_3H_8$	0,0837	0,0709	0,0114	0,0823	0,0848(10)
$CH_3CD_2CH_3$	0,0837	0,0722	0,0244	0,0966	0,095(1)
$CD_3CH_2CD_3$	0,0837	0,0735	-0,0046	0,0689	0,076(1)
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0837	0,0709	-0,0114	0,0595	-

Tabela 4.10: Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do propano em unidades de *debye* na base cc-pVTZ.

FNMC	SCF		cc-pVTZ		Experimento [116]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_3H_8$	0,0849	0,0722	0,0112	0,0834	0,0848(10)
$CH_3CD_2CH_3$	0,0824	0,0709	0,0241	0,0950	0,095(1)
$CD_3CH_2CD_3$	0,0867	0,0765	-0,0048	0,0717	0,076(1)
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0888	0,0760	-0,0114	0,0646	-

Tabela 4.11: Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do propano em unidades de *debye* na base cc-pVTZ.

BO	SCF		aug-cc-pVDZ		Experimento [116]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_3H_8$	0,0879	0,0746	0,0115	0,0861	0,0848(10)
$CH_3CD_2CH_3$	0,0879	0,0760	0,0242	0,1002	0,095(10)
$CD_3CH_2CD_3$	0,0879	0,0772	-0,0045	0,0727	0,076(10)
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0879	0,0746	-0,0112	0,0634	-

Tabela 4.12: Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do propano em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

Fica claro dentro das duas aproximações, que ao computarmos as correções vibracionais, os resultados passam a se comportar similarmente ao experimento. O que demonstra a propriedade do uso da metodologia ZPVC no estudo do efeito isotópico para a molécula de propano. Mas, à excessão do valor mediado do MD para o  $C_3H_8$  com a base 6-31+G(d,p) (onde o valor BO é 1,5% menor do que o valor FNMC e 0,94% maior do que o valor experimental), o emprego da ZPVC em conjunto com a FNMC faz com que os valores fiquem mais próximos, na comparação com os resultados BO, do experimento para os 3 conjuntos de funções base. Porém, ainda que a FNMC tenha um desempenho ligeiramente pior na excessão citada (o que pode ser um efeito de base), ambos os valores estão dentro do erro experimental para esta base. O que podemos depreender de maneira geral é que os dados

FNMC	SCF		aug-cc-pVDZ		Experimento [116]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_z^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_3H_8$	0,0875	0,0741	0,0120	0,0861	0,0848(10)
$CH_3CD_2CH_3$	0,0866	0,0743	0,0249	0,0992	0,095(10)
$CD_3CH_2CD_3$	0,0884	0,0781	-0,0043	0,0738	0,076(10)
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0891	0,0763	-0,0110	0,0653	-

Tabela 4.13: Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do propano em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

FNMC tem uma maior incidência de valores dentro da faixa de erro experimental, o que fica mais evidente no caso das bases cc-pVTZ e aug-cc-pVDZ.

BO	$\bar{\mu}_z$	Experimento [116]	$\Delta$
$C_3H_8$	0,0844	0,0848(10)	-0,0004
$CH_3CD_2CH_3$	0,0989	0,095(10)	0,0039
$CD_3CH_2CD_3$	0,0704	0,076(10)	-0,0056
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0612	-	-

Tabela 4.14: Valores para a média BO dos MD isotópico dos isotopólogos do propano em unidades de *debye*.  $\Delta$  é a diferença entre teoria e experimento.

FNMC	$\bar{\mu}_z$	Experimento [116]	$\Delta$
$C_3H_8$	0,0849	0,0848(10)	0,0001
$CH_3CD_2CH_3$	0,0973	0,095(10)	0,0023
$CD_3CH_2CD_3$	0,0724	0,076(10)	-0,0036
$CHD_2CH_2CHD_2$	0,0647	-	-

Tabela 4.15: Valores para a média FNMC dos MD isotópico dos isotopólogos do propano em unidades de *debye*.  $\Delta$  é a diferença entre teoria e experimento.

De modo geral, podemos observar que as diferenças máximas entre os valores, se compararmos as funções base, para o MD de cada isotopólogo não excede 5%. Como forma de avaliarmos globalmente as diferenças entre o experimental e os valores médios do MD, propomos que uma estimativa para os MD nas aproximações BO e FNMC sejam uma média dos valores obtidos para as bases. Isso facilita a comparação entre as duas abordagens e nos parece ser coerente, já que não temos um critério variacional para o cálculo de propriedades. Essas médias sobre os valores das funções base, bem como as diferenças,  $\Delta$ , entre teoria e experimento, podem ser vistas nas tabelas 4.14 e 4.15. Na figura 4.6 temos um

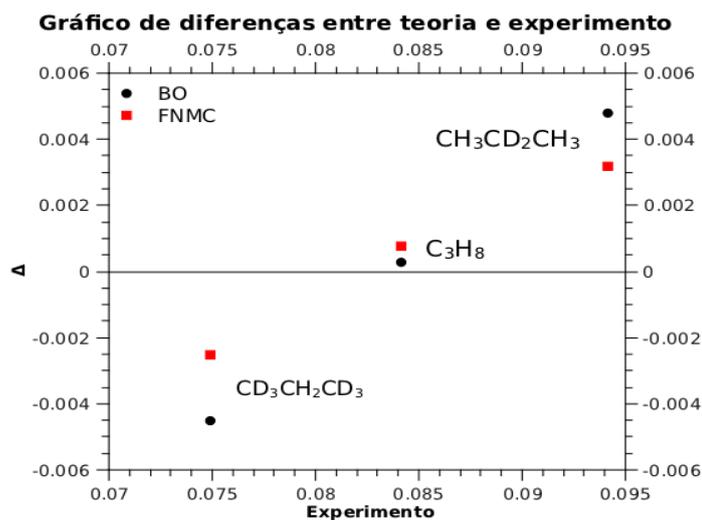


Figura 4.6: Diferenças entre teoria e experimento para  $C_3H_8$ ,  $CH_3CD_2CH_3$  e  $CD_3CH_2CD_3$ .

gráfico das diferenças com relação aos valores experimentais, o que nos permite inferir de maneira pictórica a performance das metodologias. Mais uma vez a FNMC demonstra ser mais eficiente, apesar de que para estes sistemas os resultados ABO são inéditos e bastante competitivos.

Até onde é do nosso conhecimento, não existe uma referência experimental para o MD isotópico do  $CHD_2CH_2CHD_2$ , de modo que os resultados que apresentamos parecem ser inéditos para este sistema. Ao observarmos as tabelas 4.8 a 4.13 podemos verificar que existe uma certa oscilação nos valores do MD deste sistema na aproximação BO para as diversas funções base, enquanto que no caso FNMC os valores oscilam de forma mais branda. Essa estabilidade da FNMC para esse sistema pode ser verificada na tabela 4.15, onde o valor médio FNMC é praticamente o mesmo daqueles verificados para as bases 6-31+G(d,p) e cc-pVTZ. Assim, acreditamos que o nosso valor FNMC de 0,0647 *debye* é uma boa estimativa para guiar possíveis investigações experimentais.

### 4.2.3 Comportamento do momento dipolar isotópico das espécies

#### $C_6DH_5$ , $C_6D_2H_4$ e $C_6D_3H_3$ do benzeno

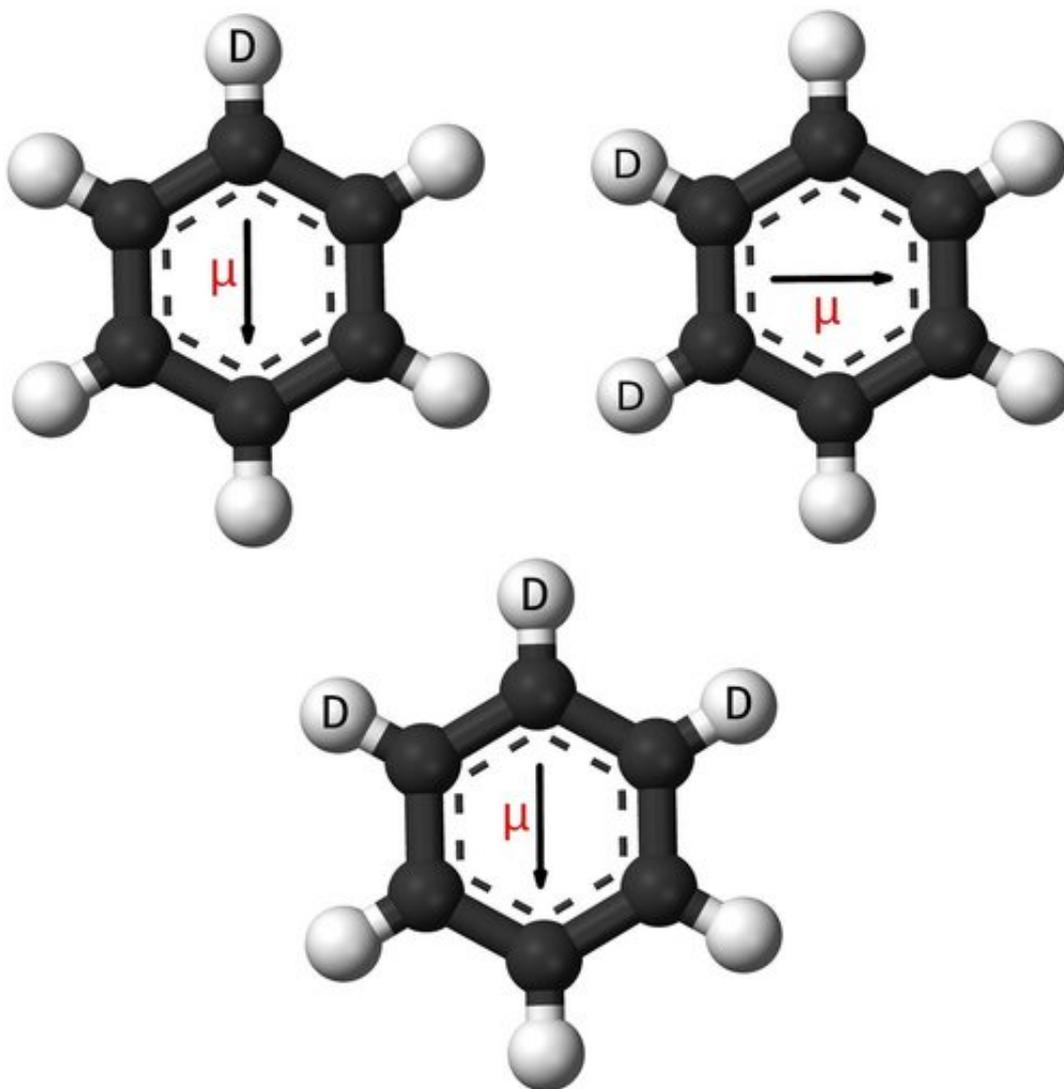


Figura 4.7: Isotólogos  $C_6DH_5$ ,  $C_6D_2H_4$  e  $C_6D_3H_3$  do benzeno.

Com relação ao benzeno nossos cálculos SCF demonstraram, como visto nas tabelas 4.16 a 4.19, que o valor do MD isotópico aumenta muito quando partimos da configuração  $C_6DH_5$  para as configurações  $C_6D_2H_4$  e  $C_6D_3H_3$ , o que nos deixa com mais uma proposta de experimento neste trabalho. As informações sobre geometria e frequências vibracionais para o benzeno estão nas tabelas A.16, A.17, A.18, A.19 e A.20 do Apêndice A.

Para obtermos estes valores fizemos o mesmo estudo que foi feito para o propano, porém,

BO	SCF		6-31+G(d,p)		Experimento [121]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_6DH_5$	-	0,0005	0,0097	0,0102	0,0081(28)
$C_6D_2H_4$	-	0,0007	0,0163	0,0170	-
$C_6D_3H_3$	-	0,0010	0,0191	0,0201	-

Tabela 4.16: Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do benzeno em unidades de *debye* na base 6-31+G(d,p).

FNMC	SCF		6-31+G(d,p)		Experimento [121]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_6DH_5$	-0,0014	-0,0010	0,0097	0,0087	0,0081(28)
$C_6D_2H_4$	-0,0020	-0,0015	0,0165	0,0150	-
$C_6D_3H_3$	-0,0029	-0,0018	0,0191	0,0173	-

Tabela 4.17: Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do benzeno em unidades de *debye* na base 6-31+G(d,p).

BO	SCF		aug-cc-pVDZ		Experimento [121]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_6DH_5$	-	0,0005	0,0094	0,0099	0,0081(28)
$C_6D_2H_4$	-	0,0008	0,0163	0,0171	-
$C_6D_3H_3$	-	0,0010	0,0188	0,0198	-

Tabela 4.18: Valores para o MD isotópico BO dos isotopólogos do benzeno em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

FNMC	SCF		aug-cc-pVDZ		Experimento [121]
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$C_6DH_5$	-0,0007	-0,0003	0,0094	0,0091	0,0081(28)
$C_6D_2H_4$	-	-0,0002	0,0163	0,0161	-
$C_6D_3H_3$	-0,0014	-0,0005	0,0188	0,0183	-

Tabela 4.19: Valores para o MD isotópico FNMC dos isotopólogos do benzeno em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

desta vez foi necessário apenas estudar as bases 6-31+G(d,p) e aug-cc-pVDZ. No caso de isotopólogos que não tem momento de dipolo permanente na configuração não deuterada (vide capítulo 4), a base aug-cc-pVDZ mostrou-se bastante satisfatória. Além disso, como podemos ver das tabelas 4.16 a 4.19 o uso da base 6-31+G(d,p) piora o resultado BO em 3,0% para o  $C_6DH_5$ , com relação ao valor experimental, e aumenta em 6,5% o valor para o  $C_6D_3H_3$  com relação ao valor com a base aug-cc-pVDZ. Vemos também que o resultado FNMC melhora 4,4% e que o  $C_6D_3H_3$  segue a mesma tendência ficando 5,5% menor com relação à base de Dunning. No caso do  $C_6D_2H_4$  é possível verificar que os valores na ABO são iguais para ambas as bases, porém o valor FNMC é 6,5% menor na base 6-31+G(d,p).

Ainda assim, nas duas abordagens os valores estão dentro da faixa de erro experimental, só que desta vez nos parece claro que os melhores valores são aqueles para a base 6-31+G(d,p) na aproximação FNMC, que aponta os valores de 0,0087 *debye* para o  $C_6DH_5$ , excedendo em 7,0% o valor experimental, e 0,0146 *debye* para o  $C_6D_2H_4$  e 0,0173 *debye* para o  $C_6D_3H_3$ . De maneira que, dentro do nosso nível de aproximação, fornecemos um suporte teórico para uma possível busca experimental desta propriedade.

#### 4.2.4 Conclusões e discussão

Verificamos dos resultados das seções acima que o uso da metodologia ZPVC respondeu satisfatoriamente às perspectivas de reproduzir o comportamento experimental para o efeito isotópico dos sistemas estudados. Desta vez estendemos a análise à um sistema que tem MD permanente e pudemos verificar que já no nível SCF-BO temos bom acordo com os valores medidos. Mais uma vez, a inclusão da FNMC aos cálculos demonstrou ser necessária, sobretudo no caso dos sistemas que tem MD puramente isotópico. Esses cálculos, além de serem de muito boa qualidade, são inéditos nos níveis ABO e FNMC.

De um modo geral, conseguimos deixar claro também, que as diferenciações estruturais entre os dois sistemas produzem uma maior ou menor contribuição eletrônica ao MD. Como se vê, da análise das tabelas 4.8 a 4.15, o propano tem um grau de liberdade vibracional, o ângulo  $\angle_{CCC}$ , que permite que os centros de carga se distribuam com mais facilidade,

fazendo com que a contribuição eletrônica seja majoritária. Nessas mesmas tabelas, ficam evidentes mais duas coisas: primeiro que o cômputo da anarmonicidade do potencial diminui os valores do MD com relação aos valores disponíveis para a geometria de equilíbrio em FNMC, o que parece ser crucial para atingirmos a acurácia necessária. Nota-se que isso é sistemático para todos os cálculos; em segundo lugar, fica explícito que a inclusão das médias vibracionais é o elemento fundamental para recuperar o comportamento experimental. Isso, associado ao uso da FNMC garante a qualidade necessária aos resultados.

Analisando as tabelas 4.16 a 4.19, para o benzeno, fica claro que a informação eletrônica é muito menor do que a contribuição vibracional. Isso pode ser atribuído ao fato de que a conformação estrutural do benzeno, com ligações duplas ressonantes, é mais rígida e impede que os centros de carga se distribuam com facilidade. Além de percebermos das tabelas que a contribuição vibracional é majoritária, fica claro que o cômputo da anarmonicidade em conjunto com a FNMC, o que pode ser observado nas componentes de geometria efetiva, é fundamental para a obtenção de bons valores do MD isotópico do benzeno.

### 4.3 Momentos dipolares de isotopólogos deuterados da molécula de água

#### 4.3.1 Considerações Gerais

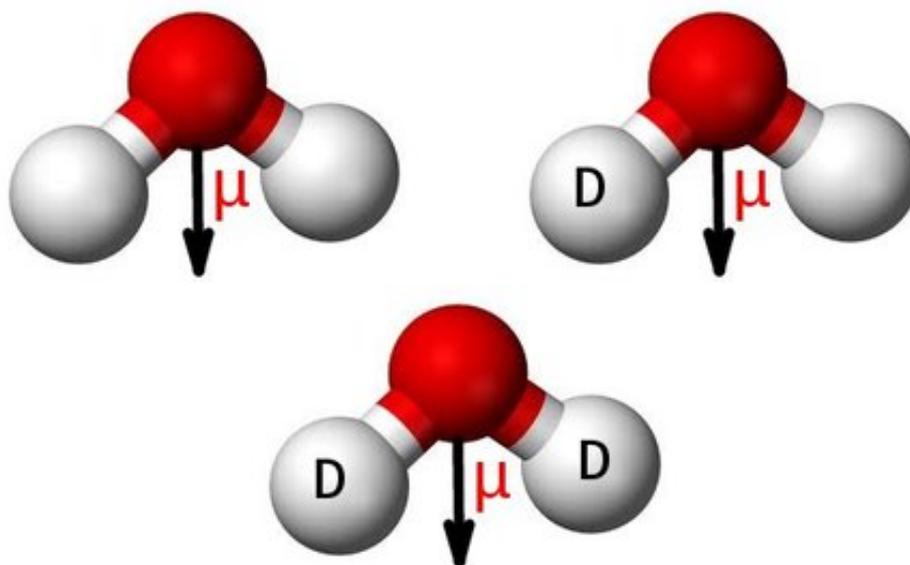


Figura 4.8: Isotopólogos da molécula de água. Na sequência  $H_2O$ ,  $HDO$  e  $D_2O$ .

A molécula de água talvez seja a espécie molecular mais importante e mais investigada. Esse sistema e seus isotopólogos tem sido exaustivamente estudados, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Extremamente abundante na natureza, esta molécula desempenha um importante papel para a manutenção da vida na Terra e por consequência é de grande importância em ciências atmosféricas e astrofísicas, bem como em ciência fundamental.

No caso dos isotopólogos  $H_2O$  e  $HDO$ , a medida mais recente do MD no estado fundamental vibracional foi feita em 1991 por Shostak e colaboradores [122], que obtiveram os valores  $1,85498(9)$  *debye* para o  $H_2O$  e  $1,8517(5)$  *debye* para o  $HDO$  num experimento MBER. O MD mais recente do  $D_2O$  foi medido por Dyke e Muentner [123], também usando MBER, em 1973 onde reportam um valor de  $1,8545(4)$  *debye*. Para cálculos em geometria de equilíbrio é bem demonstrado na literatura [110], [111], [114] que os níveis de cálculo

MP2 e DFT (e. g. B3LYP, B3PW91, VdW-DF) produzem valores com bom nível de comparação com o experimento, porém estes cálculos padecem da falta de informação vibracional. Na seara dos cálculos corrigidos vibracionalmente existem os cálculos de Russel e Spackman, que reportam 1,8573 *debye* (MP2/base POL1) [58], e os de Ruud e colaboradores, 1,8936 *debye* (MCSCF/base ANO) [63]. Ambos os autores utilizam a nomenclatura ZPVC para seus cálculos e utilizam a abordagem perturbativa que já descrevemos. A diferença entre os cálculos está, além do nível de cálculo, na implementação que cada autor fez. Mais recentemente, Lodi et. al. [124] fizeram uma Superfície de MD (SMD) para o estado fundamental do  $H_2O$  utilizando o método CI de multireferência (MRCI/aug-cc-pV6Z) com correlação para todos os elétrons e correção relativística. Ao corrigirem vibracionalmente os valores fornecidos pela SMD eles obtiveram o valor de 1,8583 *debye* sem a correção relativística e 1,8540 *debye* ao incluírem a mesma. Um pouco depois, Hobson et. al. [125] calcularam a correção diagonal Born-Oppenheimer para este sistema e adicionaram ela ao valor obtido por Lodi et. al., o que produziu o valor de 1,8560 *debye*. Dado este fortíssimo apelo que é verificado no estudo da molécula de água, nosso objetivo nesta sessão, além de uma descrição acurada dos MD, foi o de testar a estabilidade da derivada numérica para um sistema que não pode ser descrito por uma única estrutura de Lewis, ou seja, um sistema que necessita de um certo nível de correlação eletrônica. No caso da água a correlação é necessária para descrever o par de elétrons não ligante da molécula.

### 4.3.2 Comportamento do momento dipolar das espécies $H_2O$ , $D_2O$ e $HDO$

Utilizamos a geometria de equilíbrio proposta na referência [124] para o  $H_2O$  como ponto de partida para efetuarmos nossos cálculos, ou seja,  $r_e = 1,8100$  u.a. e  $\angle_{HOH} = 104,5^\circ$ . Todos os valores dos MD em FNMC na geometria de equilíbrio foram calculados para os isotopólogos  $D_2O$  e  $HDO$  usando esta mesma geometria. Mantivemos o mesmo procedimento com o cálculo da geometria efetiva computando a anarmonicidade do potencial e em seguida o cálculo das médias vibracionais nessas geometrias. As informações sobre geome-

trias efetivas e frequências vibracionais para os isotopólogos da água estudados aqui estão nas tabelas A.21 e A.22 do Apêndice A. Fizemos um estudo de base empregando as bases aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q) de Dunning para os métodos SCF, CASSCF(8,8) e DFT (para os funcionais híbridos B3LYP, B3PW91 e B3P86).

	SCF		aug-cc-pVDZ		
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,9995	-2,0110	0,0048	-2,0062	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,9995	-2,0085	0,0036	-2,0049	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,9995	-2,0095	0,0046	-2,0049	1,8517(5) [122]
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-2,0011	-2,0126	0,0048	-2,0078	
$D_2O$	-2,0003	-2,0090	-0,0036	-2,0054	
$HDO$	-2,0007	-2,0105	0,0046	-2,0059	

Tabela 4.20: Valores para o MD isotópico BO-SCF e FNMC-SCF dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

	SCF		aug-cc-pVTZ		
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,9835	-1,9968	-0,0046	-1,9922	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,9835	-1,9937	0,0033	-1,9904	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,9835	-1,9950	0,0043	-1,9907	1,8517(5) [122]
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,9948	-1,9983	0,0046	-1,9937	
$D_2O$	-1,9842	-1,9943	0,0033	-1,9910	
$HDO$	-1,9845	-1,9960	0,0043	-1,9917	

Tabela 4.21: Valores para o MD isotópico BO-SCF e FNMC-SCF dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVTZ.

Como podemos ver das tabelas 4.20, 4.21 e 4.22 para o estudo SCF os valores para geometria de equilíbrio demonstram claramente a necessidade de correções para reproduzir ao menos a tendência experimental. Verificamos também que os valores dos MD corrigidos vibracionalmente estão sobrestimados na comparação com o experimento. Além disso, podemos verificar que os resultados FNMC são maiores que os resultados BO de maneira sistemática. Essa tendência se mantém para todas as bases estudadas, porém à medida que vamos aumentando o número de funções das mesmas os resultados vão se aproximando do

	SCF		aug-cc-pVQZ		
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,9814	-1,9948	0,0046	-1,9902	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,9814	-1,9915	0,0033	-1,9882	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,9814	-1,9930	0,0043	-1,9890	1,8517(5) [122]
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,9825	-1,9960	0,0046	-1,9914	
$D_2O$	-1,9819	-1,9912	0,0033	-1,9879	
$HDO$	-1,9822	-1,9937	0,0043	-1,9894	

Tabela 4.22: Valores para o MD isotópico BO-SCF e FNMC-SCF dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVQZ.

experimento. A única exceção à tendência da FNMC de fornecer valores maiores que os BO é verificada para o isotopólogo  $D_2O$  ao usarmos a base aug-cc-pVQZ. Apesar da base aug-cc-pVDZ ser a pior base da série no que tange à acurácia com os dados experimentais, a mesma, em SCF-FNMC, é a única que reproduz a tendência experimental para o MD.

Para os cálculos CASSCF congelamos o orbital 1s do átomo de oxigênio e a nomenclatura CASSCF(8,8) significa que é feito um cálculo Full-CI num espaço ativo que contém 8 orbitais e 8 elétrons, de modo que correlacionamos os elétrons dos 4 orbitais HOMO para os 4 orbitais LUMO. Para este nível de cálculo fizemos um estudo de convergência da derivada numérica que utilizamos para calcular a propriedade. Utilizamos um intervalo para o *SL* que vai de 0,01 até 0,1 com passo de 0,01.

	CAS		aug-cc-pVDZ		
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,9090	-1,9160	0,0074	-1,9086	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,9090	-1,9147	0,0053	-1,9094	1,8545(4) [123]
$HDO$	1,9090-	-1,9081	0,0066	-1,9015	1,8517(5) [122]
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,9105	-1,9175	0,0074	-1,9101	
$D_2O$	-1,9097	-1,9152	0,0056	-1,9096	
$HDO$	-1,9101	-1,9088	0,0063	-1,9025	

Tabela 4.23: Valores para o MD isotópico BO-CASSCF e FNMC-CASSCF dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

Diferentemente do que obtivemos nas sessões anteriores deste capítulo, conseguimos

		CAS		aug-cc-pVTZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,9018	-1,9109	0,0071	-1,9038	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,9018	-1,9088	0,0051	-1,9037	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,9018	-1,9096	0,0063	-1,9033	1,8517(5) [122]
		CAS		aug-cc-pVTZ	
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,9032	-1,9124	0,0071	-1,9053	
$D_2O$	-1,9025	-1,9096	0,0051	-1,9045	
$HDO$	-1,9028	-1,9106	0,0066	-1,9040	

Tabela 4.24: Valores para o MD isotópico BO-CASSCF e FNMC-CASSCF dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVTZ.

		CAS		aug-cc-pVQZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,9015	-1,9106	0,0071	-1,9035	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,9015	-1,9096	0,0051	-1,9035	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,9015	-1,9093	0,0061	-1,9032	1,8517(5) [122]
		CAS		aug-cc-pVQZ	
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,9027	-1,9119	0,0071	-1,9048	
$D_2O$	-1,9020	-1,9091	0,0051	-1,9040	
$HDO$	-1,9024	-1,9104	0,0066	-1,9038	

Tabela 4.25: Valores para o MD isotópico BO-CASSCF e FNMC-CASSCF dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVQZ.

obter estabilidade numérica para a propriedade vibracionalmente corrigida no intervalo de  $SL$  estudado. Nas tabelas 4.23 a 4.25 podemos ver uma melhora nos dois aspectos fundamentais que pretendemos analisar, ou seja, verificamos uma maior aproximação dos números em direção aos valores experimentais e podemos ver que a correlação eletrônica, em conjunto com as correções vibracionais, ajuda na reprodução da tendência experimental para praticamente todos os conjuntos de funções base, sendo a única exceção os valores para os isotopólogos  $H_2O$  e  $D_2O$  para a base aug-cc-pVQZ em ABO (vide tabela 4.25). Essa tendência é verificada tanto no nível da ABO como no da FNMC. Mais uma vez é possível ver que a FNMC sobrestima os valores de MD em relação aos valores ABO.

Tivemos mais êxito quando empregamos o nível de cálculo DFT, pois além de verificarmos uma melhor estabilidade da derivada numérica, similar à obtida em SCF, tivemos um desempenho muito melhor na comparação com os MD experimentais. Neste caso, o estudo

sistemático foi feito para os funcionais densidade híbridos B3P86, B3PW91 e B3LYP para a série de bases de Dunning empregadas até aqui (vide tabelas 4.26 até 4.34). No caso do funcional B3P86/aug-cc-pVDZ, é possível verificar que o cálculo BO não segue a tendência experimental e que apesar do cálculo FNMC seguir essa tendência, o mesmo não demonstra boa acurácia experimental nessa base. Ao passarmos para a base aug-cc-pVTZ verificamos que o cálculo BO segue a tendência e que o FNMC estabiliza nos mesmos valores para os isotólogos  $D_2O$  e  $HDO$ , mais uma vez verificamos uma concordância pobre. Quando a base aug-cc-pVQZ é empregada chegamos numa acurácia muito satisfatória para os três sistemas apenas usando a FNMC. Para o  $H_2O$  temos uma concordância exata com o experimento e diferenças de apenas 0,02% no caso do  $D_2O$  e 0,12% para o  $HDO$ .

		DFT-B3P86		aug-cc-pVDZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,8581	-1,8639	0,0061	-1,8578	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8581	-1,8628	0,0043	-1,8585	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8581	-1,8631	0,0056	-1,8575	1,8517(5) [122]
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8597	-1,8654	0,0061	-1,8593	
$D_2O$	-1,8589	-1,8633	0,0046	-1,8587	
$HDO$	-1,8593	-1,8641	0,0056	-1,8585	

Tabela 4.26: Valores para o MD isotópico BO-B3P86 e FNMC-B3P86 dos isotólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

		DFT-B3P86		aug-cc-pVTZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,8547	-1,8626	0,0061	-1,8565	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8547	-1,8608	0,0046	-1,8562	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8547	-1,8616	0,0056	-1,8560	1,8517(5) [122]
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8561	-1,8541	0,0061	-1,8580	
$D_2O$	-1,8553	-1,8616	0,0046	-1,8570	
$HDO$	-1,8557	-1,8626	0,0056	-1,8570	

Tabela 4.27: Valores para o MD isotópico BO-B3P86 e FNMC-B3P86 dos isotólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVTZ.

		DFT-B3P86		aug-cc-pVQZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,8520	-1,8598	0,0058	-1,8540	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8520	-1,8580	0,0043	-1,8537	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8520	-1,8588	0,0056	-1,8532	1,8517(5) [122]
		DFT-B3P86		aug-cc-pVQZ	
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8531	-1,8608	0,0058	-1,8550	
$D_2O$	-1,8525	-1,8585	0,0043	-1,8542	
$HDO$	-1,8528	-1,8595	0,0056	-1,8539	

Tabela 4.28: Valores para o MD isotópico BO-B3P86 e FNMC-B3P86 dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVQZ.

Na sequência, o uso do funcional B3PW91 em conjunto com a base aug-cc-pVDZ, no contexto FNMC, produz mais uma vez uma concordância experimental quase exata para a série de isotopólogos. A ordem de grandeza dos erros é a mesma obtida com o B3P86/aug-cc-pVQZ com um ligeiro aumento nos números com relação a este método. Adicionalmente vemos que no contexto da ABO temos números de qualidade equivalente para os sistemas  $D_2O$  e  $HDO$ . A utilização das bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ com o funcional B3PW91 não apresenta comparação muito satisfatória, apesar de que nessas bases a tendência experimental é verificada no contexto das duas aproximações. Vale destacar que temos uma boa concordância experimental para o MD do  $HDO$  na base aug-cc-pVTZ, porém, o desempenho da mesma para os demais sistemas compromete a qualidade desta combinação de método e base.

		DFT-B3PW91		aug-cc-pVDZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,8546	-1,8598	0,0061	-1,8537	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8546	-1,8588	0,0046	-1,8542	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8546	-1,8593	0,0059	-1,8534	1,8517(5) [122]
		DFT-B3PW91		aug-cc-pVDZ	
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8562	-1,8616	0,0064	-1,8552	
$D_2O$	-1,8553	-1,8595	0,0046	-1,8549	
$HDO$	-1,8558	-1,8603	0,0059	-1,8544	

Tabela 4.29: Valores para o MD isotópico BO-B3PW91 e FNMC-B3PW91 dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

		DFT-B3PW91		aug-cc-pVTZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,8492	-1,8568	0,0061	-1,8507	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8492	-1,8550	0,0046	-1,8504	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8492	-1,8557	0,0059	-1,8498	1,8517(5) [122]
		DFT-B3PW91		aug-cc-pVTZ	
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8506	-1,8583	0,0064	-1,8519	
$D_2O$	-1,8498	-1,8557	0,0046	-1,8511	
$HDO$	-1,8502	-1,8567	0,0058	-1,8509	

Tabela 4.30: Valores para o MD isotópico BO-B3PW91 e FNMC-B3PW91 dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVTZ.

		DFT-B3PW91		aug-cc-pVQZ	
BO	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	Experimento
$H_2O$	-1,8467	-1,8542	0,0061	-1,8481	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8467	-1,8524	0,0046	-1,8478	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8467	-1,8532	0,0056	-1,8476	1,8517(5) [122]
		DFT-B3PW91		aug-cc-pVQZ	
FNMC	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8477	-1,8552	0,0061	-1,8491	
$D_2O$	-1,8471	-1,8529	0,0046	-1,8483	
$HDO$	-1,8474	-1,8537	0,0058	-1,8479	

Tabela 4.31: Valores para o MD isotópico BO-B3PW91 e FNMC-B3PW91 dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVQZ.

A combinação FNMC-B3LYP/aug-cc-pVDZ confirma o que já foi verificado para FNMC-B3P86/aug-cc-pVQZ e FNMC-B3PW91/aug-cc-pVDZ, ou seja, uma concordância de excelente qualidade com o experimento. Nesse nível de cálculo a ABO recupera a tendência experimental, de forma muito discreta, apenas para a base aug-cc-pVTZ. Já a FNMC mantém essa tendência, com exceção dos  $D_2O$  e  $HDO$  na base aug-cc-pVQZ, os quais mantêm os mesmos valores de MD corrigidos vibracionalmente.

BO	DFT-B3LYP		aug-cc-pVDZ		Experimento
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8541	-1,8598	0,0064	-1,8534	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8541	-1,8588	0,0046	-1,8542	1,8545(4) [123]
$HDO$	1,8541-	-1,8590	0,0059	-1,8531	1,8517(5) [122]
FNMC	DFT-B3LYP		aug-cc-pVDZ		Experimento
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8556	-1,8613	0,0064	-1,8549	
$D_2O$	-1,8548	-1,8593	0,0064	-1,8547	
$HDO$	-1,8552	-1,8601	0,0059	-1,8542	

Tabela 4.32: Valores para o MD isotópico BO-B3LYP e FNMC-B3LYP dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVDZ.

BO	DFT-B3LYP		aug-cc-pVTZ		Experimento
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8538	-1,8616	0,0063	-1,8553	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8538	-1,8600	0,0046	-1,8554	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8538	-1,8606	0,0058	-1,8548	1,8517(5) [122]
FNMC	DFT-B3LYP		aug-cc-pVTZ		Experimento
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_2^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
$H_2O$	-1,8551	-1,8631	0,0063	-1,8568	
$D_2O$	-1,8544	-1,8606	0,0046	-1,8560	
$HDO$	-1,8547	-1,8616	0,0058	-1,8558	

Tabela 4.33: Valores para o MD isotópico BO-B3LYP e FNMC-B3LYP dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVTZ.

### 4.3.3 Conclusões e discussão

Devido ao par de elétrons  $n$  ao ligantes, os isotopólogos da molécula de água necessitam de um certo nível de correlação eletrônica para serem adequadamente descritos. Essa tendência já verificada por diversos autores, foi reafirmada aqui no contexto da propriedade corrigida vibracionalmente. Porém, a utilização da FNMC demonstrou claramente ser necessária para atingirmos a acurácia e a tendência experimental. É possível verificarmos da análise dos dados que a FNMC recupera a tendência experimental na maior parte dos casos investigados. Apesar da qualidade dos resultados que obtivemos nos casos FNMC-B3LYP/aug-cc-pVDZ, FNMC-B3P86/aug-cc-pVQZ e FNMC-B3PW91/aug-cc-pVDZ, ainda verificamos que o MD que obtivemos para isotopólogo  $HDO$  ainda está fora do erro experimental. Isso se deve ao fato de que a quebra de simetria verificada neste sistema faz aparecer uma pe-

	DFT-B3LYP		aug-cc-pVQZ		Experimento
	$\mu_z^{eq}$	$\mu_z^{ef}$	$\langle \mu_z^{(0)} \rangle_{ef}$	$\langle \mu \rangle_z$	
BO					
$H_2O$	-1,8534	-1,8595	0,0061	-1,8534	1,85498(9)[122]
$D_2O$	-1,8534	-1,8583	0,0046	-1,8537	1,8545(4) [123]
$HDO$	-1,8534	-1,8600	0,0056	-1,8544	1,8517(5) [122]
FNMC					
$H_2O$	-1,8544	-1,8621	0,0061	-1,8560	
$D_2O$	-1,8538	-1,8598	0,0046	-1,8552	
$HDO$	-1,8541	-1,8608	0,0056	-1,8552	

Tabela 4.34: Valores para o MD isotópico BO-B3LYP e FNMC-B3LYP dos isotopólogos da água em unidades de *debye* na base aug-cc-pVQZ.

quena componente de MD perpendicular ao MD principal, o que desloca a direção do MD de um ângulo bisector [122]. No caso do benzeno  $C_6D_2H_4$ , conseguimos tratar as duas componentes desse sistema em separado e por isso expusemos o resultado em termos das mesmas. Já para o  $HDO$  não conseguimos tratar adequadamente a componente isotópica, pois a mesma é muito pequena e quando computamos a mesma no módulo da propriedade o efeito foi insignificante, por isto só computamos a contribuição devida à componente principal. Uma forma mais acurada de tratamento da assimetria isotópica do  $HDO$  fica como mais uma perspectiva dessa tese. Ainda assim temos resultados inéditos e que descrevem bem (dentro do erro experimental para  $H_2O$  e  $D_2O$ ) três isotopólogos da água. No caso das variantes  $HDO$  e  $D_2O$  é primeira vez que os seus MD são reportados teoricamente.

Ao analisarmos o melhor resultado disponível na literatura, o cálculo de Lodi et. al. [124] para o  $H_2O$ , verificamos que apesar dos autores terem utilizado um cálculo de alto nível, suspeitamos que a média vibracional obtida pelos mesmos é muito baixa, 0,0001 *debye*, diferindo dos valores que obtivemos por uma ordem de grandeza para baixo. Além disso, a correção relativística obtida pelos mesmos,  $-0,0017$  *debye*, nos parece um tanto quanto elevada. De todo modo a diferença entre os valores que obtivemos para este isotopólogo e o valor que eles obtém com todas as correções é  $1^{-3}$ . Uma diferença entre o cálculo de Lodi e o nosso é que eles ignoram efeitos de massa nuclear finita e estudam somente o contexto da ABO. Ao incluírem os efeitos de massa, via DBOC, Hobson et. al. [125] obtiveram um valor de 0,0020 *debye* para esta correção.

O estudo da correlação eletrônica feito nesta sessão foi crucial para avaliarmos a metodologia ZPVC/FNMC de forma mais ampla. Com esse estudo, temos uma indicação importante de que a estabilidade numérica observada nos cálculos da primeira sessão deste capítulo está relacionada com a correlação eletrônica. Ou seja, para sistemas que são muito bem descritos por uma única estrutura de Lewis, a correlação eletrônica no nível MCSCF parece ser menor do que o erro numérico associado ao cálculo, o que parece produzir a instabilidade. Obviamente que um diagnóstico mais conclusivo para essa questão exige que façamos uma investigação dos demais sistemas estudados nessa tese no nível de cálculo DFT. Um estudo deste tipo pode nos indicar se o problema ocorre para ambos os métodos correlacionados, ou se é só um problema devido ao nível MCSCF. Essa proposta fica como perspectiva para esta tese, pois a sistemática dos resultados nos permite ter um bom nível de segurança no uso da metodologia.

# Capítulo 5

## Espectro rotacional puro de isotopólogos moleculares de interesse astrofísico

### 5.1 Considerações gerais

<sup>1</sup>Qualquer molécula pode ter seus estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais excitados por colisões ou quando sofrem a ação de um campo de radiação eletromagnética. No caso de excitações via campos, quando as mesmas ocorrem em conjunto dizemos que temos um espectro molecular de alta resolução, ou rovibrônico (eletrônico-rotacional-vibracional). A nossa compreensão deste tipo de espectro é baseada na equação de Schödinger não relativística

$$H\Psi = E\Psi. \quad (5.1)$$

Porém, o tratamento teórico do espectro rovibrônico é bastante complexo, devido ao grande número de transições entre estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais envolvidas. Este problema se agrava ainda mais quando a molécula aumenta o número de graus de

---

<sup>1</sup>Neste capítulo utilizamos como referência básica para uma síntese adaptada os livros *Microwave Spectroscopy* de Townes e Schawlow [20]; *Molecular Rotation Spectra* de Kroto [21]; *Microwave Molecular Spectroscopy* de Gordy e Cook [22]; *Spectra of Atoms and Molecules de Bernath* [23]; *Diffuse Matter in Space e Physical Processes in the Interstellar Medium* de Spitzer [30] [31]; *Tools of Radio Astronomy* de Rohl e Wilson [32]; *Astronomical Spectroscopy* de Tennyson [34].

liberdade, de modo que uma solução exata para a equação de Schödinger que considere um acoplamento dinâmico entre elétrons e núcleos não é factível. Uma forma de contornar este problema é lançar mão de uma série de aproximações e a mais utilizada costuma ser a aproximação adiabática que é baseada no *modelo adiabático* de uma molécula (vide Capítulo 2). Este modelo coloca que as escalas temporais dos movimentos dos elétrons e dos núcleos são diferentes o suficiente para que possamos tratar estes movimentos separadamente. Como os estados vibracionais e rotacionais tem uma escala de energia muito menor do que aquela verificada para os estados eletrônicos, as transições vibracionais e rotacionais ocorrem, respectivamente, nas regiões do infravermelho, micro-ondas e rádio do espectro eletromagnético, ou seja, regiões de maior comprimento de onda e menos energéticas do que as regiões do visível e do ultravioleta onde ocorrem as transições eletrônicas. Devido a esta diferença significativa na ordem de grandeza das energias dos estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais, podemos assumir o desacoplamento destas interações e tratar suas respectivas funções de onda separadamente.

Este modelo simplifica bastante o tratamento teórico de espectros moleculares. Assim, ao levarmos em conta a separação dos movimentos eletrônico e nuclear podemos escrever a energia do sistema molecular da seguinte maneira

$$E = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} \quad (5.2)$$

com a função de onda fatorada da seguinte forma

$$\Psi = \Psi_{ele} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \quad (5.3)$$

Neste ponto vale salientar que a aproximação adiabática costuma ser utilizada no contexto da ABO e nesse caso todos os movimentos são totalmente desacoplados, o que impossibilita o tratamento de importantes efeitos relacionados aos espectros moleculares. Como demonstrado ao longo dos capítulos anteriores a utilização da FNMC permitiu que tratássemos um efeito importante numa propriedade molecular. Deste modo, não podemos perder

de vista que dentro do contexto FNMC os termos eletrônicos nas equações (5.2) e (5.3) já contém informação de massa nuclear.

Um outro fato conhecido é que a variedade de níveis de energia descritos pela equação (5.3) são conectados por transições que obedecem a determinadas regras de seleção. Durante estas transições os sistemas moleculares envolvidos podem absorver ou emitir radiação na forma de fótons, de modo que os processos de absorção e emissão estão relacionados. De maneira geral, uma linha de absorção entre dois níveis de energia  $E_1$  e  $E_0$  é representada pela lei de Beer

$$I = I_0 e^{-\sigma(N_0 - N_1)l} = I_0 e^{-\alpha l} \quad (5.4)$$

onde  $I_0$  é a intensidade de radiação inicial,  $\sigma$  é a seção de choque de absorção,  $N_0 - N_1$  é a diferença na população dos estados e  $l$  é o comprimento da trajetória por onde a luz é absorvida. O “*Line Strength*” (LS)<sup>2</sup> intrínseco de uma transição é deste modo medido por uma seção de choque de absorção ( $\sigma$ ), a qual é proporcional ao quadrado de um momento integral de transição, i. e.

$$\sigma \propto |\langle \Psi_1 | \hat{\mu} | \Psi_0 \rangle|^2 \propto A_{10} \quad (5.5)$$

onde  $\hat{\mu}$  é o operador Momento Dipolar (MD) de transição e  $A_{10}$  é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea. Com essa relação já podemos perceber a correlação entre emissão e absorção e o papel desempenhado pelo MD neste contexto. Quando temos um único estado vibracional envolvido o operador MD é conhecido como MD permanente e a molécula passa a ter um espectro rotacional puro, que é o nosso foco de análise. Assim, neste capítulo vamos utilizar os MD obtidos nesta tese para calcular as intensidades das linhas de emissão e absorção do espectro rotacional puro destes isotopólogos. A seguir vamos desenvolver uma breve introdução sobre espectroscopia rotacional e suas relações no contexto de Astrofísica Molecular.

---

<sup>2</sup>Aqui manteremos o termo em inglês para evitar a ambiguidade na tradução dos termos “*Line Strength*” e “*Intensity*”

## 5.2 Introdução à espectroscopia rotacional

### 5.2.1 Rotação de corpos rígidos

Todas as moléculas em fase gasosa tem níveis de energia rotacionais quantizados e deste modo transições rotacionais puras são permitidas. Uma molécula pode, em geral, rotacionar em torno de três eixos geométricos e pode ter três diferentes momentos de inércia relativos a estes eixos. O momento de inércia sobre um eixo é definido como

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (5.6)$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$  e  $r_i$  é a distância perpendicular entre este átomo e o eixo. Os três momentos de inércia  $I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$  podem ser usados para classificar moléculas em quatro diferentes tipos de “pião”: (i) Molécula linear (incluindo diatômicas),  $I_x = I_y$  e  $I_z = 0$ , e.g.  $CO$ ,  $HCCH$ ; (ii) Pião esférico,  $I_x = I_y = I_z$ , e.g.  $CH_4$ ,  $SF_6$ ; (iii) Pião simétrico,  $I_x = I_y \neq I_z$ , e.g.  $BF_3$ ,  $CH_3Cl$ ; (iv) Pião assimétrico,  $I_x \neq I_y \neq I_z$ , e.g.  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ .

Os eixos de rotação molecular  $x$ ,  $y$  e  $z$  são rotulados de acordo com certas regras baseadas na simetria molecular [126]. Um esquema adicional pode ser usado para rotular estes eixos, o mesmo é baseado no tamanho de cada componente do momento de inércia. Em particular, os rótulos  $A$ ,  $B$  e  $C$  são escolhidos de modo a satisfazer a desigualdade  $I_A \leq I_B \leq I_C$ . Em termos de  $A$ ,  $B$  e  $C$  é convencional classificar as moléculas em cinco categorias (i) Molécula linear (incluindo diatômicas),  $I_A = 0$  e  $I_B = I_C$ ; (ii) Pião esférico,  $I_A = I_B = I_C$ ; (iii) Pião simétrico prolato,  $I_A < I_B = I_C$ , e.g.  $CH_3Cl$ ; Pião simétrico oblato,  $I_A = I_B < I_C$ , e.g.  $BF_3$ ; (iv) Pião assimétrico,  $I_A < I_B < I_C$ .

### 5.2.2 Moléculas diatômicas

Para uma molécula diatômica rígida (aproximação de rotor rígido) os níveis de energia rotacionais são dados por

$$E_{rot} = BJ(J + 1)h \quad (5.7)$$

onde

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (5.8)$$

é a constante rotacional e tem unidades de frequência.  $J$  é o número quântico rotacional, o qual assume valores 0, 1, 2, .... Neste caso o momento de inércia  $I$  é definido como

$$I = \eta r^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r^2 \quad (5.9)$$

com as massas  $m_A$  e  $m_B$  separadas por uma distância  $r$ . Sendo

$$\eta = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (5.10)$$

a massa reduzida de uma molécula diatômica  $AB$ . Para transições via MD, são permitidas apenas transições entre estados rotacionais adjacentes com regra de seleção  $\Delta J = \pm 1$ .

Portanto, as frequências de transição entre estados  $J + 1 \rightarrow J$  são dadas por

$$\nu_{J+1 \rightarrow J} = 2B(J + 1) \quad (5.11)$$

Vale ressaltar que o uso de um único símbolo  $B$  para representar três quantidades físicas diferentes (energia, frequência e número de onda) pode produzir claramente algum tipo de confusão, mas esta prática é uma tradição do jargão espectroscópico. Logo, espectroscopistas falam em “energia”, mas localizam as mesmas usando unidades de  $cm^{-1}$ .

Porém, moléculas reais desviam da aproximação de rotor rígido, pois as ligações entre os átomos  $A$  e  $B$  podem alongar-se durante a rotação. À medida que a frequência de rotação aumenta, forças centrífugas alongam a ligação, aumentando a distância  $r$  e diminuindo o valor efetivo da constante rotacional  $B$ . Deste modo, os estados rotacionais podem ser aproximados por uma expressão do tipo

$$E_J = h[BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + HJ^3(J + 1)^3 - \dots]. \quad (5.12)$$

onde  $D$ ,  $H$  e etc são as denominadas constantes de distorção centrífuga. Deste modo, as transições para um espectro rotacional puro são uma série de linhas separadas aproximadamente por  $2B$ , que são corrigidas pela inclusão das constantes de distorção centrífuga como visto na expressão 5.12. Este tratamento é válido para qualquer molécula linear num único estado vibracional, que é o foco de estudo de nossa tese.

### 5.2.3 Moléculas poliatômicas

#### 5.2.3.1 Moléculas do tipo pião simétrico

No caso de moléculas do tipo pião simétrico temos um número quântico rotacional adicional denominado de  $K$ , o qual mede a componente do vetor momento angular  $\vec{J}$  ao longo do eixo de simetria molecular. Desta maneira, o vetor momento angular rotacional  $\vec{J}$  tem componentes  $\hbar K$  ao longo do eixo da molécula e  $\hbar M_J$  ao longo do eixo  $z$  de laboratório. Os níveis de energia rotacional para uma molécula rígida deste tipo são dados por

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad (5.13)$$

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (B-C)K_c^2 \quad (5.14)$$

onde os índices  $a$  e  $c$  são adicionados para distinguir os casos prolato e oblato respectivamente. Neste caso, as constantes rotacionais  $A$ ,  $B$  e  $C$  são definidas por analogia com a equação 5.8 ,

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A} \quad (5.15)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} \quad (5.16)$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_C} \quad (5.17)$$

Nas expressões 5.13 e 5.14, se  $K$  é zero, os níveis de energia são simplesmente aqueles previamente encontrados para uma molécula linear. Para um dado valor de  $J$ , contudo,  $K$  deve ter um certo número de valores. Além disso,  $K$  não pode ser maior do que  $J$ , pois é uma componente do mesmo. Assim,  $K$  pode ser um dos inteiros

$$K = J, J - 1, \dots, -J \quad (5.18)$$

ou ter  $2J + 1$  diferentes valores. Visto que a energia é independente do sinal de  $K$ , níveis com o mesmo valor absoluto de  $K$  coincidem, de maneira que todos os níveis para os quais  $K$  é maior do que zero, são duplamente degenerados, e existem somente  $J + 1$  diferentes valores de níveis de energia para os diferentes valores de  $J$ .

Para o caso de um pião simétrico não rígido a expressão para os níveis de energia torna-se

$$F(J, K) = BJ(J+1) - D_J[J(J+1)]^2 + (A-B)K^2 - D_K K^4 - D_{JK}J(J+1)K^2 + \dots \quad (5.19)$$

para o caso prolato e para descrever o caso oblato basta trocar o  $A$  pelo  $C$ .

As regras de seleção para piões simétricos são  $\Delta J = \pm 1$  e  $\Delta K = 0$ , as quais resultam mais uma vez em transições rotacionais aproximadamente espaçadas por  $2B$ . Logo, para uma molécula não rígida as frequências de transições rotacionais para uma transição  $J + 1, K \rightarrow J, K$  são dadas por

$$\nu_{J+1, K \rightarrow J, K} = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 \quad (5.20)$$

Deste modo, a distorção centrífuga faz com que cada linha rotacional se desdobre em  $J + 1$  componentes para  $K = 0, 1, \dots, J$ . Caso, não levemos em conta as correções centrífugas, a equação 5.20 se torna idêntica à equação 5.13. Similarmente ao citado para as moléculas lineares, as constantes de distorção centrífugas  $D_J, D_K, D_{JK}$  e as constantes rotacionais  $A, B$  e  $C$  das moléculas do tipo pião simétrico também podem depender dos estados vibracionais.

### 5.2.3.2 Moléculas do tipo pião assimétrico

Não existe uma fórmula geral para os níveis de energia rotacionais de uma molécula do tipo pião assimétrico. Neste caso o Hamiltoniano de rotor rígido

$$\hat{H} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \quad (5.21)$$

onde as constantes rotacionais  $A$ ,  $B$  e  $C$  são todas diferentes e estão em ordem decrescente  $A > B > C$ . Assim, um pião simétrico prolato corresponde à situação onde  $B = C$  e o caso oblato corresponde a  $B = A$ . A faixa de valores de  $B$  entre  $A$  e  $C$  corresponde a várias condições de simetria. Se  $B$  difere de  $A$  ou  $C$  por uma quantidade muito pequena, o rotor pode ser qualificado como ligeiramente assimétrico. Essa ligeira assimetria desdobra os níveis  $\pm K$ , os quais são níveis degenerados de rotor simétrico. Ou seja, os níveis de energia dos piões assimétricos são facilmente derivados usando funções base de pião simétrico. Vários parâmetros podem ser usados para indicar o grau de assimetria, como por exemplo, o parâmetro de assimetria de Ray [127]

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (5.22)$$

o qual se torna -1 para um pião simétrico prolato ( $B = C$ ) e 1 para um pião simétrico oblato ( $B = A$ ), variando entre estes dois valores para os casos assimétricos. O parâmetro de assimetria pode ser usado para estimar qualitativamente os níveis de energia para uma molécula com a ajuda do diagrama de correlação da figura 5.1. Essa figura sugere que dois diferentes números quânticos  $K$ , que são projeções do momento angular total, são necessários para a descrição, i.e.  $K_a$  e  $K_c$ . Por sorte, muitas moléculas do tipo pião assimétrico se aproximam dos casos oblato ou prolato, o que facilita o tratamento desse tipo de sistema.

Os níveis de energia para um pião assimétrico tem soluções analíticas exatas apenas para valores baixos de  $J$ . Porém, níveis de energia para moléculas reais requerem a análise para valores de  $J$  elevados e adicionalmente é necessário que levemos em consideração termos de distorção centrífuga no Hamiltoniano molecular. Esses Hamiltonianos podem ser obtidos

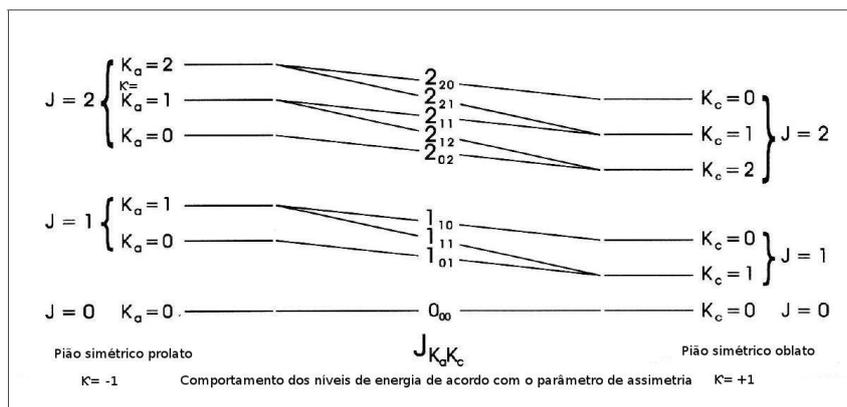


Figura 5.1: Diagrama de correlação para os níveis de energia do rotor assimétrico

a partir de soluções numéricas [20], [23], [21], [22] das matrizes Hamiltonianas resultantes para cada sistema. Nesta tese, utilizaremos o Hamiltoniano rovibracional desenvolvido por Watson [128] (uma explicação mais didática sobre o Hamiltoniano de Watson pode ser encontrada nas referências recentes [129] [130]). O uso deste Hamiltoniano demonstra resultados extremamente satisfatórios para a análise de espectros moleculares desde que sejam tratados estados vibracionais não degenerados de moléculas do tipo pião simétrico ou assimétrico. Dois tipos de redução são utilizadas ao tratarmos com este Hamiltoniano. A redução  $A$  (assimétrica) é geralmente utilizada para moléculas do tipo pião assimétrico e a redução  $S$  (simétrica) é preferida para casos que se aproximam do caráter de pião simétrico. Além disto, existem seis diferentes formas (ou representações) para identificar o sistema de referência  $(x, y, z)$  com os eixos principais do sistema molecular em questão  $(a, b, c)$ . Porém, na prática apenas duas representações são utilizadas:  $I^r$  (onde  $x = b, y = c$  e  $z = a$ ), a qual é melhor para representar moléculas do tipo prolato (parâmetro de assimetria de Ray  $\kappa < 0$ ) e  $III^r$  (onde  $x = a, y = b$  e  $z = c$ ), a qual é mais adequada para moléculas do tipo oblato ( $\kappa > 0$ ). Uma terceira representação também costuma ser utilizada, é a  $III^l$  (onde  $x = a, y = c$  e  $z = b$ ), mas a mesma é equivalente à representação  $III^r$ .

Agora, vamos escrever as reduções e o tratamento proposto para as constantes de distorção centrífuga [131], [132], [133] [134]. De acordo com Watson o Hamiltoniano rotacional para um rotor assimétrico pode ser expandido como uma função dos operadores de

momento angular  $\hat{J}^2$ ,  $J_z^2$  e  $J_{\pm} = J_x \pm J_y$ . Isto pode ser escrito da seguinte maneira

$$H = \hat{H}_2 + \hat{H}_4 + \hat{H}_6 + \hat{H}_8 + \dots \quad (5.23)$$

com

$$\hat{H}_2 = B_x \hat{J}_x^2 + B_y \hat{J}_y^2 + B_z \hat{J}_z^2 \quad (5.24)$$

sendo a parte relativa à aproximação de rotor rígido. As demais contribuições ao Hamiltoniano são devidas às constantes de distorção centrífuga de quarta, sexta, oitava ordens e etc. A maior parte dos códigos computacionais disponíveis para espectroscopia rotacional [135], [136] [137] que utilizam este Hamiltoniano costumam ter algoritmos que tratam até a oitava ordem. Sendo assim, temos para o esquema de redução  $A$  as seguintes contribuições para as constantes de distorção centrífuga de um rotor assimétrico

$$\begin{aligned} \hat{H}_4 = & -\Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 \\ & - \frac{1}{2} [\delta_J J^2 + \delta_K J_z^2, J_+^2 + J_-^2]_+ \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_6 = & \Phi_J J^6 + \Phi_{JK} J^4 J_z^2 + \Phi_{KJ} J^2 J_z^4 + \Phi_K J_z^6 \\ & + \frac{1}{2} [\phi_J J^4 + \phi_{JK} J^2 J_z^2 + \phi_K J_z^4, J_+^2 + J_-^2]_+ \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_8 = & -L_J J^8 + L_{JJK} J^6 J_z^2 + L_{JK} J^4 J_z^2 + L_{KKJ} J^2 J_z^6 + L_K J_z^8 \\
 & + \frac{1}{2} [l_J J^6 + l_{JK} J^4 J_z^2 + l_{KJ} J^2 J_z^4 + l^K J_z^6, J_+^2 + J_-^2]_+
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

onde  $[A, B]^+$  é o anticomutador  $AB + BA$ . Para o esquema de redução  $S$  as constantes são escritas da seguinte maneira

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_4 = & -D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_z^2 - DK J_z^4 \\
 & + d_1 J^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2 (J_+^4 + J_-^4)
 \end{aligned} \tag{5.28}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_6 = & H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 \\
 & + h_1 J^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2 J^2 (J_+^4 + J_-^4) + h_3 (J_+^6 + J_-^6)
 \end{aligned} \tag{5.29}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_8 = & -L_J J^8 + L_{JJK} J^6 J_z^2 + L_{JK} J^4 J_z^2 + L_{KKJ} J^2 J_z^6 + L_K J_z^8 \\
 & + l_J J^6 (J_+^2 + J_-^2) + l_{JK} J^2 (J_+^4 + J_-^4) + l_{KJ} J^2 J_z^4 \\
 & + l^K J^2 (J_+^6 + J_-^6) + l_K (J_+^8 + J_-^8)
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

As regras de seleção para rotores assimétricos dependem das componentes  $(\mu_a, \mu_b, \mu_c)$  do vetor momento de dipolo permanente,  $\vec{\mu}$ , ao longo dos eixos principais  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Deste modo, as regras de seleção para as transições podem ser divididas em três casos gerais:

$$\text{Tipo - a : } \mu_a \neq 0, \Delta K_a = 0(\pm 2, \pm 4, \dots), \Delta K_c = \pm 1(\pm 3, \pm 5, \dots)$$

$$\text{Tipo - b : } \mu_b \neq 0, \Delta K_a = \pm 1(\pm 3, \pm 5, \dots), \Delta K_c = \pm 1(\pm 3, \pm 5, \dots)$$

$$\text{Tipo - c : } \mu_c \neq 0, \Delta K_a = \pm 0(\pm 2, \pm 4, \dots), \Delta K_c = \pm 1(\pm 3, \pm 5, \dots) \quad (5.31)$$

As transições dentro dos parênteses são mais fracas do que as transições principais. Uma molécula de baixa simetria pode ter  $\mu_a \neq \mu_b \neq \mu_c \neq 0$ , de modo que transições dos três tipos podem ser encontradas no seu espectro rotacional. Logo, para rotores muito assimétricos, o espectro rotacional puro deve ter uma aparência muito irregular. Vale salientar que nesta abordagem deixamos de fora a análise dos efeitos de estrutura fina e hiperfina bem como possíveis efeitos devidos a rotações internas e torsões dos sistemas moleculares.

Por fim, devemos enfatizar que cada nível vibracional tem um conjunto de constantes rotacionais cuja dependência vibracional é parametrizada por

$$A_v = A_e - \sum \alpha_i^A \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (5.32)$$

$$B_v = B_e - \sum \alpha_i^B \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (5.33)$$

$$C_v = C_e - \sum \alpha_i^C \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (5.34)$$

com  $d_i$  sendo o fator de degenerescência do  $i$ -ésimo modo vibracional.

## 5.2.4 Absorção e emissão de radiação

Em aplicações quantitativas de espectroscopia para os campos da astrofísica molecular, da física atmosférica/sensoriamento remoto, ou até mesmo em química analítica, é extremamente importante a determinação da quantidade de matéria envolvida nos processos físico-químicos através da aplicação das equações que governam a absorção ou emissão de radiação, ou seja, é preciso que saibamos descrever a chamada radiação de linha. Na Figura 5.2 temos um diagrama esquemático onde vemos as diferenças que surgem entre os espectros de radiação contínua (corpo negro) e de radiação de linha (emissão e absorção). Faremos nesta sessão os desenvolvimentos necessários para compreendermos a radiação de corpo negro, os coeficientes de absorção e emissão de Einstein e a lei de Beer.

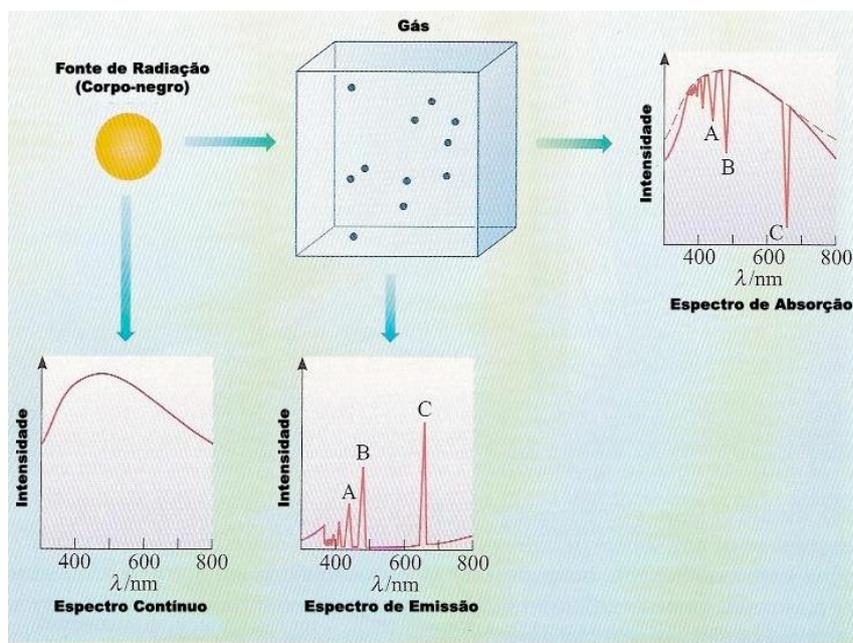


Figura 5.2: Diagrama esquemático dos espectros de radiação contínua (corpo negro) e de radiação de linha (emissão e absorção).

### 5.2.4.1 Radiação de corpo negro

Considere uma cavidade, vide Figura 5.3, em um material que é mantido a uma temperatura constante  $T$ . A emissão de radiação das paredes internas da cavidade está em equilíbrio com a radiação que é absorvida pelas paredes. Logo, é conveniente definir uma densidade

de radiação  $\rho$  (em unidades de joules por metro cúbico, i.e,  $J/m^3$ ) dentro da cavidade. A distribuição de frequências desta radiação é representada pela função  $\rho_\nu$ , a qual é a densidade de radiação no intervalo de frequência entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ , Figura 5.4, e é definida como

$$\rho = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu \quad (5.35)$$

Portanto, a função densidade de energia  $\rho_\nu$  tem unidades de joule-segundos por metro cúbico ( $J \text{ s } m^{-3}$ ). A função distribuição que caracteriza a intensidade (também denominada intensidade específica ou brilho) de radiação emitida a partir do buraco é definida como  $I_\nu$ , em unidades de watts-segundo por metro quadrado do buraco ( $W \text{ s } m^{-2}$ ). As funções  $\rho_\nu$  e  $I_\nu$  são funções universais que dependem somente da temperatura e da frequência, e são independentes da forma ou tamanho da cavidade e do material que a mesma é feita desde que o buraco seja muito pequeno.

Planck obteve a função universal,

$$\rho_\nu(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1}, \quad (5.36)$$

onde  $k = 1,3806503 \times 10^{-23} JK^{-1}$  é a constante de Boltzmann. Considerações geométricas [23] levam à relação entre  $\rho_\nu$  e  $I_\nu$  como

$$I_\nu = \rho_\nu \frac{c}{4}, \quad (5.37)$$

#### 5.2.4.2 Coeficientes de Einstein

Considere uma coleção de  $N$  sistemas de dois níveis, como o descrito na Figura 5.5, em um volume de  $1 \text{ m}^3$  com  $E_1$  sendo o limite superior de energia e  $E_0$  sendo a energia do estado fundamental, todos a uma temperatura constante  $T$  e imersos num banho de densidade de radiação  $\rho_\nu(T)$ . Visto que a coleção inteira de sistemas está em equilíbrio térmico, se o número de sistemas com energia  $E_1$  é  $N_1$  e o número de sistemas com energia  $E_0$  é  $N_0$ ,

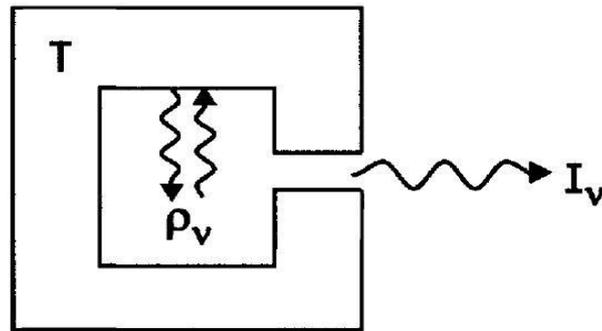


Figura 5.3: Visão de uma secção transversal de uma cavidade de corpo negro a uma temperatura  $T$  com uma densidade de radiação  $\rho_\nu$  emitindo radiação com intensidade  $I_\nu$  a partir de um pequeno buraco. Figura adaptada da ref. [23].

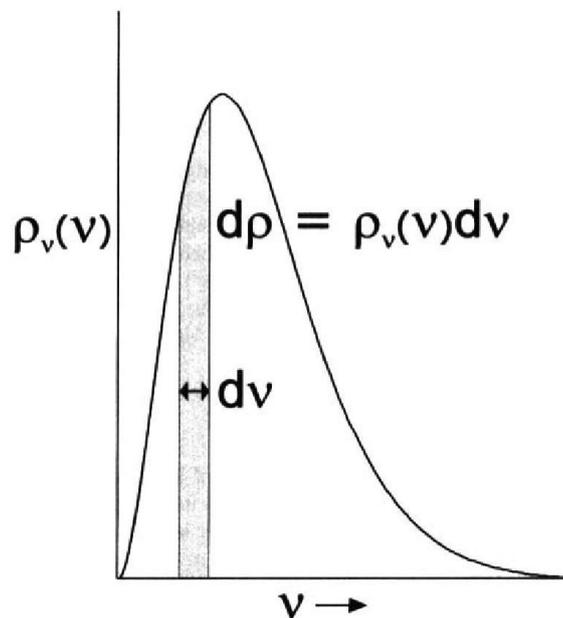


Figura 5.4: A função de Planck  $\rho_\nu(\nu)$  é uma função distribuição definida por  $d\rho/d\nu = \rho_\nu(\nu)$  ou  $\rho = \int \rho_\nu d\nu$ . Figura adaptada da ref. [23].

então as populações  $N_1$  e  $N_0$  ( $N = N_1 + N_0$ ) são necessariamente relacionadas por

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-h\nu_{10}/kT}, \quad (5.38)$$

na qual  $h\nu_{10} = E_1 - E_0$ . Que é a bem conhecida expressão de Boltzmann para o equilíbrio térmico entre níveis não degenerados.

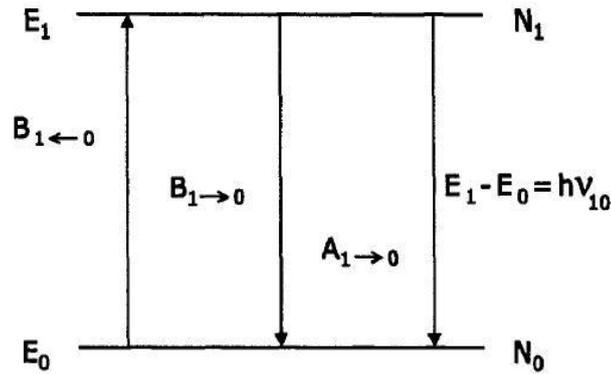


Figura 5.5: Diagrama esquemático de um sistema de dois níveis. Figura adaptada da ref. [23].

Existem três possíveis processos que podem mudar o estado do sistema de uma energia  $E_0$  para uma energia  $E_1$  ou de  $E_1$  para  $E_0$ : absorção, emissão espontânea, e emissão estimulada, vide Figura 5.6. O processo de absorção resulta da presença de uma radiação densidade de radiação de linha  $\rho_\nu(\nu_{10})$  com a frequência necessária para fazer com que o sistema transicione do estado fundamental para o estado excitado a uma determinada taxa

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{1\leftarrow 0}\rho_\nu(\nu_{10})N_0 \quad (5.39)$$

O coeficiente  $B_{1\leftarrow 0}$  é deste modo uma “taxa constante” e é conhecido como o coeficiente de absorção de Einstein ou coeficiente  $B$  de Einstein. Similarmente se o sistema já estiver em um estado excitado, então um fóton de energia  $h\nu_{10}$  (fornecido por  $\rho_\nu$ ) pode induzir o sistema a fazer a transição para o estado fundamental. A taxa para emissão estimulada é dada

por

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1 \rightarrow 0} \rho_\nu(\nu_{10}) N_1 \quad (5.40)$$

na qual  $B_{1 \rightarrow 0}$  é o coeficiente de emissão estimulada. Finalmente o sistema em um estado excitado pode emitir espontaneamente um fóton a uma taxa

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{1 \rightarrow 0} N_1 \quad (5.41)$$

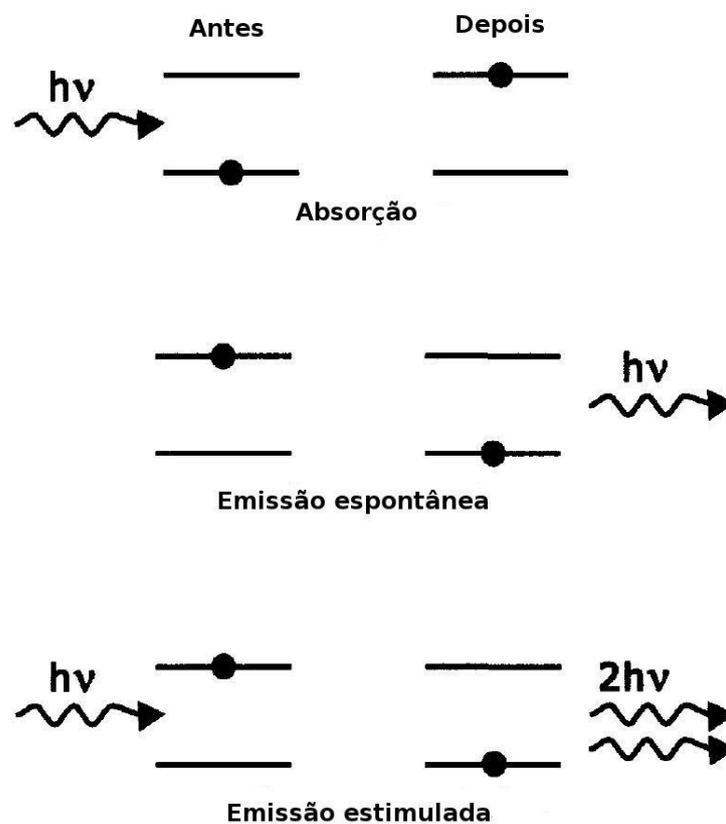


Figura 5.6: Representação dos processos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada num sistema de dois níveis. Figura adaptada da ref. [23].

Visto que o sistema está em equilíbrio térmico, a taxa de população do estado excitado por absorção deve balancear a taxa de depopulação por emissão estimulada e espontânea, de modo que

$$N_0 B_{1 \leftarrow 0} \rho_\nu = A_{1 \rightarrow 0} N_1 + B_{1 \rightarrow 0} \rho_\nu N_1 \quad (5.42)$$

e daí usando

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1\rightarrow 0}\rho_\nu(\nu_{10})N_1 \quad (5.43)$$

temos

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{B_{1\leftarrow 0}\rho_\nu}{A_{1\rightarrow 0} + B_{1\rightarrow 0}}\rho_\nu = e^{-h\nu_{10}/kT} \quad (5.44)$$

Resolvendo para  $\rho_\nu$  na equação (5.44) obtemos

$$\rho_\nu = \frac{A_{1\rightarrow 0}}{B_{1\leftarrow 0}e^{h\nu_{10}/kT} - B_{1\rightarrow 0}} \quad (5.45)$$

Contudo,  $\rho_\nu(\nu_{10})$  também é dada pela função de Planck (5.36)

$$\rho_\nu(\nu_{10}) = \frac{8\pi h\nu_{10}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{10}/kT} - 1} \quad (5.46)$$

Para as expressões (5.36) e (5.45) serem válidas, é necessário que

$$B_{1\leftarrow 0} = B_{1\rightarrow 0} \quad (5.47)$$

e que

$$A_{1\rightarrow 0} = \frac{8\pi h\nu_{10}^3}{c^3} B_{1\leftarrow 0} \quad (5.48)$$

Notavelmente, as taxas constantes para absorção e emissão estimulada - dois processos físicos aparentemente diferentes - são idênticas (5.48). Além disso, a taxa de emissão espontânea (ou tempo de vida) pode ser determinada a partir do coeficiente de absorção. É notável também o papel do fator  $\nu_{10}^3$  em (5.48), o qual desempenha um importante papel na competição entre os processos de emissão induzida e espontânea.

Assim, é possível desenvolver um tratamento de interação da radiação eletromagnética com a matéria a partir de um modelo semiclássico, ou seja, tratando a radiação de acordo com o eletromagnetismo clássico e a matéria de forma quântica. Nesse tratamento os níveis de energia de uma molécula são obtidos a partir da resolução da equação de Schrödinger

independente do tempo

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad (5.49)$$

que terá os auto-estados  $\psi_0$  e  $\psi_1$  se considerarmos o sistema de dois níveis da Figura 5.5. Aplica-se a este sistema radiação eletromagnética que satisfaz à condição de Bohr,  $E_1 - E_0 = h\nu = \hbar\omega$ , para induzir uma transição entre os níveis de energia  $E_0$  e  $E_1$ . A molécula consiste de núcleos e elétrons com suas respectivas cargas elétricas  $q_i$  em determinadas posições do espaço  $r_i$ . Deste modo, o sistema como um todo tem um MD líquido  $\mu$  dado em coordenadas cartesianas por

$$\mu_x = \sum x_i q_i \quad (5.50)$$

$$\mu_y = \sum y_i q_i \quad (5.51)$$

$$\mu_z = \sum z_i q_i \quad (5.52)$$

onde  $(x_i, y_i, z_i)$  dão as coordenadas da partícula  $i$  relativas ao centro de massa da molécula.

A interação da luz com a matéria vai ser levada em conta adicionando uma perturbação dependente do tempo ao Hamiltoniano molecular,

$$H'(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (5.53)$$

Se o campo elétrico oscilante está na direção  $z$  ( $\mathbf{E}_0 = (0, 0, E_{0z})$ ) e o sistema está na origem,  $\mathbf{r} = 0$  (o comprimento de onda  $\lambda$  é maior do que as dimensões do sistema para evitar termos magnitudes de campo elétrico em partes diferentes da molécula), então

$$H'(t) = -\mu_z E_{0z} \cos(\omega t) = -\mu E \cos(\omega t). \quad (5.54)$$

A probabilidade de transição é obtida resolvendo a equação de Schrödinger dependente do

tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H + H'(t))\Psi. \quad (5.55)$$

A resolução desta equação pode ser vista detalhadamente na referência [23], de modo que com as devidas aproximações impostas podemos obter a taxa de absorção por molécula como

$$\frac{dP_{1\leftarrow 0}}{dt} = \frac{\pi \mu_{10}^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \rho_\nu(\omega_{10}), \quad (5.56)$$

onde  $\mu_{01}^2 = \mu_{10}^2 = \langle \psi_1 | \mu | \psi_0 \rangle$  é o MD de transição, o qual é o fator mais crítico na determinação das regras de seleção e das intensidades das linhas. Para que possamos derivar uma expressão para o coeficiente de absorção em termos do momento de dipolo de transição, a equação 5.56 necessita ser comparada com a equação 5.39, com  $N_0 \approx N$ : dividindo por  $N$  temos a probabilidade de transição por molécula como

$$\frac{dN_1/N}{dt} = -B_{10} \rho_\nu(\nu_{10}), \quad (5.57)$$

ou como

$$\frac{dP_{1\leftarrow 0}}{dt} = -B_{1\rightarrow 0} \rho_\nu(\nu_{10}) N_1. \quad (5.58)$$

Um fator 3 está faltando na equação 5.56, pois consideramos apenas a direção  $z$  na definição da interação do campo elétrico com o o MD e devemos considerar uma radiação isotrópica em todas as direções. Como apenas a componente  $z$  da radiação isotrópica é efetiva em induzir uma transição, e visto que  $\rho(\nu) = 2\pi\rho(\omega)$ , temos

$$B_{10} = \frac{1}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \mu_{10}^2 = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \mu_{10}^2 \quad (5.59)$$

e

$$A_{1\rightarrow 0} = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\varepsilon_0 \hbar c^3} \mu_{10}^2. \quad (5.60)$$

Estas duas últimas equações são resultados importantes, pois elas relacionam as taxas de transições macroscópicas ao MD de transição microscópico de um átomo ou molécula. Embora essas equações sejam essencialmente corretas efeitos relacionados a processos colisionais e tempo de vida radiativo espontâneo do estado de maior energia foram ignorados. Quando esses efeitos são considerados, a forma da linha de absorção molecular deixa de ser uma função delta de Dirac  $\delta(\nu - \nu_{10})$ , a qual é centrada em um único ponto e infinitamente estreita, mas com área unitária. Nesse caso, função forma da linha  $g(\nu - \nu_{10})$  é tipicamente ou uma função lorentziana ou uma função gaussiana e as equações 5.61 e 5.62 passam a ser escritas da seguinte forma.

$$(B_{1\leftarrow 0})_\nu = \frac{1}{6\varepsilon_0\hbar^2}\mu_{10}^2 = \frac{2^2}{3\varepsilon_0}\mu_{10}^2g(\nu - \nu_{10}) \quad (5.61)$$

e

$$(A_{1\rightarrow 0})_\nu = \frac{16\pi^3\nu^3}{3\varepsilon_0hc^3}\mu_{10}^2g(\nu - \nu_{10}). \quad (5.62)$$

Porém, nesta tese, faremos uso somente das expressões na forma 5.61 e 5.62.

### 5.2.4.3 A lei de Beer

Considere um sistema (vide Figura 5.7) com  $N_0$  moléculas por metro cúbico no estado fundamental e  $N_1$  no estado excitado. Um fluxo de fótons  $F_0 = I_0/h\nu$  (unidades de fótons  $m^{-2} s^{-1}$ ) incide no sistema pela esquerda. Quando estes fótons viajam pelo sistema eles podem ser absorvidos ou podem induzir emissão estimulada. Qual a intensidade de radiação após uma distância  $l$ ? Se somente absorção e emissão estimulada forem consideradas, então a uma distância particular  $x$  podemos escrever

$$\begin{aligned} \frac{dN_1/N}{dt} &= -B_{1\rightarrow 0}\rho_\nu N_1 + B_{1\rightarrow 0}N_0 \\ &= \frac{2\pi^2\mu_{10}^2}{3\varepsilon_0 h^2}(N_0 - N_1)g(\nu - \nu_{10})\rho \\ &= \frac{2\pi^2\mu_{10}^2}{3\varepsilon_0 hc}(N_0 - N_1)g(\nu - \nu_{10})F \\ &= \sigma F(N_0 - N_1), \end{aligned} \tag{5.63}$$

na qual  $\rho = 4I/c = h\nu F/c$  foi utilizada. A seção de choque de absorção é definida deste modo como

$$\sigma = \frac{2\pi^2\mu_{10}^2}{3\varepsilon_0 hc}\nu g(\nu - \nu_{10}), \tag{5.64}$$

com dimensões de  $m^2$ . A interpretação física de  $\sigma$  é como a "área efetiva" que uma molécula apresenta ao fluxo  $F$  de fótons incidentes. Podemos notar que as equações 5.63 e 5.64 podem ser combinadas para dar a equação

$$\sigma = \frac{A\lambda^2 g(\nu - \nu_{10})}{8\pi} = \frac{\lambda^2 g(\nu - \nu_{10})}{8\pi\tau_{esp}}, \tag{5.65}$$

a qual relaciona a seção de choque ao "tempo de vida radiativo"  $\tau_{esp} \equiv 1/A_{1\rightarrow 0}$  para uma transição de dois níveis. O índice *esp* indica uma transição espontânea. Relembrando que

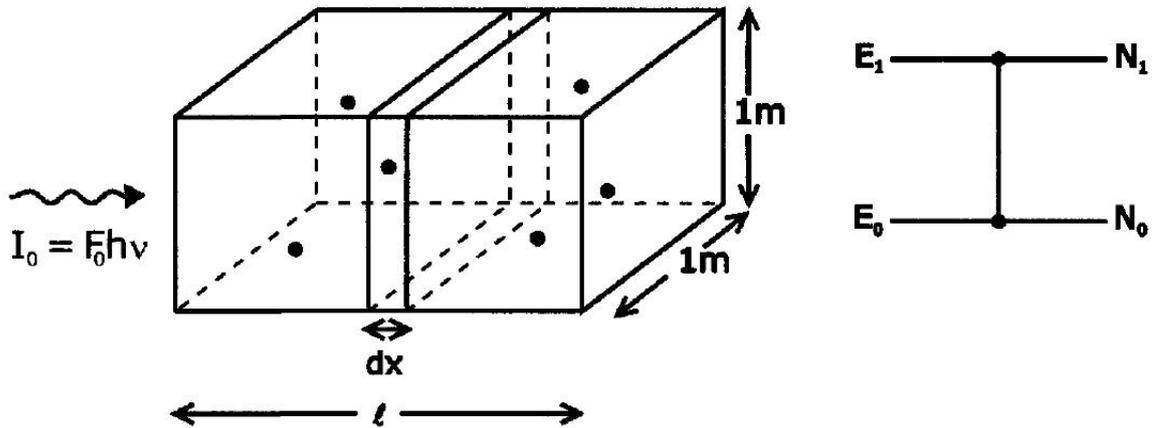


Figura 5.7: Um sistema com dimensões de  $1m \times 1m \times lm$  contendo moléculas. Figura adaptada da ref. [23].

nesta tese iremos considerar que  $g(\nu - \nu_{10}) = \delta(\nu - \nu_{10})$ .

Se um fluxo  $F$  incide pela esquerda de um pequeno elemento de volume de espessura  $dx$  (vide Figura 5.7) com área de secção de  $1m^2$ , então a mudança no fluxo causada pela passagem através deste elemento de área é

$$dF = -\sigma F(N_0 - N_1)dx \quad (5.66)$$

Integrando sobre a trajetória de absorção, isto torna-se

$$\int_{F_0}^F \frac{dF}{F} = -\sigma(N_0 - N_1) \int_0^l dx \quad (5.67)$$

ou

$$\ln\left(\frac{F}{F_0}\right) = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma(N_0 - N_1)l \quad (5.68)$$

A expressão 5.68 pode ser reescrita da forma

$$I = I_0 e^{-\sigma(N_0 - N_1)l}, \quad (5.69)$$

a qual é equivalente à comumente utilizada versão decádica (ou em logaritmo de base 10) da

Lei de Beer,

$$I = I_0 10^{-\epsilon cl}. \quad (5.70)$$

É comum que  $\sigma$  seja reportado em  $cm^2$ ,  $N$  em moléculas por  $cm^3$ , e  $l$  em  $cm$ . Algumas vezes a seção de choque e a concentração são combinadas de modo a definir um coeficiente de absorção  $\alpha = \sigma(N_0 - N_1)$  para o sistema, que pode ser escrito

$$I = I_0 e^{-\alpha l}. \quad (5.71)$$

Espectroscopistas se utilizam desta expressão com muita frequência, pois a partir da mesma podemos expressar a absorção macroscópica em termos do coeficiente de Einstein microscópico.

#### 5.2.4.4 Intensidades do espectro rotacional puro

Nada em espectroscopia produz mais confusão do que a análise de intensidades de radiação de linha. Alguns problemas podem surgir das degerescências inerentes às transições em sistemas atômicos e moleculares. Um outro fato que produz muita confusão é que existe uma gama enorme de sistemas de unidades que são utilizados e além disso diversos autores usam diferentes convenções para explicitar essas intensidades. Nesta tese relacionaremos as emissões e absorções macroscópicas com as intensidades de transição modeladas na aproximação de dipolo elétrico para um sistema de dois níveis. Deste modo, a partir das equações desenvolvidas nas sessões anteriores podemos chegar na seguinte expressão

$$I(T) = \frac{8\pi^3 \nu S_g \mu_g^2 (e^{-E''/kT} - e^{-E'/kT})}{3hc Q} \quad (5.72)$$

que funciona para a absorção e exibe uma dependência com o MD de transição (no nosso caso MD permanente) e também com a diferença de população entre os níveis envolvidos. Nesta expressão  $\nu$  e  $S_g$  são a frequência de centro de linha e o “*Line Strength*” (ou coeficiente de Hönl-London [23] [135]) da transição, respectivamente,  $\mu_g$  é o MD ao longo do eixo  $g$ ,  $E''$  e  $E'$  são as energias dos estados de maior e menor energia respectivamente, e  $Q$  é a

função partição rotacional para uma dada temperatura  $T$ .

Também é possível obtermos a expressão

$$I(T) = \frac{64\pi^4 \nu^3 S_g \mu_g^2 (e^{-E''/kT} - e^{-E'/kT})}{3hc Q} \quad (5.73)$$

que funciona para a emissão e é determinada inteiramente a partir da densidade de população do estado (em átomos/ $m^3$ ) de maior energia e pelo coeficiente de einstein de emissão espontânea. O demais termos desta expressão são os mesmos descritos anteriormente para a absorção.

Em ambas as expressões 5.72 e 5.73 o termo para a função partição é dado pelo somatório explícito dos fatores de Boltzmann para um dado estado de energia  $E$

$$Q = \sum g e^{-E/kT} \quad (5.74)$$

onde  $g$  é o fator de degenerescência,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

O desenvolvimento detalhado destas expressões e maiores informações a respeito de intensidades espectrais podem ser encontradas nas referências principais deste capítulo: *Microwave Spectroscopy* de Townes e Schawlow [20]; *Molecular Rotation Spectra* de Kroto [21]; *Microwave Molecular Spectroscopy* de Gordy e Cook [22]; *Spectra of Atoms and Molecules de Bernath* [23]; *Diffuse Matter in Space e Physical Processes in the Interstellar Medium* de Spitzer [30] [31]; *Tools of Radio Astronomy* de Rohlfe e Wilson [32]; *Astronomical Spectroscopy* de Tennyson [34]. Informações adicionais podem ser encontradas nas referências [135, 137–140].

### 5.2.5 Simulando espectros com o programa PGOPHER

PGOPHER: *A General Purpose Program for Simulating Rotational Structure* [135] é um programa de uso geral e flexível para simulação e montagem de espectros rotacionais, vibracionais e eletrônicos. Ele foi desenvolvido por Colin M. Western na Universidade de Bristol (Inglaterra). Este programa pode lidar com moléculas lineares e do tipo pião simétrico e assimétrico, incluindo efeitos devido aos elétrons desemparelhados e spin nuclear, com um modo distinto para a estrutura vibracional. O programa pode manipular muitos tipos de transições, incluindo Raman, multifotônicas e transições proibidas. É possível simular várias espécies e estados simultaneamente, incluindo efeitos especiais, tais como perturbações e predissociação dependente dos Estados. Este programa vem sendo utilizado com sucesso para várias aplicações em espectroscopia [141–143]. O programa é projetado para ser de fácil utilização, tem uma interface gráfica de usuário intuitiva e pode ser baixado gratuitamente a partir do site do mesmo, sendo liberado como código aberto. Nesta tese utilizaremos este programa de modo a obtermos o espectro rotacional puro de alguns dos isotopólogos que estudamos. A partir das constantes rotacionais calculadas utilizando o formalismo das correções vibracionais calculamos as frequências de transição das linhas rotacionais. Utilizando os MD calculados anteriormente calculamos os coeficientes de Einstein e as intensidades absorção destas linhas. Estes espectros sintéticos foram preparados considerando temperaturas típicas do ISM.

### 5.3 O deutério como amplificador de detectabilidade de moléculas complexas via radioastronomia

Moléculas deuteradas<sup>3</sup> podem ser detectadas no ISM/CSM em nuvens moleculares escuras, frias e densas, bem como em nuvens difusas translúcidas. Também é possível encontrar este tipo de molécula em cometas e meteoritos [16]. O conhecimento aprofundado destes sistemas moleculares deuterados e das abundâncias relativas é um importante ponto de partida para ajudar a elucidar questões no entendimento dos principais processos químicos que ocorrem nestes ambientes [14] [16]. Um outro fato conhecido é que o reservatório dominante do átomo de deutério é a molécula de  $HD$  que foi detectada pela primeira vez na direção da estrela  $\zeta$  Oph pelo satélite Copernicus em 1975, o qual detectou o sistema via o seu espectro de absorção no ultravioleta (UV) [9]. Mais tarde, em 1999, o *Infrared Space Observatory* (Observatório Espacial Infravermelho) da Agência Espacial Européia - ESA detectou o espectro de emissão via transição rotacional em  $112\mu m$  na região Orion Bar da nebulosa de Orion [11]. Na seara das moléculas multiplamente deuteradas a primeira detecção foi feita por Turner [12] em 1990, o qual detectou formaldeído duplamente deuterado,  $D_2CO$  na região da cordilheira compacta da nebulosa de Orion. A molécula de água, bem como suas variantes deuteradas, também tem presença marcante no nosso sistema solar. Isotopólogos deuterados da água já foram detectados em discos protoplanetários jovens em regiões próximas a estrelas do tipo solar em formação [17] e também no ISM [18].

Adicionalmente, existe grande agitação em torno da química do carbono devido à grande abundância de moléculas orgânicas no ISM [147] [148]. Como podemos verificar na tabela periódica astronômica (vide Figura 5.8) o carbono é um dos elementos mais abundantes no espaço. A vasta maioria dos sistemas moleculares detectados atualmente é composta de sistemas carbonáceos e vão desde sistemas simples como  $CO$ , formaldeído, metano, entre outros, bem como espécies complexas tais quais cadeias de carbono, hidrocarbonetos diver-

---

<sup>3</sup>Uma lista completa e atualizada das moléculas detectadas no ISM/CSM pode ser encontrada nas referências [144], [145] e [146]. No tocante s sistemas deuterados, pode-se verificar que atualmente existem um total de 10 moléculas detectadas totalizando 16 isotopólogos.

tos, fulerenos e moléculas de interesse biológico. De fato, o carbono é um elemento chave no entendimento da complexidade química do ISM, na evolução de moléculas pré-bióticas e seu impacto sobre a origem e evolução da vida na Terra primitiva a partir da hipótese da chegada destas espécies químicas ao planeta através de diversos cometas e meteoritos que impactaram a Terra desde a sua formação [148]. Como exemplo da presença de moléculas complexas no espaço podemos citar a detecção feita por Langer e colaboradores [149] em 1997 da cadeia carbonácea  $H_2C_6$  na nuvem molecular interestelar TMC-1, a detecção do ácido glicolaldeído ( $H_2COHCHO$ ) feita por Hollis e colaboradores [150] na nuvem formadora de estrelas Sagittarius B2(N) (ou SGR B2(N)) e o estudo feito por Kuan e colaboradores [151] em 2003 nas regiões do ISM SGR B2(N-LMH), Orion KL e W51 e1/e2, em busca do amino ácido glicina ( $H_2NH_2CCOOH$ ) nas quais foram encontrados 27 linhas em 19 bandas espectrais diferentes, porém a detecção deste amino ácido necessita de maiores investigações para ser confirmada. Vale destacar também a recente detecção (2010) dos fulerenos  $C_{60}$  e  $C_{70}$  feita por Cami e colaboradores [152] que abriu, entre outras perspectivas, a possibilidade para a recente (2011) especulação sobre a presença de complexos fracamente ligados de fulerenos com  $H_2$  [153]. Ainda no contexto de sistemas moleculares que habitam os ISM ou CSM, podemos citar o caso dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (ou PAH, do inglês Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) e das suas variantes deuteradas (os PAD). Esses sistemas são formados por 2 ou mais anéis aromáticos, sendo sua variante mais simples o naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) e podendo chegar ao tamanho de um circumovaleno ( $C_{66}H_{20}$ ).

A hipótese de que os PAH estão presentes nos ISM e CSM é antiga e foi proposta por Platt em 1956 [154], na qual ele propõe que a existência de material carbonáceo no ISM/CSM seria responsável pelo misterioso fenômeno das bandas de absorção difusas (ou DIB, do inglês Diffuse Interstellar Bands) [155]. Uma revisão sobre os PAH com enfoque histórico pormenorizado pode ser encontrado no artigo de revisão de Bohme [156] e uma revisão, feita por Herbig, sobre as DIB pode ser encontrada na referência [157].

Durante os anos 90, muitos trabalhos se debruçaram sobre a tentativa de detecção em laboratório e no ISM/CSM destes sistemas [158–160] e em 2004, Vijn e demais [161] viram

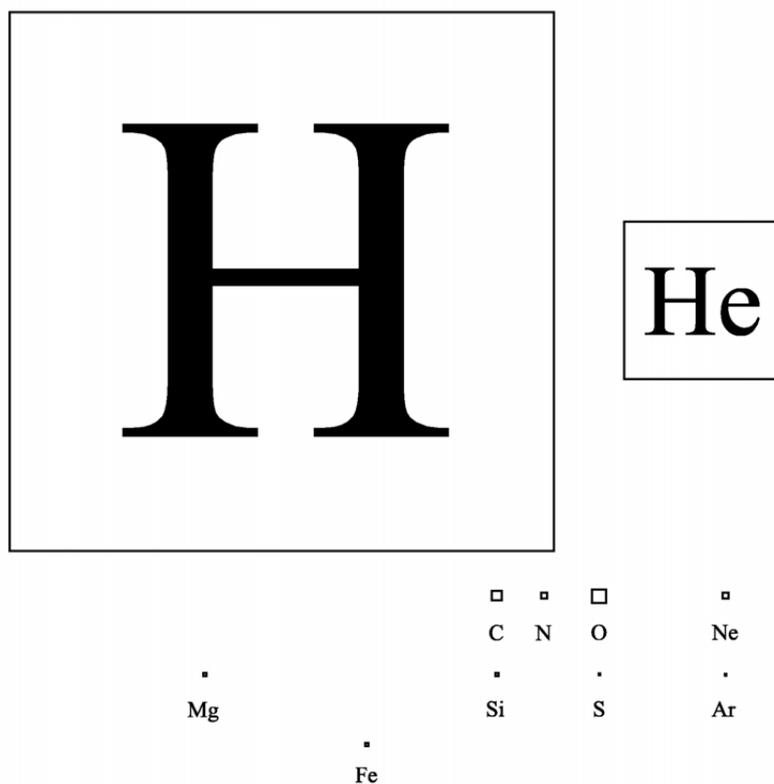


Figura 5.8: Tabela periódica astronômica. Os quadrados indicam a proporção da abundância do elemento no espaço.

uma banda de luminescência na nebulosa do retângulo vermelho e atribuíram isto à possível existência nessa nebulosa dos PAH antraceno ( $C_{14}H_{10}$ ) e pireno ( $C_{16}H_{10}$ ). Mais recentemente, em 2010, Iglesias-Groth e colaboradores exibiram mais evidências da presença no ISM/CSM do antraceno na linha de visada da estrela Cernis 52 via a detecção do íon  $C_{14}H_{10}^+$  [162]. A detecção do pireno ainda continua em disputa, mas muitos esforços continuam sendo empreendidos na busca por estes compostos no espaço [163–166]. Ainda em 2004, Peeters e demais [167] reportaram evidências, via bandas de emissão no infravermelho em Órion, dos PAD. Nesse ponto vale destacar que a perspectiva de existência destes PAD's representa uma ampliação nas possibilidades de detecção destas combinações de anéis aromáticos no ISM/CSM, pois uma parte dos mesmos não tem MD permanente, o que impossibilita por exemplo a detecção via radiotelescópios. Deste modo, nesta tese propomos o início de uma linha de pesquisa que visa ampliar a detectabilidade de moléculas complexas no espaço via cálculos de MD isotópico e das constantes rotacionais para diversos sistemas par-

cialmente deuterados. Numa discussão recente em torno da formação do benzeno no ISM, Jones e colaboradores [168] destacam a importância do estudo desta molécula, pois além de já ter sido detectada em 2001 por Cernicharo e colaboradores na direção da nebulosa planetária CRL 618 [169], a mesma constitui o bloco fundamental na construção dos PAH's e PAD's. Portanto, o entendimento aprofundado deste sistema molecular e de suas espécies isotópicas é de fundamental importância. Deste modo, ainda que todos os sistemas de isotopólogos estudados nesta tese sejam de interesse astrofísico e que tenhamos condições de construir os espectros rotacionais de todos eles, fizemos a opção, pelos motivos explicitados acima e também dada a falta de informação teórica e experimental, de focar no estudo dos isotopólogos do benzeno descritos no capítulo anterior.

Para subsidiar as propostas que faremos nesta tese vale destacar que a radioastronomia está entrando numa nova e promissora era com possibilidades excepcionais. O desenvolvimento de grandes projetos ao redor do mundo vem sendo beneficiado com a aplicação das mais diversas tecnologias voltadas ao estudo da radiociência. As recentes missões da ESA que lançaram os telescópios espaciais Rosetta, Herschel e Planck constituem, por exemplo, uma bela ilustração da importância dada atualmente ao domínio de radio em espectroscopia. Associado a isto, a nova geração de radiotelescópios baseados em terra que está sendo construída (LOFAR, ASKAP, MeerKAT, ALMA e etc.) vai permitir uma ampliação jamais vista na nossa capacidade de mapeamento do espaço.

A construção dessas facilidades, associadas às já existentes (APEX, IRAM, VLA, RATAN-600 e etc.), nos colocará diante de uma riqueza de resultados em todos os campos da astrofísica, indo das ciências planetárias à cosmologia [170]. A detecção dos sistemas que propomos nesta tese será um dos diversos desafios que serão colocados a estes novos equipamentos. Portanto, neste trabalho, após os cálculos dos MD de diversos isotopólogos moleculares calculamos as constantes rotacionais para em seguida utilizarmos estas informações no programa PGOPHER de modo a obtermos o espectro rotacional puro do estado fundamental para alguns sistemas. Iniciamos pela molécula de  $HD$  como protótipo de demonstração e em seguida tratamos dos isotopólogos  $C_6DH_5$ ,  $C_6D_2H_4$  e  $C_6D_3H_3$  do benzeno.

**5.3.1 Intensidades espectrais e constantes rotacionais da molécula de***HD*

Apesar da sua aparente simplicidade, ainda existe muita controvérsia em torno do espectro rotacional puro da molécula de *HD*. O tamanho diminuto do seu MD é a causa indireta de diversos efeitos verificados no espectro de rotação deste sistema, o mais interessante deles sendo o comportamento anômalo das intensidades das linhas como uma função da densidade, o qual foi observado pela primeira vez por McKellar [171] e estudado posteriormente como uma função da temperatura por Drakopoulos e Tabisz [81] e em seguida por Ulivi e colaboradores [172]. Estes efeitos foram interpretados em termos da interferência entre o MD permanente e o MD induzido durante as colisões entre as moléculas. Essa interferência devida a efeitos colisionais está presente no espectro de qualquer molécula em fase gasosa, porém é mais perceptível no caso de sistemas que tem o MD permanente muito pequeno. Portanto, não existe consenso razoável entre as medidas dos momentos de dipolo para as linhas de transição do *HD*. Tanto assim, que diversos autores consideram que a melhor referência para o MD do HD seja o cálculo feito por Pachucki e Komasa [92] que apresenta o valor de  $8,56 \times 10^{-4} \text{ debye}$ . Inclusive, as bases de dados de espectroscopia rotacional JPL/NASA-SPEC [137] [138] [173] do Jet Propulsion Laboratory do California Institute of Technology/NASA (EUA) e The Cologne Database for Molecular Spectroscopy [139] [140] [146] do I. Physikalisches Institut da Universitat zu Köln (Alemanha) reportam intensidades calculadas utilizando este valor teórico. Porém não foi possível comparação dos

<i>HD</i>			
	SCF	Experimento [82]	Teo <sub>(eq.)</sub> -exp
	aug-cc-pVQZ <sub>(eq.)</sub>		
B <sub>0</sub>	51,8491	44,665379(31)	7.183757 (14%)
D <sub>0</sub>	-	0,0257402(73)	-
H <sub>0</sub>	-	0,19039(10)	-

Tabela 5.1: Constantes rotacionais e de distorção centrífuga do estado fundamental para a molécula de *HD*.  $B_0$  e  $D_0$  em  $\text{cm}^{-1}$  e  $H_0$  em  $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ . O índice <sub>(eq.)</sub> indica que a contante rotacional foi calculada na geometria de equilíbrio. Teo<sub>(eq.)</sub> se refere à contante rotacionais obtida no nível de cálculo SCF/aug-cc-pVQZ<sub>(eq.)</sub>.

nostros dados com os destas bases de dados, pois além de não terem disponíveis valores de intensidades experimentais as mesmas contém diversos erros que foram percebidos com uma checagem minuciosa da literatura. Aqui para efeito de comparação confrontamos as intensidades de absorção para diversas temperaturas típicas do meio interestellar feitas utilizando o MD que calculamos nesta tese, o MD experimental devido a Drakopoulos e Tabisz [81],  $8,83(0,28) \times 10^{-4} \text{debye}$  para a linha  $R(0)$  do estado vibracional fundamental, e o MD devido ao cálculo de Pachucki e Komasa. As constantes rotacionais foram obtidas utilizando as geometrias de equilíbrio utilizando os mesmos método e função base utilizados para os cálculos de MD. Como se pode perceber da tabela 5.1 o valor da constante rotacional tem um erro de 14 % com relação ao experimento, o qual não é tão ruim do ponto de vista estritamente científico e qualitativo, mas que está fora do nível de acurácia necessário para que os espectros possam servir de subsídio em observações do ISM. Na tabela 5.2 temos as frequências calculadas utilizando constantes rotacionais teóricas e experimentais comparadas com os valores observados. A nomenclatura  $R(J'')$  significa uma transição  $J' \leftarrow J''$  e os números em parenteses são o desvio padrão da medida.

<i>HD</i>				
$R(J'')$	$\nu$ Teórico $B_{0/eq.}$	$\nu$ Teórico $B_{0/(exp.)}$	$\nu$ Teórico [82]	$\nu$ Experimental
$R(0)$	103,595463	89,227949	89,227950	89,227950(5) <sup>a</sup>
$R(1)$	206,576818	177,841789	177,841790	177,84172(16) <sup>b</sup>
$R(2)$	308,343661	265,241119	265,241119	265,24116(17) <sup>b</sup>
$R(3)$	408,323009	350,852953	350,85295	350,85295(11) <sup>b</sup>
$R(4)$	505,983001	434,145431	434,14542	-
$R(5)$	600,846608	514,641524	514,64150	514,656(1) <sup>c, d</sup>
$R(6)$	692,505341	591,932743	591,93270	591,9327(3) <sup>c</sup>
$R(7)$	780,632962	665,692850	655,69279	-
$R(8)$	864,999187	735,691561	735,69150	-
$R(9)$	945,483398	801,808258	801,80810	-
$R(10)$	1022,088348	864,045695	864,04550	-

Tabela 5.2: Comparação entre teoria e experimento para as frequências de transição rotacional da molécula de *HD* em  $cm^{-1}$ . Transições entre 170 e 350  $cm^{-1}$ . <sup>a</sup>ref. [174]; <sup>b</sup>ref. [82]; <sup>c</sup>ref. [175]; <sup>d</sup>Este valor não foi considerado no ajuste feito por Ulivi e colaboradores.  $B_{0/(eq.)}$  e  $B_{0/(exp.)}$  significam que calculamos o espectro de frequências utilizando as constantes rotacionais em geometria de equilíbrio e experimental respectivamente.

Como consequência podemos verificar que temos frequências teóricas com erros da mesma ordem de magnitude do erro citado anteriormente. Vale salientar que parte deste erro nas frequências é devido ao fato de não termos computado teoricamente as constantes de distorção centrífuga, e as mesmas parecem afetar significativamente as frequências. Nas tabelas 5.3 até 5.6 podemos ver as intensidades comparadas para as temperaturas de 300 K, 75 K, 37,5 K e 18,75 K.

HD - 300K			
$R(J'')$	$I_{J' \leftarrow J''}$ Nosso $\mu$ teórico	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ teórico [92]	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ experimental [81]
$R(0)$	6,228(-6)	5,634(-6)	5,995(-6)
$R(1)$	2,667(-5)	2,413(-5)	2,567(-5)
$R(2)$	3,190(-5)	2,885(-5)	3,070(-5)
$R(3)$	1,783(-5)	1,613(-5)	1,717(-5)
$R(4)$	5,513(-6)	4,987(-6)	5,306(-6)
$R(5)$	1,022(-6)	9,247(-7)	9,839(-7)
$R(6)$	1,196(-7)	1,082(-7)	1,151(-7)
$R(7)$	9,155(-9)	8,282(-9)	8,812(-9)
$R(8)$	4,321(-10)	4,280(-10)	4,554(-10)
$R(9)$	1,696(-11)	1,534(-11)	1,632(-11)
$R(10)$	4,321(-13)	3,909(-13)	4,159(-13)

Tabela 5.3: Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de  $nm^2$  MHz/molécula, do espectro rotacional do HD a 300 K. Os números em parenteses são potências de 10.

A regra de seleção para uma transição do tipo R é  $\Delta J = 1$  e as funções partição calculadas para as devidas temperaturas são respectivamente  $Q(300K) = 5,0418$ ,  $Q(75K) = 1,5717$ ,  $Q(37,5K) = 1,0980$ ,  $Q(18,75K) = 1,0032$ . A análise dos números mostra que à medida que a temperatura vai diminuindo a magnitude das intensidades tende a diminuir para transições com valores de  $J$  maiores. Como o valor do MD que calculamos para o HD é 5% maior que o valor calculado por Pachucki e Komasa e 2% maior que o valor experimental reportado por Drakopoulos e Tabisz, podemos ver a reprodução destes erros nas intensidades, só que os mesmos são de maior magnitude, pois os MD são elevados ao quadrado e multiplicados pelas frequências, o que propaga a incerteza. É possível tratar estes erros utilizando um fator de correção multiplicativo médio<sup>4</sup> para as frequências ( $FCM_\nu$ ) e para as intensidades

<sup>4</sup>Os fatores de correção multiplicativos médios serão definidos na subseção seguinte.

<i>HD - 75K</i>			
$R(J'')$	$I_{J' \leftarrow J''}$ Nosso $\mu$ teórico	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ teórico [92]	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ experimento [81]
$R(0)$	4,702(-5)	4,254(-5)	4,526(-5)
$R(1)$	3,994(-5)	3,613(-5)	3,844(-5)
$R(2)$	3,029(-6)	2,740(-6)	2,916(-6)
$R(3)$	3,312(-8)	2,996(-8)	3,188(-8)
$R(4)$	6,121(-11)	5,537(-11)	5,892(-11)
$R(5)$	2,103(-14)	1,903(-14)	2,025(-14)
$R(6)$	1,455(-18)	1,317(-18)	1,401(-18)
$R(7)$	2,190(-23)	1,981(-23)	2,108(-23)
$R(8)$	7,741(-29)	7,003(-29)	7,452(-29)
$R(9)$	6,961(-35)	6,297(-35)	6,700(-35)
$R(10)$	1,723(-41)	1,559(-41)	1,659(-41)

Tabela 5.4: Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de  $nm^2$  MHz/molécula, do espectro rotacional do *HD* a 75 K. Os números em parenteses são potências de 10.

<i>HD - 37,5K</i>			
$R(J'')$	$I_{J' \leftarrow J''}$ Nosso $\mu$ teórico	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ teórico [92]	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ experimento [81]
$R(0)$	7,946(-5)	7,188(-5)	7,649(-5)
$R(1)$	1,066(-5)	9,646(-6)	1,026(-5)
$R(2)$	2,598(-8)	2,350(-8)	2,501(-8)
$R(3)$	1,744(-12)	1,577(-12)	1,678(-12)
$R(4)$	3,844(-18)	3,477(-18)	3,700(-18)
$R(5)$	3,190(-25)	2,885(-25)	3,070(-25)
$R(6)$	1,138(-33)	1,029(-33)	1,095(-33)
$R(7)$	2,004(-43)	1,813(-43)	1,929(-43)
$R(8)$	2,015(-54)	1,823(-54)	1,939(-54)
$R(9)$	1,345(-66)	1,217(-66)	1,295(-66)
$R(10)$	6,955(-80)	6,291(-80)	6,95(-80)

Tabela 5.5: Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de  $nm^2$  MHz/molécula, do espectro rotacional do *HD* a 37,5 K. Os números em parenteses são potências de 10.

(FCM<sub>I</sub>), mas no caso das frequências o mesmo colaboraria pouco devido à baixa qualidade das constantes rotacionais que obtivemos e no caso das intensidades não temos um valor de referência para desenvolvermos a comparação, já que o valor experimental, como discutido acima, parece não ser um valor confiável. De todo modo o *HD* é um sistema bastante conhecido e foi detectado e estudado das mais diversas formas possíveis (vide discussão inicial

<i>HD</i> - 18,75K			
$R(J'')$	$I_{J' \leftarrow J''}$ Nosso $\mu$ teórico	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ teórico [92]	$I_{J' \leftarrow J''}$ $\mu$ experimental [81]
$R(0)$	8,981(-5)	8,124(-5)	8,644(-5)
$R(1)$	3,809(-7)	3,445(-7)	3,666(-7)
$R(2)$	1,009(-12)	9,126(-13)	9,711(-13)
$R(3)$	2,576(-21)	2,330(-21)	2,480(-21)
$R(4)$	8,092(-33)	7,320(-33)	7,789(-33)
$R(5)$	3,917(-47)	3,544(-47)	3,771(-47)
$R(6)$	3,716(-64)	3,361(-64)	3,577(-64)
$R(7)$	8,967(-84)	8,111(-84)	8,631(-84)
$R(8)$	7,289(-106)	6,594(-106)	7,017(-106)
$R(9)$	2,683(-130)	2,427(-130)	2,582(-130)
$R(10)$	6,051(-157)	5,474(-157)	5,8244(-157)

Tabela 5.6: Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção, em unidades de  $nm^2$  MHz/molécula, do espectro rotacional do *HD* a 18,75 K. Os números em parenteses são potências de 10.

desta sessão). Portanto, reportamos o espectro do mesmo como exercício pedagógico para a construção dos espectros que analisaremos em seguida.

### 5.3.2 Intensidades espectrais e constantes rotacionais dos

#### hidrocarbonetos aromáticos deuterados $C_6DH_5$ , $C_6D_2H_4$ e

#### $C_6D_3H_3$

O espectro rotacional puro para as espécies  $C_6DH_5$  e  $C_6D_2H_4$ <sup>5</sup> foi gravado por Oldani e colaboradores em 1984 [176] e 1988 [177] respectivamente. Nesses artigos os autores reportam as frequências para 3 transições no ramo R (regra de seleção  $\Delta J = 1$ ) e 17 transições no ramo Q (regra de seleção  $\Delta J = 0$ ) para ambos isotopólogos. Com relação aos MD, só existe informação na literatura para o  $C_6DH_5$ , o qual foi medido em 1987 por Fliege e Drezler [121] que obtiveram o valor de 0,0081 *debye*. Não existe nenhuma informação experimental disponível para a variante  $C_6D_3H_3$ <sup>6</sup> e deste modo, todos os resultados apresentados para o espectro deste sistema nesta tese são inéditos. Na tabela 5.7 podemos verificar que, diferentemente do observado para o  $HD$ , obtivemos excelentes valores para as constantes rotacionais utilizando as geometrias de equilíbrio. Tanto para o  $C_6DH_5$  como para o  $C_6D_2H_4$  tivemos diferenças da ordem de apenas 1% na comparação com o experimento utilizando o nível de cálculo SCF usando a base 6-31+G(d,p). Vale salientar que é possível diminuir ainda mais a diferença entre teoria e experimento para as constantes rotacionais, investigando método e base por exemplo, mas acreditamos que a acurácia alcançada até aqui é satisfatória para comparações quantitativas com experimentos e para proposições de resultados como é o caso das constantes exibidas para o  $C_6D_3H_3$ . Para utilizar o programa PGOPHER com vistas a simularmos os espectros rotacionais de moléculas do tipo pião assimétrico devemos fazer diversas considerações que não são necessárias para moléculas lineares. Para que tenhamos sucesso devemos atribuir a simetria de grupo de ponto da molécula e a partir da verificação do parâmetro de assimetria de Ray<sup>7</sup> podemos qualificar a molécula como ligeiramente oblata ou ligeiramente prolata e então é possível identificar para a mesma a representação apropriada nos esquemas de redução, já descritos neste capítulo, do Hamiltoniano de Watson. No

<sup>5</sup>Neste trabalho estamos considerando a variante com dois átomos de deutério adjacentes, ou na linguagem experimental benzeno-1,2-d<sub>2</sub>.

<sup>6</sup>Mais uma vez estamos considerando a variante com deutérios adjacentes, ou seja, benzeno-1,2,3-d<sub>3</sub>.

<sup>7</sup>O parâmetro de assimetria de Ray foi apropriadamente descrito na subseção deste capítulo que descreve a rotação de corpos rígidos.

caso dos sistemas estudados aqui, a simetria de grupo de ponto é  $C_{2v}$  e os parâmetros de assimetria de Ray são calculados a partir das constantes rotacionais teóricas<sup>8</sup> e valem  $\kappa = 0.75$ ,  $\kappa = 0.76$  e  $\kappa = 0.99$  para os  $C_6DH_5$ ,  $C_6D_2H_4$  e  $C_6D_3H_3$  respectivamente. Como todos os parâmetros de Ray são positivos podemos enquadrar estes sistemas como ligeiramente oblatos e utilizar a representação  $III^r$  na redução assimétrica do Hamiltoniano de Watson.

SCF			
	6-31+G(d,p) <sub>(eq.)</sub>	Experimento <sup>a, b</sup>	Teo <sub>(eq.)</sub> -exp
$C_6DH_5$			
A	5746,1854	5689,144(6)	57,0414(1%)
B	5375,5342	5323,934(6)	51,6002(1%)
C	2777,3417	2749,674(6)	27,6677(1%)
$\Delta_J$	-	0,0	-
$\Delta_{JK}$	-	-1,2(1)	-
$\Delta_K$	-	-3,6(7)	-
$\delta_J$	-	0,0019	-
$\delta_K$	-	0,0	-
$C_6D_2H_4$			
A	5552,2591	5498,062	54,1971(0,98%)
B	5213,8838	5164,242	49,6418(0,95%)
C	2688,8770	2662,496	26,381(0,98%)
$\Delta_J$	-	0,0	-
$\Delta_{JK}$	-	-1,52	-
$\Delta_K$	-	0,0	-
$\delta_J$	-	0,032(2)	-
$4 \delta_K$	-	0,7(1)	-
$C_6D_3H_3$			
A	5217,7295	-	-
B	5201,4588	-	-
C	2612,8051	2604,7907	-

Tabela 5.7: Comparação entre teoria e experimento para as constantes rotacionais, em  $MHz$ , do estado fundamental para os isotopólogos do  $C_6H_6$ . As constantes de distorção centrífuga experimentais exibidas são desprovidas de significado físico, vide referências <sup>a</sup>[176] e <sup>b</sup>[177]. O índice <sub>eq.</sub> nas colunas teóricas indica que as constantes rotacionais foram calculadas na geometria de equilíbrio. Teo<sub>(eq.)</sub> se refere às constantes rotacionais obtidas no nível de cálculo SCF/aug-cc-pVDZ<sub>(eq.)</sub>.

A partir das constantes rotacionais e da definição apropriada do Hamiltoniano rotacional obtemos as frequências rotacionais que podem ser vistas na tabela 5.8, a qual demonstra uma

<sup>8</sup>Utilizamos os valores teóricos para que tivéssemos o parâmetro de assimetria de Ray para o isotopólogo  $C_6D_3H_3$ , o qual não tem constantes rotacionais experimentais disponíveis. Porém, caso utilizássemos as constantes experimentais obteríamos resultados equivalentes.

$C_6DH_5$				
$J''(K''_a, K''_c) - J'(K'_a, K'_c)$	$\nu$ Teórico	$\nu$ Experimento[176]	$\nu$ $FC_\nu$	$\nu$ Corrigido $FCM_\nu$
Ramo R				
1(0, 1) – 0(0, 0)	8152,8759	8073,682(65)	0,9903	8125,9714
2(0, 2) – 1(0, 1)	14041,3160	13902,059(24)	0,9901	13994,9797
2(1, 2) – 1(1, 1)	13707,5593	13573,027(24)	0,9902	13662,3243
Ramo Q				
4(4, 1) – 4(2, 2)	10795,2460	10676,509(97)	0,9890	10759,6217
5(4, 2) – 5(2, 3)	14285,5893	14144,508(57)	0,9901	14238,4468
6(4, 2) – 6(4, 3)	12340,0029	12234,858(53)	0,9915	12299,2809
7(5, 2) – 7(5, 3)	11397,3043	11307,475(39)	0,9921	11359,6932
8(6, 2) – 8(6, 3)	10248,9829	10176,631(15)	0,9929	10215,1613
9(7, 2) – 9(7, 3)	8945,3450	8891,552(15)	0,9940	8915,8254
13(10, 3) – 13(10, 4)	12263,9045	12204,904(37)	0,9952	12223,4336
14(11, 3) – 14(11, 4)	10437,3647	10402,900(37)	0,9967	10402,9214
15(12, 3) – 15(12, 4)	8584,4283	8571,656(9)	0,9985	8556,0997
19(15, 4) – 19(15, 5)	11254,5884	11251,994(8)	0,9998	11217,4483
20(16, 4) – 20(16, 5)	9054,1061	9072,683(33)	1,0020	9024,2275
23(18, 5) – 23(18, 6)	14137,1357	14147,709(19)	1,0007	14090,4831
24(19, 5) – 24(19, 6)	11536,1546	11572,486(27)	1,0031	11498,0853
29(23, 6) – 29(23, 7)	11396,4351	11473,722(14)	1,0068	11358,8269
30(24, 6) – 30(24, 7)	8811,6069	8898,263(9)	1,0098	8782,5286
34(27, 7) – 34(27, 8)	10937,0268	11052,486(36)	1,0106	10900,9346
$FC_\nu$ Médio ( $FCM_\nu$ )			0,9967	

Tabela 5.8: Comparação entre teoria e experimento para as frequências de transições rotacionais da molécula de  $C_6DH_5$  em  $MHz$ . O fator de correção multiplicativo médio,  $FCM_\nu$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha,  $FC_\nu$ . Os números em parenteses são o desvio padrão da medida

comparação entre as frequências calculadas e os resultados experimentais, para linhas dos ramos R e Q no intervalo de frequências de 8 a 15 GHz, apresentados por Oldani e demais para o  $C_6DH_5$ . Verificamos também desta tabela os valores ajustados das frequências de transição por um fator multiplicativo médio. Para obtermos este fator primeiro fazemos a razão entre os valores experimentais ( $V_i^{exp}$ ) e teóricos ( $V_i^{teo}$ ) para cada linha de modo a termos o fator de correção para cada linha ( $FC_i$ ) dado por

$$FC_i = \frac{V_i^{exp}}{V_i^{teo}} \quad (5.75)$$

em seguida fazemos a média destes  $FC_i$

$$FCM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N FC_i \quad (5.76)$$

onde  $N$  é o número de linhas que estão sendo analisadas. E finalmente, de modo a obtermos o valor teórico corrigido para cada linha ( $VC_i^{teo}$ ), multiplicamos o valor da quantidade em cada linha pelo FCM.

$$VC_i^{teo} = V_i^{teo} FCM \quad (5.77)$$

notem que o FCM foi obtido de um modo geral, pois usaremos a mesma metodologia para corrigir frequências ( $FCM_\nu$ ), coeficientes de Einstein ( $FCM_A$ ) e intensidades ( $FCM_I$ ).

Voltando à tabela 5.8 podemos verificar que a utilização do  $FCM_\nu$  melhorou a comparação com o experimento para algumas das linhas analisadas. Em seguida a partir dos MD permanentes teórico (0,0087 *debye*) e experimental (0,0081 *debye*) do  $C_6DH_5$  calculamos as taxas de emissão espontânea por estado (coeficientes de Einstein  $A$ ) e as intensidades de absorção a 35 K. Podemos verificar mais uma vez da análise das tabelas 5.9 e 5.10 que a utilização dos  $FCM_A$  e  $FCM_I$  foi crucial para aproximarmos dos valores calculados<sup>9</sup> com o MD experimental. A comparação entre teoria e experimento pode ser melhor visualizada nos gráficos das figuras 5.9.

Nas figuras 5.10 e 5.11 temos uma visão geral, para as taxas de emissão por estado e intensidades de absorção a 3 K. Os números em parenteses são o desvio padrão da medida K, das 29264 linhas que compõem o espectro do  $C_6DH_5$  nos intervalos  $0 \leq J \leq 40$  e  $0 \leq K \leq 31$ . Para construirmos os gráficos destas figuras (5.10 e 5.11) não utilizamos nenhuma fator de correção, pois a idéia é demonstrar a qualidade do espectro totalmente *ab initio*. A inclusão dos FCM neste espectro pode ser feita para qualquer faixa de frequências escolhida para estudos ou até mesmo para todo o espectro. Na sequência podemos ver da tabela 5.11 que a utilização do  $FCM_\nu$  corrige de forma satisfatória as frequências teóricas do  $C_6D_2H_4$ . É possível notar também que à medida que  $J$  aumenta a aplicação do  $FCM_\nu$  vai ficando

<sup>9</sup>Já que não temos dados experimentais disponíveis para os coeficientes de Einstein e intensidades, a referência a experimento nestes espectros é feita a partir das quantidades calculadas com MD experimentais.

$J''(K''_a, K''_c) - J'(K'_a, K'_c)$	$C_6DH_5$			
	$A$	$A$	$A$	$A$
	$\mu$ teórico	$\mu$ experimento[121]	$FC_A$	Corrigido $FCM_A$
Ramo R				
1(0, 1) – 0(0, 0)	1,5914(-13)	1,3396(-13)	0,8418	1,3659(-13)
2(0, 2) – 1(0, 1)	7,7847(-13)	6,5472(-13)	0,8410	6,6816(-13)
2(1, 2) – 1(1, 1)	6,8074(-13)	5,7287(-13)	0,8415	5,8428(-13)
Ramo Q				
4(4, 1) – 4(2, 2)	1,2869(-13)	1,0833(-13)	0,8418	1,1045(-13)
5(4, 2) – 5(2, 3)	4,2616(-13)	3,5905(-13)	0,8425	3,6557(-13)
6(4, 2) – 6(4, 3)	3,1654(-13)	2,6751(-13)	0,8451	2,7169(-13)
7(5, 2) – 7(5, 3)	2,6437(-13)	2,2376(-13)	0,8464	2,2691(-13)
8(6, 2) – 8(6, 3)	2,0571(-13)	1,7445(-13)	0,8480	1,7656(-13)
9(7, 2) – 9(7, 3)	1,4875(-13)	1,2646(-13)	0,8501	1,2757(-13)
13(10, 3) – 13(10, 4)	3,3981(-13)	2,8995(-13)	0,8533	2,9166(-13)
14(11, 3) – 14(11, 4)	2,2743(-13)	1,9478(-13)	0,8564	1,9520(-13)
15(12, 3) – 15(12, 4)	1,3987(-13)	1,2036(-13)	0,8605	1,2005(-13)
19(15, 4) – 19(15, 5)	2,8110(-13)	2,4283(-13)	0,8639	2,4127(-13)
20(16, 4) – 20(16, 5)	1,6209(-13)	1,4090(-13)	0,8693	1,3912(-13)
23(18, 5) – 23(18, 6)	5,0886(-13)	4,4110(-13)	0,8668	4,3675(-13)
24(19, 5) – 24(19, 6)	3,0315(-13)	2,6449(-13)	0,8725	2,6019(-13)
29(23, 6) – 29(23, 7)	2,9573(-13)	2,6095(-13)	0,8824	2,5382(-13)
30(24, 6) – 30(24, 7)	1,5148(-13)	1,3493(-13)	0,8907	1,3001(-13)
34(27, 7) – 34(27, 8)	2,6626(-13)	2,3794(-13)	0,8936	2,2853(-13)
$FC_A$ Médio ( $FCM_A$ )			0,8583	

Tabela 5.9: Comparação entre teoria e experimento para as taxas de emissão espontânea por estado da molécula de  $C_6DH_5$  em  $s^{-1}$ . O fator de correção multiplicativo médio,  $FCM_A$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha,  $FC_A$ . Os números em parenteses são potências de 10.

menos eficiente, porém isto não compromete a qualidade dos resultados.

O MD do  $C_6D_2H_4$  nunca foi medido e também não havia sido calculado. Assim, usamos a nossa previsão inédita de 0,015 *debye* para calcular os coeficientes de Einstein e os espectros de absorção a 35 e 150 K para este sistema (vide Tabela 5.12). Nas Figuras 5.12 podemos ver uma comparação entre teoria e experimento para as frequências sendo que as intensidades visualizadas nos mesmos são meramente ilustrativas já que não temos informação experimental alguma sobre intensidades e taxas de emissão espontânea para este isotópulo. Ressaltamos que os espectros podem ser exibidos utilizando frequências experimentais e intensidades teóricas, como visto nos gráficos da figura 5.12, porém optamos por

$J''(K''_a, K''_c) - J'(K'_a, K'_c)$	$C_6DH_5$	35K		
	$I$	$I$	$I$	
	$\mu$ teórico	$\mu$ experimento[121]	$FC_I$	Corrigido $FCM_I$
		Ramo R		
1(0, 1) – 0(0, 0)	7,6122(-11)	6,3777(-11)	0,8378	6,6036(-11)
2(0, 2) – 1(0, 1)	3,5491(-10)	2,9719(-10)	0,8374	3,0788(-10)
2(1, 2) – 1(1, 1)	3,1782(-10)	2,6626(-10)	0,8378	2,7571(-10)
		Ramo Q		
4(4, 1) – 4(2, 2)	1,2145(-10)	1,0202(-10)	0,8400	1,0536(-10)
5(4, 2) – 5(2, 3)	3,4985(-10)	2,9398(-10)	0,8403	3,0349(-10)
6(4, 2) – 6(4, 3)	3,2490(-10)	2,7371(-10)	0,8424	2,8185(-10)
7(5, 2) – 7(5, 3)	3,0495(-10)	2,5739(-10)	0,8440	2,6454(-10)
8(6, 2) – 8(6, 3)	2,6499(-10)	2,2417(-10)	0,8459	2,2988(-10)
9(7, 2) – 9(7, 3)	2,1415(-10)	1,8166(-10)	0,8483	1,8577(-10)
13(10, 3) – 13(10, 4)	2,5837(-10)	2,2114(-10)	0,8559	2,2414(-10)
14(11, 3) – 14(11, 4)	1,7664(-10)	1,5182(-10)	0,8595	1,5323(-10)
15(12, 3) – 15(12, 4)	1,1256(-10)	9,7233(-11)	0,8638	9,7646(-11)
19(15, 4) – 19(15, 5)	7,7528(-11)	6,7811(-11)	0,8747	6,7255(-11)
20(16, 4) – 20(16, 5)	4,3189(-11)	3,8034(-11)	0,8806	3,7466(-11)
23(18, 5) – 23(18, 6)	3,8017(-11)	3,3737(-11)	0,8874	3,2980(-11)
24(19, 5) – 24(19, 6)	2,0146(-11)	1,8012(-11)	0,8941	1,7477(-11)
29(23, 6) – 29(23, 7)	3,2513(-12)	2,9848(-12)	0,9180	2,8205(-12)
30(24, 6) – 30(24, 7)	1,4158(-12)	1,3135(-12)	0,9277	1,2282(-12)
34(27, 7) – 34(27, 8)	3,3429(-13)	3,1657(-13)	0,9470	2,9000(-13)
	$FC_I$ Médio ( $FCM_I$ )		0,8675	

Tabela 5.10: Comparação entre teoria e experimento para as intensidades de absorção do espectro rotacional do  $C_6DH_5$  a 35 K e em unidades de  $nm^2$  MHz/molécula. O fator de correção multiplicativo médio,  $FCM_I$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha,  $FC_I$ . Os números em parenteses são potências de 10.

exibir nas figuras 5.13 e 5.14 a visão geral totalmente *ab initio* e sem correções das taxas de emissão espontânea por estado e o espectro de absorção a 35 e 150 K do  $C_6D_2H_4$  nos intervalos  $0 \leq J \leq 40$  e  $0 \leq K \leq 31$ .

$C_6D_2H_4$				
$J''(K''_a, K''_c) - J'(K'_a, K'_c)$	$\nu$ Teórico	$\nu$ Experimento[177]	$\nu$ FC $_{\nu}$	$\nu$ Corrigido FCM $_{\nu}$
Ramo R				
1(0, 1) – 0(0, 0)	7902,7608	7826,756(26)	0,9904	7864,0365
2(0, 2) – 1(0, 1)	13585,1103	13454,316(9)	0,9904	13518,5433
2(1, 2) – 1(1, 1)	13280,5148	13151,802(26)	0,9903	13215,4403
Ramo Q				
4(4, 1) – 4(2, 2)	10286,2282	10177,938(26)	0,9895	10235,8257
5(4, 2) – 5(2, 3)	13786,2760	13652,717(7)	0,9903	13718,7232
6(4, 2) – 6(4, 3)	12088,1280	11982,662(13)	0,9913	12028,8962
7(5, 2) – 7(5, 3)	11244,3796	11151,383(30)	0,9917	11189,2821
8(6, 2) – 8(6, 3)	10204,6776	10126,312(10)	0,9923	10154,6747
9(7, 2) – 9(7, 3)	9010,9741	8948,520(29)	0,9931	8966,8203
13(10, 3) – 13(10, 4)	12524,1454	12447,221(31)	0,9939	12462,7771
14(11, 3) – 14(11, 4)	10839,1649	10784,073(40)	0,9949	10786,0530
15(12, 3) – 15(12, 4)	9096,9282	9062,379(34)	0,9962	9052,3532
19(15, 4) – 19(15, 5)	12104,7247	12068,307(19)	0,9970	12045,4115
20(16, 4) – 20(16, 5)	9991,3969	9977,475(14)	0,9986	9942,4390
23(18, 5) – 23(18, 6)	15392,7023	15355,310(20)	0,9976	15317,2781
24(19, 5) – 24(19, 6)	12907,9192	12898,437(10)	0,9993	12844,6704
29(23, 6) – 29(23, 7)	13324,1485	13347,208(8)	1,0017	13258,8602
30(24, 6) – 30(24, 7)	10678,6043	10721,060(26)	1,0040	10626,2791
34(27, 7) – 34(27, 8)	13417,1034	13475,747(16)	1,0044	13351,3596
FC $_{\nu}$ Médio (FCM $_{\nu}$ )			0,9951	

Tabela 5.11: Comparação entre teoria e experimento para as frequências de transições rotacionais da molécula de  $C_6D_2H_4$  em  $MHz$ . O fator de correção multiplicativo médio, FCM $_{\nu}$ , é obtido a partir da média para os fatores de correção multiplicativos para cada linha, FC $_{\nu}$ .

Como os resultados do  $C_6D_3H_3$  são totalmente inéditos aproveitamos para fazer um mapeamento das linhas de maior intensidade, pois as mesmas podem ser detectadas com mais facilidade. Portanto, na tabela 5.13 podemos verificar as frequências de transições, coeficientes de Einstein e intensidades de absorção para uma quantidade maior de linhas do que as que exibimos nas tabelas anteriores. Por exemplo, no ramo R escolhemos uma quantidade de linhas de maior magnitude num intervalo razoável de frequência e as maiores são da ordem de  $10^{-8}$  para as taxas de emissão e  $10^{-7}$  para intensidades de absorção a 35 K. As intensidades a 150 K tem magnitude máxima da ordem de  $10^{-8}$ . No ramo Q as ordens de grandeza tendem a diminuir em até três casas decimais. Compactuando com o que está expresso nas tabelas, os gráficos 5.15 e 5.16 demonstram este comportamento e nos

$C_6D_2H_4$			
$J''(K''_a, K''_c) - J'(K'_a, K'_c)$	$A$ $\mu$ teórico	$I(35\text{ K})$ $\mu$ teórico	$I(150\text{ K})$ $\mu$ teórico
Ramo R			
1(0, 1) – 0(0, 0)	4,0819(-13)	1,9079(-10)	5,0428(-12)
2(0, 2) – 1(0, 1)	1,9799(-12)	8,8399(-10)	2,3630(-11)
2(1, 2) – 1(1, 1)	1,7434(-12)	7,9618(-10)	2,1287(-11)
Ramo Q			
4(4, 1) – 4(2, 2)	3,2700(-13)	3,0813(-10)	9,0248(-12)
5(4, 2) – 5(2, 3)	1,0936(-12)	8,8681(-10)	2,7155(-11)
6(4, 2) – 6(4, 3)	8,3973(-13)	8,4102(-10)	2,7536(-11)
7(5, 2) – 7(5, 3)	7,1312(-13)	7,9959(-10)	2,8320(-11)
8(6, 2) – 8(6, 3)	5,6661(-13)	7,0568(-10)	2,7343(-11)
9(7, 2) – 9(7, 3)	4,2096(-13)	5,8166(-10)	2,4933(-11)
13(10, 3) – 13(10, 4)	1,0000(-12)	7,3546(-10)	5,2017(-11)
14(11, 3) – 14(11, 4)	6,9645(-13)	5,1777(-10)	4,2846(-11)
15(12, 3) – 15(12, 4)	4,5048(-13)	3,4250(-10)	3,3536(-11)
19(15, 4) – 19(15, 5)	9,4264(-13)	2,4992(-10)	5,2572(-11)
20(16, 4) – 20(16, 5)	5,8072(-13)	1,4637(-10)	3,8529(-11)
23(18, 5) – 23(18, 6)	1,7679(-12)	1,3047(-10)	7,0209(-11)
24(19, 5) – 24(19, 6)	1,1271(-12)	7,2833(11)	5,1278(-11)
29(23, 6) – 29(23, 7)	1,2351(-12)	1,3450(-11)	4,1735(-11)
30(24, 6) – 30(24, 7)	6,9872(-13)	6,3320(-12)	2,7496(-11)
34(27, 7) – 34(27, 8)	7,7203(-13)	1,1558(-12)	2,9089(-11)

Tabela 5.12: Valores teóricos para as taxas de emissão espontânea por estado em  $s^{-1}$  e intensidades de absorção do espectro rotacional do  $C_6D_2H_4$  a 35 K e 150 K em  $nm^2$  MHz/molécula. Os números em parenteses são potências de 10.

informam que o intervalo de frequências entre 80 e 180 GHz parece ser uma faixa excelente a ser investigada em laboratório ou por rádio detecção.

## 5.4 Conclusões e discussão

Neste capítulo iniciamos com uma revisão sobre espectroscopia rotacional molecular de modo a apresentar o formalismo necessário para a partir das constantes rotacionais e MD calcularmos as frequências e intensidades dos isotopólogos  $HD$ ,  $C_6DH_5$ ,  $C_6D_2H_4$  e  $C_6D_3H_3$  para um conjunto de temperaturas de interesse astrofísico. Em seguida calculamos o espectro de absorção rotacional e as taxas de emissão instantânea para a molécula linear apresentada. Exibimos as constantes rotacionais teóricas e verificamos que temos um erro de 14% com

relação aos valores experimentais e exibimos o espectro com frequências experimentais, entre 170 e 350  $cm^{-1}$ , e intensidades calculadas com MD teóricos e experimental para 11 linhas rotacionais no intervalo  $0 \leq J \leq 10$ , o que nos parece ser uma boa prática, já que a maior parte das bases de dados [173] [146] de espectroscopia rotacional se utilizam deste expediente na hora de compor espectros. Fizemos o estudo para 4 temperaturas de interesse astrofísico, 300 K, 75 K, 37,5 K e 18,75 K, e vimos como as intensidades são afetadas. Apresentamos este cálculo como modelo pedagógico para compreendermos a lógica do processo de construção de espectros rotacionais e também para aprimorarmos nossas habilidades no uso do programa PGOPHER. Quando passamos às moléculas do tipo pião assimétrico foi necessário utilizar uma redução assimétrica na representação de eixos do tipo  $III^r$ . Para estes sistemas temos valores de constantes rotacionais que não excedem 1% na comparação com o experimento, o que produz excelentes valores para as frequências de transição, as quais podem ainda serem ajustadas ao definirmos um fator de correção multiplicativo médio. Como temos MD de boa qualidade, a comparação com os valores experimentais para as intensidades de absorção a 35 e 150 K e coeficientes de Einstein também tem um bom nível de acurácia. Após a bem sucedida comparação com dados experimentais para 19 transições observadas nos intervalos  $0 \leq J \leq 40$  e  $0 \leq K \leq 31$ , verificamos, da análise dos gráficos, que a faixa de frequência entre 80 e 180 GHz nos fornece as linhas com maiores intensidades para todos os isotopólogos investigados, o que facilita a detecção das mesmas. Levando em conta que as medidas de Oldani para os dois outros isotopólogos foram feitas no intervalo de 8 a 18 GHz e a magnitude das intensidades calculadas para estas transições é algumas ordens de grandeza menor do que as magnitudes das intensidades do intervalo proposto acima, podemos inferir que com a atual tecnologia de detecção disponível, e que ainda está sendo construída, achamos razoável propor a detecção destes sistemas a partir dos subsídios teóricos que apresentamos nestes dados. Vale ressaltar que estes espectros podem ainda ser melhorados. No tocante às constantes rotacionais as mesmas podem ser melhoradas se utilizarmos uma função base um pouco maior ou mesmo podemos utilizar algum outro método que diminua a diferença com relação ao experimento. O mesmo pode ser pen-

---

sando no caso dos MD. A informação que temos atualmente já é suficiente para propormos investigações experimentais. Estes números podem ajudar na medida em laboratório dos MD para as variantes estudadas aqui que ainda não tiveram esta medida, bem como servem de orientação à detecção no ISM/CSM.

$J''(K''_a, K''_c) - J'(K'_a, K'_c)$	$C_6D_3H_3$			
	$\nu$ Teórico	$A$ $\mu$ teórico	$I(35\text{ K})$ $\mu$ teórico	$I(150\text{ K})$ $\mu$ teórico
Ramo R				
1(0, 1) – 0(0, 0)	7806,2495	5,5238(-13)	2,5103(-10)	9,1814(-12)
2(0, 2) – 1(0, 1)	13032,0254	2,3203(-12)	1,0378(-9)	3,8374(-11)
2(1, 2) – 1(1, 1)	13015,5356	2,3045(-12)	1,0320(-9)	3,8160(-11)
5(2, 3) – 4(2, 2)	39072,5430	5,3115(-11)	1,5221(-8)	6,2450(-10)
5(4, 1) – 4(4, 0)	49368,5012	1,1324(-10)	2,5144(-8)	1,0485(-9)
6(5, 1) – 5(5, 0)	59737,9695	1,9682(-10)	3,9460(-8)	1,7475(-9)
6(5, 2) – 5(5, 1)	54578,7304	1,0118(-10)	2,2356(-8)	9,8494(-10)
7(6, 2) – 6(6, 1)	64949,0959	1,6236(-10)	3,1702(-8)	1,4995(-9)
7(7, 0) – 6(5, 1)	75718,4075	2,8549(-10)	4,7493(-8)	2,2582(-9)
11(10, 1) – 10(10, 0)	111445,0679	1,1694(-10)	1,2126(-7)	8,5470(-9)
14(6, 8) – 13(6, 7)	106796,5180	1,2111(-10)	1,1807(-7)	1,0769(-8)
15(0, 15) – 14(0, 14)	80748,5118	8,5801(-10)	1,6656(-7)	1,1684(-8)
16(1, 16) – 15(1, 15)	85958,0658	1,0393(-9)	1,7998(-7)	1,3780(-8)
17(1, 17) – 16(1, 16)	91167,6746	1,2445(-9)	1,9087(-7)	1,6040(-8)
18(1, 18) – 17(1, 17)	96377,2560	1,4551(-9)	1,9897(-7)	1,8450(-8)
19(0, 19) – 18(0, 18)	101586,8374	1,7326(-9)	2,0408(-7)	2,0995(-8)
21(0, 21) – 20(0, 20)	112006,0002	2,3339(-9)	2,0511(-7)	2,6413(-8)
22(0, 22) – 21(0, 21)	117215,5816	2,6869(-9)	2,0135(-7)	2,9246(-8)
25(1, 25) – 24(1, 24)	132844,3257	3,9236(-9)	1,7626(-7)	3,7966(-8)
27(1, 27) – 26(1, 26)	143263,4885	4,9357(-9)	1,5188(-7)	4,3722(-8)
34(6, 28) – 33(6, 27)	210988,0526	1,3197(-8)	1,9900(-8)	5,1131(-8)
36(5, 31) – 35(5, 30)	216197,5048	1,4825(-8)	1,5809(-8)	5,4290(-8)
36(7, 30) – 35(7, 29)	221400,2132	1,5440(-8)	1,2979(-8)	5,2520(-8)
37(8, 30) – 36(8, 29)	231816,2855	1,7303(-8)	8,4756(-9)	5,1137(-8)
Ramo Q				
4(4, 1) – 4(2, 2)	7897,0471	3,7609(-13)	4,4567(-10)	1,7989(-11)
5(4, 2) – 5(2, 3)	13024,7112	1,5297(-12)	1,2688(-9)	5,3506(-11)
6(4, 2) – 6(4, 3)	13020,1277	1,6349(-12)	1,4715(-9)	6,6269(-11)
7(5, 2) – 7(5, 3)	13017,0771	1,6988(-12)	1,5967(-9)	7,7639(-11)
8(6, 2) – 8(6, 3)	13012,5068	1,7388(-12)	1,6527(-9)	8,7721(-11)
9(7, 2) – 9(7, 3)	13005,9849	1,7638(-12)	1,6484(-9)	9,6659(-11)
13(10, 3) – 13(10, 4)	18226,5129	1,7638(-12)	2,4367(-9)	2,3238(-10)
14(11, 3) – 14(11, 4)	18223,9812	4,8898(-12)	2,1582(-9)	2,3993(-10)
15(12, 3) – 15(12, 4)	18220,7720	4,9143(-12)	1,8717(-9)	2,4524(-10)
19(15, 4) – 19(15, 5)	23431,5299	1,0431(-11)	1,4712(-9)	4,0595(-10)
20(16, 4) – 20(16, 5)	23428,9140	1,0466(-11)	1,1662(-9)	4,0061(-10)
23(18, 5) – 23(18, 6)	28640,0390	1,9023(-11)	8,0241(-10)	5,5258(-10)
24(19, 5) – 24(19, 6)	28367,7296	1,9081(-11)	5,9559(-10)	5,3347(-10)
29(23, 6) – 29(23, 7)	33843,6957	3,1533(-11)	1,5213(-10)	5,7848(-10)
30(24, 6) – 30(24, 7)	33841,0340	3,1592(-11)	1,0266(-10)	5,4223(-10)
34(27, 7) – 34(27, 8)	39049,5730	4,8479(-11)	2,5343(-11)	5,3501(-10)

Tabela 5.13: Valores teóricos para as frequências de transições rotacionais em  $MHz$ , taxas de emissão espontânea por estado em  $s^{-1}$  e intensidades de absorção do espectro rotacional a 35 K e 150 K em  $nm^2 MHz/molécula$  do  $C_6D_3H_3$ . Os números em parenteses são o desvio padrão da medida no caso das frequências e as potências de 10 no restante.

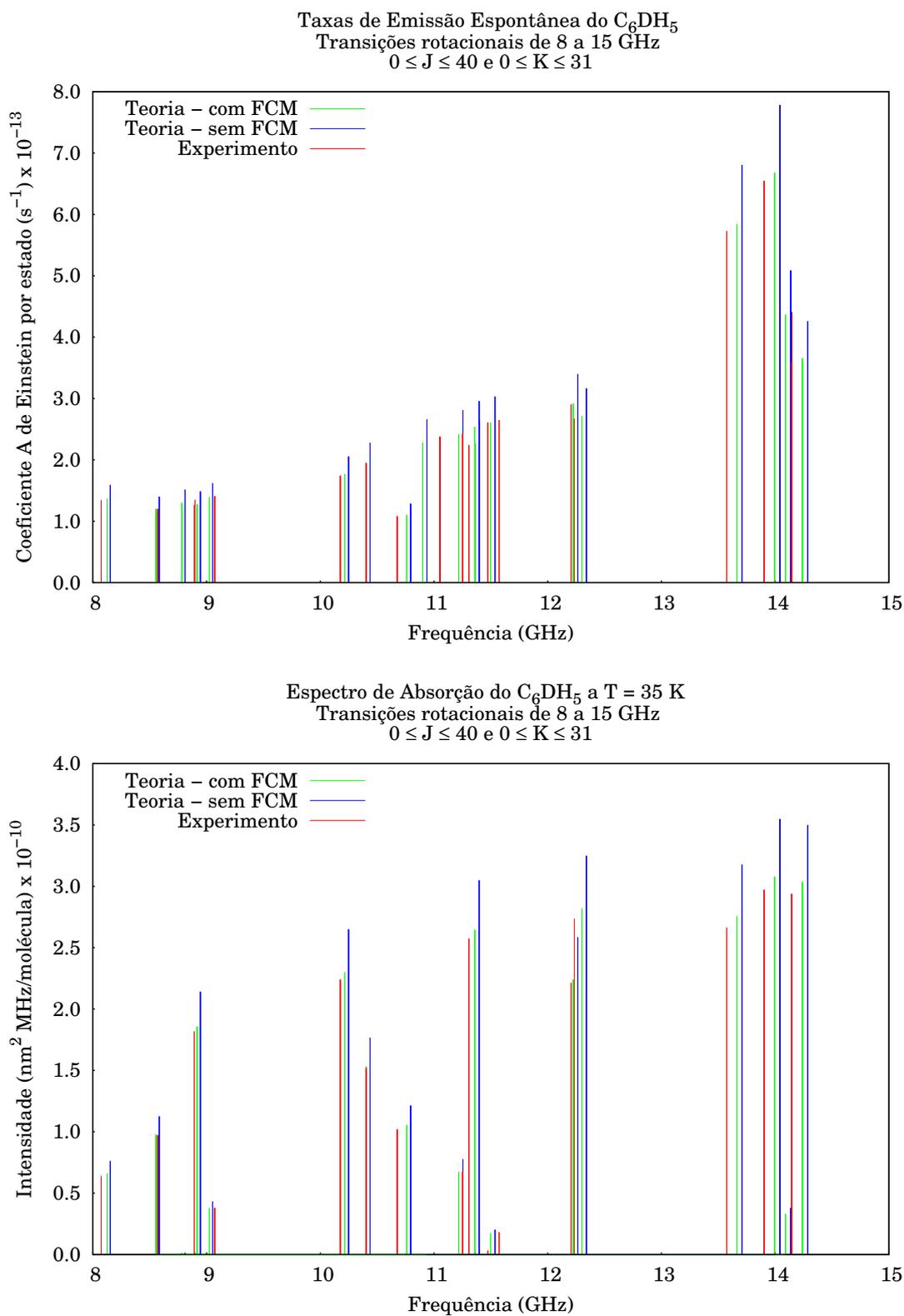


Figura 5.9: Comparação entre teoria e experimento das taxas de emissão espontânea por estado e do espectro de absorção rotacional a 35 K do  $C_6DH_5$  na faixa de frequência de 8 a 15 GHz. Gráficos corrigidos pelos fatores de correção  $FCM_\nu$ ,  $FCM_A$  e  $FCM_I$  descritos no texto.

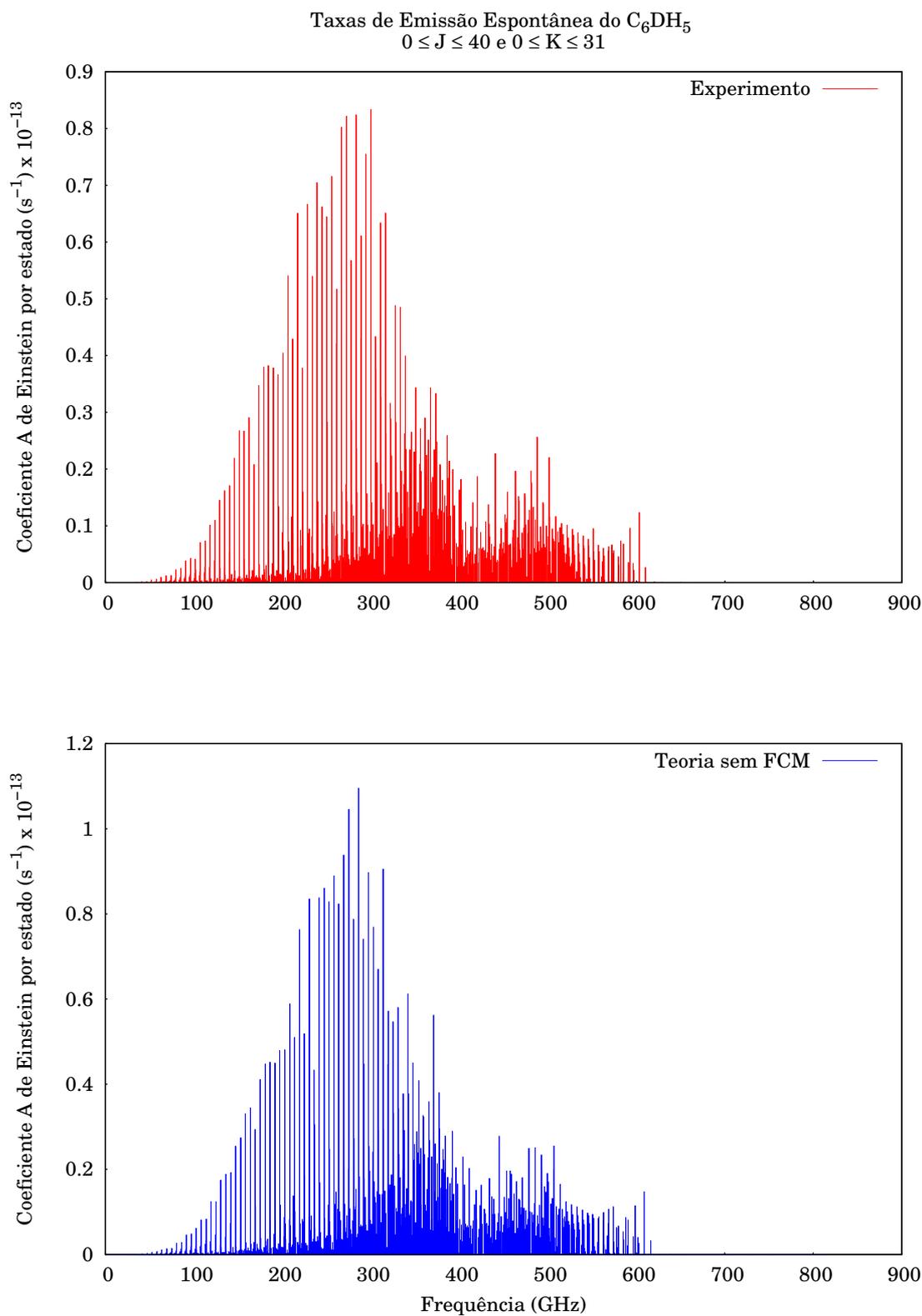


Figura 5.10: Comparação entre teoria e experimento das taxas de emissão espontânea por estado do  $C_6DH_5$ . Nenhum fator de correção foi utilizado no gráfico teórico e as frequências de transição ditas experimentais foram obtidas a partir das constantes rotacionais experimentais.

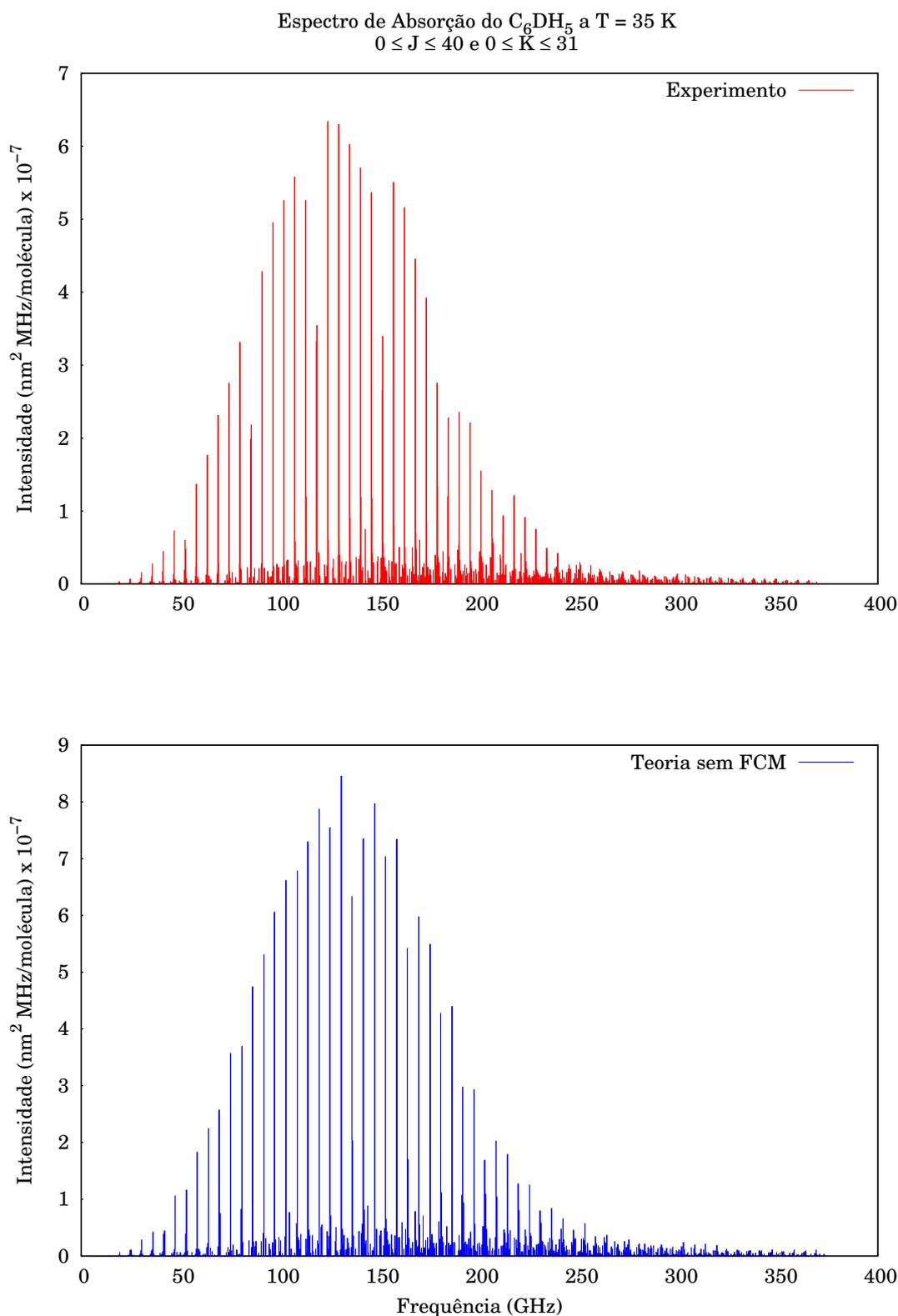


Figura 5.11: Comparação entre teoria e experimento do espectro de absorção rotacional a 35 K do  $C_6DH_5$ . Nenhum fator de correção foi utilizado no gráfico teórico e as frequências de transição ditas experimentais foram obtidas a partir das constantes rotacionais experimentais.

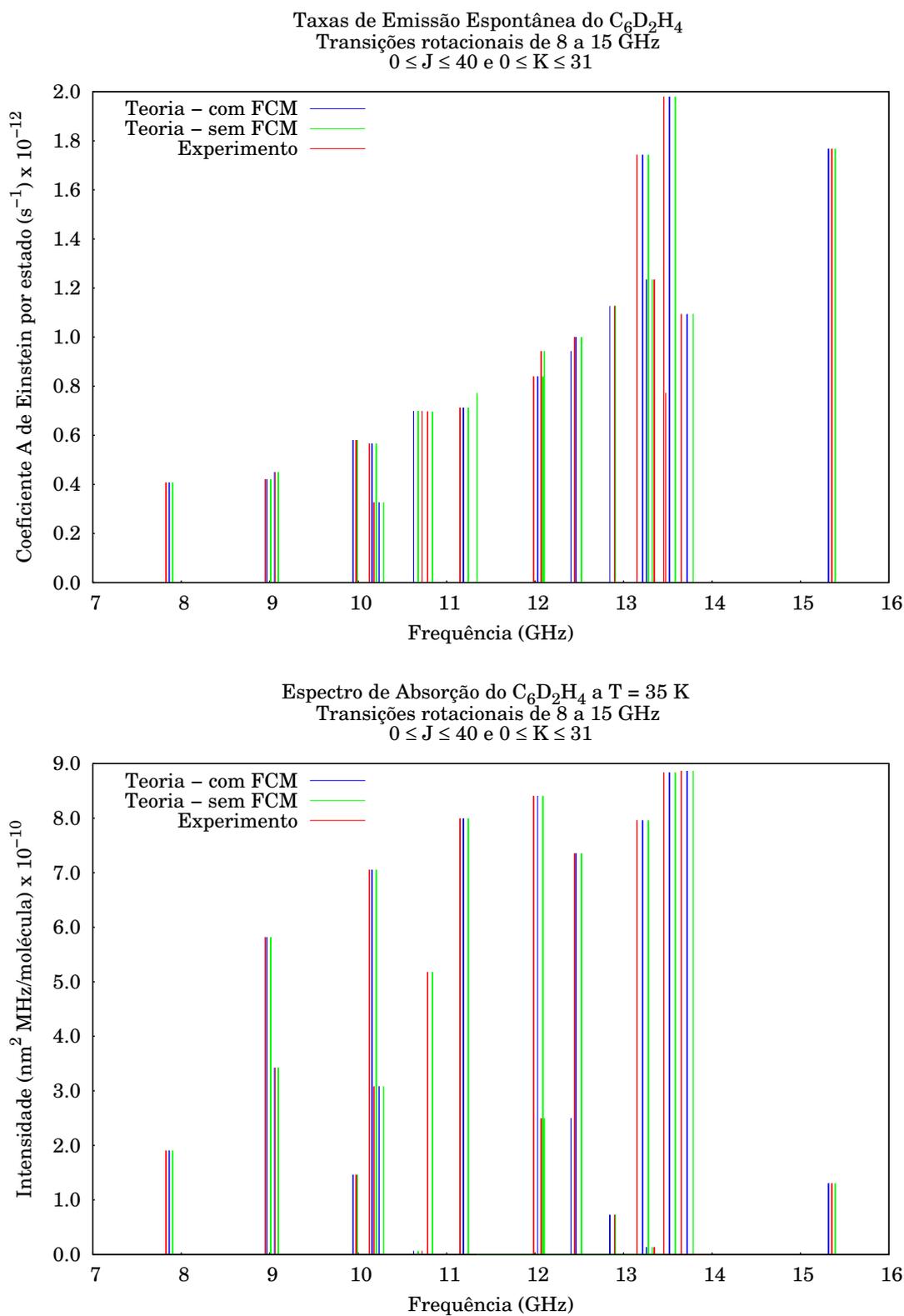


Figura 5.12: Comparação entre teoria e experimento para as frequências e estimativa teórica das taxas de emissão espontânea por estado e espectro de absorção rotacional a 35 K do  $C_6D_2H_4$  na faixa de frequência de 8 a 15 GHz. Gráficos corrigidos pelo fator de correção  $FCM_\nu$  descrito no texto.

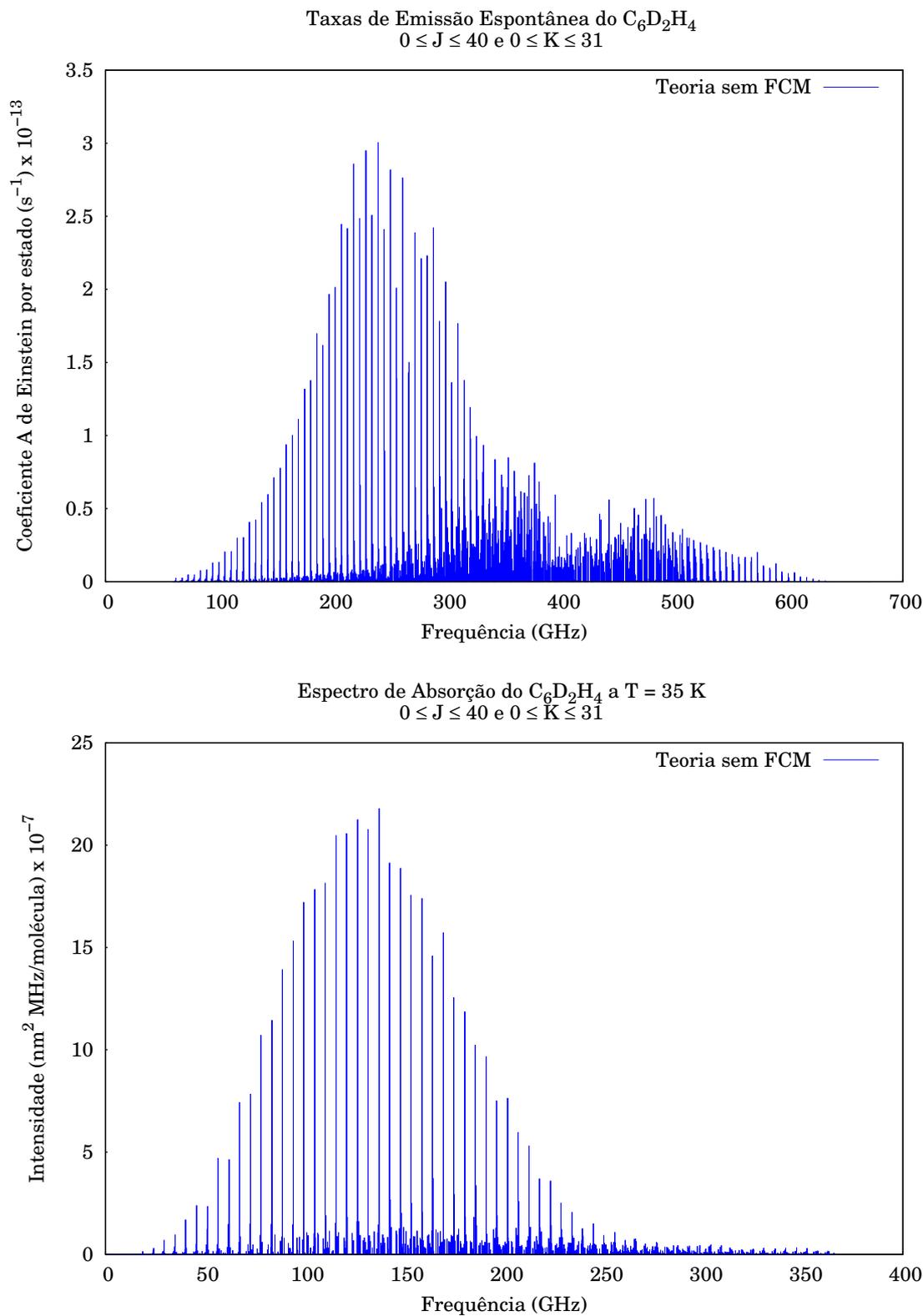
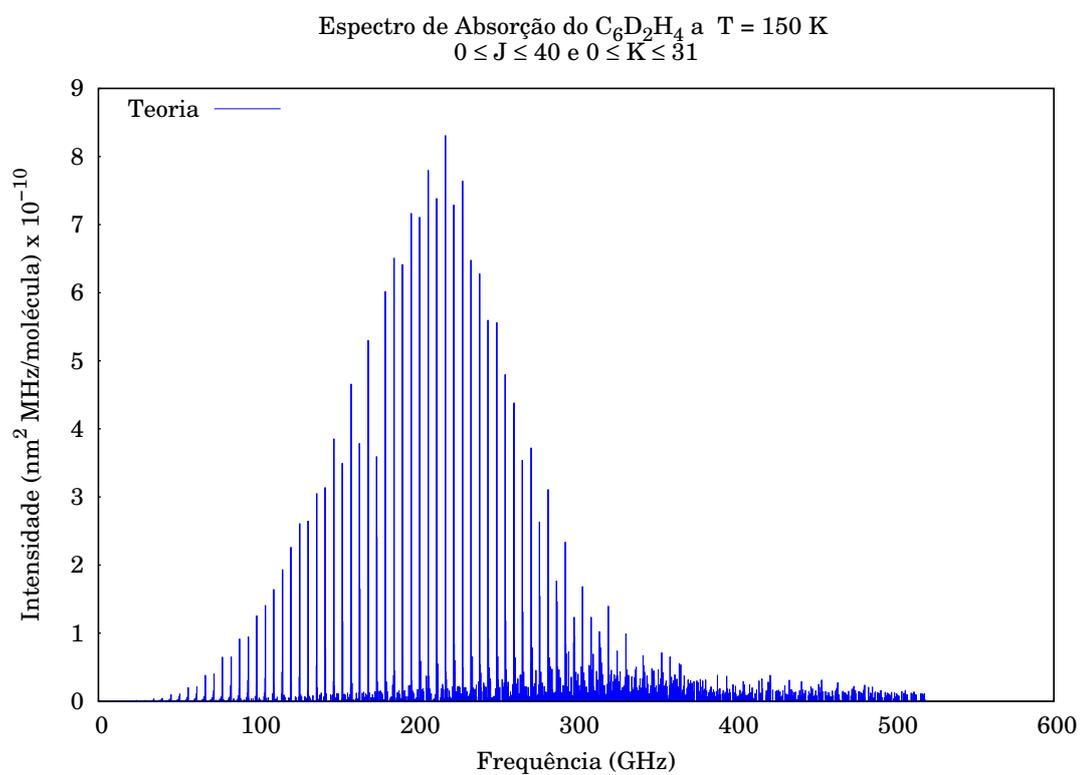


Figura 5.13: Taxas de emissão espontânea por estado teóricas e espectro de absorção rotacional teórico 35 K do  $C_6D_2H_4$ . Nenhum fator de correção foi utilizado neste gráfico.

Figura 5.14: Espectro de absorção rotacional teórico a 150 K do  $C_6D_2H_4$ .

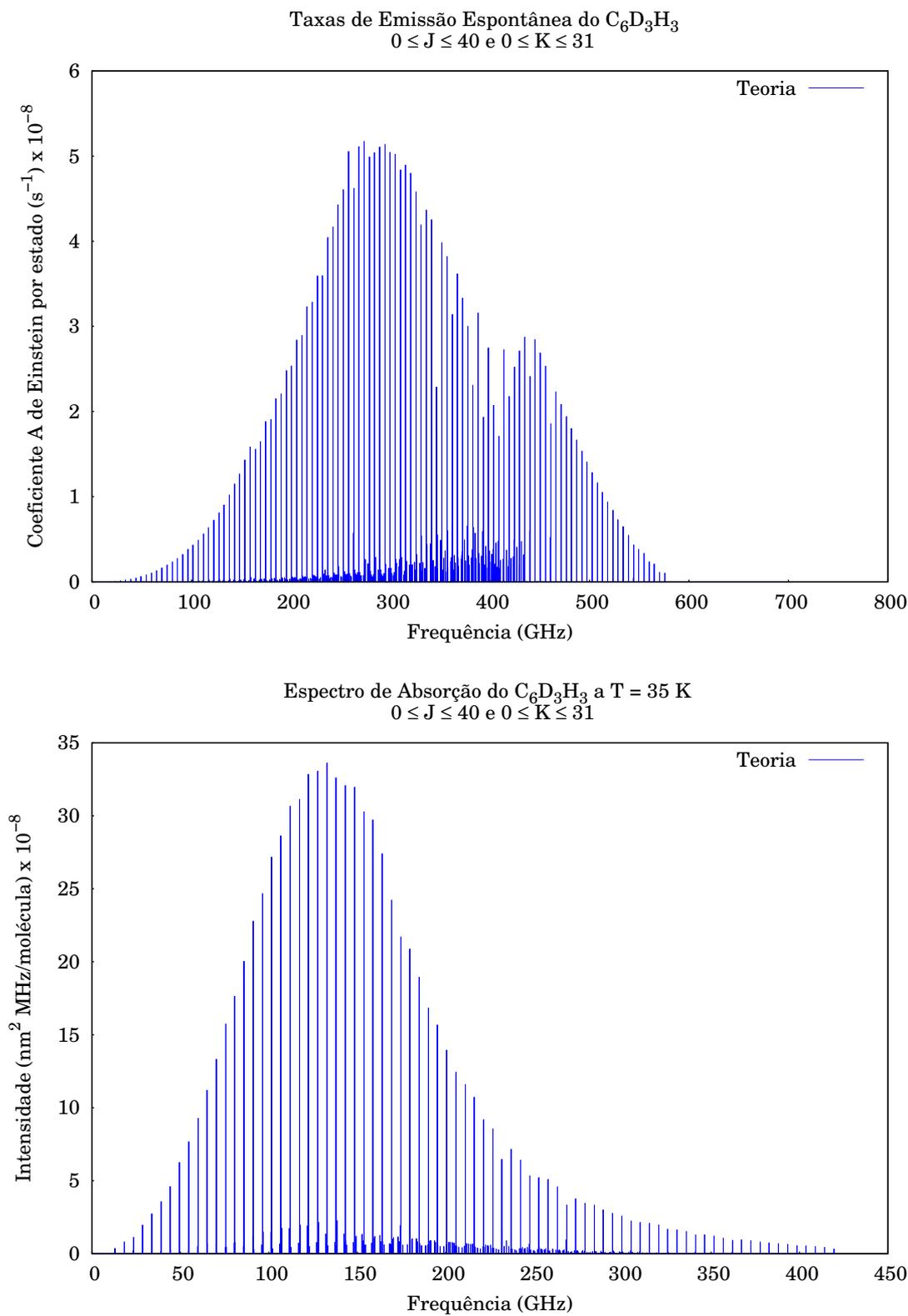


Figura 5.15: Taxas de emissão espontânea por estado teóricas e espectro de absorção rotacional teórico a 35 K do  $C_6D_3H_3$ .

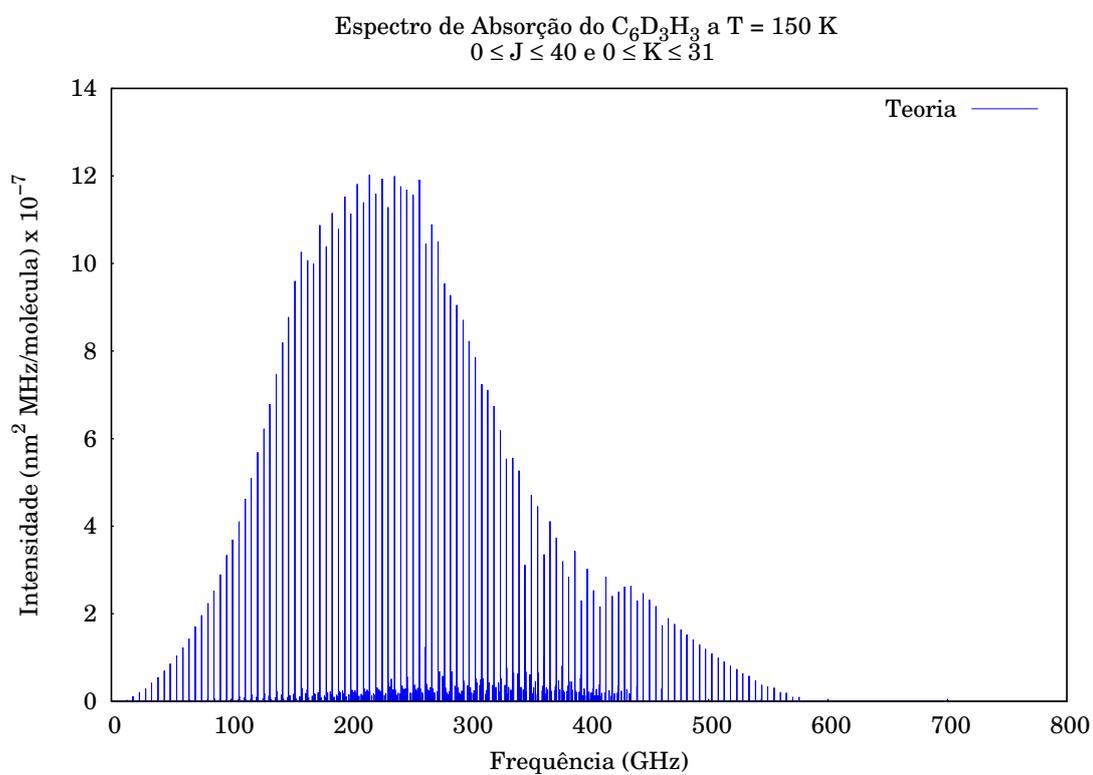


Figura 5.16: Espectro de absorção rotacional teórico a 150 K do  $C_6D_3H_3$ .

## Capítulo 6

### Conclusões Gerais e perspectivas

A simbiose entre a FNMC e a ZPVC se mostrou extremamente satisfatória na descrição do MD isotópico de diversos sistemas moleculares que sofreram substituições isotópicas. A metodologia demonstrou ser consistente também no estudo de sistemas com MD permanente que foram isotopicamente substituídos. A maior parte destas substituições foi feita trocando átomos de hidrogênio por átomos de deutério. Excessão a esta regra foi a substituição do carbono 12 pelo carbono 13 que estudamos nos isotopólogos do etano. No total estudamos os MD de 16 isotopólogos de 6 moléculas diferentes: hidrogênio, etileno, etano, água, propano e benzeno. Para a maioria destes sistemas os MD obtidos aqui estão dentro da barra de erro experimental ou muito próxima dela.

Na comparação entre os resultados BO e FNMC ficou claro que a utilização desta última foi o fator crucial para atingirmos a acurácia necessária na utilização das correções vibracionais. Em todos os sistemas investigados os MD, ou as variações nos mesmos, tinham uma ordem de grandeza entre  $10^{-2}$  e  $10^{-4}$  *debye* e a FNMC atuou satisfatoriamente nesta ordem. Como a maior parte dos sistemas estudados aqui são descritos, do ponto de vista da estrutura eletrônica, por uma única estrutura de Lewis, o que equivale dizer um único determinante de Slater, o nível de teoria SCF foi suficiente na descrição dos sistemas. A exceção foram os isotopólogos da água que dado os *lone pairs* que existem nesta molécula necessitam de algum nível de correlação eletrônica. A melhor descrição para os MD destes sistemas foi encontrada utilizando a teoria do funcional densidade para diversos funcionais

híbridos.

O cálculo para a molécula de água demonstrou também que a instabilidade numérica, que é verificada ao utilizarmos métodos MCSCF para os demais sistemas, desaparece, o que valida nosso argumento para utilização do método SCF. Além disto, o desempenho satisfatório obtido para o MD da água no nível de cálculo DFT abre possibilidades para que possamos empregar este nível de correlação para estudar diversos sistemas. Uma primeira perspectiva que temos é a de refazer em DFT todos os cálculos feitos em SCF. Porém este é um tipo de estudo que demanda uma investigação cautelosa acerca dos funcionais a serem utilizados. Também nos parece ser possível dar continuidade a este trabalho calculando os MD para aglomerados (clusters) de água, pois mesmo que pacote Dalton 2.0 não tenha ainda implementado em seu código o tratamento para relações de dispersão, cruciais para tratar pontes de hidrogênio, seria interessante avaliar o efeito da FNMC nestes sistemas. Mais uma vez o método DFT nos parece ser o candidato ideal. Dando continuidade aos cálculos SCF planejamos calcular os MD para diversos sistemas de interesse astrofísico como alguns hidrocarbonetos deuterados, sejam eles aromáticos ou não.

Existem boas possibilidades para o estudo de sistemas como propeno, ciclopropano, naltaleno, antraceno, tetraceno entre outros. Também temos interesse em estudar o MD de algumas variantes deuteradas de aminoácidos como a alanina por exemplo. Em paralelo vamos tentar investigar as melhores constantes rotacionais sendo que avanços significativos podem ser obtidos se fizermos um estudo mais acurado de método e base. Inclusive, como o cálculo das constantes rotacionais independe do uso da FNMC, podemos utilizar outros pacotes computacionais que utilizam abordagens mais completas para o tratamento destas constantes.

Obtivemos os espectros de absorção para diversas temperaturas de interesse astrofísico e os coeficientes de einstein de emissão espontânea por estado para isotopólogos do hidrogênio e do benzeno. Inclusive reportamos pela primeira vez as intensidades do espectro rotacional para o  $C_6D_2H_4$  e obtivemos pela primeira o espectro rotacional sintético totalmente *ab initio* do  $C_6D_3H_3$ . A segurança no uso da metodologia veio da boa comparação que obtivemos

entre nossos resultados teóricos e resultados experimentais disponíveis na literatura para o  $C_6DH_5$ .

Com a nossa metodologia estabelecida podemos explorar as mais diversas funcionalidades do programa PGOPHER e tratar sistemas lineares diatômicos e poliatômicos, bem como rotores simétricos e assimétricos em diversas temperaturas. Vale destacar que apesar de nossos MD serem feitos a 0 K, acreditamos que o emprego deste MD para um estudo que envolva temperatura seja muito razoável, até porque não existem métodos suficientemente confiáveis para incluir temperatura num processo do tipo ZPVC. Podemos expressar as intensidades de absorção em diversos sistemas de unidades, obter os coeficientes de Einstein ou mesmo as intensidades de emissão espontânea. O programa também calcula os níveis de energia rotacionais e as funções partição para uma dada temperatura. Ainda é possível computar efeitos de alargamento de linha natural e Doppler, simular efeito Stark estático e dinâmico dentre outras funcionalidades.

Portanto pretendemos iniciar colaborações com grupos experimentais e teóricos em espectroscopia molecular e astroquímica para que possamos ampliar os horizontes de possibilidades e quem sabe aproveitar a disponibilidade de tecnologia apropriada e propor a detecção de diversos sistemas. Como já citamos na introdução, existem diversas possibilidades de estudos de sistemas de isotólogos nos contextos de moléculas polares frias e ultrafrias e também em nanociência. Explorar esses campos é outra de nossas perspectivas na seara dos estudos de isotólogos.

## Referências Bibliográficas

- [1] IUPAC. International union of pure and applied chemistry, 2006. <http://www.iupac.org/goldbook>.
- [2] L. D. Carr, D. De Mille, R. V. Krems, and J. Ye. *N. J. of Phys.*, 11:055049, 2009.
- [3] U. Schloder, C. Silber, and C. Zimmermann. *Appl. Phys. B*, 73:801, 2001.
- [4] P. S. Zuchowski and J. M. Hutson. *Phys. Rev. A*, 79:062708, 2009.
- [5] P. Chun Ke and R. Qiao. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:373101, 2007.
- [6] Min Ge, U. Nagel, D. Huvonen, T. Room, S. Mamone, H. Levitt, M. Caravetta, Y. Murata, K. Komatsu, X. Lei, and N. J. Turro. *J. Chem. Phys.*, 135:114511, 2011.
- [7] K. Kurotobi and Y. Murata. *Science*, 333:613, 2011.
- [8] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, and A. Nudelman. *J. Org. Chem.*, 62:7512, 1997.
- [9] D. C. Morton. *Astrophys. J.*, 221:85, 1975.
- [10] W. D. Langer, M. A. Frerking, R. A. Linke, and R. W. Wilson. *Astrophys. J.*, 232:L169, 1979.
- [11] C. M. Wright and E. F. van Dishoeck. *Astrophys. J.*, 515:L29, 1999.
- [12] B. E. Turner. *Astrophys. J.*, 362:L29, 1990.
- [13] S. D. Rodgers and S. B. Charnley. *Plan. Sp. Sci.*, 50:1125, 2002.
- [14] E. Roueff and M. Gerin. *Sp. Sci. Rev.*, 106:61, 2003.

- [15] C. Vastel, T. G. Phullips, C. Ceccarelli, and J. Pearson. *Astrophys. J.*, 593:L97, 2003.
- [16] D. S. Laurretta and H. Y. McSween Jr. *Meteorites and the Early solar System II*. The University of Arizona Press, Arizona, 2006.
- [17] C. Ceccarelli, C. Dominik, E. Caux, B. Lefloch, and P. Caselli. *Astrophys. J.*, 631:L81, 2005.
- [18] H. M. Butner, S. B. Charnley, C. Ceccarelli, S. D. Rodgers, and J. R. Pardo. *Astr. J.*, 659:L137, 2007.
- [19] L. N. Fletcher, G. S. Orton, N. A. Teanby, P. G. J. Irwin, and G. L. Bjoraker. *Icarus*, 199:351, 2009.
- [20] C. H. Townes and A. L. Schawlow. *Microwave Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [21] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. John Wiley, New York, 1975.
- [22] W. Gordy and R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectroscopy*. John Wiley, New York, 1984.
- [23] Peter F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford, London and New York, 2005.
- [24] F. Stanton C. Puzzarini, J and J. Gauss. *Int. Rev. in Phys. Chem.*,, 29:273, 2010.
- [25] G. Winnewisser, F. Lewen, S. Thorwirth, M. Behnke, J. Hhan, J. Gauss, and E. Herbst. *Chem. Eur. J.*,, 9:5501, 2003.
- [26] A. J. Apponi, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus. *J. Chem. Phys.*, 111:3911, 1999.
- [27] M. C. McCarthy, A. J. Apponi, and P. Thaddeus. *J. Chem. Phys.*, 111:7175, 1999.
- [28] L. Sari, M. C. McCarthy, H. F. Schaefer III, and P. Thaddeus. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:11409, 2003.

- [29] M. C. McCarthy, S. Thorwirth, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:4096, 2004.
- [30] Jr. L. Spitzer. *Diffuse Matter in Space*. John Wiley and Sons, New York, 1968.
- [31] Jr. L. Spitzer. *Physical Processes in the Interstellar Medium*. John Wiley and Sons, New York, 1978.
- [32] K. Rohlfs and T. L. Wilson. *Tools of Radio Astronomy*. Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [33] A. G. G. M. Tielens. *The Physics and Chemistry of Interstellar Medium*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [34] J. Tennyson. *Astronomical Spectroscopy*. Imperial College Press, London, 2005.
- [35] E. Herbst. *Chem. Soc. Rev.*, 30:168, 2001.
- [36] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [37] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [38] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Cristal Lattices*. Oxford University Press, New York, 1956.
- [39] J. R. Mohallem e F. V. Prudente em N. H. Morgon e K. Coutinho (Eds). *Capítulo 8 em Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [40] C. P. Gonçalves and J. R. Mohallem. *J. Comp. Chem.*, 25:1736, 2004.
- [41] J. R. Mohallem. *Theochem*, 709:11, 2004.
- [42] D. C. Assafrão, H. R. J. Walters, and J. R. Mohallem. *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. Sect. B*, 266:491, 2008.
- [43] D. C. Assafrão and J. R. Mohallem. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 43:155204, 2010.

- [44] D. C. Assafrão and J. R. Mohallem. *J. Phys. Conf. Ser. (Online)*, 199:012014, 2010.
- [45] D. C. Assafrão, H. R. J. Walters, F. Arretche, A. S. Dutra, and J. R. Mohallem. *Phys. Rev. A*, 84:022713, 2011.
- [46] C. P. Gonçalves and J. R. Mohallem. *Chem. Phys. Lett.*, 380:378, 2003.
- [47] D. C. Assafrão and J. R. Mohallem. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40:F85, 2007.
- [48] L. G. Diniz and J. R. Mohallem. *J. Chem. Phys.*, 128:214306–1, 2008.
- [49] J. R. Mohallem, T. de O. Coura, L. G. Diniz, G. de Castro, D. C. Assafrão, and T. Heine. *J. Phys. Chem. A*, 118(38):8896, 2008.
- [50] O. L. Polyansky, N. F. Zobov, S. Viti, J. Tennyson, P. F. Bernath, and L. Wallace. *Science*, 277:346, 1997.
- [51] A. Callegari, P. Theule, J. S. Muentner, R. N. Tolchenov, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, and T. R. Rizzo. *Science*, 297:993, 2002.
- [52] O. L. Polyansky, A. Csazar, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, and P. J. Knowles. *Science*, 299:539, 2003.
- [53] C. E. Clifford and D. J. Malik. *J. Chem. Phys.*, 87:2806, 1987.
- [54] H. Wei and T. Carrington. *J. Chem. Phys.*, 97:3029, 1992.
- [55] D. Sundholm, J. Gauss, and R. Ahlrichs. *Chem. Phys. Lett.*, 243:264, 1995.
- [56] M. C. Bohm, J. Schulte, and R. Ramirez. *Int. J. Quantum Chem.*, 86:280, 2002.
- [57] K. Ruud, P.O. Astrand, and P. R. Taylor. *J. Comp. Methods Sci Eng.*, 3:7, 2003.
- [58] A. Russel and M. Spackman. *Mol. Phys.*, 84:1239, 1995.
- [59] P.O. Astrand e K. V. Mikkelsen. *J. Chem. Phys.*, 104:648, 1996.
- [60] P.O. Astrand, K. Ruud, K. V. Mikkelsen, and T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, 110:9463, 1999.

- [61] P-O. Astrand, K. Ruud, and D. Sundholm. *Theor. Chem. Acc.*, 103:365, 2000.
- [62] K. Ruud, P.O. Astrand, and P. R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 112(112):2655, 2000.
- [63] P.O. Astrand, K. Ruud, and P. R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 112:2668, 2000.
- [64] Dalton, a molecular electronic structure program, release 2.0, 2005. <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [65] R. T. Pack and J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 49:4009, 1968.
- [66] R. T. Pack. *Phys. Rev. A*, 32:2022, 1985.
- [67] General atomic and molecular electronic structure system, 2004. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.
- [68] A. M. Koster, P. Calaminici, M. E. Casida, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursoot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. del Campo, S. Patchkovskii, J. U. Reveles, D. R. Salahub, and A. Vela. *demon 2k*, 2006.
- [69] M. Haupp, M. Buhl, and V. G. Malkin. *Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [70] P-O. Astrand, G. Karlstrom, A. Engdahl, and B. Nelander. *J. Chem. Phys.*, 102:3534, 1995.
- [71] C. W. Kern and R. L. Matcha. *J. Chem. Phys.*, 49:2081, 1968.
- [72] E. Hylleraas. *Z. Physik*, 65:209, 1930.
- [73] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [74] M. Toyama, T. Oka, and Y. Morino. *J. Mol. Spec.*, 13:193, 1964.
- [75] K. Ruud, P.O. Astrand, and P. R. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:4826, 2001.
- [76] T. A. Ruden, P. R. Taylor, and T. Helgaker. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:1951, 2003.

- [77] David M. Bishop. *Group Theory and Chemistry*. Dover Publications, Inc., Mineola, 1973.
- [78] Henry F. Schaefer III. *The Electronic Structure of Atoms and Molecules: A Survey of Rigorous Quantum Mechanics Results*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Philippines, 1972.
- [79] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [80] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [81] P. G. Drakopoulos and G. C. Tabisz. *Phys. Rev. A*, 36:5556, 1987.
- [82] L. Ulivi, P. De Natale, and M. Inguscio. *Astr. J.*, 378:L29, 1991.
- [83] S. M. Blinder. *J. Chem. Phys.*, 32:105pa, 1959.
- [84] L. Wolniewicz. *Can. J. Phys.*, 54:672, 1976.
- [85] A. L. Ford and J. C. Browne. *Phys. Rev. A*, 16:1992, 1977.
- [86] W. R. Thorson, J. H. Choi, and S. N. Knudson. *Phys. Rev. A*, 31:22, 1985.
- [87] W. R. Thorson, J. H. Choi, and S. N. Knudson. *Phys. Rev. A*, 31:34, 1985.
- [88] K. Strasbuger. *J. Chem. Phys.*, 89:134103, 2009.
- [89] M. Cafiero and L. Adamowicz. *Phys. Rev. Lett.*, 34:073001, 2002.
- [90] B. T. Sutcliffe and R. G. Woolley. *Chem. Phys. Lett.*, 408:445, 2005.
- [91] F. M. Fernández. *J. Chem. Phys.*, 130:166101, 2009.
- [92] K. Pachucki and J. Komasa. *Phys. Rev. A*, 78:052503–1, 2008.
- [93] E. Hirota and C. Matsumura. *J. Chem. Phys.*, 55:981, 1971.

- [94] E. Hirota, K. Matsumura, M. Imachi, M. Fujio, Y. Tsuno, and C. Matsumura. *J. Chem. Phys.*, 66:2660, 1977.
- [95] E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, K. Yoshida, I. Yamaguchi, and K. Machida. *J. Mol. Spec.*, 89:223, 1981.
- [96] H. Hollenstein, R. R. Marquardt, M. Quack, and M. A. Suhm. *J. Chem. Phys.*, 101:3588, 1994.
- [97] K. Matsumura, T. Tanaka, Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota. *J. Phys. Chem.*, 84:1793, 1980.
- [98] G. Cazzoli, C. Puzzarini, L. Fusina, and F. Tamassia. *J. Mol. Spec.*, 247:117, 2008.
- [99] Roy McWeeny and B. T. Sutcliffe. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London and New York, 1969.
- [100] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. Schleyer, and J. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [101] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [102] J. Olsen. *Int. J. Quantum Chem.*, 00:1, 2011.
- [103] B. O. Ross, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn. *Chem. Phys.*, 48:157, 1980.
- [104] B. O. Ross. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 14:175, 1980.
- [105] P. Malmqvist, A. Rendell, and B. O. Ross. *J. Phys. Chem.*, 94:5477, 1990.
- [106] H. Jørgen, Aa. Jensen, P. Jorgensen, H. Agren, and J. Olsen. *J. Chem. Phys.*, 88:3834, 1987.
- [107] V. Bakken and T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, 117:9160, 2002.

- [108] R. Lindth, G. Karlstrom A. Bernhardsson, and P. Malmqvist. *Chem. Phys.*, 251:141, 1996.
- [109] C. Puzzarini and P. R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 122:054315, 2005.
- [110] K. Kim and K. D. Jordan. *J. Phys Chem.*, 98:10089, 1994.
- [111] K. Coutinho, R. C. Guedes, B. J. Costa Cabral, and S. Canuto. *Chem. Phys. Lett.*, 369:345, 2003.
- [112] I. Ozier and W. L. Meertz. *Can. J. Phys.*, 62:1844, 1984.
- [113] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:1997, 1955.
- [114] B. Kolb and T. Thonhauser. *Phys. Rev. B*, 84:045116, 2011.
- [115] D. R. Lide. *J. Chem. Phys.*, 33:1514, 1960.
- [116] J. S. Muentner and V. W. Laurie. *J. Chem. Phys.*, 45:855, 1966.
- [117] J. Hoyland. *J. Amer. Chem. Soc.*, 90:2227, 1967.
- [118] W. J. Hehre and J. A. Pople. *J. Amer. Chem. Soc.*, 92:2191, 1969.
- [119] L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, and J. A. Pople. *J. Amer. Chem. Soc.*, 93:5339, 1971.
- [120] Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base CCCBDB. <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [121] E Fliege and H. Dreizler. *Z. Naturforsch*, 42A:72, 1987.
- [122] S. Shostak, W. L. Ebenstein, and J. S. Muentner. *J. Chem. Phys.*, 94:5875, 1991.
- [123] T. R. Dyke and J. S. Muentner. *J. Chem. Phys.*, 59:3125, 1973.
- [124] L. Lodi, R. N. Tolchenov, J. Tennyson, A. E. Lynas-Grays, S. V. Shirin, N. F. Zobov, OI L. Polyansky, A. G. Csaszar, J. N. P. van Stralen, and L. Visscher. *J. Chem. Phys.*, 128:044304–1, 2008.

- [125] S. L. Hobson, E. F. Valeev, Attila G. Csaszar, and J. F. Stanton. *Mol. Phys.*, 107:1153, 2009.
- [126] M. W. Schmidt and M. S. Gordon. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 49:233, 1998.
- [127] B. S. Ray. *Z. Physik*, 78:74, 1932.
- [128] James K. G. Watson. in *Vibrational Spectra and Structure*, volume 6. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [129] L. Margules, R. A. Motiyenko, E. A. Alekseev, and J. Demaison. *J. Mol. Spec.*, 260:23, 2010.
- [130] R. A. Motiyenko, L. Margules, E. A. Alekseev, J. C. Guillemin, and J. Demaison. *J. Mol. Spec.*, 264:94, 2010.
- [131] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, 45:1360, 1966.
- [132] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, 46:1935, 1967.
- [133] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, 48:181, 1968.
- [134] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, 48:4517, 1968.
- [135] Colin M. Western. Pgpopher, a program for simulating rotational structure, 2006. <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [136] Z. Kisiel. Prospe - programs for rotational spectroscopy, .
- [137] H. M. Pickett. *J. Mol. Spec.*, 148:371, 1991.
- [138] H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, and H. S. P. Muller. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60:883, 1998.
- [139] H. S. P. Muller, S. Thorwirth, D. A. Roth, and G. Winnewisser. *Astron. Astrophys.*, 370:L49, 2001.

- [140] H. S. P. Muller, F. Scloder, Jurgen Stutzki, , and G. Winnewisser. *J. Mol. Struc.*, 742:215, 2005.
- [141] S. Saha and C. M. Western. *J. Chem. Phys.*, 125:224307, 2006.
- [142] A. S. Case, C. G. Heid, C. M. Western, and F. Fleming Crim. *J. Chem. Phys.*, 136:124310, 2012.
- [143] J. R. Gascooke, U. N. Alexander, and W. D. Lawrence. *J. Chem. Phys.*, 136:134309, 2012.
- [144] Wikipedia the free encyclopedia. List of interstellar and circumstellar molecules, 2012. [http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_interstellar\\_and\\_circumstellar\\_molecules](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_interstellar_and_circumstellar_molecules).
- [145] D. E. Woon. List of interstellar and circumstellar molecules, 2012. [http://www.astrochymist.org/astrochymist\\_ism.html](http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html).
- [146] Holger S. P. Muller et. al. The cologne database for molecular spectroscopy, 2001. <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/>.
- [147] Th. Henning and F. Salama. *Science*, 282:2204, 1998.
- [148] P. Ehrenfreund and S. B. Charnley. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 38:427, 2000.
- [149] W. D. Langer, T. Velusamy, T. B. H. Kuiper, R. Peng, M. C. McCarthy, M. J. Travers, A. Kovacs, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus. *Astrophys. J. Lett.*, 480:L63, 1997.
- [150] J. M. Hollis, F. J. Lovas, and P. R. Jewell. *Astrophys. J.*, 540:L107, 2000.
- [151] Y. Kuan, S. B. Charnley, H. Huang, W. Tseng, and Z. Kisiel. *Astrophys. J.*, 593:848, 2003.
- [152] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. E. Malek. *Science*, 329:1180, 2010.
- [153] C. Leidlmair, P. Bartl, H. Schobel, S. Denifl, M. Probst, P. Scheier, and O. Echt. *Astrophys. J. Lett.*, 738:L4, 2011.

- [154] J. R. Platt. *Astrophys. J.*, 123:486, 1956.
- [155] Mary Lea Heger. *Lick Observatory bulletin, no. 337: Further study of the sodium lines in class B stars ; The spectra of certain class B stars in the regions 5630A-6680A and 3280A-3380A ; Note on the spectrum of [gamma] Cassiopeiae between 5860A and 6600A.* University of California Press, 1922.
- [156] D. K. Bohme. *Chem. Rev.*, 92:1487, 1992.
- [157] E. L. Varetti. *J. Mol. Struc.*, 429:121, 1998.
- [158] C. Joblin, A. G. G. M. Tielens, T. R. Geballe, and D. H. Wooden. *Astrophys. J. Lett.*, 460:L119, 1996.
- [159] A. Scott and W. W. Duley. *Astrophys. J. Lett.*, 472:L123, 1996.
- [160] A. Scott, W. W. Duley, and G. P. Pinho. *Astrophys. J. Lett.*, 489:L193, 1997.
- [161] U. P. Vijh, A. N. Witt, and K. D. Gordon. *Astrophys. J.*, 606:L65, 2004.
- [162] S. Iglesias-Groth, A. Manchado, R. Rebolo, J. I. Gonzalez Hernandez, D. A. Garc a-Hern andez, and D. L. Lambert. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 407:2157, 2012.
- [163] S. Thorwirth, P. Theule, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus. *Astrophys. J.*, 662:1309, 2007.
- [164] . G. Roseboom, S. Oliver, and D. Farrah. *Astrophys. J. Lett.*, 699:L1, 2009.
- [165] H. Knorke, J. Langer, J. Oomens, and O. Dopfer. *Astrophys. J. Lett.*, 706:L66, 2009.
- [166] O. Berne, A. Fuente, J. R. Goicoechea, P. Pilleri, M. Gonz lez-Garc a, and C. Joblin. *Astrophys. J. Lett.*, 706:L160, 2009.
- [167] E. Peeters, L. J. Allamandola, Jr. C. W. Bauschlicher, D. M. Hudgins, S. A. Sandford, and A. G. G. M. Tielens. *Astrophys. J.*, 604:252, 2004.

- [168] B. M. Jonesa, F. Zhanga, R. I. Kaisera, A.l Jamalc, A. M. Mebelc, M. A. Cordinerd, and S. B. Charnleyd. *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 108:452, 2010.
- [169] A. M. Heras J. Cernicharo and, A. G. G. M. Tielens, J. R. Pardo, F. Herpin, M. Guelin, and L. B. F. M. Waters. *Astrophys. J. Lett.*, 546:L123, 2001.
- [170] Foreword from Editorial Board. *C. R. Physique*, 13:1, 2012.
- [171] A. R. W. McKellar. *Canadian J. Phys.*, 51:389, 1973.
- [172] L. Ulivi, Z. F. Lu, and G. C. Tabisz. *Phys. Rev. A*, 40:642, 1989.
- [173] Herbert M. Pickett et. al. Jpl/nasa-spec, 1991. <http://spec.jpl.nasa.gov/>.
- [174] K. M. Evenson, D. A. Jennings, J. M. Brown, L. R. Zink, K. R. Leopold, Vanek M. D, and I. G. Nolt. *Astr. J.*, 330:L135, 1988.
- [175] P. Essenwanger and H. P. Gush. *Canadian J. Phys.*, 62:1680, 1984.
- [176] M. Oldani and A. Bauder. *Chem. Phys. Lett.*, 108:7, 1984.
- [177] M. Oldani, R. Widmer, G. Grassi, and A. Bauder. *J. Mol. Struc.*, 190:31, 1988.
- [178] K.P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Co., 1979.
- [179] E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, and J. L. Duncan. *J. Mol. Spec.*, 89:285, 1981.
- [180] D. E. Shaw, D. W. Lepard, and H. L. Welsh. *J. Chem. Phys.*, 42:3736, 1965.
- [181] J. Urbana, P. R. Schreiner, G. Vacekd, P. von Rague Schleyerc, J. Q. Huang, and J. Leszczynskia. *Chem. Phys. Lett.*, 264:441, 1997.
- [182] J.L. Duncan, R.A. Kelly, G.D. Nivellini, and F. Tullini. *J. Mol. Spec.*, 98:87, 1983.
- [183] G. Herzberg. *Electronic Spectra and Electronic Etructure of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, New York, 1966.

- [184] D. Van Lerberghe, I. J. Wright, and J. L. Duncan. *J. Mol. Spec.*, 42:251, 1972.
- [185] K. H. Hellwege and A. M. Hellwege. *Group II: Atomic and Molecular Physics Volume 7: Structure Data of Free Polyatomic Molecules*. Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [186] T. Shimanouchi. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume 1*. NSRDS NBS-39.
- [187] A. R. Hoy and P. R. Bunker. *J. Mol. Spec.*, 74:1, 1979.
- [188] K. P. Huber and G. Herzber. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Co, 1979.
- [189] E. L. Varetti. *J. Mol. Struc.*, 429:121, 1998.

# Apêndice A

## Geometrias e frequências vibracionais

### A.1 Frequências vibracionais dos isotopólogos do hidrogênio

$H_2$	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/CAS	Efetiva/CAS	Experimental[178]
$\omega$	4481,46	4481,46	4417,10	4399.57	4401,2
$HD$	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/CAS	Efetiva/CAS	Experimental[178]
$\omega$	3881,18	3881,18	3825,81	3810.62	3813,15

Tabela A.1: Frequências vibracionais no equilíbrio, efetivas e experimentais do  $H_2$  e do  $HD$ , em unidades de  $cm^{-1}$ , calculadas em SCF e CASSCF com a base aug-cc-pVQZ.

## A.2 Geometrias dos isotopólogos do etano

$C_2H_6$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental[179]
$R_{CC}$	2,886	2,905	2,920	2,940	2,895
$R_{CH}$	2,098	2,073	2,062	2,111	2,067
$\angle_{CCH}$	111,2	111,3	111,2	111,4	111,2

$CD_3CH_3$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental[180]
$R_{CC}$	-	2,903	-	2,939	2,899
$R_{CH}$	-	2,069	-	2,107	-
$R_{CD}$	-	2,073	-	2,111	-
$\angle_{CCH}$	-	111,2	-	111,3	-
$\angle_{CCD}$	-	111,4	-	111,4	-

$^{13}CD_3\ ^{12}CH_3$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental
$R_{CC}$	-	2,903	-	2,925	-
$R_{CH}$	-	2,069	-	2,103	-
$R_{CD}$	-	2,073	-	2,107	-
$\angle_{CCH}$	-	111,2	-	111,2	-
$\angle_{CCD}$	-	111,4	-	111,4	-

$^{12}CD_3\ ^{13}CH_3$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental
$R_{CC}$	-	2,903	-	2,925	-
$R_{CH}$	-	2,069	-	2,103	-
$R_{CD}$	-	2,073	-	2,107	-
$\angle_{CCH}$	-	111,2	-	111,2	-
$\angle_{CCD}$	-	111,4	-	111,3	-

Tabela A.2: Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do etano.

### A.3 Frequências vibracionais dos isotopólogos do etano

$C_2H_6$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental[181]
$\omega_1$	3239,7	3239,8	3080,3	3057,64	2996,0
$\omega_2$	3214,4	3214,3	3074,4	3035,69	2954,0
$\omega_3$	3168,6	3168,4	3073,7	2986,19	2950,0
$\omega_4$	3160,1	3159,9	3053,1	2975,21	2896,0
$\omega_5$	1594,3	1594,3	3004,8	1514,34	1472,0
$\omega_6$	1591,5	1591,5	2991,7	1509,72	1469,0
$\omega_7$	1534,2	1534,1	1513,0	1437,33	1388,0
$\omega_8$	1495,3	1495,3	1511,2	1408,68	1379,0
$\omega_9$	1309,6	1309,6	1508,7	1235,90	1190,0
$\omega_{10}$	1061,1	1060,9	1506,2	1001,77	994,8
$\omega_{11}$	872,3	872,4	1443,4	819,61	822,0
$\omega_{12}$	336,2	336,4	1411,7	317,68	289,3
$\omega_{13}$	-	-	1248,2	-	-
$\omega_{14}$	-	-	1242,1	-	-
$\omega_{15}$	-	-	1022,4	-	-
$\omega_{16}$	-	-	827,3	-	-
$\omega_{17}$	-	-	324,1	-	-

Tabela A.3: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotopólogo  $C_2H_6$  do etano.

$CD_3CH_3$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental[182]
$\omega_1$	3227,3	3227,2	3063,3	3005,9	2970,0
$\omega_2$	3164,3	3164,2	3059,1	2943,0	2906,0
$\omega_3$	2392,0	2392,0	2993,6	2214,3	2222,0
$\omega_4$	2275,7	2275,6	2270,3	2103,0	2115,0
$\omega_5$	1591,6	1591,6	2266,9	1713,7	1472,0
$\omega_6$	1516,1	1516,1	2152,5	1428,5	1389,0
$\omega_7$	1222,1	1222,0	1510,0	1147,6	1123,0
$\omega_8$	1213,7	1213,7	1424,1	1142,6	1118,0
$\omega_9$	1147,0	1147,0	1155,9	1091,9	1063,0
$\omega_{10}$	958,9	958,8	1147,0	890,8	902,0
$\omega_{11}$	720,2	720,3	1087,7	691,6	678,0
$\omega_{12}$	291,2	291,4	916,6	321,1	253,0
$\omega_{13}$	-	-	675,0	-	-
$\omega_{14}$	-	-	264,3	-	-

Tabela A.4: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotopólogo  $CD_3CH_3$  do etano.

$^{13}\text{CD}_3\ ^{12}\text{CH}_3$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental
$\omega_1$	3227,3	3227,2	3063,3	3046,8	-
$\omega_2$	3164,3	3164,2	3059,1	2980,7	-
$\omega_3$	2374,9	2392,0	2993,6	2241,9	-
$\omega_4$	2269,5	2275,6	2254,1	2137,3	-
$\omega_5$	1591,5	1591,6	2250,8	1510,7	-
$\omega_6$	1515,8	1516,1	2146,6	1423,6	-
$\omega_7$	1208,4	1222,0	1510,0	1140,3	-
$\omega_8$	1198,6	1213,7	1423,8	1125,5	-
$\omega_9$	1143,9	1147,0	1142,0	1085,5	-
$\omega_{10}$	956,2	958,8	1084,7	903,6	-
$\omega_{11}$	717,3	720,2	914,6	674,5	-
$\omega_{12}$	291,2	291,4	672,6	275,1	-
$\omega_{13}$	-	-	264,3	-	-

Tabela A.5: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $\text{cm}^{-1}$ , para o isotópologo  $^{13}\text{CD}_3\ ^{12}\text{CH}_3$  do etano.

$^{12}\text{CD}_3\ ^{13}\text{CH}_3$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental
$\omega_1$	3215,6	3227,2	3052,3	3046,78	-
$\omega_2$	3160,7	3164,2	3048,1	2980,72	-
$\omega_3$	2392,0	2392,0	2990,2	2241,86	-
$\omega_4$	2275,7	2275,6	2270,3	2137,28	-
$\omega_5$	1589,5	1591,6	2266,9	1510,70	-
$\omega_6$	1504,0	1516,1	2152,4	1423,62	-
$\omega_7$	1219,2	1222,0	1508,3	1140,27	-
$\omega_8$	1203,7	1213,7	1412,7	1125,51	-
$\omega_9$	1146,8	1147,0	1152,5	1085,48	-
$\omega_{10}$	945,9	958,8	1137,5	903,63	-
$\omega_{11}$	720,2	720,2	1087,6	674,49	-
$\omega_{12}$	291,2	291,4	904,7	275,15	-
$\omega_{12}$	291,2	291,4	904,7	275,15	-
$\omega_{13}$	-	-	675,0	-	-
$\omega_{14}$	-	-	264,3	-	-

Tabela A.6: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $\text{cm}^{-1}$ , para o isotópologo  $^{12}\text{CD}_3\ ^{13}\text{CH}_3$  do etano.

#### A.4 Geometrias dos isotopólogos do etileno

$C_2H_4$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental[183]
$R_{CC}$	2,5016	2,5120	2,5375	2,5494	2,5303
$R_{CH}$	2,0443	2,0581	2,0783	2,0934	2,0522
$\angle_{CCH}$	121,59	121,60	121,68	121,67	121,20

$CD_2CH_2$ assimétrico					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental[95]
$R_{CC}$	-	2,5113	-	2,5485	2,5305
$R_{CH}$	-	2,0560	-	2,0912	2,0539
$R_{CD}$	-	2,0564	-	2,0914	2,0513
$\angle_{CCH}$	-	121,60	-	121,7	121,28
$\angle_{CCD}$	-	121,61	-	121,7	121,28

$CHDCHD$ cis					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental
$R_{CC}$	-	2,5113	-	2,5485	-
$R_{CH}$	-	2,0562	-	2,0914	-
$R_{CD}$	-	2,0564	-	2,0914	-
$\angle_{CCH}$	-	121,54	-	121,6	-
$\angle_{CCD}$	-	121,67	-	121,7	-

Tabela A.7: Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do etileno.

## A.5 Frequências vibracionais dos isotopólogos do etileno

$C_2H_4$					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental[184]
$\omega_1$	3393,8	3394,2	3207,3	3207,3	-
$\omega_2$	3365,0	3365,4	3181,1	3181,1	-
$\omega_3$	3305,6	3305,9	3125,7	3125,7	-
$\omega_4$	3283,9	3284,2	3101,7	3101,7	-
$\omega_5$	1813,7	1813,0	1700,7	1700,7	-
$\omega_6$	1573,6	1573,5	1487,0	1487,0	-
$\omega_7$	1466,8	1466,5	1382,1	1382,1	-
$\omega_8$	1329,5	1329,7	1262,0	1262,0	-
$\omega_9$	1123,0	1122,8	1053,4	1053,4	-
$\omega_{10}$	1093,9	1094,1	989,1	989,1	-
$\omega_{11}$	1080,8	1080,6	978,5	978,5	-
$\omega_{12}$	883,1	882,8	830,2	830,2	-

Tabela A.8: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotopólogo  $C_2H_4$  do etano.

$CD_2CH_2$ assimétrico					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental
$\omega_1$	3379,6	3380,0	3194,3	3194,3	
$\omega_2$	3295,0	3295,3	3114,0	3114,0	
$\omega_3$	2518,5	2518,7	2380,1	2380,1	
$\omega_4$	2416,1	2416,2	2282,1	2282,1	
$\omega_5$	1756,1	1755,4	1648,0	1648,0	
$\omega_6$	1510,1	1509,9	1424,6	1424,6	
$\omega_7$	1234,8	1234,9	1171,7	1171,7	
$\omega_8$	1115,1	1115,0	1052,2	1052,3	
$\omega_9$	1088,5	1088,5	983,1	983,1	
$\omega_{10}$	972,7	972,5	912,4	912,4	
$\omega_{11}$	860,7	860,7	780,2	780,2	
$\omega_{12}$	732,1	731,8	688,7	688,7	

Tabela A.9: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotopólogo  $CD_2CH_2$  do etano.

<i>CHDCHD cis</i>					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/RAS	Efetiva/RAS	Experimental
$\omega_1$	3352,2	3352,5	3168,8	3168,8	-
$\omega_2$	3327,1	3327,5	3144,0	3144,0	-
$\omega_3$	2488,4	2488,5	2351,0	2351,0	-
$\omega_4$	2438,9	2439,1	2304,4	2304,4	-
$\omega_5$	1742,7	1742,0	1634,2	1634,2	-
$\omega_6$	1457,1	1457,1	1378,4	1378,4	-
$\omega_7$	1324,1	1323,8	1247,9	1247,9	-
$\omega_8$	1124,0	1124,0	1066,0	1066,0	-
$\omega_9$	1105,8	1105,8	1012,2	1012,2	-
$\omega_{10}$	958,3	958,1	877,0	877,0	-
$\omega_{11}$	854,7	854,7	783,7	783,7	-
$\omega_{12}$	709,4	709,1	667,0	667,0	-

Tabela A.10: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotópulo *CHDCHD* do etileno.

## A.6 Geometrias dos isotopólogos do propano

$C_3H_8$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental[185]
$R_{CC}$	2,888	2,931	2,884
$R_{CH}$	2,065	2,069	2,071
$R_{CH}$	2,062	2,039	2,058
$R_{CH}$	2,064	2,039	2,067
$\angle_{CCC}$	113,1	112,5	112,4
$\angle_{CCH}$	111,2	111,0	111,8
$\angle_{CCH}$	111,1	111,1	110,6
$\angle_{CCH}$	109,3	109,3	109,5

$CH_3CD_2CH_3$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$R_{CC}$	-	2,931	-
$R_{CD}$	-	2,067	-
$R_{CH}$	-	2,039	-
$R_{CH}$	-	2,039	-
$\angle_{CCC}$	-	112,5	-
$\angle_{CCH}$	-	111,0	-
$\angle_{CCH}$	-	111,1	-
$\angle_{CCD}$	-	109,3	-

$CD_3CH_2CD_3$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$R_{CC}$	-	2,929	-
$R_{CH}$	-	2,069	-
$R_{CD}$	-	2,045	-
$R_{CD}$	-	2,045	-
$\angle_{CCC}$	-	112,5	-
$\angle_{CCD}$	-	110,9	-
$\angle_{CCD}$	-	110,9	-
$\angle_{CCH}$	-	109,3	-

$CHD_2CH_2CHD_2$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$R_{CC}$	-	2,931	-
$R_{CH}$	-	2,069	-
$R_{CH}$	-	2,045	-
$R_{CD}$	-	2,043	-
$\angle_{CCH}$	-	112,4	-
$\angle_{CCD}$	-	110,9	-
$\angle_{CCH}$	-	111,0	-
$\angle_{CCH}$	-	109,3	-

Tabela A.11: Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do propano.

## A.7 Frequências vibracionais dos isotopólogos do propano

	$C_3H_8$		
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental[186]
$\omega_1$	3229,9	3287,0	2977,0
$\omega_2$	3228,5	3281,2	2973,0
$\omega_3$	3224,1	3278,1	2968,0
$\omega_4$	3214,2	3275,7	2967,0
$\omega_5$	3183,5	3232,3	2962,0
$\omega_6$	3164,5	3210,1	2887,0
$\omega_7$	3156,5	3203,7	1476,0
$\omega_8$	3154,2	3197,6	1472,0
$\omega_9$	1608,1	1599,2	1464,0
$\omega_{10}$	1600,4	1593,7	1462,0
$\omega_{11}$	1589,6	1581,0	1451,0
$\omega_{12}$	1586,1	1579,3	1392,0
$\omega_{13}$	1582,2	1575,4	1378,0
$\omega_{14}$	1523,1	1501,1	1338,0
$\omega_{15}$	1519,0	1492,6	1278,0
$\omega_{16}$	1465,7	1452,5	1192,0
$\omega_{17}$	1408,7	1398,0	1158,0
$\omega_{18}$	1303,8	1300,5	1054,0
$\omega_{19}$	1263,3	1247,5	940,0
$\omega_{20}$	1126,3	1094,8	922,0
$\omega_{21}$	993,1	974,4	869,0
$\omega_{22}$	965,0	944,6	748,0
$\omega_{23}$	926,5	899,8	369,0
$\omega_{24}$	795,3	768,2	268,0
$\omega_{25}$	392,4	380,0	216,0
$\omega_{26}$	295,1	240,1	-
$\omega_{27}$	232,5	111,4	-

Tabela A.12: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotopólogo  $C_3H_8$  do propano.

$CH_3CD_2CH_3$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$\omega_1$	3226,5	3280,4	-
$\omega_2$	3224,1	3279,9	-
$\omega_3$	3219,6	3278,0	-
$\omega_4$	3214,2	3275,6	-
$\omega_5$	3159,6	3208,4	-
$\omega_6$	3154,2	3203,7	-
$\omega_7$	2370,3	2405,3	-
$\omega_8$	2304,4	2330,1	-
$\omega_9$	1598,7	1592,1	-
$\omega_{10}$	1595,9	1588,2	-
$\omega_{11}$	1586,3	1578,6	-
$\omega_{12}$	1581,4	1574,7	-
$\omega_{13}$	1523,5	1501,4	-
$\omega_{14}$	1507,9	1483,2	-
$\omega_{15}$	1323,5	1301,4	-
$\omega_{16}$	1271,2	1256,7	-
$\omega_{17}$	1244,3	1237,6	-
$\omega_{18}$	1182,9	1173,6	-
$\omega_{19}$	1153,2	1145,1	-
$\omega_{20}$	1035,4	1012,1	-
$\omega_{21}$	906,3	881,5	-
$\omega_{22}$	892,2	875,7	-
$\omega_{23}$	823,7	806,4	-
$\omega_{24}$	662,4	641,1	-
$\omega_{25}$	388,1	375,8	-
$\omega_{26}$	287,7	234,0	-
$\omega_{27}$	232,5	111,4	-

Tabela A.13: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotópologo  $CH_3CD_2CH_3$  do propano.

$CD_3CH_2CD_3$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$\omega_1$	3194,5	3239,5	-
$\omega_2$	3163,6	3200,9	-
$\omega_3$	2391,7	2431,9	-
$\omega_4$	2389,0	2431,0	-
$\omega_5$	2384,9	2429,9	-
$\omega_6$	2383,0	2305,4	-
$\omega_7$	2272,6	2301,6	-
$\omega_8$	2268,6	1590,2	-
$\omega_9$	1598,1	1448,2	-
$\omega_{10}$	1470,8	1348,9	-
$\omega_{11}$	1361,6	1204,3	-
$\omega_{12}$	1231,4	1202,8	-
$\omega_{13}$	1229,3	1179,7	-
$\omega_{14}$	1182,1	1147,0	-
$\omega_{15}$	1151,2	1144,3	-
$\omega_{16}$	1149,7	1138,7	-
$\omega_{17}$	1143,8	1135,7	-
$\omega_{18}$	1140,1	1064,5	-
$\omega_{19}$	1074,8	991,8	-
$\omega_{20}$	1009,5	774,5	-
$\omega_{21}$	792,0	748,7	-
$\omega_{22}$	762,9	739,9	-
$\omega_{23}$	755,6	654,7	-
$\omega_{24}$	679,0	317,3	-
$\omega_{25}$	328,7	182,6	-
$\omega_{26}$	224,8	79,38	-
$\omega_{27}$	165,8	-	-

Tabela A.14: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotópologo  $CD_3CH_2CD_3$  do propano.

<i>CHD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHD<sub>2</sub></i>			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$\omega_1$	3212,4	3259,5	-
$\omega_2$	3208,4	3257,0	-
$\omega_3$	3194,5	3239,5	-
$\omega_4$	3160,5	3198,6	-
$\omega_5$	2384,9	2431,0	-
$\omega_6$	2383,0	2429,5	-
$\omega_7$	2307,2	2345,8	-
$\omega_8$	2302,2	2340,9	-
$\omega_9$	1598,8	1590,6	-
$\omega_{10}$	1486,6	1468,7	-
$\omega_{11}$	1433,1	1414,4	-
$\omega_{12}$	1414,8	1408,5	-
$\omega_{13}$	1411,0	1406,7	-
$\omega_{14}$	1371,8	1349,5	-
$\omega_{15}$	1351,8	1339,2	-
$\omega_{16}$	1192,9	1179,6	-
$\omega_{17}$	1182,1	1175,3	-
$\omega_{18}$	1166,1	1156,7	-
$\omega_{19}$	1090,3	1079,5	-
$\omega_{20}$	1065,6	1048,1	-
$\omega_{21}$	911,7	887,0	-
$\omega_{22}$	833,2	816,8	-
$\omega_{23}$	761,8	746,1	-
$\omega_{24}$	682,7	658,4	-
$\omega_{25}$	342,0	330,5	-
$\omega_{26}$	249,9	203,2	-
$\omega_{27}$	177,6	85,0	-

Tabela A.15: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotópologo *CHD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHD<sub>2</sub>* do propano.

## A.8 Geometrias dos isotopólogos do benzeno

$C_6H_6$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental[183]
$R_{CC}$	2,626	2,634	2,640
$R_{CH}$	2,043	2,050	2,048
$\angle_{CCC}$	120,0	120,0	120,0
$\angle_{CCH}$	120,0	120,0	120,0

$C_6DH_5$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$R_{CC}$	-	2,634	-
$R_{CH}$	-	2,050	-
$R_{CD}$	-	2,048	-
$\angle_{CCH}$	-	120,0	-
$\angle_{CCD}$	-	120,0	-

$C_6D_2H_4$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$R_{CC}$	-	2,634	-
$R_{CH}$	-	2,050	-
$R_{CD}$	-	2,048	-
$\angle_{CCH}$	-	120,0	-
$\angle_{CCD}$	-	120,0	-

$C_6D_3H_3$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$R_{CC}$	-	2,634	-
$R_{CH}$	-	2,050	-
$R_{CD}$	-	2,048	-
$\angle_{CCH}$	-	120,0	-
$\angle_{CCD}$	-	120,0	-

Tabela A.16: Geometrias de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos do benzeno.

## A.9 Frequências vibracionais dos isotopólogos do benzeno

	$C_6H_6$		
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental[186]
$\omega_1$	3362,3	3362,3	3068,0
$\omega_2$	3351,3	3351,3	3063,0
$\omega_3$	3333,4	3333,4	3062,0
$\omega_4$	3322,7	3322,7	3047,0
$\omega_5$	1774,6	1774,6	1596,0
$\omega_6$	1616,8	1619,8	1486,0
$\omega_7$	1471,5	1471,5	1326,0
$\omega_8$	1339,1	1339,1	1310,0
$\omega_9$	1271,9	1271,8	1178,0
$\omega_{10}$	1185,0	1185,0	1150,0
$\omega_{11}$	1126,7	1226,8	1038,0
$\omega_{12}$	1081,7	1081,7	1010,0
$\omega_{13}$	1081,2	1081,2	995,0
$\omega_{14}$	1078,7	1078,7	975,0
$\omega_{15}$	1073,6	1073,6	992,0
$\omega_{16}$	941,2	941,2	849,0
$\omega_{17}$	747,9	747,9	703,0
$\omega_{18}$	746,6	746,5	673,0
$\omega_{19}$	658,6	658,6	606,0
$\omega_{20}$	445,6	445,5	410,0

Tabela A.17: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotopólogo  $C_6H_6$  do benzeno.

$C_6DH_5$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$\omega_1$	3359,5	3359,5	-
$\omega_2$	3351,3	3351,3	-
$\omega_3$	3342,5	3342,5	-
$\omega_4$	3333,4	3333,4	-
$\omega_5$	3325,6	3325,6	-
$\omega_6$	2474,3	2474,3	-
$\omega_7$	1768,0	1768,0	-
$\omega_8$	1766,3	1766,3	-
$\omega_9$	1609,9	1609,9	-
$\omega_{10}$	1584,7	1584,8	-
$\omega_{11}$	1441,1	1441,1	-
$\omega_{12}$	1327,2	1327,2	-
$\omega_{13}$	1271,9	1271,9	-
$\omega_{14}$	1215,2	1215,2	-
$\omega_{15}$	1161,2	1161,2	-
$\omega_{16}$	1122,3	1122,3	-
$\omega_{17}$	1081,7	1081,7	-
$\omega_{18}$	1076,7	1076,7	-
$\omega_{19}$	1058,4	1058,4	-
$\omega_{20}$	1025,1	1025,1	-
$\omega_{21}$	941,2	941,2	-
$\omega_{22}$	925,4	925,4	-
$\omega_{23}$	860,3	860,2	-
$\omega_{24}$	746,8	746,7	-
$\omega_{25}$	670,0	670,0	-
$\omega_{26}$	654,7	654,7	-
$\omega_{27}$	651,3	651,3	-
$\omega_{28}$	445,4	445,4	-
$\omega_{29}$	422,4	422,3	-

Tabela A.18: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotópologo  $C_6DH_5$  do benzeno.

$C_6D_2H_4$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$\omega_1$	3358,2	3358,2	-
$\omega_2$	3347,9	3347,9	-
$\omega_3$	3337,0	3337,0	-
$\omega_4$	3326,8	3326,8	-
$\omega_5$	2485,5	2485,5	-
$\omega_6$	2462,7	2462,8	-
$\omega_7$	1761,5	1761,5	-
$\omega_8$	1758,8	1758,8	-
$\omega_9$	1587,2	1587,2	-
$\omega_{10}$	1571,3	1571,3	-
$\omega_{11}$	1387,4	1387,4	-
$\omega_{12}$	1324,2	1324,2	-
$\omega_{13}$	1224,1	1224,1	-
$\omega_{14}$	1212,1	1212,1	-
$\omega_{15}$	1135,5	1135,5	-
$\omega_{16}$	1081,4	1081,4	-
$\omega_{17}$	1064,4	1064,4	-
$\omega_{18}$	1054,7	1054,7	-
$\omega_{19}$	982,2	982,2	-
$\omega_{20}$	942,9	942,9	-
$\omega_{21}$	905,7	905,7	-
$\omega_{22}$	866,4	866,4	-
$\omega_{23}$	845,5	845,2	-
$\omega_{24}$	711,2	711,2	-
$\omega_{25}$	648,8	648,5	-
$\omega_{26}$	645,8	645,9	-
$\omega_{27}$	638,5	638,6	-
$\omega_{28}$	433,6	433,1	-
$\omega_{29}$	412,3	412,2	-

Tabela A.19: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotópologo  $C_6D_2H_4$  e do benzeno.

$C_6D_3H_3$			
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Experimental
$\omega_1$	3356,1	3356,1	-
$\omega_2$	3342,4	3342,4	-
$\omega_3$	3329,0	3329,0	-
$\omega_4$	2489,9	2489,9	-
$\omega_5$	2474,7	2474,8	-
$\omega_6$	2457,8	2457,8	-
$\omega_7$	1753,6	1753,6	-
$\omega_8$	1751,3	1751,4	-
$\omega_9$	1567,1	1567,1	-
$\omega_{10}$	1544,6	1544,6	-
$\omega_{11}$	1344,3	1344,3	-
$\omega_{12}$	1294,4	1294,3	-
$\omega_{13}$	1213,0	1213,0	-
$\omega_{14}$	1188,0	1188,0	-
$\omega_{15}$	1078,3	1078,2	-
$\omega_{16}$	1061,3	1061,4	-
$\omega_{17}$	1043,2	1043,2	-
$\omega_{18}$	1032,4	1032,4	-
$\omega_{19}$	960,1	960,1	-
$\omega_{20}$	910,7	910,6	-
$\omega_{21}$	906,1	906,1	-
$\omega_{22}$	903,1	903,1	-
$\omega_{23}$	855,9	855,9	-
$\omega_{24}$	787,5	787,5	-
$\omega_{25}$	704,4	704,4	-
$\omega_{26}$	641,8	641,8	-
$\omega_{27}$	601,7	601,7	-
$\omega_{28}$	414,7	414,6	-
$\omega_{29}$	411,3	411,3	-

Tabela A.20: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais, em  $cm^{-1}$ , para o isotópologo  $C_6D_3H_3$  do benzeno.

## A.10 Geometrias dos isotopólogos da água

<i>H<sub>2</sub>O</i>				
	Efetiva/SCF	Efetiva/RAS	Efetiva/B3LYP	Experimental[187]
$R_{OH}$	1,83712	1,83679	1,83693	1,81000
$\angle_{HOH}$	104,469	104,488	104,528	104,478
<i>D<sub>2</sub>O</i>				
	Efetiva/SCF	Efetiva/RAS	Efetiva/B3LYP	Experimental
$R_{OD}$	1,82973	1,82950	1,82959	-
$\angle_{DOD}$	104,449	104,459	104,488	-
<i>HDO</i>				
	Efetiva/SCF	Efetiva/RAS	Efetiva/B3LYP	Experimental
$R_{OH}$	1,83481	1,83417	1,83426	-
$R_{OD}$	1,83118	1,83118	1,83128	-
$\angle_{HOD}$	104,465	104,481	104,517	-

Tabela A.21: Geometrias efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em unidades atômicas (u.a.), para os isotopólogos da água. Para todos os cálculos utilizamos a geometria de equilíbrio *ab initio*,  $r_e = 1,81002$  u.a. e  $\angle_{HOH} = 104,485^\circ$ , descrita na referência [124].

## A.11 Frequências vibracionais dos isotopólogos da água

<i>H2O</i>					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/B3LYP	Efetiva/B3LYP	Experimental[186]
$\omega_1$	4040,4	4040,4	3997,6	3997,6	3657,0
$\omega_2$	3938,6	3938,6	3891,4	3891,4	1595,0
$\omega_3$	1793,5	1793,5	1603,3	1603,3	3756,0[188]
<i>D2O</i>					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/B3LYP	Efetiva/B3LYP	Experimental[186]
hline $\omega_1$	2960,5	2960,5	2929,1	2929,1	2671,0
$\omega_2$	2840,7	2840,7	2805,6	2805,6	1178,0
$\omega_3$	1312,0	1312,0	1173,3	1173,3	2788,0[189]
<i>HDO</i>					
	Equilíbrio/SCF	Efetiva/SCF	Equilíbrio/B3LYP	Efetiva/B3LYP	Experimental[186]
$\omega_1$	3991,5	3991,5	3946,6	3946,6	3707,0
$\omega_2$	2898,6	2898,6	2865,4	2865,4	2707,0
$\omega_3$	1571,9	1571,9	1405,3	1405,3	1402,0[188]

Tabela A.22: Frequências vibracionais de equilíbrio, efetivas (calculadas utilizando base aug-cc-pVDZ) e experimentais em  $cm^{-1}$ , para os isotopólogos da água.

## Apêndice B

### Artigo publicado e manuscrito

A partir dos resultados desta tese publicamos em colaboração com o Dr Dan Jonsson, no *The Journal of Chemical Physics* sob o título: *Vibrationally averaged post Born-Oppenheimer isotopic dipole moment calculations approaching spectroscopic accuracy* ( ARAPIRACA, A. F. C. ; Dan Jonsson ; MOHALLEM, J. R.; *J. Chem. Phys.* 135, 244313 (2011); doi: 10.1063/1.3671940). Submetemos *Theoretical Chemistry Accounts* o manuscrito intitulado *Vibrationally averaged dipole moment calculations of propane isotopologues* e o mesmo se encontra em fase adiantada do processo de arbitragem. Nas páginas seguintes é possível ter acesso à publicação e ao manuscrito. Estamos na fase de preparação de um manuscrito para reportar os MD dos isotopólogos da água e outro com os MD e espectros dos isotopólogos do benzeno.