

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Cayo Emilio Monteiro Gonçalves

Estudos *ab initio* de alta precisão aplicados a  
pequenas moléculas

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/Dq. 1269<sup>a</sup>

D. 573<sup>a</sup>

Cayo Emilio Monteiro Gonçalves

# Estudos *ab initio* de alta precisão aplicados a pequenas moléculas

Tese apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas Gerais, como  
requisito parcial para obtenção do grau de  
Doutor em Química - Físico-Química

Belo Horizonte

2018

G635e Gonçaves, Cayo Emilio Monteiro  
2018 Estudos ab initio de alta precisão aplicados a  
T pequenas moléculas [manuscrito] / Cayo Emilio Monteiro  
Gonçaves. 2018.  
[xi], 89 f. : il.

Orientador: João Pedro Braga.  
Coorientador: Breno Rodrigues Lamaghere Galvão.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

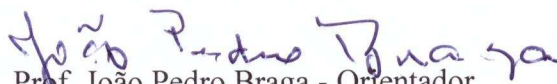
1. Físico-química - Teses 2. Schrodinger, Equação  
de - Teses 3. Silício - Teses 4. Moléculas - Simulação  
por computador - Teses 5. Superfícies de energia  
potencial - Teses I. Braga, João Pedro, Orientador II.  
Galvão, Breno Rodrigues Lamaghere, Coorientador III.  
Título.

CDU 043

**"Estudos *ab initio* de Alta Precisão Aplicados a Pequenas Moléculas"**

**Cayo Emilio Monteiro Gonçalves**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. João Pedro Braga - Orientador  
UFMG

  
Prof. Breno Rodrigues Damaghery Galvão - Coorientador  
CEFET-MG

  
Prof. Antônio Canal Neto  
UFES

  
Prof. Nelson Henrique Teixeira Lemes  
UNIFAL

  
Prof. Bernardo Lages Rodrigues  
UFMG

  
Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião  
UFMG

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2018.

*À minha querida esposa e companheira Ana Paula.*

# Agradecimentos

---

Ao fim dessa longa e prazerosa caminhada não posso deixar de agradecer às pessoas que contribuíram de forma positiva para este trabalho e que sem elas não seria possível.

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador João Pedro Braga, pelo companheirismo, ensinamentos, pela incrível pessoa que é e em quem pretendo me espelhar como profissional.

A meu co-orientador, Breno Rodrigues Lamaghere Galvão, por todo aprendizado, paciência e por estar sempre pronto quando uma dúvida surgia.

Aos professores Varandas e Vinícius, pela inestimável colaboração neste trabalho.

Aos meus pais e meu irmão, por sempre estarem presentes e me apoiando desde o começo.

A meu avô Emílio Osório Neto, por me acompanhar desde criança e ser um exemplo de personalidade e caráter.

Aos meu companheiro de trabalho e também padrinho de casamento, o professor Márcio Oliveira Alves, pelas discussões, ensinamentos e amizade.

Ao professor e amigo de infância Flávio Roberto Coutinho, pela amizade e suporte nos problemas computacionais.

A FAPEMIG por financiar este trabalho.

E a minha querida esposa Ana Paula, por suportar meus defeitos, tolerar meus humores e ainda assim me amar e instigar a ser sempre melhor.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Proposta do Trabalho</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Fundamentos Teóricos - Estrutura Eletrônica</b>	<b>7</b>
3.1	Equação de Schrödinger . . . . .	8
3.2	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	9
3.3	Método Variacional . . . . .	11
3.4	Determinante de Slater . . . . .	14
3.5	Hartree-Fock . . . . .	15
3.6	O método Multi-Configuration Self-Consistent Field . . . . .	18
3.7	O método Configuration Interaction . . . . .	19
3.8	Funções de Base . . . . .	20
3.9	Bases <i>Correlation-Consistent</i> . . . . .	22
3.10	O Limite <i>Complete Basis Set</i> . . . . .	23
3.11	Explicitly Correlated MRCI . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Fundamentos Teóricos - Superfícies de Energia Potencial</b>	<b>27</b>
4.1	Many-Body-Expansion . . . . .	28
4.2	Double Many-Body Expansion . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Trabalhos Desenvolvidos</b>	<b>33</b>
5.1	Trímero de Silício . . . . .	33
5.1.1	Introdução . . . . .	33
5.1.2	Resultados e Discussão . . . . .	35

5.1.3	Conclusões . . . . .	45
5.2	Superfície de Energia Potencial do Sistema CNO . . . . .	47
5.2.1	Introdução . . . . .	47
5.2.2	Cálculos <i>ab initio</i> . . . . .	48
5.2.3	Modelamento da Superfície DMBE . . . . .	49
5.2.4	Resultados e discussão . . . . .	60
5.2.5	Conclusões . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Produção Bibliográfica</b>	<b>69</b>
<b>A</b>	<b>Método Variacional Estendido</b>	<b>71</b>



# Lista de Figuras

- 5.1 Curvas de energia potencial para o  $\text{Si}_3$  variando o ângulo de bending. Foram feitos cálculos nas simetrias  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$  e  $B_2$ , tanto para o singlete quanto para o tripleto no nível CASSCF/AVQZ. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-866.8357 E_h$ . . . . . 36
- 5.2 Alguns dos estados eletrônicos de menor energia do  $\text{Si}_2$ . Tripletos estão em linhas sólidas enquanto que os singletos em linhas tracejadas. Os cálculos e a otimização foram realizados a nível MRCI(Q)/AVQZ. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-577.9956 E_h$ . . . . . 39
- 5.3 Curvas de energia potencial do ataque em T, com uma distância de ligação do  $\text{Si}_2$  fixa no valor arbitrário de  $4.5 a_0$ . Foram feitos cálculos de dois estados nas simetrias  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$  e  $B_2$ , tanto para o singlete quanto para o tripleto no nível MRCI(Q)/AVQZ. As linhas sólidas representam os primeiros estados e as linhas tracejadas os respectivos estados excitados. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-867.0835 E_h$ . . . . . 40
- 5.4 Curvas de energia potencial para um caminho de reação de um ataque em T com energia mínima. Os estados excitados de cada simetria são mostrados com linhas tracejadas. Devido a problemas de convergência, apenas os tripletos  $B_2$  e  $A_2$  são mostrados. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-867.0835 E_h$ . . . . . 41
- 5.5 Curva de energia potencial na qual o ângulo de bending é variado. Os cálculos foram feitos a nível MRCI(Q)/AVQZ, na simetria  $C_s$ . A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-867.0841 E_h$ . . . . . 42

5.6	Perfil linear do sistema Si-Si <sub>2</sub> em nível CASSCF/AVQZ. As linhas tracejadas representam os respectivos estados excitados de cada simetria ( $A_1$ , $B_1$ , $A_2$ , $B_2$ ). A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado, $-866.8105 E_h$ . . . . .	43
5.7	Acoplamento spin-órbita entre os estados $^1A_1$ e $^3B_2$ . A curva em preto tracejada foram calculadas usando as geometrias encontradas para o $^1A_1$ no caminho de reação de energia mínima do ataque em T, enquanto que a curva laranja tracejada nas geometrias do $^3B_2$ . A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado, $-867.0831 E_h$ . . . . .	45
5.8	Ajuste da função $h(R_{CO})$ , necessária para descrever corretamente o canal $N(^2D)+CO(^1\Sigma^+)$ . 50	
5.9	Ajuste do termo de dois corpos para o CO (a), NO (b) e CN (c). Foram utilizados 40 pontos <i>ab initio</i> , ajustados às equações 4.4 e 4.6. . . . .	51
5.10	Coefficientes de dispersão para os canais assintóticos átomo-diátomo do sistema CNO em função das suas respectivas distâncias. . . . .	54
5.11	Coordenadas usadas no presente trabalho. . . . .	55
5.12	Momentos de dipolo e quadrupolo eletrostáticos permanentes como função da distância interatômica para $CN(X^2\Pi)$ , $CO(X^1\Sigma)$ e $NO(X^2\Pi)$ . Os gráficos superiores mostram os resultados para os momentos de dipolo enquanto que os inferiores os momentos de quadrupolo. Os círculos se referem aos momentos elétricos <i>ab initio</i> no nível MRCI-F12(Q)/VQZ-F12 e as linhas sólidas as equações 5.13 e 5.14 ajustadas a esse pontos. As linhas pontilhadas em (c) e (f) mostram os termos de dipolo e quadrupolo obtidos por cálculos MRCI(Q)/AVQZ. . . . .	56
5.13	Região do cruzamento do sistema CNO no espaço $\mathbf{R}$ . As geometrias referentes a energias <i>ab initio</i> degeneradas (pontos) foram usadas para ajustar a linha exibida. . . . .	59

5.14	Gráfico de contorno do C se movendo ao redor do NO (a), N ao redor do CO (b) e O ao redor do CN (c). Os diátomos estão centrados no sistema de coordenadas e em suas respectivas distâncias de equilíbrio ( $R_{NO} = 2.1780 a_0$ , $R_{CO} = 2.1382 a_0$ e $R_{CN} = 2.2201 a_0$ ). As 60 curvas começam em -315.55 kcal/mol e são espaçadas em 5 kcal/mol. As 20 curvas pontilhadas começam em -152, -205 e -180 kcal/mol para (a), (b) e (c) respectivamente, espaçadas em 0.15 kcal/mol. . . . .	65
5.15	Gráfico de contorno da SEP em coordenadas hiper-esféricas, começando em -315.55 kcal/mol e espaçadas por 3.16kcal/mol. . . . .	66
5.16	Diagrama energético com os pontos de sela mais importantes da PES. . . . .	67
5.17	Gráfico de contornos da SEP para o ângulo $\hat{C}\hat{N}\hat{O}$ fixo em 120 graus, no qual pode-se ver o cusp no formato de um bico na região de $R_{CO} = 3.5$ e $R_{NO} = 2.5$ . As 25 curvas começam em -274 kcal/ml e são espaçadas de 10 kcal/mol. . . . .	68

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo calcular propriedades moleculares de pequenos sistemas utilizando para este fim apenas primeiros princípios (*ab initio*) em seu estado-da-arte. Foram estudados dois sistemas compostos por três átomos:  $\text{Si}_3$ , que há décadas tem chamado o interesse da comunidade científica após ter sido detectado em espectros de estrelas e posteriormente na aplicação na área de semicondutores; e o sistema CNO, cujos componentes desempenham um papel fundamental e ainda em estudo na química da atmosfera terrestre.

O trímero de silício exibe uma complexa configuração de estados eletrônicos, e neste trabalho vários deles foram caracterizados. Uma atenção especial foi dada aos dois de mais baixa energia ( $X^1A_1$ ) e ( $^3B_2$ ) e o acoplamento spin-órbita entre eles foi calculado. Existia na literatura uma incerteza com relação a qual dos dois estados era de fato o mais baixo e neste trabalho ficou claro que se trata do ( $X^1A_1$ ). Dados de geometrias, frequências vibracionais e energias relativas também são atualizados para um nível de cálculo atual como o Multi-Reference Configuration Interaction incluindo a correção para o limite da base completa.

Já para o CNO foi construída uma superfície de energia potencial global para o estado ( $X^2A'$ ), cujas energias foram obtidas por cálculos Explicitly-Correlated Multi-Reference Configuration Interaction e ajustadas para a forma funcional do método Double Many-Body Expansion. Diversas geometrias importantes e suas frequências de vibração são caracterizadas. A superfície é idealizada para cálculos da dinâmica e cinética reacional do sistema.

Palavras-chave: MRCI, F12,  $\text{Si}_3$ , acoplamento spin-órbita, CNO, superfície de energia potencial

## Abstract

The objective of this work was to calculate molecular properties of small systems using to that end only first principles (*ab initio*) in its state-of-the-art. Two systems were studied:  $\text{Si}_3$ , which in decades has receiving attention from the scientific community after it was detected in stars spectra and later in the application on the semiconductors area; and the CNO system, whose components plays a major role in the atmospheric chemistry.

The silicon trimer has a complex electronic states configuration, and in this work several were characterized. A special attention was given to the two lowest states ( $X^1A_1$ ) and ( $^3B_2$ ) and their spin-orbit coupling was calculated. There was some doubts in the literature about which was the true ground state and in this work it become clear that the it is the ( $X^1A_1$ ). Data regarding geometries, vibrational frequencies and relative energies are also updated to a more recent level as the Muti-Reference Configuration Interaction, including the correction to the Complete Basis Set Limit.

A global potential energy surface was constructed to the CNO ground state ( $X^2A'$ ), whose energies were obtained from Explicitly-Correlated Multi-Reference Configuration Interaction calculation and fitted to the functional form of the Double Many-Body Expansion method. Several important saddle points and their frequencies were characterized. The surface is developed to calculations of reactive dynamics and kinetics.

Keywords: MRCI, F12,  $\text{Si}_3$ , spin-orbit coupling, CNO, potential energy surface

# Capítulo 1

## Introdução

A química é a ciência que estuda a composição e as propriedades da matéria. Mesmo sempre em avanço, muitas propriedades das moléculas mais simples que se conhece ainda não são completamente compreendidas. Essa busca incessante por respostas nos leva cada vez mais fundo na estrutura da matéria e motiva a desenvolver ferramentas cada vez mais extraordinárias. Uma das ferramentas mais poderosas disponível hoje é o computador, no qual pode-se aplicar com relativa facilidade as mais robustas teorias já desenvolvidas pelo homem a fim de entender o comportamento da matéria. O computador nos permite simular, a princípio, qualquer sistema de interesse, possibilitando testar a qualidade e veracidade de nossas teorias, bem como aplicar métodos já consolidados a fim de prever diversas propriedades. Esta ferramenta já se tornou tão vital que constitui hoje uma área própria, a Química Computacional.

Apesar da teoria quântica tal qual usa-se hoje ter sido desenvolvida a quase um século, muito pouco ainda é conhecido sobre a influência desses efeitos quânticos nas propriedades das moléculas. Apenas por volta da década de 70 que começou um grande movimento na comunidade científica em aplicar as novas leis da física quântica na previsão teórica de diversas propriedades moleculares, principalmente porque o cálculo dessas propriedades envolviam a resolução de um número grande demais de equações para serem resolvidas pela mão humana.

Então, com o advento do computador, houve uma explosão de trabalhos focados especialmente em resolver a equação fundamental da quântica, a Equação de Schrödinger. Essa

equação é importante porque guarda intrinsecamente em suas soluções todas as informações que se pode extrair de um sistema atômico ou molecular. A equação calcula a contribuição de cada uma das partículas envolvidas para a energia total ao interagirem entre si, e a parte mais complexa de se resolver é a repulsão eletrostática. A complexidade reside no fato da interação entre duas partículas estar intrinsecamente correlacionada à presença e movimento das outras partículas. Num sistema atômico ou molecular, constituído principalmente de elétrons se repelindo entre si, essa repulsão dá origem à chamada *correlação eletrônica*. Mesmo após décadas de desenvolvimento tanto da teoria quanto das ferramentas de cálculo, só é possível obter uma solução exata para o átomo de hidrogênio ou sistemas hidrogenoides.

A previsão cada vez mais acurada da correlação eletrônica, e conseqüentemente da energia total do sistema, tem possibilitado grandes avanços científicos e tecnológicos na sociedade. Importantes descobertas em praticamente todas as áreas do conhecimento foram beneficiadas pela informação quântica, onde se pode destacar atualmente os semicondutores na Eletrônica e a engenharia de fármacos na Medicina. De maneira geral, quanto mais preciso o cálculo, menor o sistema que pode ser estudado, uma vez que a quantidade de equações a serem resolvidas aumentam com a quarta potência da quantidade de elétrons envolvidos. Dessa forma, os cálculos mais precisos da química computacional se dedicam a estudar sistemas muito pequenos, de 3 a 6 átomos, como na área de construção de superfícies de energia potencial, que é uma descrição analítica do comportamento da energia em quaisquer configurações possíveis, ou estudos de dinâmica quântica, onde estas superfícies são utilizadas para simular o movimento das partículas no tempo.

Aumentar o tamanho do sistema implica necessariamente uma queda na precisão, mas em muitos casos é pouco significativa. O estudo de clusters de átomos, por exemplo, pode chegar a envolver dezenas de átomos e manter uma precisão comparável com experimentos. Sistemas com centenas ou milhares de átomos já requer cálculos de Density Functional Theory (DFT), muito mais rápidos porém menos precisos uma vez que não existe um funcional exato para nenhum sistema. É possível também unir precisão e tamanho, nos chamados cálculos híbridos, muito utilizados em estudos de proteínas, por exemplo. Para esses sistemas é possível simular apenas uma pequena região de poucos átomos na qual ocorrerá

o fenômeno estudado com cálculos robustos e precisos enquanto o restante do sistema é simulado com cálculos menos precisos como DFT.

Porém, a maior contribuição da teoria quântica para a sociedade é sem dúvida o melhor entendimento sobre a natureza da matéria que ela possibilita.

Mais detalhes a respeito dos sistemas estudados neste trabalho e dos fundamentos teóricos serão dados nos próximos capítulos



# Capítulo 2

## Proposta do Trabalho

A proposta deste trabalho é fazer um estudo detalhado da estrutura eletrônica de moléculas com o objetivo de construir superfícies de energia potencial precisas. Devido à alta precisão e ao tempo computacional envolvido, apenas sistemas constituídos de poucos átomos poderão ser estudados. Essas superfícies serão usadas em uma etapa posterior do trabalho no estudo da dinâmica reacional destes sistemas.

Desta forma, este trabalho se propõe a estudar dois sistemas diferentes: o trímero de Silício e sistema CNO. Como será detalhado nos próximos capítulos, a molécula de  $\text{Si}_3$  possui aplicações em astrofísica e em semicondutores, enquanto que o CNO é um sistema de interesse atmosférico.

Uma vez que se pretende usar a superfície de energia potencial no estudo de dinâmica reacional, ela precisa ser construída de maneira especial. Uma superfície de qualidade deve ser capaz de descrever o sistema em todas as configurações geométricas possíveis, além de incluir informações precisas sobre os diversos níveis eletrônicos e seus cruzamentos, a fim de possibilitar que fenômenos que envolvam quebra ou formação de ligações e excitações possam ser previstos nas simulações de dinâmica. Então, a primeira parte do trabalho envolve o cálculo de curvas de energia potencial de diversos estados eletrônicos do sistema, com o intuito de descobrir e detalhar possíveis cruzamentos, e avaliar sua relevância para a dinâmica. Também serão feitos estudos estruturais e de quaisquer outras propriedades relevantes.

Partindo deste conhecimento prévio sobre a estrutura eletrônica do sistema, é construída

então a superfície de energia potencial. Isso é feito calculando a energia do sistema em diversas configurações, e ajustando estes valores à uma função apropriada, para assim descrever o comportamento da molécula em todo o espaço. Esta etapa é em geral a mais demorada uma vez que uma superfície de alta precisão envolve uma função com em média 300 parâmetros a serem ajustados.

Em seguida, propõem-se usar essas superfícies a fim de descrever a dinâmica reacional dos sistemas, detalhando fenômenos de quebra e formação de ligações, obtenção de constantes de velocidades e seções de choque.

Maiores detalhes acerca dos sistemas a serem estudados serão abordados nos capítulos posteriores.

# Capítulo 3

## Fundamentos Teóricos - Estrutura Eletrônica

No âmbito da Química Computacional, o computador é principalmente uma calculadora, cujo poder está em contínua ascensão. As teorias quânticas usadas para descrever a matéria exige que mesmo para os mais simples sistemas, como um único átomo, uma enorme quantidade de equações matemáticas sejam resolvidas, e isso seria simplesmente inviável sem o computador. Com ele, é possível programar centenas de milhares de equações a serem resolvidas ininterruptamente, cujo resultados são dados muitas vezes em questão de minutos. Hoje em dia ainda existe a vantagem que muitas dessas teorias já estão programadas, esperando apenas que determinemos em poucas linhas de comando o sistema e os parâmetros que se deseja estudar.

Nos próximos capítulos serão abordados os fundamentos teóricos dos cálculos quânticos, iniciando portanto com a equação principal a ser resolvida, a equação de Schrödinger, passando em seguida pelas aproximações necessárias para o estudo de sistemas multi-eletrônicos até o estabelecimento de um método completo (mesmo que ainda existam outros melhores), o método de Hartree-Fock. Depois, será apresentado os fundamentos de dois métodos pós-Hartree-Fock mais precisos e que foram utilizados neste trabalho, o *Complete Active Space Self-Consistent Field*, o *Multi-Reference Configuration Interaction* e o *Explicitly Correlated Multi-Reference Configuration Interaction*, sendo os dois últimos as mais robustas e precisas formas de se obter a energia de um sistema usando apenas primeiros princípios. Por fim,

uma discussão sobre os tipos de bases usadas nestes tipos de cálculos, passando pelas mais simples até as mais indicadas para sistemas multieletrônicos em que a correlação entre os elétrons é mais importante, bem como uma extrapolação útil para o limite de uma base completa, o *Complete Basis Set Limit*.

## 3.1 Equação de Schrödinger

Fazer um cálculo quântico significa, em algum momento, resolver a equação de Schrödinger.

$$H|\Psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

Nessa equação,  $\Psi$  é a chamada função de onda, que contém todas as informações do sistema que ela descreve, e  $H$  é o operador Hamiltoniano, cuja função é extrair da função de onda informações sobre a energia desse sistema,  $E$ . A função de onda é função das coordenadas das partículas e do tempo,  $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$ . Como o potencial não é função do tempo, é possível fazer uma separação de variáveis e em uma primeira aproximação escrever

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (3.2)$$

de forma que a equação de Schrödinger pode ser escrita de forma independente do tempo, que é a mais conhecida.

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3.3)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de autovalores, uma equação em que um operador atuando sobre uma função retorna a própria função e uma constante. Numa equação de autovalores as funções que servem como solução são chamadas de autofunções, e as constantes referentes a cada autofunção são chamadas de autovalores.<sup>1</sup> A informação que o operador Hamiltoniano extrai de uma autofunção, o autovalor, é a energia total do sistema. Para um sistema descrito por partículas, por exemplo átomos ou moléculas, a energia total é a soma das energia cinéticas e potenciais de cada partícula, ou seja

$$H = T + V \quad (3.4)$$

na qual o primeiro termo,  $T$ , representa a energia cinética da partícula, e o segundo termo,  $V$ , a energia potencial. No caso das partículas  $i$  serem prótons e elétrons, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_j V_{ij} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_j V_{ij} \quad (3.5)$$

em que  $m$  é a massa da partícula,  $\nabla$  o Laplaciano, e  $h$  é a constante de Planck e  $\hbar = h/2\pi$ .

A equação 3.3 admite várias soluções, e os autovalores e autofunções representam então os diferentes estados estacionários que o sistema pode ter, e o de menor energia é o chamado estado fundamental. Vale notar que pode-se incluir a influência da relatividade do movimento eletrônico na equação de Schrödinger, que passa a ser conhecida como equação de Dirac. Porém, efeitos relativísticos só são importantes para átomos cujo número atômico é muito grande (principalmente em átomos da sexta linha da tabela periódica) e serão desprezados nesse estudo.

## 3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Resolver a equação de Schrödinger sem aproximações é um trabalho extremamente complicado. Ela deve incluir efeitos que muitas vezes são extremamente pequenos em diversos sistemas. Um exemplo é o efeito relativístico discutido anteriormente, então é uma aproximação bastante razoável ignorar esse efeito quando se tratar de átomos até a quinta linha da tabela periódica.

Outra aproximação que é bastante sensata para quase qualquer sistema químico, mesmo em cálculos muito precisos, é a chamada Aproximação de Born-Oppenheimer.<sup>2</sup> A função de onda, na equação de Schrödinger independente do tempo, depende das coordenadas de cada elétron( $\vec{r}_i$ ) e cada núcleo ( $\vec{R}_i$ ). O Hamiltoniano total é a soma das energias cinéticas ( $T$ ) e potenciais ( $V$ ), ou seja,  $H = T + V$ . A energia cinética, por sua vez será um somatório do Laplaciano (dividido pelas respectivas massas) sobre todas as  $k$  partículas do sistema

(núcleos e elétrons)

$$T = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i^k \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (3.6)$$

e a energia potencial será a interação Coulombiana entre cada par de carga

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_{k<l} \frac{e_l e_k}{r_{lk}} \quad (3.7)$$

em que  $r_{lk}$  é a distância entre duas partículas e  $e_l$  e  $e_k$  são as respectivas cargas. Como a carga do elétron é  $-e$  e a carga nuclear é  $Ze$ , então,  $V = V_{\text{eletrônico}} + V_{\text{nuclear}} + V_{\text{elétron-núcleo}}$  e

$$V_{\text{eletrônico}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j<i} \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (3.8)$$

$$V_{\text{nuclear}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_m \sum_{n<m} \left( \frac{Z_m Z_n e^2}{r_{mn}} \right) \quad (3.9)$$

$$V_{\text{elétron-núcleo}} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_m \left( \frac{Z_m e^2}{r_{im}} \right) \quad (3.10)$$

sendo que  $i$  e  $j$  é uma contagem sobre os elétrons e  $m$  e  $n$  sobre os núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste basicamente em separar os movimentos eletrônico e nuclear. Uma vez que a massa do núcleo é milhares de vezes maior que a do elétron, seu movimento será muito mais lento em relação ao movimento eletrônico. Dessa forma, os elétrons reagem praticamente instantaneamente à uma mudança da posição nuclear, e podemos dizer que o movimento eletrônico irá depender apenas das posições nucleares e não de sua velocidades. O Hamiltoniano poderá ser escrito da seguinte forma

$$H = T_{\text{eletrônico}}(\vec{r}) + T_{\text{nuclear}}(\vec{R}) + V_{\text{eletrônico}}(\vec{r}) + V_{\text{nuclear}}(\vec{R}) + V_{\text{elétron-núcleo}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.11)$$

Podemos então escrever um Hamiltoniano eletrônico omitindo o segundo termo, a energia cinética nuclear

$$H_{\text{eletrônico}} = T_{\text{eletrônico}}(\vec{r}) + V_{\text{eletrônico}}(\vec{r}) + V_{\text{nuclear}}(\vec{R}) + V_{\text{elétron-núcleo}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.12)$$

que, aplicado à função de onda eletrônica  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  (que depende de  $\vec{R}$  apenas parametricamente), terá como autovalor uma função energia potencial efetiva,  $E_{ef}$ , que dependerá das coordenadas nucleares. A energia total do sistema é obtida então aplicando o Hamiltoniano nuclear

$$H = T_{\text{nuclear}}(\vec{R}) + E_{ef}(\vec{R}) \quad (3.13)$$

O Hamiltoniano nuclear é que é usado para encontrar muitas propriedades importantes do sistema, como espectro vibracional e rotacional.

A aproximação é tão amplamente aplicada que está presente em praticamente todos os cálculos quânticos que envolvem a determinação de uma função de onda molecular. Mesmo em cálculos fora da aproximação ela é utilizada como ponto de partida. Além disso, essas equações só possuem solução analítica para sistemas em que haja apenas interações potenciais atrativas. Em outras palavras, apenas sistemas hidrogenoides, que possuam um núcleo e um elétron, terão uma expressão analítica para seus autovalores. Dessa forma, será preciso fazer mais aproximações para resolver a equação 3.8.

### 3.3 Método Variacional

A teoria quântica não relativística e independente do tempo se propõe a determinar a energia de um sistema ao resolver a equação de Schrödinger, equação 3.3. No caso de átomos e moléculas primeiro é resolvida a parte eletrônica

$$H_{\text{eletrônico}}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{ef}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.14)$$

para depois resolver a parte nuclear, usando o Hamiltoniano apresentado na equação 3.13. Como a resolução da parte nuclear não é trivial para sistemas poliatômicos e não foi utilizada diretamente neste trabalho, a partir deste ponto será considerada apenas a parte eletrônica,

### 3.3. MÉTODO VARIACIONAL

---

e por praticidade os índices "eletrônico" e "ef" serão omitidos.

O Método Variacional (MV) se propõe a resolver equações de autovalores, e uma vez que a equação de Schrödinger é deste tipo, o MV se apresenta como uma poderosa ferramenta para cálculos quânticos, principalmente por possuir a importante propriedade de que as energias calculadas sempre serão maiores (ou no máximo iguais) que a energia real exata do sistema. Uma vez que não se conhece a forma analítica da função de onda de átomos multi-eletrônicos, o interesse está em encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger. Sabendo que o operador  $H$  é Hermitiano, deve existir um conjunto infinito de soluções exatas  $E_i$  e  $\Psi_i$ , de modo que, usando a notação de Dirac

$$H|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (3.15)$$

na qual  $i = 0, 1, \dots$  e

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_i$$

Uma vez que o Hamiltoniano é Hermitiano os auto-valores  $E_i$  serão reais e as auto-funções  $\Psi_i$  serão ortogonais, que quando normalizadas são definidas por

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.16)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Multiplicando a equação 3.15 por  $\langle \Psi_j |$  à esquerda, temos

$$\langle \Psi_j | H | \Psi_i \rangle = E_i \delta_{ij} \quad (3.17)$$

Assumindo que as auto-funções de  $H$  formam um conjunto completo, então qualquer função  $|\psi\rangle$  que satisfaça as mesmas condições de contorno do conjunto  $|\Psi_i\rangle$  poderá ser escrita como uma combinação linear das funções  $|\Psi_i\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_i |\Psi_i\rangle C_i = \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \psi \rangle \quad (3.18)$$

e



$$\langle \psi | = \sum_i C_i^* \langle \Psi_i | = \sum_i \langle \psi | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \quad (3.19)$$

Então, como já se provou,<sup>1,3-6</sup> de acordo com o princípio variacional, para uma dada função normalizada  $|\psi\rangle$  que satisfaça específicas condições de contorno (como por exemplo tender a zero no infinito), o valor esperado do Hamiltoniano será um limite superior da energia exata

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0 \quad (3.20)$$

sendo que a igualdade da equação 3.20 só é válida quando  $|\psi\rangle = |\Psi_0\rangle$ . Então a energia calculada será sempre mais alta em relação ao estado fundamental. O fundamento do MV é tomar uma função inicial  $\psi$ , que dependa de certos parâmetros, e variar estes parâmetros até que o valor esperado do Hamiltoniano atinga seu mínimo. Então, essa energia calculada será a melhor estimativa da energia variacional para o estado fundamental.

A maneira mais fácil de resolver o problema de variar a função inicial a fim de se obter a menor energia é escolhendo esta função de modo que seja uma combinação linear de um conjunto de N funções de base  $|\phi_i\rangle$ , ou seja

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\phi_i\rangle \quad (3.21)$$

Desta forma o problema se resume a determinar os coeficientes  $c_i$  que remetem ao mínimo de energia através de uma diagonalização de matrizes, como já foi detalhadamente mostrado por diversos autores<sup>3,4</sup> e descrito no apêndice A. É importante observar que o método variacional a princípio não descreve a forma das funções de base, sendo apenas uma ferramenta matemática aplicável para funções genéricas. Dada então uma função  $|\psi\rangle$  que dependa do conjunto de parâmetros  $c_i$ , o valor esperado do Hamiltoniano,  $\langle \psi | H | \psi \rangle$ , que nada mais é que a energia, também será função destes parâmetros.

## 3.4 Determinante de Slater

De posse de um Hamiltoniano suficientemente descritivo para a maioria dos cálculos quânticos e razoável para calcular a energia de um átomo ou molécula, é necessário uma descrição mais detalhada de como expressar a função de onda. A interpretação física da função de onda na verdade existe para seu quadrado,  $|\Psi|^2$ , que é a densidade de probabilidade dos elétrons no sistema. A Teoria do Orbital Molecular decompõe a função de onda em uma combinação de orbitais moleculares (OM)  $\chi_1, \chi_2, \dots$ , que como já foi discutido anteriormente, devem ser ortonormais entre si para que a função de onda total também seja. A maneira mais simples de construir tal função é o conhecido produto de Hartree

$$\psi(\vec{r}) = \chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2)\dots\chi_n(\vec{r}_n) \quad (3.22)$$

Sabe-se que os elétrons fazem parte de um grupo partículas com determinadas propriedades em comum. Essas partículas são chamadas de férmions, e uma dessas propriedades em comum importante neste ponto é que as funções de onda de férmions são sempre anti-simétricas. Este postulado veio de observações experimentais, e essa anti-simetria significa que se trocarmos dois elétrons de coordenada, o sinal da função deve trocar, ou seja

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (3.23)$$

Outra propriedade dos férmions importante é que eles possuem spin semi-inteiro. O spin é uma propriedade intrínseca de qualquer partícula, e está relacionada com o comportamento dessa partícula frente um campo magnético. Dessa forma, um elétron pode estar alinhado ( $\uparrow$ ) ou desalinhado ( $\downarrow$ ) em relação a este campo, e como ele é um férmion dizemos que ele tem a projeção do spin na direção do campo magnético de  $+1/2$  ou  $-1/2$ , respectivamente. Existe também outro postulado, conhecido como Princípio da Exclusão de Pauli, na qual diz que dois elétrons não podem ter o mesmo estado quântico simultaneamente, o que significa que um orbital não pode comportar dois elétrons com o mesmo valor de spin. Então, podemos definir duas funções spin,  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo que

$$\begin{aligned}\alpha(\uparrow) &= 1 & \alpha(\downarrow) &= 0 \\ \beta(\uparrow) &= 0 & \beta(\downarrow) &= 1\end{aligned}\tag{3.24}$$

A equação 3.22 não prevê que os orbitais podem ser duplamente ocupados, então passamos a utilizar o nome spin-orbital, que passa a ser o produto do orbital espacial (equação 3.22) e seus possíveis spins, determinados pelo determinante de Slater

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \chi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \dots & \chi_{n/2}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \chi_{n/2}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \chi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \chi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \dots & \chi_{n/2}(\vec{r}_2)\alpha(2) & \chi_{n/2}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_n)\alpha(n) & \chi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \dots & \chi_{n/2}(\vec{r}_n)\alpha(n) & \chi_{n/2}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} = |\chi_1\chi_2\dots\chi_{n/2}\rangle\tag{3.25}$$

Cada linha representa todas as possíveis configurações para o elétron  $i$  em todas as combinações possíveis de spin-orbitais. O termo  $\sqrt{n!}$  é uma constante de normalização.

O determinante de Slater não é apenas uma ferramenta matemática para construir funções de onda anti-simétricas. Ao combinar todos os possíveis orbitais de todos os elétrons do sistema, o determinante introduz o fato dos elétrons serem indistinguíveis entre si. Ele também pode ser generalizado para  $n$  spin-orbitais, de forma que os orbitais espaciais podem estar duplamente ocupados ou não e simplificar a notação para usos futuros.

### 3.5 Hartree-Fock

Na tentativa de descrever melhor a função de onda a ser usada no MV, Hartree sugeriu em seu trabalho que a função  $\psi$  fosse escrita como o produto de funções dos orbitais eletrônicos ocupados. Em seguida, a fim de obedecer uma propriedade intrínseca do elétron, determinou-

se que sua função de onda deve ser anti-simétrica e o modo mais comum de criar essas funções é fazendo o determinante de Slater. O método de Hartree-Fock (HF) se propõe a resolver a equação de Schrödinger para um conjunto de spin-orbitais  $\chi_a$  (no qual  $a$  é um contador sobre os  $n/2$  spin-orbitais e  $n$  é número de elétrons) dados pelo determinante de Slater, valendo-se do MV. A aproximação feita neste método é que pode-se rearranjar o Hamiltoniano de forma que a solução se resume a um somatório de problemas de um elétron, sendo que este interage com todos outros elétrons do sistema através do campo médio gerado por eles.

É feita uma separação do Hamiltoniano em dois termos, um operador de um elétron e outro de dois elétrons, tal como (em unidades atômicas)

$$O_1 = \sum_i^n h(i) = \sum_i^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)$$

$$O_2 = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.26)$$

sendo  $H = O_1 + O_2$ . Após desenvolver o determinante  $|\chi_a \chi_b \dots \chi_{n/2}\rangle$ , a energia total eletrônica será dada por

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_a^{n/2} \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab}^{n/2} \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \quad (3.27)$$

na qual é introduzida a notação para integrais de um e dois elétrons

$$\langle i | h | j \rangle = \int \chi_i(1)^* h(1) \chi_j(1)$$

$$\langle ij | kl \rangle = \int \chi_i(1)^* \chi_j(2)^* r_{12}^{-1} \chi_k(1) \chi_l(2) \quad (3.28)$$

Dada uma função de onda inicial, seus coeficientes serão otimizados pelo MV de modo a minimizar a energia  $E$ , sempre com a condição dos spin-orbitais serem ortonormais entre si. Após desenvolver as equações do MV e realizar uma transformação unitária dos orbitais, obtêm-se a equação de HF

$$f |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (3.29)$$

na qual  $f$  é o chamado operador de Fock, dado por

$$f(1) = h(1) + \sum_b^{n/2} (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (3.30)$$

onde  $\mathcal{J}$  é o chamado operador de Coulomb e  $\mathcal{K}$  o operador de troca, e são definidos como

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) &= \left[ \int \chi_b(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \\ \mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) &= \left[ \int \chi_b(2)^* r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \end{aligned} \quad (3.31)$$

O operador de Coulomb pode ser entendido como uma média de cada interação eletrônica, uma vez que a integração é feita sobre todo o espaço das coordenadas espaciais e de spin. Já o operador de troca surge da natureza anti-simétrica da função de onda. É importante notar que a equação de HF é não linear, já que o operador de Fock depende da função de onda (nos termos de Coulomb e de troca), e portanto precisa ser resolvida de maneira iterativa. Roothaan foi o primeiro a mostrar em seu trabalho<sup>7</sup> uma forma de resolver essas equações incluindo ainda que cada spin-orbital é expandido numa base finita  $\chi_a = \sum_i^k c_i |\phi_i\rangle$ .

Usando o MV e o método de multiplicadores de Lagrange (mostrado no apêndice A), a equação de HF pode ser então reduzida ao cálculo dos coeficientes da expansão pela equação matricial de autovalores **FC=SCE**, sendo **F** a matriz de Fock, que é a representação do operador de Fock na base finita, **C** é o vetor com os coeficientes da expansão a serem otimizados, **S** é a chamada matriz de overlap, cujos elementos são dados por  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$  e por último **E** é uma matriz diagonal cujos elementos são as energias de cada spin-orbital  $\varepsilon_a$ . Partindo de um valor inicial para **C**, resolve-se a equação de Roothaan para obter novos e melhores valores para os coeficientes, resolvendo as integrais de um de dois elétrons e fazendo a diagonalização da matriz de Fock. Esse processo é repetido até que não haja diferença significativa entre os coeficientes de dois passos, ou seja, até que haja uma convergência. Este processo é chamado de campo auto-consistente, ou em inglês, *Self-Consistent Field* (SCF).

A solução da equação de Roothaan retorna um conjunto de  $k$  orbitais, onde os  $n/2$  de menor energia são os spin-orbitais ocupados e os restantes são os spin-orbitais virtuais, e o

determinante formados com os primeiros é a função de onda Hartree-Fock.

## 3.6 O método Multi-Configuration Self-Consistent Field

O problema do método HF é que ao usar um único determinante, algumas geometrias moleculares não são bem descritas, como quando diferentes configurações eletrônicas são importantes. A melhor forma de contornar esta deficiência é usando uma combinação linear de diferentes determinantes de Slater, como é feito no método *Multi-Configuration Self-Consistent Field* (MCSCF). A função de onda passa a ser escrita como

$$\psi_{MCSCF} = \sum_i a_i |\psi_i\rangle \quad (3.32)$$

e o SCF irá otimizar não só os coeficientes da expansão dos spin-orbitais, mas também os coeficientes  $a_i$  de cada determinante  $|\psi_i\rangle$ . Essa aproximação é muito útil quando se deseja estudar quebra de ligações, por exemplo, onde as configurações eletrônicas dos fragmentos podem não ser bem descritas pela aproximação HF simples.

Essa otimização simultânea gera equações mais complexas que as de Roothaan e também demandam um esforço computacional consideravelmente maior, tornando a escolha do conjunto de determinantes um passo importante. Se separarmos os orbitais moleculares em ativos, inativos e virtuais (respectivamente os orbitais de valência, do core e os não ocupados), pode-se construir um conjunto de determinantes, completo para o espaço ativo, no qual os elétrons ativos são distribuídos nos orbitais ativos em todas as possíveis configurações. Um cálculo MCSCF usando uma função de onda deste tipo é chamado de *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF).<sup>8-12</sup>

Vale notar que a aproximação CASSCF trata a correlação eletrônica oriunda da presença de configurações eletrônicas degeneradas ou próximas à degenerescência, chamada correlação estática. Mas uma vez que seu espaço de orbitais é pequeno, ela não fornece a correlação advinda da repulsão coulombica instantânea entre os elétrons.

## 3.7 O método Configuration Interaction

Como discutido anteriormente, para um conjunto de  $n$  orbitais expandidos numa base finita de tamanho  $k$ , o método HF fornecerá  $k$  energias, sendo que as  $n$  primeiras são as menores e correspondem aos  $n$  orbitais ocupados. Porém, tal combinação de orbitais e base pode formar uma grande quantidade de outros determinantes, e o determinante HF é apenas um deles. Uma maneira prática de organizar estes determinantes é tomar o HF como referência ( $\psi_0$ ) e nomear os outros de acordo com o quão diferentes eles são da referência. Dessa forma, ao promover um elétron do spin-orbital  $\chi_a$  para  $\chi_r$ , resultará numa configuração excitada  $|\psi_a^r\rangle$ . De maneira similar, pode-se fazer duplas, triplas, ou mais excitações, de modo que a função de onda será escrita pela combinação de várias configurações excitadas, a chamada função de onda *Configuration Interaction* (CI)

$$\psi_{CI} = C_0|\psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r|\psi_a^r\rangle + \sum_{rs\ ab} C_{ab}^{rs}|\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (3.33)$$

Nessa aproximação os spin-orbitais são determinados em um cálculo HF inicial, e mantidos fixos na expansão da equação 3.33, de maneira que apenas os coeficientes de cada configuração serão otimizados via MV. Se o determinante HF fosse construído em uma base completa, a função de onda CI seria exata, dentro da aproximação não relativística de Born-Oppenheimer. Porém, a otimização dos coeficientes CI envolvem matrizes muito grandes e exige um esforço computacional que só é possível para pequenos sistemas, de modo que a expansão CI completa (*Full CI*) na prática é truncada, geralmente incluindo a contribuição de excitações simples e duplas apenas (CISD) por serem as mais importantes.

Já que a energia Full CI é exata (dentro das suas aproximações), pode-se determinar a energia de correlação eletrônica exata pela equação

$$E_{cor} = E_{FCI} - E_{HF} \quad (3.34)$$

mas como isso só é válido em um limite hipotético pois a base será sempre finita, a energia de correlação será a exata dentro do limite da base escolhida.

Se o estudo for realizado em determinadas geometrias, como por exemplo longe da posição

de equilíbrio, o cálculo CI com um único determinante geralmente tem uma convergência muito lenta, e a expansão CI truncada recupera uma pequena fração da energia de correlação apenas. O *Multi-Reference Configuration Interaction* (MRCI) contorna este problema usando um espaço configuracional maior, a função de onda MCSCF. A ideia consiste em começar a procedimento CI com a função de onda obtida em um cálculo MCSCF anterior, ao invés da função HF, e usa-la como referência para as excitações. Semelhantemente ao CI, o MRCI geralmente trunca a expansão em excitações simples e duplas (MRCISD), e essa aproximação é comumente aceita como uma das formas mais precisas de se obter a energia molecular, apesar de ser aplicada apenas para sistemas pequenos. Se a função de onda multi-referencial usada para a expansão CI for a CASSCF, que fornece uma energia de correlação "estática", pode-se extrair a correlação dinâmica

$$E_{cd} = E_{MRCI} - E_{CASSCF} \quad (3.35)$$

que é a parte da correlação total que leva em consideração a repulsão Coulombica instantânea entre os elétrons.

## 3.8 Funções de Base

Os métodos *ab initio* discutidos até agora expandem os spin-orbitais em um conjunto de funções de base. A escolha do conjunto de funções de base apropriado para um estudo específico é um critério delicado e de grande influência no resultado. Em geral, um bom conjunto deve atender três critérios: 1) permitir uma extensão sistemática para a completude da expansão, 2) ser de rápida convergência e 3) ser de rápida integração.<sup>13</sup>

Descrevendo o sistema em coordenadas esféricas e descrevendo a solução como um sistema de um elétron imerso em um campo central, como as funções de onda hidrogenoides, podemos escrever a função de onda como

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (3.36)$$

comum para os químicos, sendo  $Y(\theta, \varphi)$  os chamados esféricos harmônicos e  $R(r)$  os po-



linômios associados de Laguerre, multiplicados por um termo exponencial em  $r$ , para assegurar que a função de onda decaia exponencialmente em grandes distâncias. Mantendo-se a forma exponencial da função de onda hidrogenoide mas omitindo a parte complicada dos polinômios de Laguerre, é formada um conjunto de base com exponenciais variáveis chamado de Orbitais de Slater (*Slater-type Orbitals* - STO). Apesar deste conjunto perder a propriedade de ortonormalidade, eles formam um conjunto de base completo e são conhecidos por atender os dois primeiros critérios para um conjunto de base apropriado.

Entretanto, a integração sobre muitos centros dos STOs é uma tarefa complicada e consome um esforço computacional demasiado grande. Este defeito fez com que esse conjunto de bases fosse praticamente descartado, e os cálculos modernos de estrutura eletrônica usam funções radiais que não decaem exponencialmente, os chamados Orbitais Gaussianos (*Gaussian-type Orbitals* - GTO). Apesar que orbitais moleculares deveriam decair exponencialmente com a distância radial, o uso dos GTOs é recompensado porque o complicado problema de muitos centros é resumido a problemas de dois centros, uma vez que o produto de duas Gaussianas de centros diferentes é uma outra Gaussianas sobre um terceiro centro. O conjunto GTO é dado por<sup>14</sup>

$$\psi_{\alpha,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = N_{\alpha,l} r^l e^{(-\alpha r^2)} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.37)$$

no qual  $N_{\alpha,l}$  é uma constante de normalização e  $l$  e  $m$  são o número quântico momento angular e número quântico magnético, respectivamente.

Os GTOs não descrevem o pico para  $r = 0$ , diferentemente dos STOs, e também tem um comportamento diferente para o decaimento em grandes distâncias, e para contornar este problema é comum usar procedimentos de contrações. O procedimento consiste em reproduzir o comportamento de um dado STO, ou seja, para um dado valor da exponencial, que depende de uma variável paramétrica zeta ( $\zeta$ ), análoga a  $\alpha$  do GTO, escrever cada função de base como uma combinação de duas ou mais Gaussianas com coeficientes otimizados. As Gaussianas a serem contraídas são geralmente referidas como Gaussianas primitivas. Essas contrações não são um procedimento prático e se usa coeficientes padronizados, otimizados para reproduzir apenas o átomo ou até pequenas moléculas. Dessa forma, os coeficientes

da contração são determinados previamente e mantidos fixos durante o procedimento SCF. Mesmo que os GTOs aumentem a quantidade de integrais a serem resolvidas, ainda assim são mais rápidos que os STOs.

Uma forma de aumentar o tamanho da base, e também a precisão, é usar mais de uma função por orbital. Por exemplo, um conjunto de base que tenha duas funções de exponenciais diferentes para cada orbital é chamada conjunto de base duplo zeta. Bases construídas dessa forma (duplo zeta, triplo zeta, e assim sucessivamente) são consideradas mais precisas por conseguir descrever separadamente regiões do orbital mais densas ou difusas, o que é comum em moléculas. Porém, para diminuir o esforço computacional, é comum usar essa aproximação apenas para os orbitais de valência, mantendo os orbitais do core com apenas uma única função, já que contribuem menos para a descrição de uma ligação química, o que é conhecido no termo em inglês *Split Valence Shell Basis Set*.

Aparece ainda outro problema, os orbitais atômicos geralmente não são adequados para descrever um orbital molecular. Nestes casos, é comum incluir na base funções de polarização, que são funções com número quântico momento angular,  $l$ , maior do que os orbitais atômicos ocupados. Um exemplo simples é incluir no conjunto de base do hidrogênio não só funções tipo-s, mas funções tipo-p também quando for estudar o  $H_2$  ou o hidrogênio ligado a qualquer outro átomo.

### 3.9 Bases *Correlation-Consistent*

Em métodos pós-HF como o MRCI, o cálculo da correlação eletrônica exige uma base apropriada, calibrada para reproduzir também o espaço virtual, a fim de descrever as excitações intrínsecas do método e recuperar assim uma maior parte da energia de correlação.<sup>13</sup> Dunning<sup>15</sup> propôs em seus trabalhos a separação da base em um conjunto específico para descrever os orbitais ocupados e outro para descrever a correlação. O primeiro conjunto é construído e otimizado primeiro, de modo a fornecer uma precisa representação dos orbitais atômicos HF, enquanto que o segundo conjunto é posteriormente adicionado e otimizado para maximizar a contribuição da correlação para a energia. Além de mostrar que essas novas bases poderiam ser arranjadas de maneira hierárquica, Dunning também mostrou que

gaussianas primitivas são eficientes na descrição da correlação, e o uso de conjuntos compactos de orbitais gaussianos preserva a precisão sem aumentar excessivamente o número de integrais.

Funções de base deste tipo são chamadas de *correlation-consistent polarized valence basis set*, comumente abreviadas por cc-pVXZ, sendo que a hierarquia, denotada por  $X$ , é construída a partir dos orbitais ocupados, adicionando uma função de cada momento angular, até um máximo de  $l=X$ . Se o objetivo é estudar geometrias estacionárias, a correlação do core pode ser negligenciada uma vez que ela é praticamente constante por toda superfície de energia potencial. Porém, é possível fazer extensões às bases *correlation-consistent* para descrições mais detalhadas. Por exemplo, pode-se incluir explicitamente a correlação do core, gerando as bases *correlation-consistent polarized core-valence* (cc-pCVXZ).<sup>16</sup> Para o estudo de ânions e estados excitados é importante incluir um conjunto de funções difusas, otimizadas para descrever propriedades elétricas e interações de longa distância, as chamadas *augmented correlation-consistent polarized valence basis set* (aug-cc-pVXZ).<sup>17</sup>

Um aspecto muito importante das bases de Dunning é que elas são construídas de modo a convergir sistematicamente a um limite de base completa,  $X=\infty$ . Além disso, bases *correlation-consistent* normalmente apresentam melhor desempenho que as demais mesmo para cálculos sem correlação.

### 3.10 O Limite *Complete Basis Set*

O método HF trata apenas de maneira média a interação elétron-elétron, e a amplitude da função de onda de um dado elétron não depende da posição instantânea dos outros. Mas em uma função exata a amplitude da probabilidade é afastada das posições instantâneas dos outros elétrons, o que acaba formando um "buraco Coulombiano" entre eles. De fato, o Hamiltoniano eletrônico possui singularidades sempre que as coordenadas de quaisquer duas partículas sejam iguais.<sup>14</sup>

É de se esperar então que a convergência no HF é alcançada muito mais rápido, uma vez que não se perde tempo descrevendo estas singularidades. Isso só é tratado em cálculos de correlação. Dessa forma, é comum separar a parte HF da parte de correlação.<sup>18</sup>

Mesmo que o cálculo da energia de correlação seja muito mais pesado computacionalmente, ao usar bases *correlation-consistent* é possível fazer uma extrapolação para um limite de base completa, cujos resultados seriam os melhores possíveis (para o método e conjunto de bases utilizado).

A extrapolação para o limite de base completa (*Complete Basis set* - CBS) sugere que à medida que se aumenta as funções de base, a energia variacional decai até convergir a um valor mínimo constante quando a base for infinita.<sup>13</sup> Vários autores propuseram modelos para este decaimento,<sup>19-25</sup> e um dos mais acurados é o *Uniform Singlet-Triplet Pair Extrapolation* (USTE)<sup>21</sup> que apresenta baixa variação no resultado dependendo de quais pontos se usa para a extrapolação e leva em conta a discrepância na convergência de estados singletos e tripletos. De acordo com este modelo, a energia de correlação extrapolada, em um limite em que a base é infinita ( $E_\infty^{cor}$ ) é dada por

$$E_X^{cor} = E_\infty^{cor} + \frac{A_3}{(X + \alpha)^3} + \frac{A_5^{(0)} + c(A_3)^n}{(X + \alpha)^5} \quad (3.38)$$

na qual  $X$  representa a hierarquia da base usada,  $\alpha$ ,  $A_5^{(0)}$ ,  $c$  e  $n$  são parâmetros do modelo que dependem basicamente apenas do método de cálculo utilizado e os seus valores para cálculos MRCI são  $\alpha = 0.375$ ,  $A_5^{(0)} = 0.0037685459 E_h$ ,  $c = -1.17847713 E_h^{1-n}$  e  $n = 1.25$ . Dessa forma, conhecendo as energias em duas bases diferentes,  $X$  e  $Y$ , é possível ajusta-las à equação 3.38, em cujo processo se obtém  $E_\infty^{cor}$  e  $A_3$ .

Para a extrapolação da energia HF, novamente vários modelos foram propostos,<sup>23,26</sup> porém um dos mais interessantes foi o proposto por Karton e Martin,<sup>26</sup> por levar a melhores resultados mesmo quando se usa bases pequenas na extrapolação ( $X = 3, 4$ ). A energia em um limite em que a base é infinita será dada, de maneira análoga à equação 3.38, por

$$E_X^{HF} = E_X^\infty + \frac{B}{X^{5.34}} \quad (3.39)$$

em cujo processo de ajuste se obtém  $E_X^\infty$  e  $B$ . Esta fórmula possui excelente performance, com erros da ordem de  $206 \mu E_h$  (na quarta casa decimal) com apenas dois cálculos em bases pequenas.

## 3.11 Explicitly Correlated MRCI

Um dos fatores que torna o método MRCI devagar para atingir uma convergência para a função de onda é porque a combinação linear de determinantes de Slater não é apropriada para descrever a cúspide que ocorre naturalmente quando as distâncias entre os elétrons se aproxima de zero. A primeira proposta para contornar este problema foi apresentada em 1985 por Kutzelnigg,<sup>27</sup> no qual ele propôs incluir na expansão da função de onda termos que sejam explicitamente dependentes da distância entre os elétrons, comumente representada por  $r_{ij}$ . Originalmente, somente termos lineares em  $r_{12}$  foram incluídos, pois já eram suficientes para descrever corretamente a cúspide da função de onda em regiões em que  $r_{12} \approx 0$ , que ficou conhecido como métodos R12. Entretanto, estes termos não tem a física correta para grandes distâncias, o que levava a problemas numéricos e perda de precisão. Ten-no<sup>28</sup> propôs então, em 2004, o uso de uma função de curto alcance e do tipo Slater  $F_{12}(r_{12}) = -\gamma^{-1}e^{-\gamma r_{12}}$ . Essa função ficou conhecida como F12 e originou os chamados métodos F12, que apresentaram uma melhora drástica da precisão e estabilidade numérica. Vem sendo mostrado que os métodos F12 trazem resultados comparáveis com os que incluem o limite da base completa,<sup>29-36</sup> apenas com conjuntos de base do tipo triplo-zeta, além de reduzir o custo computacional pela metade.

Um problema natural do uso de funções de onda explicitamente correlacionadas é que a teoria leva diretamente a integrais de 3 e 4 elétrons. Uma vez que seu cálculo é extremamente mais pesado e custoso, a aplicabilidade se limita a uma quantidade muito pequena de átomos e isso segurou o seu uso por um longo período. Kutzelnigg e Klopper<sup>37,38</sup> propuseram então inserir a chamada Resolução da Identidade (RI), na qual as integrais de muitos elétrons podem ser aproximadas pela soma de produtos de integrais de dois elétrons. Desde então várias técnicas de implementação possibilitaram a melhora da eficiência e precisão dessas aproximações, entre elas o uso de um conjunto de base auxiliar para a RI,<sup>39</sup> a construção de uma base de orbitais auxiliares<sup>40</sup> e aproximações para o ajuste da densidade eletrônica para o cálculo das integrais F12.<sup>41,42</sup>

Os métodos explicitamente correlacionados hoje já foram desenvolvidos para quase todos os tipos de cálculos quânticos, como para Coupled-Cluster,<sup>43-49</sup> Teoria da Perturbação de

### 3.11. EXPLICITLY CORRELATED MRCI

---

Moller-Plesset,<sup>50</sup> e até mesmo para CASSCF.<sup>51</sup> O pacote de programas *ab initio* MOLPRO, utilizado nos cálculos deste trabalho, utiliza o formalismo que pode ser visto nas referências 52, 53 e 54.

## Capítulo 4

# Fundamentos Teóricos - Superfícies de Energia Potencial

Uma aplicação importante de cálculos de estrutura eletrônica é na construção de superfícies de energia potencial (SEP). Uma SEP nada mais é que a descrição do comportamento da energia de um sistema em função das geometrias que este pode assumir. Ela é construída a partir de um conjunto de dados de geometria e suas respectivas energias, suficientes para serem ajustados a uma forma funcional analítica que poderá então descrever a energia deste sistema em todo o espaço. Essa descrição da energia potencial é vital em qualquer simulação computacional de um sistema de átomos, sendo sua principal aplicação em estudos de dinâmica molecular, nos quais a SEP é derivada constantemente de maneira a indicar em qual direção e qual força e velocidade os átomos irão se mover. É possível inclusive descrever a formação e quebra de ligações químicas no tempo.

Porém, construir uma SEP é um trabalho laborioso e muitas vezes demorado. Para uma construção a partir de primeiros princípios (*ab initio*) o primeiro passo consiste na escolha do método de resolução da equação de Schrödinger que como discutido anteriormente, envolve uma quantidade de integrais a serem resolvidas numericamente que cresce com a quarta potência da quantidade de elétrons envolvidos. Para sistemas suficientemente pequenos, é possível usar métodos mais precisos como os multireferenciais e obter assim uma melhor previsão das propriedades moleculares. Por outro lado com o aumento do tamanho do sistema é necessário lançar mão de métodos menos precisos devido à quantidade de tempo

necessária para tais cálculos.

Com o constante avanço da capacidade de processamento dos computadores e na química computacional, já é possível, mesmo que para pequenos sistemas como a água,<sup>55,56</sup> obter informações de exatidão experimental e as vezes prevendo valores em que experimentos não são viáveis.

Uma SEP deve fornecer uma descrição precisa, rápida, contínua e diferenciável das propriedades energéticas do sistema. É importante também que a simetria do sistema seja respeitada e forneça valores idênticos de energia caso dois átomos iguais sejam permutados. Quando aplicada em problemas de espalhamento, é necessário que os canais dissociativos estejam suavemente conectados às regiões covalentes ou interativas do espaço configuracional. Além disso, deve prever com precisão os dados experimentais disponíveis e ter um comportamento razoável quando estes dados não existirem. Outras qualidades que uma SEP deve ter são discutidas na literatura.<sup>57-59</sup>

Poucas formas funcionais descrevem corretamente os canais dissociativos de uma molécula. O mais simples dele é o *Semi-Empirical London-Eyring-Polanyi-Sato* (LEPS<sup>60-62</sup>) originado da teoria do orbital molecular para o sistema H<sub>3</sub>. Tem sido usado amplamente devido à sua simplicidade, apesar de não demonstrar flexibilidade suficiente para descrever propriedades complexas das superfícies. Outra função popular é a *Diatomics in Molecules* (DIM<sup>63-65</sup>), baseada na teoria de ligação de valência semi-empírica. A forma funcional mais apropriada para descrever não só os canais dissociativos corretamente, mas toda a superfície como um todo é a *Many-Body-Expansion* (MBE) e sua derivação *Double-Many-Body-Expansion* (DMBE), proposta por Murrell e colaboradores e aperfeiçoada por Varandas e seu grupo. Nas próximas seções estas duas funções serão detalhadas amplamente uma vez que foram as empregadas neste trabalho.

## 4.1 Many-Body-Expansion

A MBE foi proposta por Murrell *et al.*<sup>66-70</sup> e consiste basicamente em escrever a energia potencial de um sistema decomposta em uma expansão, de modo que os termos de um-



corpo, dois corpos, três-corpos, etc., quando somados, fornecem a energia total.

$$V(\mathbf{R}) = V^{(1)} + V^{(2)}(\mathbf{R}) + V^{(3)}(\mathbf{R}) + \dots + V^{(N)}(\mathbf{R}) \quad (4.1)$$

na qual  $\mathbf{R}$  é o conjunto de distâncias interatômicas. O termo  $V^{(1)}$  corresponde a soma de termos de um-corpo, que nada mais é que a energia dos átomos que compõe o sistema quando isolados, e normalmente é assumida como referência e passa a valer zero. O termo de dois-corpos  $V^{(2)}(\mathbf{R})$  é uma representação da curvas de potencial diatômica, para cada par de átomos do sistema, e normalmente é representada por uma função de Rydberg estendida com os limites assintóticos tendendo para zero.

Já o termo de três corpos  $V^{(3)}(\mathbf{R})$ , que é onde a MBE foi truncada neste trabalho, depende do formato que a geometria dos triátomos assumirem. Normalmente, por ser o termo final da expansão, seu valor é determinado subtraindo as contribuições de um e dois-corpos da energia total, que geralmente é calculada por métodos *ab initio*, daquela configuração específica. Somente esta energia de três corpos é então ajustada a uma função complexa que é o  $V^{(3)}(\mathbf{R})$ . Eventualmente, o mesmo é feito caso a MBE se estenda a termos de ordem maior.

É necessário que cada termo dessa expansão de n-corpos tenda a zero sempre que um dos átomos é removido do fragmento para o infinito. Para satisfazer essa condição normalmente se usa como função, principalmente para o termo de três-corpos, uma expansão polinomial multiplicada por um termo de decaimento

$$V^{(3)}(\mathbf{R}) = P(\mathbf{R}) \times \prod_{k=1}^3 \left\{ 1 - \tanh \left[ \gamma_k \left( R_k - R_k^{(ref)} \right) \right] \right\} \quad (4.2)$$

O caso de mais de três corpos é resolvido de maneira similar, ou seja, as contribuições dos fragmentos são subtraídas da energia total e ajustadas a uma função semelhante à da equação 4.2, contendo um polinômio que depende de todas coordenadas internas multiplicado por um fator de decaimento apropriado.

A princípio é possível construir uma PES com essa metodologia para qualquer tamanho de sistema, porém a complexidade do ajuste aumenta consideravelmente com o número de átomos, já que em um sistema com  $N$  átomos haverão  $3N - 6$  coordenadas e o ajuste multidimensional passa a ser um fator limitante por razões práticas.

## 4.2 Double Many-Body Expansion

Se a distância entre duas moléculas que interagem for grande o suficiente para fazer a sobreposição de orbitais desprezível, o sistema pode ser bem descrito por teoria de perturbação, na qual o hamiltoniano não perturbado é aproximado como o hamiltoniano dos fragmentos separados. Os principais termos da expansão perturbativa são as contribuições de primeira e segunda ordem eletrostáticas para as energia de indução e dispersão,<sup>71,72</sup> que por sua vez, para grandes distâncias, podem ser expandidas como uma série de potências inversa da distância (expansão multipolar). Apesar da expansão multipolar apresentar comportamento físico correto para a parte de longo alcance no potencial, ela não descreve satisfatoriamente a parte de curto alcance e a melhor opção é tratar as duas formas funcionais separadamente.

Então, na DMBE<sup>73-75</sup> a descrição de  $N$ -corpos é dividida numa parte de longo alcance, cujo comportamento é semelhante à correlação dinâmica (dc) e descreve as energias eletrostáticas, de indução e dispersão de uma maneira fisicamente correta, e numa parte de curto alcance, que por diferença seria a parte estendida Hartree-Fock (EHF). A separação é feita da seguinte forma

$$V^{(n)} = V_{ehf}^{(n)} + V_{dc}^{(n)} \quad (4.3)$$

Para o caso de dois corpos geralmente se utiliza o método *Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy* incluindo o *united-atom limit* (EHFACE2U).<sup>76</sup> Para fragmentos diatômicos os termos assumem a forma

$$V_{ehf}^{(2)}(\mathbf{R}) = -\frac{D}{R} \left( 1 + \sum_{i=1}^n a_i \delta^i \right) \exp \{ -\gamma_0 [1 + \gamma_1 \tanh(\gamma_2 \delta)] \delta \} \quad (4.4)$$

$$V_{dc}^{(2)}(\mathbf{R}) = - \sum_{n=6,8,10} C_n \chi_n(\mathbf{R}) R^{-n} \quad (4.5)$$

sendo  $\delta = R - R_e$  o afastamento da distância de equilíbrio do fragmento diatômico. Os parâmetros  $D$  e  $a_i$  são ajustados de forma a reproduzir as energias *ab initio*. A parte de longo alcance é obtida em um termo de dispersão,<sup>77</sup> sendo  $C_n \chi_n(\mathbf{R})$  um damping da forma

$$\chi_n(\mathbf{R}) = \left[ 1 - \exp \left( \frac{A_n R}{\rho} - \frac{B_n R^2}{\rho^2} \right) \right]^n \quad (4.6)$$

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (4.7)$$

$$B_n = \beta_0 \exp^{-\beta_1 n} \quad (4.8)$$

na qual  $\rho = 5.5 + 1.25R_0$  e  $R_0$  são os chamados parâmetros de LeRoy.<sup>78</sup> Os parâmetros  $\alpha_i$  e  $\beta_i$  são adimensionais e universais para todas as interações isotrópicas.

Dessa forma a DMBE apresenta um comportamento físico correto tanto para grandes distâncias como para regiões extremamente repulsivas e curtas, tornando essa metodologia muito apropriada para o modelamento de SEPs de moléculas triatômicas ou maior, já que o comportamento Coulombiano será garantido sempre que quaisquer dois átomos se aproximem por um fator de  $1/R$  do  $V_{ehf}^{(2)}$ .

No termo de três corpos, a parte de curto alcance também é escrita como uma expansão polinomial e uma função de damping (decaimento), porém a parte de longo alcance dependerá dos fragmentos e quais são os termos mais importantes na expansão multipolar. Numa interação átomo-diátomo comum, sem momentos de multipolo permanentes, o termo de longo alcance tem a forma

$$V_{dc}^{(3)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 \sum_n f_i(\mathbf{R}) \chi_n(r_i) C_n^{(i)}(R_i, \theta_i) r_i^{-n} \quad (4.9)$$

no qual  $i$  representa o canal I–JK, com uma distância do centro de massa de  $r_i$ ,  $R_i$  é a distância J–K, e  $\cos \theta_i = \vec{r}_i \vec{R}_i / |\vec{r}_i \vec{R}_i|$ . O termo  $f_i(\mathbf{R})$  é uma função de switching da forma

$$f_i = \frac{1}{2} \{1 - \tanh[\xi(\eta s_i - s_j - s_k)]\} \quad (4.10)$$

sendo  $s_i = R_i - R_i^e$  (expressões semelhante se aplicam para  $s_j$ ,  $s_k$ ,  $f_j$  e  $f_k$ ) e  $\eta$  e  $\xi$  são constantes determinadas de forma a assegurar o comportamento assintótico correto. A função de damping  $\chi_n(r_i)$  tem a mesma forma a equação 4.6 e os coeficientes de dispersão átomo-diátomo são

$$C_n^{(i)}(R_i, \theta_i) = \sum_L C_n^L(R_i) P_L(\cos \theta_i) \quad (4.11)$$

no qual  $P_L(\cos \theta_i)$  é uma expansão polinomial de Legendre de ordem  $L$ . O coeficientes são estimados de acordo com o procedimento descrito na referência 79, as polarizabilidades

dipolar calculadas por métodos *ab initio* e então ajustados à forma funcional

$$C_n^{\text{A-BC}}(\mathbf{R}) = C_n^{L,\text{AB}} + C_n^{L,\text{AC}} + D_M \left[ 1 + \sum_{i=1}^3 a_i \left( R - R_M^{(L)} \right)^i \right] e^{\left[ -\sum_{i=1}^3 b_i \left( R - R_M^{(L)} \right)^i \right]} \quad (4.12)$$

onde  $C_n^{L,\text{AB}}$  é o coeficiente de dispersão para  $L = 0$  e zero para outros valores de  $L$ .

Se o sistema tiver mais que três átomos a série é expandida de maneira similar e para casos acima de três átomos exemplos de aplicação podem ser obtidos nas referências 80–83.

# Capítulo 5

## Trabalhos Desenvolvidos

### 5.1 Trímero de Silício

#### 5.1.1 Introdução

Clusters de silício começaram a ser estudados quando foram descobertos por estudos de astrofísica, em espectros de estrelas ricas em carbono,<sup>84,85</sup> e um pouco mais tarde em processos de decomposição de vapor químico.<sup>86</sup> Mas o principal interesse nesses tipos de sistemas com silício é no desenvolvimento de semicondutores e dispositivos eletrônicos.<sup>87-90</sup>

A molécula de  $\text{Si}_3$  foi observada experimentalmente pela primeira vez em espectros de massas em baixas concentrações.<sup>91</sup> Devido ao seu interesse, desde então diversas propriedades foram medidas. Sua energia de atomização total (Total Atomization Energy - TAE) mais precisa é de  $705 \pm 16$  kJ/mol.<sup>92</sup> Suas funções termodinâmicas também foram medidas no trabalho de Schmude *et al.*<sup>92</sup>

Acreditava-se, até o fim da década de 70, que analogamente ao  $\text{C}_3$ , moléculas como  $\text{SiC}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$  e  $\text{Si}_3$  também seriam lineares.<sup>85,93-95</sup> Em 1979, o trabalho teórico pioneiro de Martin e Schaber<sup>96</sup> havia mostrado que o estado fundamental deste tipo de compostos não poderia ser linear, e propôs, através de cálculos usando o Método de Hückel Estendido, que a estrutura do  $\text{Si}_3$  deveria ser do grupo  $D_{3h}$ . Apenas em 1985, Grev e Schaefer<sup>97</sup> propuseram a estrutura mais aceita, com simetria  $C_{2v}$ .

Kitsopoulos *et al.*<sup>98</sup> mediram seu espectro foto-eletrônico e mostraram que sua banda fundamental era resultado de uma convolução de propriedades de dois estados, singlete  $C_{2v}$

e tripleto  $D_{3h}$ . Os dois estados na verdade estão muito próximos em energia e competem constantemente nas medidas experimentais. Por exemplo, nos estudos de espectroscopia de foto-destacamento ZEKE (Zero Electron Kinect Energy), Arnold e Neumark<sup>99</sup> observaram apenas as frequências vibracionais do tripleto, enquanto que McCarthy e Thaddeus<sup>100</sup> observaram o singleto e obtiveram a partir de espectros rotacionais uma estrutura  $C_{2v}$ . Em espectros na região de 18000-20800  $\text{cm}^{-1}$  foi observado que transições tripleto-tripletto eram dominantes.<sup>101</sup>

Na verdade, a estrutura do estado fundamental do  $\text{Si}_3$  ainda hoje é motivo de discussão, já que a diferença de energia entre o singleto e tripleto é muito pequena, dentro da margem de erro da maioria dos métodos. Mesmo em cálculos teóricos, dependendo do método usado, um ou outro pode ser obtido como estado fundamental. Por exemplo, métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tendem a fornecer a simetria  $D_{3h}$ , enquanto que os *ab initio* fornecem a simetria  $C_{2v}$ .<sup>102</sup> O trímtero de silício foi amplamente estudado em cálculos teóricos, e não houve um consenso em qual seria seu estado fundamental.<sup>97,102-105</sup> A literatura consta hoje com previsões teóricas razoáveis para diversas propriedades, como energias de ionização vertical, eletroafinidade vertical e adiabática,<sup>106</sup> TAE, energias de ligação e dissociação,<sup>107,108</sup> seção de choque total de ionização,<sup>109</sup> hiperpolarizabilidade dinâmica<sup>110</sup> e espectros foto-elétricos.<sup>111</sup>

Estudos dinâmicos foram realizados por Thompson *et al.*, a fim de investigar a formação do  $\text{Si}_3$  partindo de colisões átomo-dímero e também a formação do  $\text{Si}_2$  da recombinação térmica. Em seu trabalho foram obtidas seções de choque e constantes de velocidade, e chegaram a construir a primeira superfície de energia potencial (SEP) analítica para o  $\text{Si}_3$ .<sup>112-115</sup> Muitos anos depois, Kalcher e Sax<sup>116,117</sup> também fizeram algumas curvas de energia potencial.

Porém, mesmo para o dímero a SEP é extremamente complexa,<sup>118</sup> com muitos estados próximos em energia do fundamental e vários cruzamentos entre eles. Dessa forma, é de se esperar que em colisões do tipo  $\text{Si}(^3P)+\text{Si}_2$ , uma grande quantidade desses estados influencie a dinâmica da reação, e uma SEP de qualidade deve levar em conta a contribuição de todos eles. Além disso, recentemente Oyedepo *et al.* mostrou que o  $\text{Si}_3$  tem um caráter multi-referencial elevado,<sup>105</sup> o que significa que para se ter dados precisos o suficiente para montar

uma SEP, por exemplo, é mais apropriado usar métodos *ab initio* que usem funções de onda multi-referenciais.

Tendo isto em vista, o objetivo deste trabalho é estudar e descrever os vários estados eletrônicos do  $\text{Si}_3$  e seus cruzamentos, a fim de prever propriedades dinâmicas das colisões e transições eletrônicas deste sistema. Para fins de aferimento, diversas propriedades serão calculadas por um dos mais robustos métodos multi-referenciais e comparadas com a literatura.

### 5.1.2 Resultados e Discussão

Com o objetivo de conhecer qualitativamente a estrutura eletrônica do  $\text{Si}_3$  e identificar regiões de interesse, foram feitos cálculos preliminares a nível CASSCF, usando o conjunto de base de Dunning aug-cc-pVTZ para os dois estados singlete e tripleto, nas quatro simetrias do grupo pontual  $C_{2v}$  ( $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ). Para cada ponto com um valor do ângulo Si-Si-Si (bending) fixo, a distância Si-Si ficou livre para variar e a estrutura foi otimizada usando o método do Gradiente (Quadratic Steepest Descent).

Os resultados apresentados na figura 5.1 evidenciam a complexidade da estrutura eletrônica do sistema e a grande quantidade de cruzamentos existentes.

### Aferimento do método com a literatura

Para comparar a qualidade dos cálculos quantitativos com a literatura, uma série de propriedades foram avaliadas. Os cálculos foram realizados a nível MRCI(Q),<sup>119,120</sup> com o conjunto de base aug-cc-pVQZ (ou apenas AVQZ),<sup>15,17</sup> para computar a geometria dos dois estados mais baixos em energia,  $^1A_1$  e  $^3B_2$  (que no grupo  $D_{3h}$  equivale à simetria  $A'_2$ ), a TAE e a diferença de energia entre os dois (Gap). Devido ao alto custo computacional, as frequências do singlete e tripleto foram computadas a nível CASSCF, na geometria encontrada pelo cálculo MRCI. A tabela S1 compara os valores encontrados com os dados mais recentes da literatura, bem como resultados experimentais, quando possível. Todos os cálculos foram feitos no programa MOLPRO.<sup>121</sup>

A precisão dos resultados pode ser melhorada usando a extrapolação para o limite CBS, o

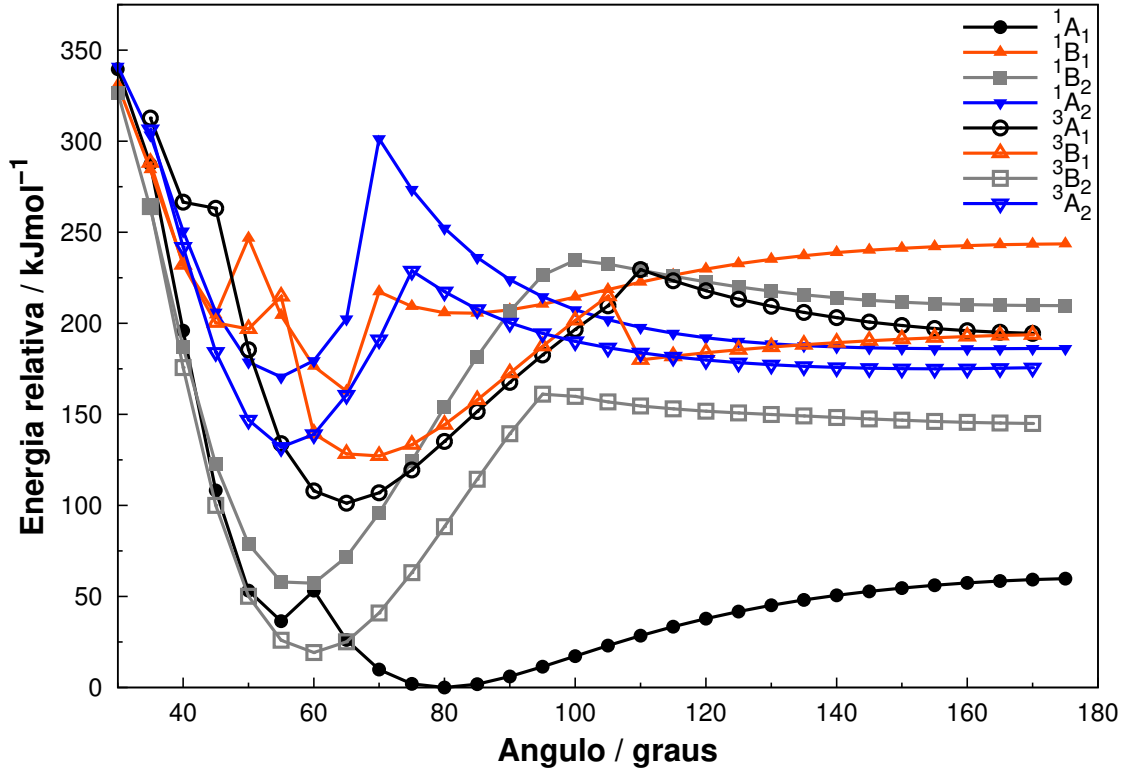


Figura 5.1: Curvas de energia potencial para o  $\text{Si}_3$  variando o ângulo de bending. Foram feitos cálculos nas simetrias  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$  e  $B_2$ , tanto para o singlete quanto para o tripleto no nível CASSCF/AVQZ. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-866.8357 E_h$ .

que foi feito em parte dos resultados empregando a dupla AVQZ e AV5Z,<sup>15,17</sup> como descrito no método USTE.<sup>21</sup> A extrapolação da energia CASSCF foi feita usando o protocolo de Karton e Martin,<sup>21,26,122</sup>

$$E_X^{CAS}(\mathbf{R}) = E_\infty^{CAS}(\mathbf{R}) + B/X^{5.34} \quad (5.1)$$

no qual o subscrito  $X$  representa o número referente ao tamanho do conjunto de base, o limite CBS é portanto representado por  $X = \infty$ . A varável  $\mathbf{R}$  é um vetor que representa a geometria da molécula, enquanto que  $E_\infty^{CAS}$  e  $B$  são parâmetros a serem determinados durante o ajuste da equação aos valores de energia AVQZ e AV5Z.

A correlação dinâmica é extrapolada para o limite CBS ( $E_\infty^{dc}$ ) também de acordo com o método USTE,

$$E_X^{dc} = E_\infty^{dc} + \frac{A_3}{(X - 3/8)^3} + \frac{A_5^{(0)} + cA_3^n}{(X - 3/8)^5} \quad (5.2)$$



Tabela S1: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com o valores mais recentes, tanto teóricos quanto experimentais, para o  $\text{Si}_3$ .<sup>a</sup>

	Experimental	Ref. 102,107 (SR) <sup>b</sup>	Ref. 105 (MR)	Este Trabalho	
				AVQZ	CBS
<b>Singleto<sup>c</sup></b>					
TAE	705±16	718	710	701.48	719.79
$R_{\text{SiSi}}$	4.11	4.14	4.18	4.138	
$\theta$	78.10	80.6	79.7	78.67	
$\omega_{sy}$	550.6	549		548.5	
$\omega_{as}$	525.1	524		532.1	
$\omega_b$	178±11	180		186.9	
<b>Tripleto<sup>d</sup></b>					
S/T Gap	4.19	0.8	0.8	2.403	2.448
$R_{\text{SiSi}}$		4.33	4.37	4.336	
$\theta$		60.0	60.0	60.00	
$\omega_{sy}$	501±10	502		503.9	
$\omega$	337±10	324		318.6	
$\omega$	337±10	325		318.7	

<sup>a</sup> Dados de energia são fornecidos em kJ/mol, frequências ( $\omega$ ) em  $\text{cm}^{-1}$ , distâncias de ligação em  $a_0$  e ângulos de ligação ( $\theta$ ) em graus.

<sup>b</sup> Somente os resultados mais acurados obtidos pelo método Coupled Cluster por Tam *et al.* para a TAE e Gap é descrito aqui. Em seu trabalho, as geometrias foram obtidos usando o método Unrestricted Coupled Cluster com excitações simples, duplas e triplas, (U)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ e as frequências com CCSD(T)/cc-pV(T+d)Z.

<sup>c</sup> A geometria experimental do singleto foi retirada da referencia 100, enquanto que as frequências da referencia 100, 124.

<sup>d</sup> As frequências experimentais do tripleto são da referencia 101, e o Gap S/T é um limite superior retirado do NIST Chemistry WebBook.<sup>125</sup>

SR e MR significam que foram usados métodos de referencial simples e multi-referencial, respectivamente.

sendo que, após o processo de ajuste da equação às energias AVQZ e AV5Z, se obtém  $E_\infty^{dc}$  e  $A_3$ . Os parâmetros  $A_5^{(0)}$ ,  $c$  e  $n$  não dependem do sistema a ser estudado e é constante para um dado método pós-HF.<sup>21</sup> Seus valores para o método MRCI são  $A_5^{(0)}=0.0037685459$   $E_h$ ,  $c=-1.17847713$   $E_h^{1-(n)}$  e  $n=1.25$ .<sup>21,123</sup>

A Tabela S1 compara os resultados obtidos pelo método MRCI(Q)/AVQZ e MRCI(Q)/CBS aos mais recentes resultados experimentais e teóricos. O TAE do singleto medido por Schmude *et al.*<sup>92</sup> foi de 705±16 kJ/mol. Oyedepo *et al.*<sup>105</sup> obtiveram um TAE teórico empregando o método Multi-Reference Correlation Consistent Composite Approach (MR-ccCA), com um valor de 710 kJ/mol em boa concordância com os experimentos.

Em seu trabalho, Oyedepo *et al.*<sup>105</sup> mostram que tanto o singlete quanto o tripleto tem um caráter multi-referencial forte. Um sistema com essa qualidade possui a magnitude das configurações SCF às funções de onda CASSCF, representado por  $C_0^2$ , com valores menores que 0.90, enquanto que os parâmetros de diagnóstico  $T_1$  e  $D_1$ <sup>126-128</sup> devem ser maiores que limiar comumente aceito de 0.02 e 0.05, respectivamente. O singlete, com valores de  $C_0^2 = 0.822$ ,  $T_1 = 0.032$  e  $D_1 = 0.082$ , não é portanto apropriadamente descrito por métodos referencia simples (SR) por nenhum dos critérios. O tripleto possui valores de  $C_0^2 = 0.843$ ,  $T_1 = 0.031$  e  $D_1 = 0.082$ , e também deve ser descrito por métodos multi-referenciais.

Os dados geométricos tanto do singlete quanto do tripleto obtidos neste trabalho estão em excelente acordo com resultados experimentais. O valor da energia absoluta no limite CBS do  $^1A_1$  foi de  $-867.09438 E_h$  (considerando a energia do ponto zero - ZPE -  $2.9405 \times 10^{-2}$ ) e do  $^3B_2$  de  $-867.09328$  (ZPE =  $2.5997 \times 10^{-2}$ ). Os valores aqui reportados de geometria, TAE e Gap são os mais rigorosos já reportados.

## Curvas de energia potencial Si-Si<sub>2</sub>

Em seguida foi feito um estudo do comportamento do sistema em uma situação próxima de uma reação de quebra/formação  $\text{Si} + \text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Si}_3$ . Primeiramente, a figura 5.2 mostra a curva de energia potencial do Si<sub>2</sub>, cujos pontos foram calculados e otimizados a nível MRCI(Q)/AVQZ. Pode-se observar dois estados praticamente degenerados ( $^3\Pi_u$  and  $^3\Sigma_g^-$ ), que alternam como estado fundamental em diferentes distâncias Si-Si e, portanto, é de se esperar que os dois estejam populados em temperaturas próximas do ambiente. Dessa forma, colisões com um átomo de Si( $^3P$ ) pode ocorrer em ambas situações e assim levar a um número maior ainda de estados eletrônicos da molécula de Si<sub>3</sub>. Os outros estados singlete e tripleto da figura 5.2, que podem não ser acessíveis em condições experimentais normais, ainda assim estão abaixo do limite de dissociação de dois átomos Si( $^3P$ ) separados.

A simulação da reação  $\text{Si}(^3P) + \text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Si}_3$  é feita com a construção de curvas de energia potencial descrevendo um ataque em T: um átomo de silício se aproximando de uma molécula de Si<sub>2</sub> perpendicularmente ao eixo da ligação em direção ao centro de massa, em uma simetria  $C_{2v}$ . À medida que o átomo se aproxima do dímero, para cada ponto a distância da ligação Si-Si é mantida constante em  $4.5 a_0$  e a energia do sistema é computada em um cálculo de

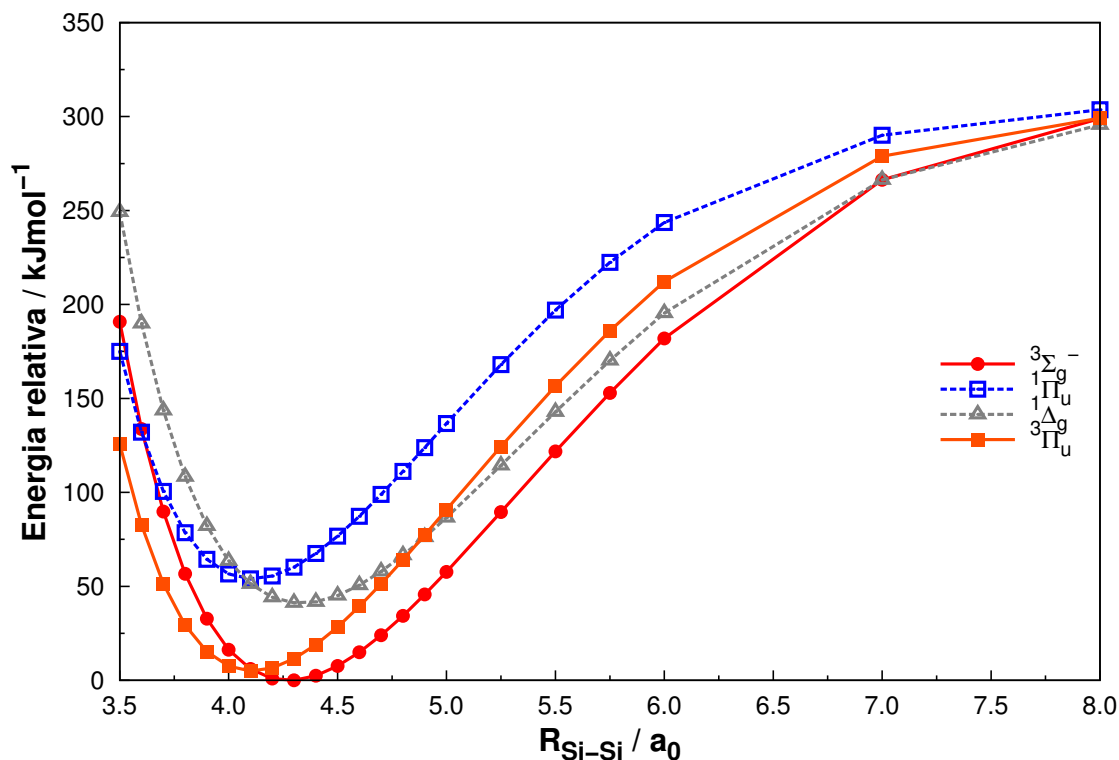


Figura 5.2: Alguns dos estados eletrônicos de menor energia do  $\text{Si}_2$ . Tripletos estão em linhas sólidas enquanto que os singletos em linhas tracejadas. Os cálculos e a otimização foram realizados a nível MRCI(Q)/AVQZ. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-577.9956 E_h$ .

dois estados MRCI(Q)/AVQZ. Isso é feito para cada simetria  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$  e  $B_2$ , tanto para o singleto quanto para o tripleto, num total de 16 curvas de energia potencial eletrônica, conforme a figura 5.3.

Observa-se vários canais atrativos que levam a uma colisão sem barreiras, e que portanto contribuem para seções de choque e constantes de velocidades em eventos reativos. Isso torna a construção de uma superfície de energia potencial global para estudos de dinâmica uma tarefa extremamente complicada.

Com cálculos de três estados, mais estados de baixa energia irão aparecer, mas não tão atrativos. Se estas curvas fossem repetidas para valores diferentes de ligação do  $\text{Si}_2$ , uma ordem diferente seria obtida no limite assintótico.

Na figura 5.4 é explorado a região covalente da superfície para avaliar quão distante em energia os estados excitados estão. Foram realizados cálculos de dois estados, também para todas simetrias do grupo puntual  $C_{2v}$ , mas desta vez, para cada valor da separação entre o átomo de silício e o centro de massa do  $\text{Si}_2$  no ataque em T, a distância de ligação

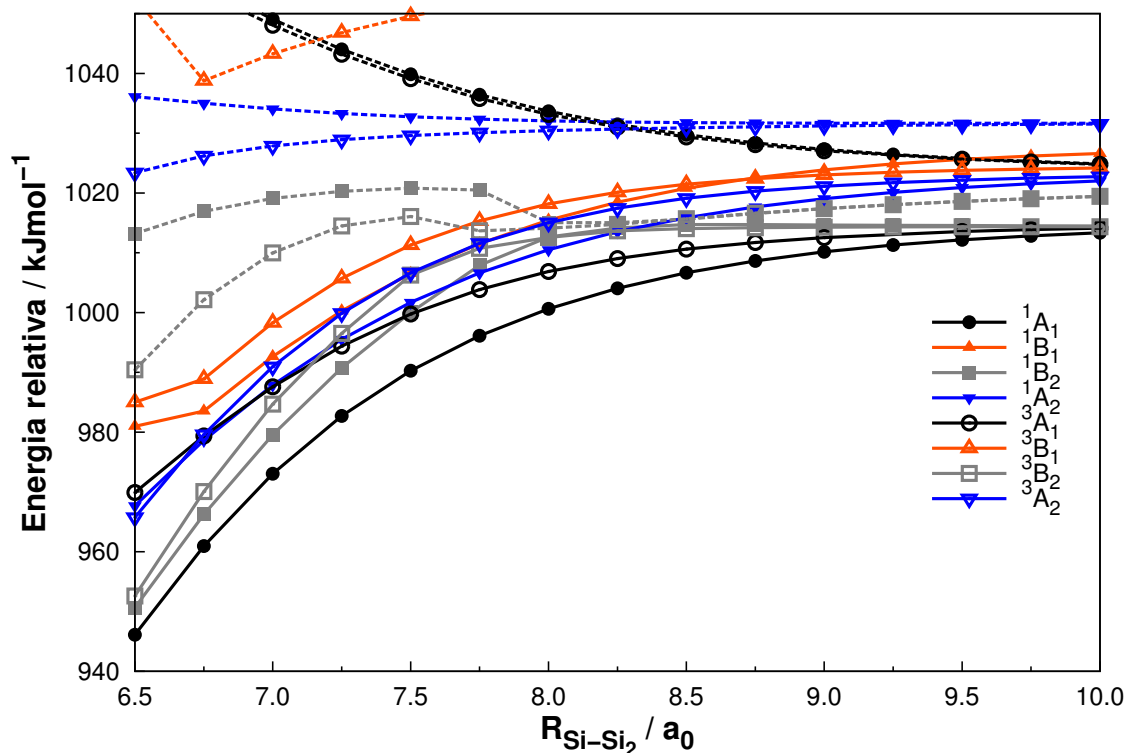


Figura 5.3: Curvas de energia potencial do ataque em T, com uma distância de ligação do Si<sub>2</sub> fixa no valor arbitrário de 4.5 a<sub>0</sub>. Foram feitos cálculos de dois estados nas simetrias A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e B<sub>2</sub>, tanto para o singlete quanto para o tripleto no nível MRCI(Q)/AVQZ. As linhas sólidas representam os primeiros estados e as linhas tracejadas os respectivos estados excitados. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado, -867.0835 E<sub>h</sub>.

foi otimizada a nível CASSCF/AVQZ (com o estado mais baixo como referência para as otimizações). A energia de cada ponto foi então refinada a nível MRCI(Q)/AVQZ, de forma a descrever um caminho de reação de energia mínima. Assim, do lado direito da figura 5.4 está o limite dissociativo, enquanto que do lado esquerdo, com separação zero, encontra-se a estrutura linear do Si<sub>3</sub>. É observado o mínimo do singlete e do tripleto e um cruzamento entre os dois. Apesar deles exibirem uma energia de excitação vertical alta, todos os outros estados excitados encontram-se próximos, com vários cruzamentos entre eles. À medida que o limite dissociativo é atingido, essa mistura de estados fica especialmente evidente.

O mínimo do tripleto ocorre em uma configuração D<sub>3h</sub>, e neste ponto existem três estados praticamente degenerados.<sup>111</sup> A figura 5.5 fornece uma perspectiva melhor deste fenômeno, sendo que desta vez foram feitos cálculos de três estados, na simetria C<sub>s</sub>. Desta vez, variou-se o ângulo de bending, e as distâncias Si-Si foram otimizadas seguindo os métodos empregados

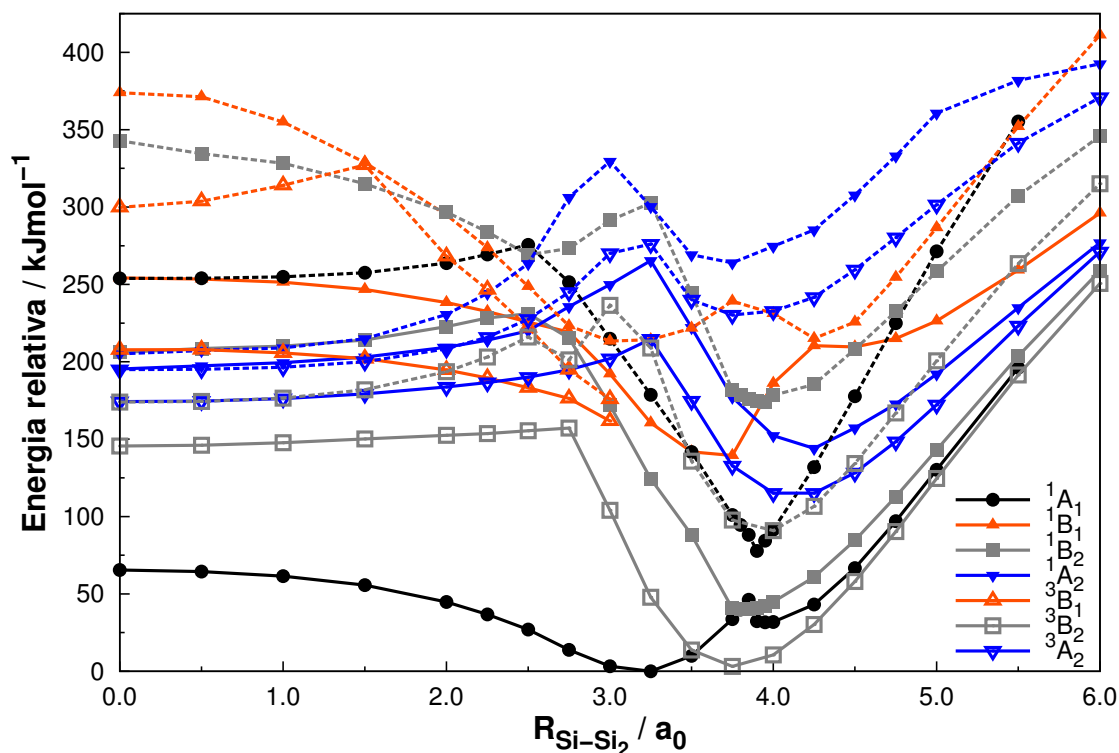


Figura 5.4: Curvas de energia potencial para um caminho de reação de um ataque em T com energia mínima. Os estados excitados de cada simetria são mostrados com linhas tracejadas. Devido a problemas de convergência, apenas os tripletos  $B_2$  e  $A_2$  são mostrados. A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-867.0835 E_h$ .

no caso anterior. Os dois canais mais baixos em energia correspondem aos primeiros estados  $^1A_1$  e  $^1B_2$ , enquanto que o terceiro canal corresponde ao segundo estado  $^1A_1$ . A estrutura nessa interseção é equilátera, com um comprimento de ligação igual a  $4.437 a_0$  e  $52.12$  kJ/mol acima do estado fundamental do  $Si_3$ .

A aproximação Si-Si<sub>2</sub> também foi investigada de uma perspectiva linear, sendo que um caminho de reação de energia mínima é obtido com simetria  $C_{\infty v}$  otimizando a distância de ligação Si<sub>2</sub> para cada valor da separação Si-Si<sub>2</sub> a nível CASSCF/AVQZ. Este perfil linear do sistema tem uma convergência mais complicada, e apenas alguns estados foram apresentados, como visto na figura 5.6. Vale notar que os cálculos foram feitos sobre simetria  $C_{2v}$  uma vez que o MOLPRO não consegue computar o grupo  $C_{\infty v}$ . Assim, os rótulos  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  foram usados, mas eles podem não corresponder aos da figura 5.4, já que o eixo de simetria para o arranjo linear é diferente. Os mínimos da figura 5.6 podem apresentar frequências imaginárias para o movimento de bending, que pode ser inferido analisando a figura 5.4. Nos dois menores mínimos a estrutura da molécula é simétrica, tendo distâncias de ligações

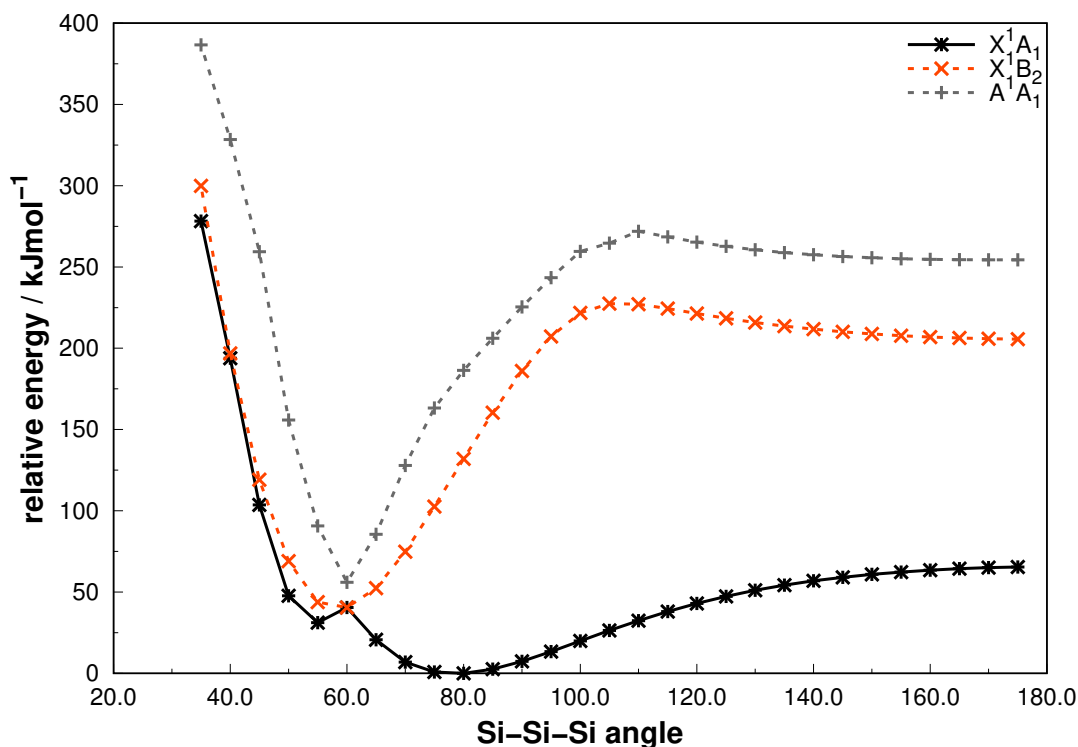


Figura 5.5: Curva de energia potencial na qual o ângulo de bending é variado. Os cálculos foram feitos a nível MRCI(Q)/AVQZ, na simetria  $C_s$ . A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-867.0841 E_h$ .

iguais a  $4.193 a_0$  para o estado  $^1A_1$  e  $4.290 a_0$  para o  $^3A_1$ . O mínimo da estrutura linear encontra-se  $114 \text{ kJ/mol}$  acima do estado fundamental do  $\text{Si}_3$ , e o mínimo do tripleto linear  $31.7 \text{ kJ/mol}$  acima do singleto. É importante notar que o sistema linear não apresenta tantos cruzamentos de estados quanto no caso do ataque em T.

## Cruzamento e acoplamento spin-órbita

Visando avaliar possíveis transições entre os estados singleto e tripleto, a magnitude do acoplamento spin-órbita (SOC) também foi computado. A matriz spin-órbita total foi calculada usando o operador de Breit-Pauli<sup>129</sup> tal como está implementado no programa MOLPRO. Nesse caso, os auto-valores do Hamiltoniano sem spin, denominados  $|S\rangle$ ,  $|T, 1\rangle$ ,  $|T, 0\rangle$  e  $|T, -1\rangle$ , foram usados para construir a representação matricial do Hamiltoniano total ( $H_{el} + H_{SO}$ ). As probabilidades de transição spin-órbita singleto-triplete ( $V_{SO}^2$ ) dependem de:

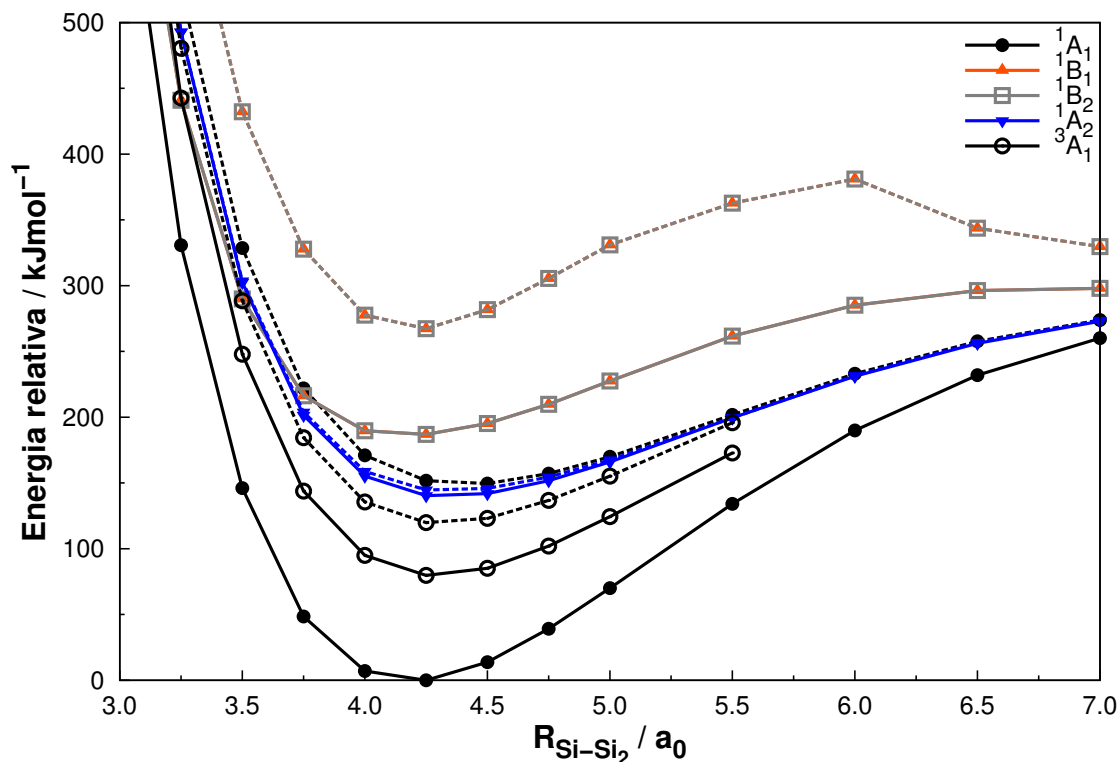


Figura 5.6: Perfil linear do sistema Si-Si<sub>2</sub> em nível CASSCF/AVQZ. As linhas tracejadas representam os respectivos estados excitados de cada simetria ( $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ). A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-866.8105 E_h$ .

$$V_{SO}^2 = \sum_{M_S=-1}^1 |\langle T, M_S | H_{SO} | S \rangle|^2. \quad (5.3)$$

Recentemente, Tam *et al.*<sup>102</sup> estudaram o Gap singlete-triplete com vários métodos diferentes, com valores que oscilam entre  $-17.5$  a  $19.2$  kJ/mol, dependendo do nível de precisão do método. Eles concluíram que os dois estados podem ser considerados degenerados, sendo que o valor mais preciso que eles reportaram para o Gap foi de  $0.8$  kJ/mol a favor do singlete. Com relação à estrutura do sistema no ponto de cruzamento, eles otimizaram cada estado independentemente para diferentes ângulos e perceberam que os dois tem energias similares em um ângulo de  $68 \pm 2^\circ$ , sendo que este ponto estaria  $16 \pm 4$  kJ/mol acima do estado fundamental. Em teoria, entretanto, o ponto de cruzamento pode estar localizado em uma simetria  $C_s$  distorcida. Para verificar esta possibilidade, o ponto de cruzamento foi otimizado ao nível CASSCF, usando o conjunto de base TZVPP,<sup>130</sup> uma vez que o MOLPRO só suporta conjuntos de bases segmentadas para este tipo de cálculo. Ficou confirmado que o mínimo ocorre de fato na geometria  $C_{2v}$ , com um comprimento de ligação de  $4.282$

bohr e ângulo de  $65.7^\circ$ . A fim de refinar os valores CASSCF, foi feita uma rede fina com energias MRCI(Q)/TZVPP (desta vez considerando apenas estruturas em  $C_{2v}$ ) e obtido um comprimento de ligação de 4.230 bohr e um ângulo de  $67.0^\circ$ .

O mínimo  $^3B_2$  encontra-se a apenas  $7.0^\circ$  do ponto de cruzamento, com uma diferença de energia de 5.75 kJ/mol no nível MRCI(Q)/TZVPP level (considerando a ZPE). Essa energia poderia ser absorvida durante a excitação de um único quantum no movimento de bending, o que implica que esses cruzamentos devem desempenhar um papel importante em estudos de dinâmica e também na dificuldade de se confirmar experimentalmente qual é o estado fundamental do  $\text{Si}_3$ . Com relação ao singlete, o cruzamento se encontra 7.58 kJ/mol de distância. Apesar dessa diferença também ser muito pequena e um cruzamento entre os dois canais também ser possível, uma excitação maior no movimento de bending seria necessária, além da distância de ligação também estar mais longe.

O decaimento do estado tripleto para o singlete implica em importantes consequências em estudos espectroscópicos do  $\text{Si}_3$ . Uma vez que não é reportado na literatura nenhuma informação a respeito do acoplamento desses dois estados, cálculos da magnitude deste acoplamento foram realizados a nível MRCI(Q)/AVQZ. Quanto maior o valor do acoplamento, maior a probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer entre os dois estados. Os cálculos foram realizados sobre o caminho de reação de energia mínima tanto do singlete quanto do tripleto, com resultados similares. Como se observa na figura 5.7, na região do cruzamento dos dois estados o valor do acoplamento é de aproximadamente  $75 \text{ cm}^{-1}$ .

Comparando os dados MRCI(Q)/AVQZ obtidos na figura 5.7 com os obtidos na base TZVPP, já que o último envolveu um método de procura mais rigoroso, informações importantes podem ser observadas em relação ao ponto de cruzamento do singlete-tripletto. O cruzamento ocorre 6.12 kJ/mol acima do mínimo do singlete (já considerando a energia do ponto zero) e apenas 3.71 kJ/mol acima da energia do ponto zero do mínimo do tripleto. O último valor é menor ainda que o previsto com a base TZVPP. Isso implica que mesmo pequenas modificações no tamanho da base resulta em significativas mudanças na energia, e a base AVQZ já é suficiente para prever satisfatoriamente o cruzamento.



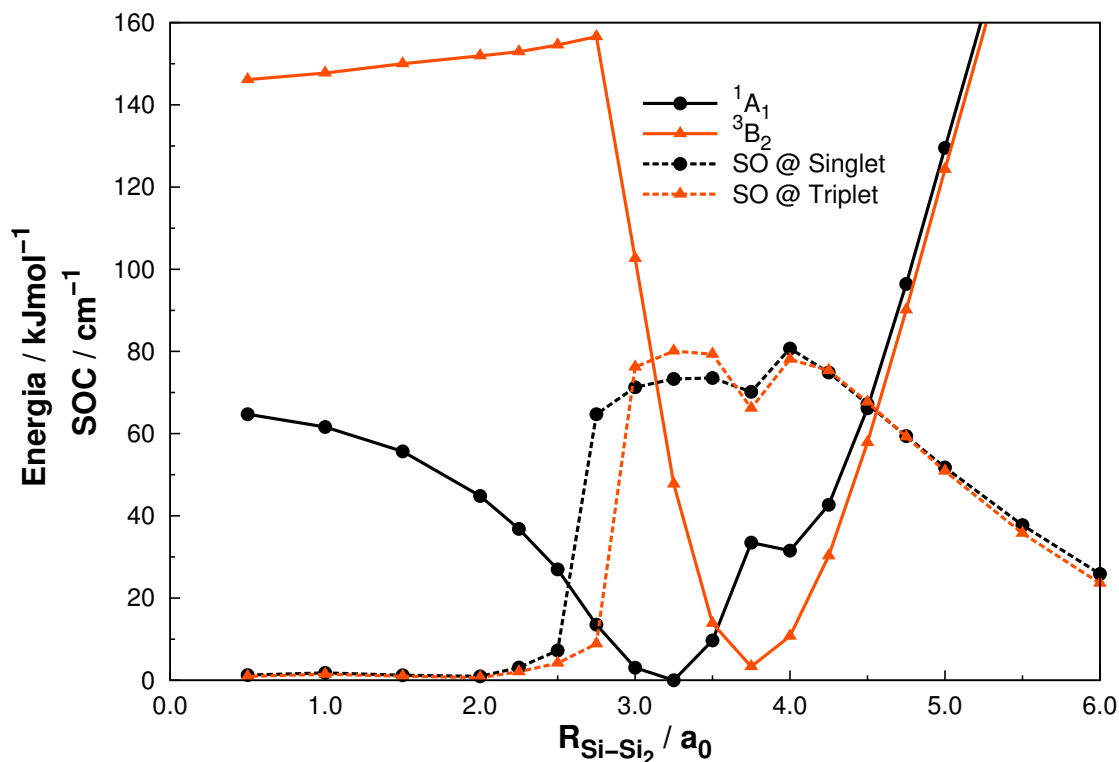


Figura 5.7: Acoplamento spin-órbita entre os estados  $^1A_1$  e  $^3B_2$ . A curva em preto tracejada foram calculadas usando as geometrias encontradas para o  $^1A_1$  no caminho de reação de energia mínima do ataque em T, enquanto que a curva laranja tracejada nas geometrias do  $^3B_2$ . A energia é dada em relação ao valor absoluto do mínimo encontrado,  $-867.0831 E_h$ .

### 5.1.3 Conclusões

Rigorosos cálculos MRCI(Q) foram realizados no estudo da estrutura eletrônica da molécula de  $\text{Si}_3$ , já que foi recentemente mostrado que este sistema possui um forte caráter multi-referencial e existem poucos estudos na literatura que exploram essa propriedade. Como discutido, a diferença de energia entre os estados singleto e tripleto é muito pequena, e corroborando com outros trabalhos, o cálculo *ab initio* realizado indica o singleto como estado fundamental, com um Gap de 2.448 kJ/mol (valor no limite CBS) para o tripleto. Valores de TAE, geometria e frequências vibracionais dos dois estados foram computadas para fins de benchmarking. Analisando as curvas de potencial do  $\text{Si}_3$  próximas do limite dissociativo, fica claro que colisões nesse sistema serão complicadas, levando a vários estados eletrônicos com vários cruzamentos.

Foi realizado o primeiro estudo teórico da estrutura linear do trímero de silício, sendo dotado de um menor número de cruzamentos entre estados em comparação com as geome-

## 5.1. TRÍMERO DE SILÍCIO

---

trias  $C_{2v}$  e cujas curvas se encontram a mais de 50kJ/mol acima do estado fundamental do  $Si_3$ . Também inédito, é reportado a magnitude do acoplamento spin-órbita entre os estados singleto-triplete, fornecendo uma precisa previsão da energia de cruzamento. Acima de tudo, deve-se notar que esses cruzamentos entre estados desempenham um papel importante na química deste sistema, principalmente no decaimento tripleto-singlete.

## 5.2 Superfície de Energia Potencial do Sistema CNO

### 5.2.1 Introdução

Nos últimos anos a comunidade científica tem dado muita atenção para estudos da química atmosférica, diante da crescente preocupação dos efeitos negativos que a falta de controle pode acarretar. Na atmosfera existe uma vasta quantidade de espécies químicas constantemente reagindo entre si em condições extremas de temperatura e pressão, e o fato de se encontrarem em fase gasosa e de envolver poucos átomos normalmente, dá aos métodos teóricos e computacionais de simulação uma vantagem importante na qualidade dos resultados e previsões. Porém, cada sistema tem suas especificidades em escala molecular próprias, o que requer que os métodos de estudo sejam os mais precisos possíveis. E precisão é um fator crucial, já que muitos estudos computacionais dependem inteiramente da qualidade da superfície de energia potencial utilizada. A qualidade de uma PES, como discutido nos capítulos anteriores, é determinada pelo método de cálculo da energia utilizado e também da função na qual essas energias serão ajustadas. Para se obter precisões da ordem de medidas experimentais, 1 kcal/mol, a capacidade computacional hoje limita o tamanho do sistema a poucos átomos, o que favorece a aplicação em sistemas atmosféricos.<sup>131-140</sup>

O sistema CNO, em particular, tem atraído muita atenção por exibir uma química rica e de ser importante tanto para a atmosfera quanto para astrofísica.<sup>141-143</sup> Dois dos três canais de reação possíveis (C+NO e O+CN) ocorrem sem barreira formando produtos átomo-diátomo extremamente exotérmicos.<sup>133,135,138</sup> Para o canal C+NO, por exemplo, o CN( $X^2\Sigma^+$ ) será o produto dominante uma vez que os átomos de carbono são mais atraídos pelos elétrons de valência do nitrogênio, formando um complexo de transição CNO\*. A formação do produto CO( $X^1\Sigma^+$ ) não acontece por uma aproximação direta, mas através de um rearranjo de acordo com a teoria do estado de transição,<sup>144</sup> e uma vez que caminhos de reação sejam suficientemente exotérmicos, tanto o N( $X^4S$ ) quanto o N( $A^2D$ ) serão produzidos. Esse sistema possui três mínimos lineares, que são moléculas  $^2\Pi$  de Renner-Teller, o que significa que as superfícies  $^2A'$  e  $^2A''$  serão degeneradas em configurações lineares. A superfície  $^2A''$  ainda possui um mínimo não-linear cuja geometria é quase um triângulo equilátero.

Algumas propriedades importantes do CNO já foram medidas experimentalmente, como seções de choque e coeficientes e constantes de velocidade em baixas temperaturas e na ambiente, distribuições rovibracionais, particionamento de energia dos produtos e espectros de absorção eletrônica.<sup>144–151</sup> Já na perspectiva teórica, além de prever as propriedades experimentais existentes na literatura, diversas outras caracterizações não só dos estados fundamental e excitados já foram realizadas para o CNO e seus íons.<sup>152–158</sup> A primeira SEP para o CNO foi desenvolvida por Persson *et al.*,<sup>131,132</sup> onde ele utilizou cálculos CASPT2 para construir tanto a SEP  ${}^2A'$  quanto  ${}^2A''$ . A superfície mais atual foi desenvolvida numa série de trabalhos por Nyman, Andersson, Markovic e Amrahamsson,<sup>133,134,136,138</sup> nos quais eles não só melhoraram o trabalho de Persson como também publicaram novas superfícies para o estado  ${}^4\Sigma^-$  e os dois estados  ${}^4A''$  mais baixos. Eles também realizaram diversos estudos de dinâmica para os canais C+NO e O+CN usando cálculos Quasiclassical Trajectory.

Tendo em vista que as SEPs para o sistema CNO estão desatualizadas em relação ao avanço computacional e teórico dos métodos *ab initio*, o objetivo deste trabalho é construir uma nova SEP para o estado fundamental  ${}^2A'$  utilizando o método estado da arte MRCI-F12, descrito em capítulos anteriores, ajustando essas energias à função DMBE,<sup>75</sup> cuja teoria também já foi tratada anteriormente. Foi feita uma comparação da atual SEP com as já publicadas e com os poucos resultados experimentais existentes.

### 5.2.2 Cálculos *ab initio*

Para a construção da SEP, foram necessários o cálculo de 3381 pontos *ab initio* a fim de obter uma representação completa de todo o espaço configuracional, com um grid de pontos variando o ângulo de 15 em 15 graus,  $1.4 < r_{CO} < 8.0$ ,  $1.3 < r_{NO} < 10.0$  e  $1.5 < r_{CN} < 9.6$  bohr, representado os três canais possíveis. Próximo aos pontos estacionários conhecidos com os mínimos, é feito um grid mais fino e em regiões altamente repulsivas um grid mais espaçado. A energia de cada ponto foi calculada no nível MRCI-F12, usando o conjunto de base cc-pVQZ-F12 (VQZ-F12).<sup>159</sup> Todas as energias foram corrigidas pela correção de Davidson (Q), que tenta estimar a energia Full CI fazendo até excitações quadruplas. A função de onda referência foi determinada usando o método CASSCF com 15 elétrons ativos em 12 orbitais. Os três mínimos lineares foram otimizados também a nível MRCI-F12(Q)/VQZ-

F12 pelo procedimento quadratic steepest descent. Todos os cálculos foram feitos utilizando o pacote de programas *ab initio* MOLPRO.<sup>121</sup>

### 5.2.3 Modelamento da Superfície DMBE

Inicialmente, é feito um grid utilizando um cálculo inferior ao MRCI-F12, como o CASSCF, a fim de realizar um mapeamento preliminar de regiões importantes da superfície, bem como definir as regiões assintóticas e também muito repulsivas para definir qual região do espaço o grid final deverá cobrir. É importante que o grid comece em uma região repulsiva e termine caracterizando bem os limites dissociativos. Este último, quando há barreiras energéticas, é de fundamental importância estar bem definido pois afeta substancialmente cálculos de dinâmica. As regiões dissociativas tendem a ser difíceis de caracterizar em cálculos *ab initio* de alta precisão como o MRCI-F12, pois nessa região vários estados energéticos convergem para a degenerescência e naturalmente os algoritmos de cálculo têm dificuldades de convergir para o estado correto. Portanto, o alcance do grid é determinado pela convergência dos cálculos.

Definido o grid acima e de posse das energias MRCI-F12(Q)/VQZ-F12 dá-se início ao longo processo de ajuste a uma função. A escolhida para este trabalho, por razões discutidas em capítulos anteriores, foi a DMBE, cujos fundamentos estão expostos na seção 4.2. A expansão de muitos corpos obedece a equação 4.1. Por padrão, a energia dos três átomos em seus respectivos estados fundamentais e totalmente separados assume valor zero, porém, para o canal N+CO o nitrogênio se dissocia em seu estado excitado ( $^2D$ ), portanto para poder descrever corretamente o limite N( $^2D$ )+CO( $X^1\Sigma^+$ ),  $V^{(1)}$  pode ser corrigido por uma função switching da forma

$$V^{(1)} = [N(^2D) - N(^4S)] f(\mathbf{R}) \quad (5.4)$$

$$f(\mathbf{R}) = g(J_{CO})h(R_{CO}) \quad (5.5)$$

A diferença ( $^2D$ )-N( $^4S$ ) é de 54.6178 kcal/mol (calculada no nível MRCI-F12(Q)/VQZ-

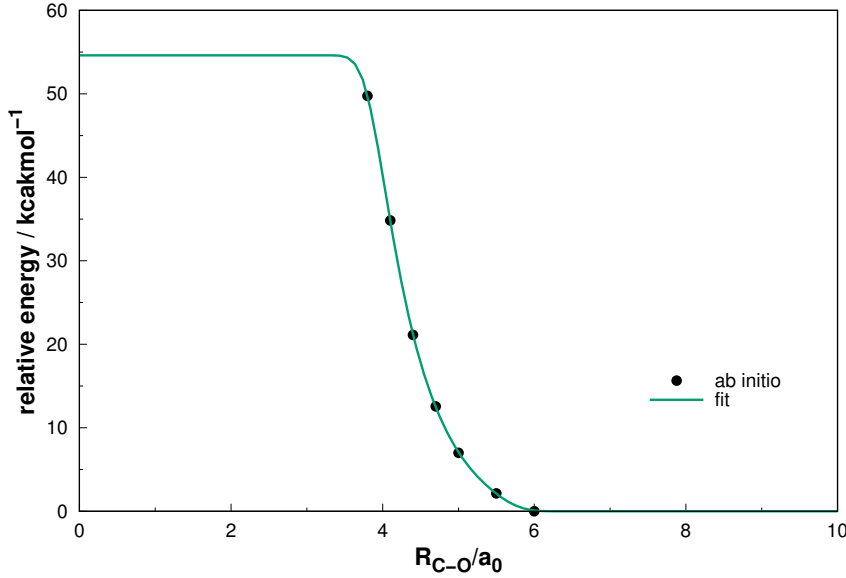


Figura 5.8: Ajuste da função  $h(R_{CO})$ , necessária para descrever corretamente o canal  $N(^2D)+CO(^1\Sigma^+)$ .

F12) e  $J_{CO}$  é a coordenada de Jacobi N-CO e

$$g(J_{CO}) = \frac{1}{2}\{1 + \tanh [y (J_{CO} - J_{CO}^0)]\} \quad (5.6)$$

$$h(R_{CO}) = \{1 - \tanh [x_1(R_{CO} - R_a) + x_2(R_{CO} - R_b)^3 + x_3(R_{CO} - R_c)^5]\} \quad (5.7)$$

A equação 5.7 é ajustada a um conjunto de pontos descrevendo o comportamento da energia quando o CO se dissocia enquanto o N é mantido afastado. O resultado do ajuste é mostrado na figura 5.8 e os valores dos parâmetros são  $x_1 = 1.13391$ ,  $x_2 = 0.232454$ ,  $x_3 = 0.35927$ ,  $R_a = 4.15981$ ,  $R_b = 4.95209$  e  $R_c = 4.82206$ . Para  $g(J_{CO})$ , os valores  $y = 0.8$  e  $J_{CO}^0 = 6.0$  são escolhidos convenientemente para garantir uma inserção suave do  $N(^2D)$  no  $CO(^1\Sigma^+)$ .

### Termo De Dois Corpos

O termo de dois corpos, definido pelo método EHFAC2U,<sup>76</sup> assume a forma apresentada nas equações 4.4 e 4.6. Para o ajuste desse termo, foi necessário construir uma curva de energia potencial para os três diátomos com 40 pontos cada uma. O resultado do ajuste está apresentado na figura 5.9 e os parâmetros listados na tabela S2. Os valores dos parâmetros universais da equação 4.6 são  $\alpha_0 = 16.36606$ ,  $\alpha_1 = 0.70172$ ,  $\beta_0 = 17.19338$  and  $\beta_1 = 0.09574$ .

## 5.2. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO SISTEMA CNO

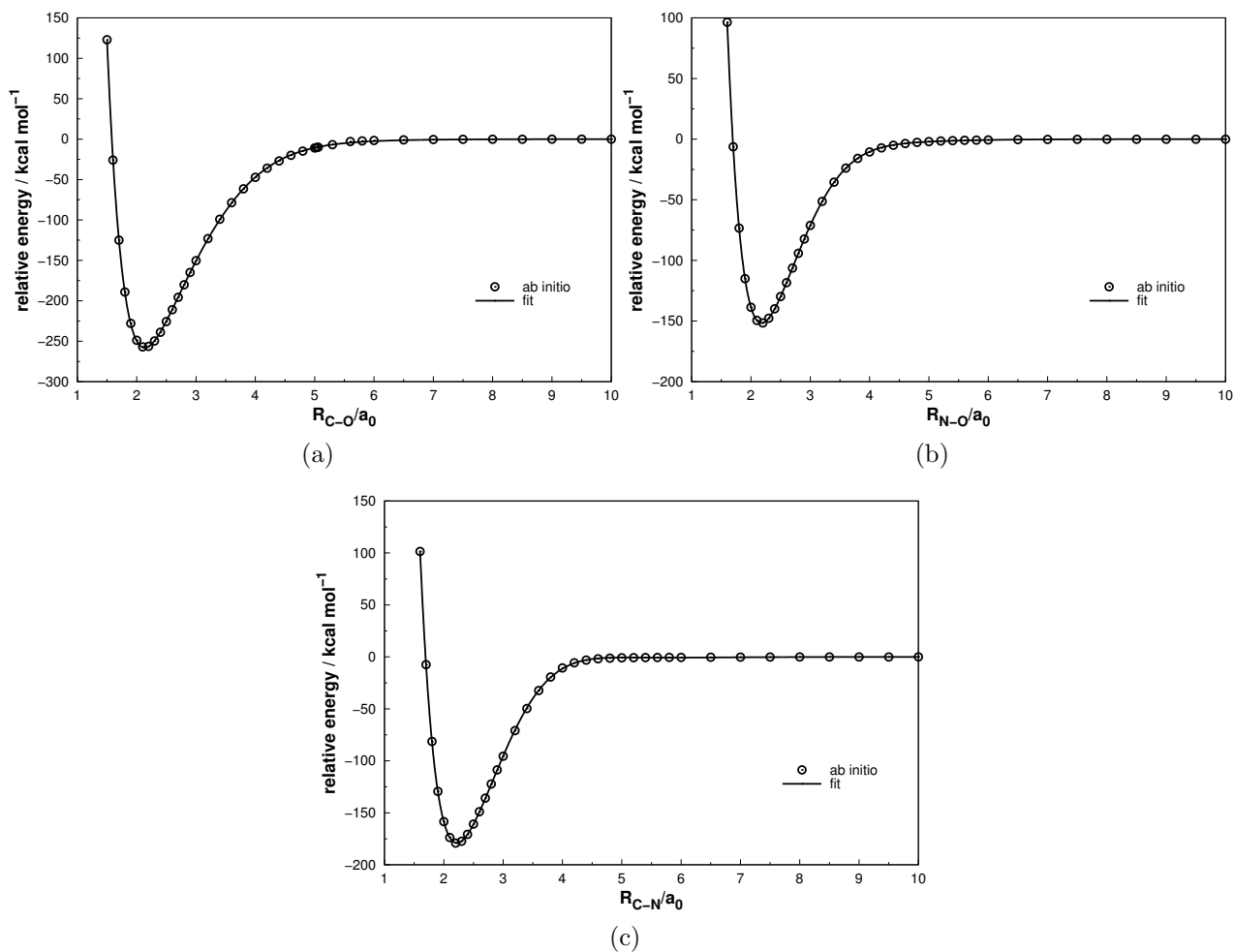


Figura 5.9: Ajuste do termo de dois corpos para o CO (a), NO (b) e CN (c). Foram utilizados 40 pontos *ab initio*, ajustados às equações 4.4 e 4.6.

Tabela S2: Valores numéricos para os parâmetros da equação 4.4 e 4.6 do potencial de dois corpos

Parâmetro	CO( $X^1\Sigma^+$ )	NO( $X^2\Pi$ )	CN( $X^2\Sigma^+$ )
$R_e/a_0$	2.1382	2.1780	2.2201
$D/E_h$	0.86557	0.47603	0.57843
$a_1/a_0$	1.17867	1.49831	1.28342
$a_2/a_0^{-2}$	-0.63324	-0.89782	-0.80991
$a_3/a_0^{-3}$	0.73995	0.89767	0.79734
$a_4/a_0^{-4}$	-0.28011	-0.63560	-0.61725
$a_5/a_0^{-5}$	0.04304	0.15477	0.11895
$\gamma_0$	0.71162	0.95783	0.77288
$\gamma_1$	1.72446	1.73355	1.83443
$\gamma_2$	0.24335	0.26718	0.30531
$R_0/a_0$	6.7705	6.1160	7.2375
$C_6/E_h a_0^{-6}$	12.021	18.78	31.41
$C_8/E_h a_0^{-8}$	0.024244	305.3882	662.0
$C_{10}/E_h a_0^{-10}$	0.0055253	6505.4914	18276.0

## Termo de Três Corpos

### Energia de Correlação Dinâmica

De acordo com a teoria DMBE, o termo de três corpos do potencial é dividido em uma parte de curto e outra de longo alcance, semelhante ao termo de dois corpos. O termo de correlação dinâmica  $V_{\text{dc}}^{(3)}(\mathbf{R})$  obedece a equação 4.9 descrita anteriormente. As constantes  $\eta$  e  $\xi$  da equação 4.10 são escolhidas de maneira a assegurar um comportamento assintótico correto. Pra este trabalho elas assumem os valores  $\xi = 1.0$  e  $\eta = 5.0 a_0^{-1}$ . O termo  $\chi_n(r_i)$  tem a mesma forma que no termo de dois corpos, como na equação 4.6, com a diferença que  $R$  é substituído por  $r_i$  (a distância de um átomo  $I$  ao centro de massa do diátomo  $JK$ ) e  $R_0$  é calculado como uma média dessa distância para cada um dos três canais e assume o valor de  $R_0 = 9.5928 a_0$ . Os parâmetros resultantes do ajuste estão listados na tabela S3. A dependência internuclear dos coeficientes de dispersão é mostrada na figura 5.10. Uma vez que o termo de dois corpos também leva em consideração a energia de correlação dinâmica, esta será superestimada<sup>160</sup> e para corrigir este problema é necessário multiplicar o termo de longo alcance de dois corpos por uma função de damping como na equação 4.10. Dessa forma se assegura que no  $i$ -ésimo canal a única contribuição de dois corpos seja a de  $JK$ .

### Energia Eletrostática

Quando há interação expressiva entre os momentos de quadrupolo de um átomo ( $C(^3P)$ ,  $N(^2D)$  e  $O(^3P)$ ) com os momentos de dipolo e quadrupolo de um diátomo ( $CN(^2\Pi)$ ,  $CO(^1\Sigma)$  e  $NO(^2\Pi)$ ), a parte de longo alcance é acrescida de um termo para descrever essa interação eletrostática, que de maneira similar ao tratamento na equação 4.9 pode ser aproximada por

$$V_{\text{elec}}^{(3)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 f_i(\mathbf{R}) [C_4(R_i, r_i) \mathcal{A}_{\text{DQ}}(\theta_{a,i}, \gamma_i, \phi_{ab,i}) r_i^{-4} + C_5(R_i, r_i) \mathcal{A}_{\text{QQ}}(\theta_{a,i}, \gamma_i, \phi_{ab,i}) r_i^{-5}] \quad (5.8)$$

sendo que  $\theta_{a,i}$  é o ângulo que define a orientação do quadrupolo atômico,  $\phi_{ab,i}$  é o ângulo de diedro correspondente e  $\gamma_i$  é definido na figura 5.11. Os coeficientes  $C_4(R_i, r_i)$  e  $C_5(R_i, r_i)$  para o  $i$ -ésimo canal A – BC, são dados por



Tabela S3: Valores numéricos das parâmetros da equação 4.12

	$C_6^0(R)$	$C_6^2(R)$	$C_8^0(R)$	$C_8^2(R)$	$C_8^4(R)$	$C_{10}^0(R)$
O – CN						
$R_M/a_0$	3.98999990	3.98999990	3.86505691	3.96232141	3.97354591	2.76309191
$D_M/E_h$	50.57246860	6.64562630	990.58755306	523.98517596	42.49284523	25799.78914738
$a_1/a_0^{-1}$	0.96653250	1.01951591	1.16185152	0.87162903	1.21671196	-0.76518748
$a_2/a_0^{-2}$	0.14873804	0.52815984	4.42077580	0.24944313	0.60157822	-0.06447650
$a_3/a_0^{-3}$	-0.01612037	0.10506405	0.04796916	0.02350832	-0.03132396	0.05384279
$b_1/a_0^{-1}$	0.08870197	0.36564258	0.02103379	0.18686910	0.94131088	0.36095294
$b_2/a_0^{-2}$	0.00000002	0.00000002	0.01939241	0.10197799	0.00000003	0.00000010
C – NO						
$R_M/a_0$	3.48000000	3.48000000	3.38883900	3.18671700	3.17384700	3.28073350
$D_M/E_h$	53.36307944	7.26528961	1560.29844016	824.15860707	69.60086340	60178.47434798
$a_1/a_0^{-1}$	0.70961081	1.55470797	1.04957750	1.57371409	0.99460332	0.96568953
$a_2/a_0^{-2}$	-0.72386883	1.10511390	0.36275028	1.16644185	-0.21983052	0.38566793
$a_3/a_0^{-3}$	-0.42449028	0.30718048	0.01369209	0.37774296	-0.31661349	0.04842526
$b_1/a_0^{-1}$	0.47094231	0.67532688	0.21858473	0.74739442	0.67688821	0.05443236
$b_2/a_0^{-2}$	0.05649523	0.00000001	0.00000001	0.00000001	0.00000001	0.00000001
N – CO						
$R_M/a_0$	4.29999980	4.29999980	4.26156430	4.28380480	4.28956230	4.23022180
$D_M/E_h$	66.85807979	11.70305329	1434.03531595	1059.28675041	114.68044144	40909.19280792
$a_1/a_0^{-1}$	0.40021954	1.55526587	1.16377247	0.85510151	1.10113691	0.41766169
$a_2/a_0^{-2}$	-0.43258617	1.15130456	0.40265625	0.23691641	0.01411378	-0.25011255
$a_3/a_0^{-3}$	-0.13351858	0.28092665	0.04287472	0.02142981	0.19008535	-0.09353875
$b_1/a_0^{-1}$	0.18673226	0.98561956	0.40011593	0.62600545	1.91640092	0.20297708
$b_2/a_0^{-2}$	0.02943932	0.09529828	0.09119422	0.18363015	0.36848081	0.03815414

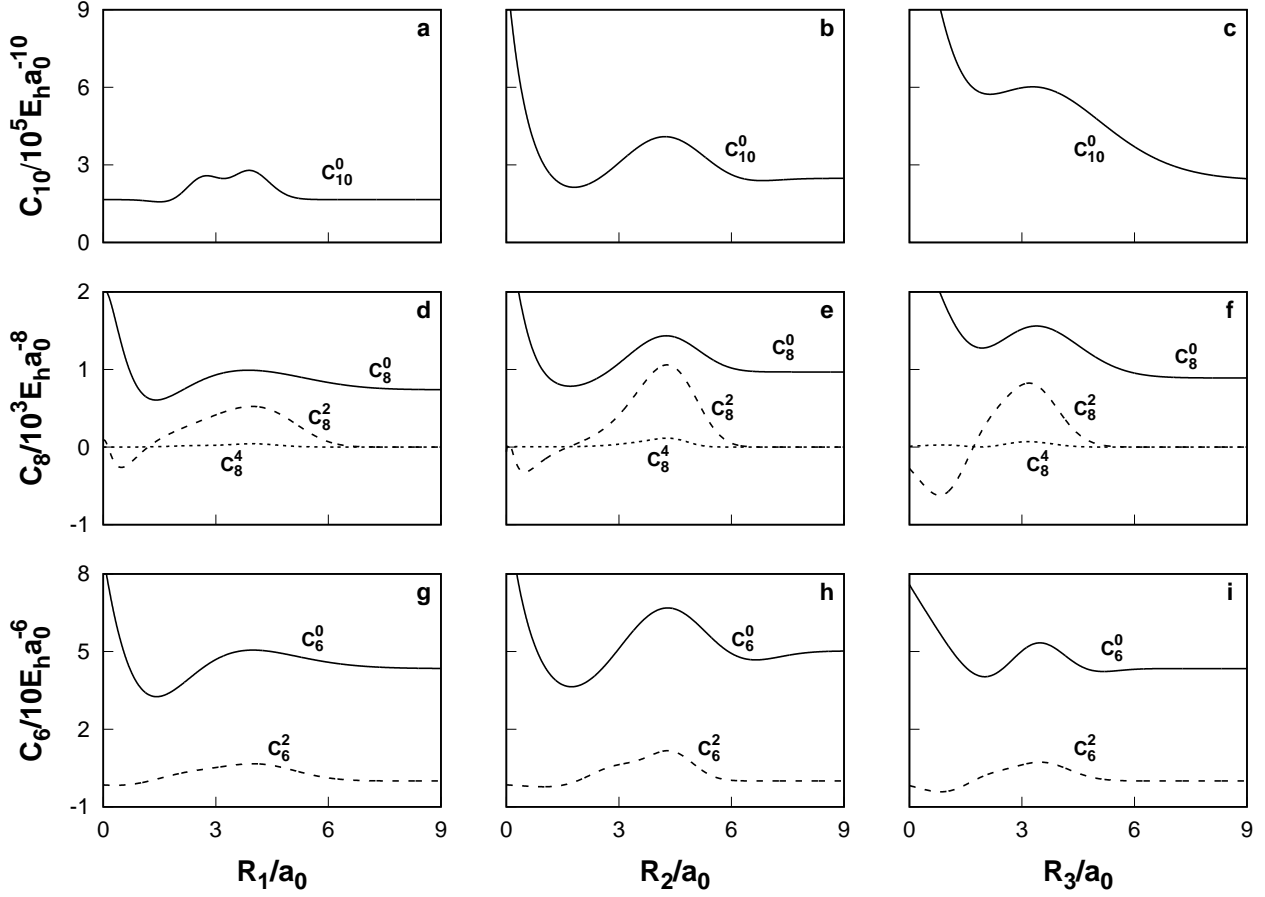


Figura 5.10: Coeficientes de dispersão para os canais assintóticos átomo-diátomo do sistema CNO em função das suas respectivas distâncias.

$$\begin{aligned}
 C_4(R_i, r_i) &= \frac{3}{2} Q_A D_{BC}(R_i) \chi_4(r_i) \\
 C_5(R_i, r_i) &= \frac{3}{2} Q_A Q_{BC}(R_i) \chi_5(r_i)
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

no qual  $\chi_4(r_i)$  e  $\chi_5(r_i)$  são funções de damping da mesma forma da equação 4.6.  $D_{BC}(R_i)$  é o momento de dipolo elétrico diatômico,  $Q_{BC}(R_i)$  são os momentos de quadrupolo diatômicos correspondentes e  $Q_A$  é o momento de quadrupolo do átomo A. As variações angulares de  $\mathcal{A}_{DQ}$  e  $\mathcal{A}_{QQ}$  são definidas por<sup>161</sup>

$$\mathcal{A}_{DQ}(\theta_a, \gamma, \phi_{ab}) = \cos \gamma (3 \cos^2 \theta_a - 1) + 2 \sin \theta_a \sin \gamma \cos \theta_a \cos \gamma \cos \phi_{ab} \tag{5.10}$$

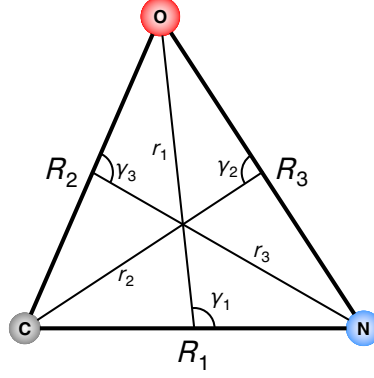


Figura 5.11: Coordenadas usadas no presente trabalho.

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\text{QQ}}(\theta_a, \gamma, \phi_{ab}) = & 1 - 5 \cos^2 \theta_a - 5 \cos^2 \gamma + 17 \cos^2 \theta_a \cos^2 \gamma + 2 \sin^2 \theta_a \sin^2 \gamma \cos^2 \phi_{ab} + \\ & 16 \sin \theta_a \sin \gamma \cos \theta_a \cos \gamma \cos \phi_{ab} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para eliminar o ângulo  $\theta_a$  nas equações (5.10) e (5.11) é usado modelo Classical Optimized-Quadrupole (COQ),<sup>162–165</sup> resultando em<sup>166</sup>

$$\begin{aligned} \theta_a = & \mp \arctan \{ 2 \sin \gamma (8C_5 \cos \gamma + C_4 R) / \\ & \{ [256C_5^2 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma + 2C_4 C_5 R \cos \gamma (36 - 25 \sin^2 \gamma) + \\ & 361C_5^2 \sin^4 \gamma + 9C_4^2 R^2 + 144C_5^2]^{1/2} - (5C_4^2 R^2 + \\ & 456C_5^2 \sin^2 \gamma \mp 3C_4 R \cos \gamma \pm C_5 (19 \sin^2 \gamma - 12) + \delta) \} \end{aligned} \quad (5.12)$$

que é utilizado para substituir  $\theta_a$  nas equações (5.10) e (5.11). O parâmetro  $\delta = 10^{-10}$  foi incluído nessa expressão para evitar uma divisão por zero, e as soluções correspondentes para as geometrias de equilíbrio das moléculas diatômicas foram utilizadas.

Para modelar a variação de momento de dipolo e quadrupolo de  $\text{CN}(^2\Pi)$ ,  $\text{CO}(^1\Sigma)$  e  $\text{NO}(^2\Pi)$  com as distâncias internucleares na equação 5.9, essas quantidades foram calculadas no nível MRCI-F12/VQZ-F12 como função da distância internuclear das moléculas diatômicas. Os Valores de momento de quadrupolo obtidos foram então ajustados à função<sup>165</sup>

$$Q(\mathbf{R}) = A \left( 1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i \right) \exp \left( - \sum_{i=1}^3 b_i r^i \right) + \frac{M_6}{R^6} \chi_8(\mathbf{R}) + Q_\infty \quad (5.13)$$

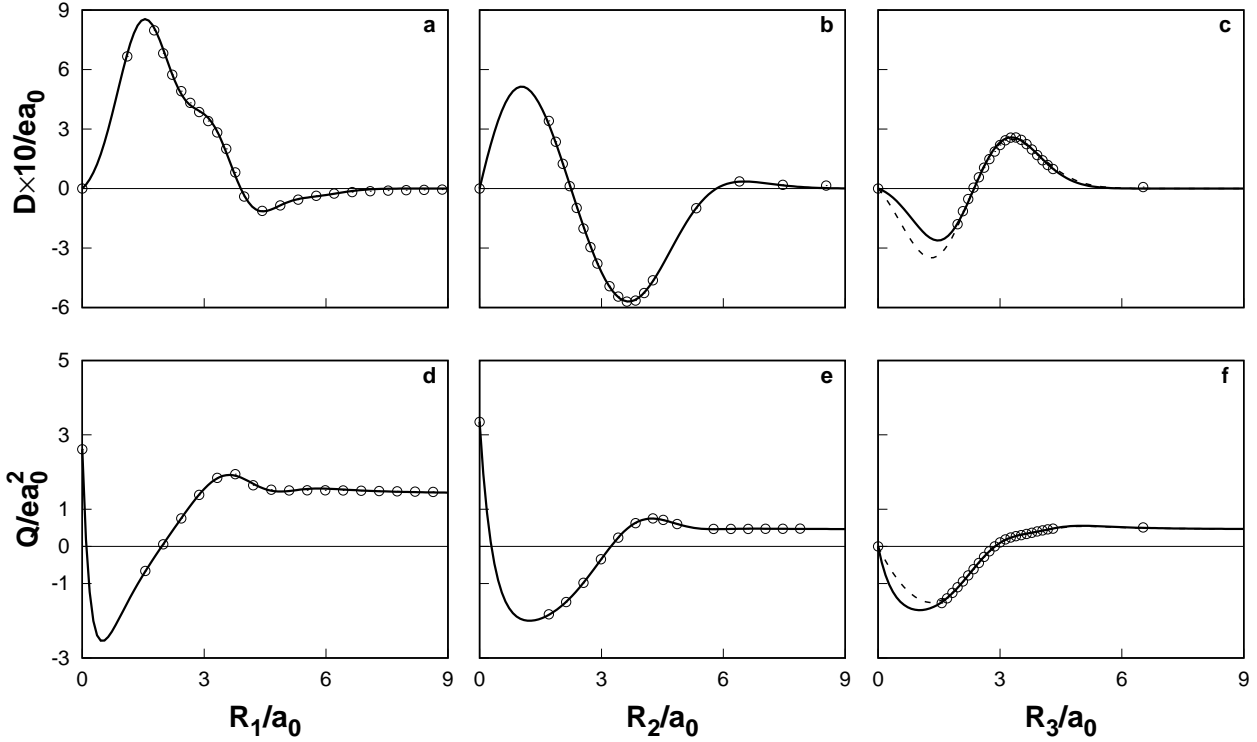


Figura 5.12: Momentos de dipolo e quadrupolo eletrostáticos permanentes como função da distância interatômica para  $\text{CN}(X^2\Pi)$ ,  $\text{CO}(X^1\Sigma)$  e  $\text{NO}(X^2\Pi)$ . Os gráficos superiores mostram os resultados para os momentos de dipolo enquanto que os inferiores os momentos de quadrupolo. Os círculos se referem aos momentos elétricos *ab initio* no nível MRCI-F12(Q)/VQZ-F12 e as linhas sólidas as equações 5.13 e 5.14 ajustadas a esse pontos. As linhas pontilhadas em (c) e (f) mostram os termos de dipolo e quadrupolo obtidos por cálculos MRCI(Q)/AVQZ.

na qual  $r = R - R_{\text{ref}}$  e  $R_{\text{ref}}$  são as distâncias de referência correspondendo ao máximo da curva  $Q(\mathbf{R})$ , enquanto que os valores de momento de dipolo são ajustados à

$$D(\mathbf{R}) = A \left( 1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i \right) \exp \left( - \sum_{i=1}^3 b_i r^i \right) \quad (5.14)$$

sendo que  $r = R - R_{\text{ref}}$  e  $R_{\text{ref}}$  são as distâncias de referências correspondentes ao máximo da curva  $D(\mathbf{R})$ . Todos os parâmetros das equações (5.13) e (5.14) estão listados na tabela S4. A figura 5.12 mostra uma visão gráfica das funções, e as figuras 5.12c e 5.12f também mostram os momentos de dipolo e quadruplo respectivamente do  $\text{NO}(^2\Pi)$ , que foi obtido previamente<sup>139</sup> em cálculos MRCI(Q)/AVQZ. Como esperado, é notória a concordância dos resultados deste trabalho nas regiões com muitos pontos *ab initio*, além do comportamento qualitativo bastante similar.

Tabela S4: Valores numéricos dos parâmetros das equações 5.13 e 5.14.

	$D(R_1)$	$Q(R_1)$	$D(R_2)$	$Q(R_2)$	$D(R_3)$	$Q(R_3)$
$Q_\infty/e a_0^2$		1.42968293		0.4644		0.4644
$M_6/e a_0^2$		9870.95023813		1793.07380906		3225.39866769
$R_{\text{ref}}/a_0$	3.93932264	3.71005578	3.62477615	3.72855491	3.91601121	3.12418750
$A/e a_0^2$	-0.01608599	-0.00640668	-0.56886972	-0.01295944	0.17444140	-0.60989862
$a_1/a_0^{-1}$	26.62831988	0.01193238	0.90528592	-63.12307489	0.97128417	0.02525972
$a_2/a_0^{-2}$	5.75236353	130.14996443	0.05877910	24.11871804	0.22938332	1.02620203
$a_3/a_0^{-3}$	-11.58061744	35.46658015	-0.11652766	12.07228489	0.01185588	0.34880787
$a_4/a_0^{-4}$	-1.78150423	0.00000000	-0.06194749	0.00000000	0.00000000	0.00000000
$a_5/a_0^{-5}$	4.92399588	0.00000000	-0.01063296	0.00000000	0.00000000	0.00000000
$a_6/a_0^{-6}$	1.17928732	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
$b_1/a_0^{-1}$	1.11028904	0.75435356	0.85389139	0.58375600	2.12250583	1.07177716
$b_2/a_0^{-2}$	0.56444979	0.55829656	0.23350323	0.36379780	0.51033327	0.68171103
$b_3/a_0^{-3}$	0.00000001	0.14046055	0.00000000	0.08286057	0.00000000	0.13883613

### Energia de Curto Alcance

O termo de curto alcance é escrito como uma expansão polinomial semelhante ao termo de dois corpos. O ajuste foi feito aos 3381 pontos *ab initio*, após subtrair as contribuições de um e dois corpos, bem como a energia de longo alcance de três corpos. É comum que apenas um polinômio não seja suficiente para descrever o termo de curto alcance de três corpos, então é necessário flexibilizar o espaço descrito utilizando mais de um polinômio, cada um em referências diferentes. O termo é escrito como

$$V_{EHF}^{(3)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^m \left( P_i^j(Q_1, Q_2, Q_3) \times \prod_{k=1}^3 \left\{ 1 - \tanh \left[ \gamma_k^i \left( R_k - R_k^{(ref,i)} \right) \right] \right\} \right) \quad (5.15)$$

na qual  $P_i^j(Q_1, Q_2, Q_3)$  é um polinômio de ordem  $j$  que pode ser expandido o quanto for necessário, e neste trabalho foi utilizado  $j = 5$ . O polinômio é definido como

$$P_i^j(Q_1, Q_2, Q_3) = \sum_{abc}^{a+b+c \leq j} C_{abc}^i Q_1^a Q_2^b Q_3^c \quad (5.16)$$

As coordenadas de simetria  $Q_1, Q_2$  e  $Q_3$  são definidas como

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{2/3} & -\sqrt{1/6} & -\sqrt{1/6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{CO} - R_1^{(ref,i)} \\ R_{NO} - R_2^{(ref,i)} \\ R_{CN} - R_3^{(ref,i)} \end{pmatrix}$$

Cada polinômio descreve bem uma região do espaço, então nesse trabalho foram usados  $m = 4$ . O problema de encontrar os parâmetros não lineares  $\gamma_k^i$  e  $R_k^{(ref,i)}$  é complexo uma vez que existem diversos mínimos locais na superfície. Inicialmente é obtido um conjunto de geometrias de referência  $R_k^{(ref,i)}$  a partir dos pontos estacionários mais importantes do sistema e os parâmetros  $\gamma_k^i$  são escolhidos por tentativa e erro e todos os parâmetros lineares  $C_{abc}^i$  são então ajustados por uma rotina de mínimos quadrados. Esse processo é repetido até ter um conjunto de parâmetros satisfatórios que por fim são todos relaxados em um ajuste Levenberg-Maquardt. Quando expandido até a quinta ordem, cada polinômio tem 56 parâmetros lineares e 6 não lineares.

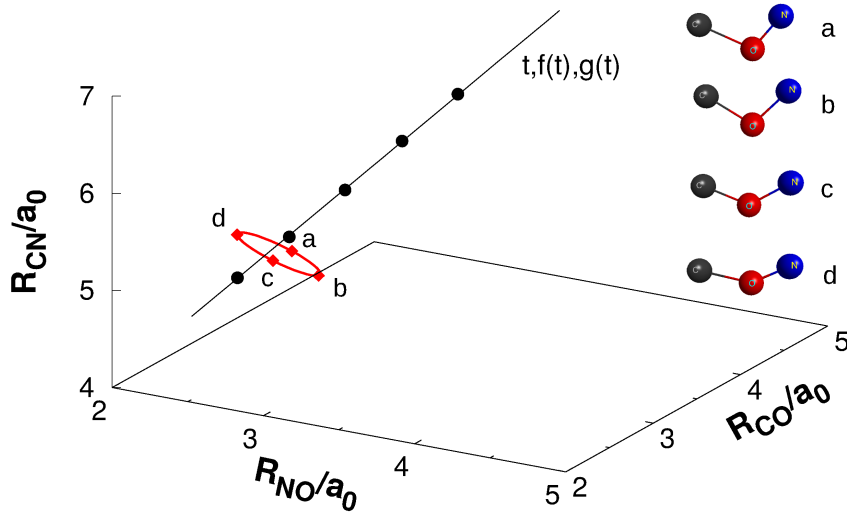


Figura 5.13: Região do cruzamento do sistema CNO no espaço  $\mathbf{R}$ . As geometrias referentes a energias *ab initio* degeneradas (pontos) foram usadas para ajustar a linha exibida.

### Modelamento da Interseção Cônica

Foi observado que existe uma interseção cônica entre os estados  $^1A'/^2A'$ , para configurações na qual a ligação CO está alongada e em um ângulo CÔN de  $120^\circ$ . Essas interseções são muito comuns em SEPs moleculares, e causam um bico, ou uma cúspide (cusp) nas energias adiabáticas que não pode ser modelada por funções suaves como as do DMBE. Esse cusp pode ser modelado sem a necessidade de uma transformação adiabática-diabática,<sup>167,168</sup> através de um ajuste da região de cruzamento à uma equação paramétrica  $(t, f(t), g(t))$  no espaço de distâncias internucleares  $\{R_1, R_2, R_3\}$ . Para essa superfície em específico, o modelo mais simples é ajustar esse cruzamento à uma linha reta, de modo que  $f(t) = a + bt$  e  $g(t) = c + dt$ , como mostrado na figura 5.13

Em uma dada geometria  $\{r_1, r_2, r_3\}$  próxima à interseção, a energia irá depender linearmente da distância em relação à linha de cruzamento, que é obtida de

$$\Delta^2 = [r_1 - t_0]^2 + [r_2 - f(t_0)]^2 + [r_3 - g(t_0)]^2 \quad (5.17)$$

na qual  $(t_0, f(t_0), g(t_0))$  é o ponto mais próximo da interseção. Para determinar  $t_0$  é ne-

cessário resolver a equação

$$\frac{d\Delta^2}{dt} = 0 \quad (5.18)$$

que leva aos parâmetros  $a = 0.595908$ ,  $b = 1.157979$ ,  $c = 0.542636$  e  $d = 1.867737$ . Finalmente, o termo foi expandido num polinômio de primeira ordem da forma

$$V_{cusp}^{(3)}(\mathbf{R}) = T\Delta \sum_{abc}^{a+b+c \leq i} C_{abc}^{cusp,i} (R_{CO} - R_{c1})^a (R_{NO} - R_{c2})^b (R_{CN} - R_{c3})^c \quad (5.19)$$

onde  $T$  é uma função distância para assegurar que o cusp não irá afetar regiões afastadas da interseção, que foi escolhida como uma gaussiana centrada na própria linha de cruzamento.

$$T = \exp \left\{ \zeta_2 [r_2 - f(t_0)]^2 + \zeta_3 [r_3 - g(t_0)]^2 \right\} \quad (5.20)$$

Um conjunto apropriado de parâmetro para esta superfície é  $\zeta_2 = \zeta_3 = 8$ , determinados por tentativa e erro.

O potencial de três corpos é então escrito como

$$V^{(3)}(\mathbf{R}) = V_{EHF}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{cusp}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{dc}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{elec}^{(3)}(\mathbf{R}) \quad (5.21)$$

### 5.2.4 Resultados e discussão

As tabelas S6-S8 reúnem os valores numéricos de todos os 224 parâmetros. No total a superfície utilizou 509 parâmetros, sendo 8 para o termo  $V^{(1)}$ , 14 para cada diatômica em  $V^{(2)}(\mathbf{R})$ , 56 lineares e 6 não lineares para  $V_{EHF}^{(3)}(\mathbf{R})$ , 13 para o termo da cúspide  $V_{cusp}^{(3)}$ , 126 para  $V_{dc}^{(3)}$  e 72 para  $V_{elec}^{(3)}(\mathbf{R})$ . A tabela S5 lista um estrato dos desvios por conjunto de pontos. O RSMD total foi de 1.191 kcal/mol, cujos maiores valores ocorrem principalmente na região repulsiva do potencial.

As tabelas S6-S8 listam os parâmetros lineares e não lineares do ajuste final para a equação 5.15.

Os pontos de sela da SEP estão listados na tabela S9 (por conveniência nomeados de M1-M3 e SP1-7) que são comparados com a os resultados *ab initio* MRCI(Q)-F12/VQZ-F12 e os resultados apresentados na referência 134. A figura 5.16 ilustra os geometrias mais



Tabela S5: Root-mean-square deviations estratificados para a SEP DMBE.

Energia <sup>a</sup>	$N^b$	max. dev. <sup>c</sup>	RMSD	$N_{>rmsd}^d$
10	11	1.1728	0.7492	4
15	20	1.4810	0.7264	8
20	29	1.4810	0.6769	10
25	32	1.4810	0.6570	10
50	89	4.0030	0.8292	21
75	190	4.0030	0.8292	54
100	360	6.0154	1.0669	74
150	1658	6.0154	0.8520	391
200	2806	9.9239	1.0251	655
250	3097	9.9837	1.0885	702
300	3133	9.9837	1.0925	708
>300	3381	9.9837	1.1906	719

<sup>a</sup> Todas energias e desvios estão em kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Número de pontos dentro da faixa de energia indicada. <sup>c</sup> Desvio máximo na faixa de energia indicada. <sup>d</sup> Número de pontos com desvio maior que o respectivo RMSD.

Tabela S6: Valores numéricos dos parâmetros não lineares da equação 5.15.

Parâmetro	$P_1^j$	$P_2^j$	$P_3^j$	$P_4^j$
$\gamma_1^i$	3.1526	0.7830	3.1270	4.8128
$\gamma_2^i$	1.2321	0.8869	4.2019	3.4849
$\gamma_3^i$	0.9660	1.6294	1.0550	5.0504
$R_1^{(ref,i)}$	3.1155	0.5786	3.1765	2.5338
$R_2^{(ref,i)}$	1.7076	2.5949	2.6812	2.8469
$R_3^{(ref,i)}$	5.0752	3.1990	5.0678	2.8990

importantes. A superfície descreve satisfatoriamente todas geometrias dos mínimos e pontos estacionários reportados. M1-M3 são os três mínimos lineares e os pontos estacionários são discutidos posteriormente. Devido à diferença dos métodos utilizados, todas as energias do MRCI(Q)-F12/VQZ-F12 ficaram aproximadamente 15 kcal/mol abaixo das reportadas na referência 134. Apesar disto, as diferenças de energia entre os mínimos são muito próximas das reportadas, sendo 63.44 e 56.93 kcal/mol neste trabalho contra 62.08 and 57.16 kcal/mol na SEP do trabalho de Andersson *et al.*, para M1-M2 e M2-M3 respectivamente. A única geometria experimental reportada é a do trabalho de Misra *et al.*<sup>169</sup> para o radical NCO, com distâncias de ligação de  $R_{CN} = 2.268$  e  $R_{CO} = 2.279 \pm 0.015$  a.u. Nossos resultados, bem como o da SEP anterior, superestimam essas distâncias, porém uma comparação realística

Tabela S7: Valores numéricos dos parâmetros lineares da equação 5.15.

Parâmetro	$P_1^j$	$P_2^j$	$P_3^j$	$P_4^j$
$C_{000}^i$	0.10228141	-0.45955171	-0.05263978	-0.15120362
$C_{100}^i$	0.70112991	-1.16556246	-0.11459005	-0.12405474
$C_{010}^i$	-0.74101961	0.40940167	0.14149435	0.03955424
$C_{001}^i$	-0.60706697	0.44618334	0.24571332	0.05590953
$C_{200}^i$	-0.68933016	1.01631294	0.01805526	-0.27835367
$C_{110}^i$	0.20235537	-1.05743809	-0.28876675	0.19097525
$C_{101}^i$	-0.26268981	-1.07269000	0.22416278	0.07086767
$C_{020}^i$	0.15614370	0.79161366	-0.00695047	-0.18689395
$C_{011}^i$	0.58653288	-1.52775395	-0.07021100	-0.35083674
$C_{002}^i$	0.61038269	3.40274031	-0.17713668	-0.20455842
$C_{300}^i$	0.31411474	-0.34559831	-0.11818327	-0.15775098
$C_{210}^i$	0.16189954	-0.25500572	-0.19048781	0.17666314
$C_{201}^i$	0.80363047	0.91546048	0.17209336	0.14401821
$C_{120}^i$	0.10376473	0.64146854	0.15871971	-0.11340916
$C_{111}^i$	0.55178225	1.37588228	0.20590090	-0.55899683
$C_{102}^i$	0.75705855	-0.86474651	-0.39844267	-0.10586519
$C_{030}^i$	0.01318204	-0.56491466	0.29266742	0.19496852
$C_{021}^i$	-0.43156064	-0.84863187	-0.13804180	0.27863599
$C_{012}^i$	-0.10680659	0.37802011	-0.04298156	0.15843740
$C_{003}^i$	1.01939097	-1.74635346	-0.14781685	0.09338302

necessita de dados experimentais mais recentes. As figuras 5.14 e 5.15 reúnem os principais destaques topográficos da superfície, bem como os pontos de sela. O canal C+NO está representado na figura 5.14 (a). A molécula de NO é mantida na sua distância de equilíbrio e no centro das coordenadas, enquanto o átomo de carbono se move ao seu redor. Dessa forma, para  $Y = 0$  temos uma aproximação linear, com o C se aproximando de N para X negativo e de O para X positivo, onde se vê M2 e M3 respectivamente. Ambos os mínimos são muito profundos e se tornam altamente repulsivos rapidamente à medida que o átomo se aproxima do diátomo além das distâncias apontadas na tabela S9 (o que também ocorre para M1 e em todos os três canais).

5.2. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO SISTEMA CNO

Tabela S8: Continuação dos valores numéricos dos parâmetros lineares da equação 5.15.

Parâmetro	$P_1^j$	$P_2^j$	$P_3^j$	$P_4^j$
$C_{400}^i$	0.00330182	0.08834092	0.01859604	-0.12514793
$C_{310}^i$	-0.25068744	0.12204043	0.01459034	0.04013631
$C_{301}^i$	-0.11290675	-0.21810310	-0.02703583	0.07330911
$C_{220}^i$	0.06903780	-0.02103346	-0.05124839	-0.05730600
$C_{211}^i$	-0.75377906	-0.11744984	0.13269876	-0.27837245
$C_{202}^i$	0.16664119	-0.15478190	-0.20363447	0.08211282
$C_{130}^i$	-0.12887803	-0.32517054	0.16660985	0.05204158
$C_{121}^i$	-0.12729633	-0.15877935	-0.23613950	-0.07630239
$C_{112}^i$	-0.65943006	-0.35366830	0.00365165	0.05934274
$C_{103}^i$	0.32618582	0.44377427	0.00990421	0.25816464
$C_{040}^i$	0.01365426	0.25316068	0.07967218	-0.17491948
$C_{031}^i$	0.12295297	0.36615421	-0.20886592	-0.11710765
$C_{022}^i$	-0.06141750	0.33414072	-0.05857543	-0.33881190
$C_{013}^i$	-0.44907757	0.01901830	0.25288885	-0.16771247
$C_{004}^i$	0.35193066	0.27733091	-0.09607318	-0.01094542
$C_{500}^i$	0.02118892	0.00552180	-0.00511126	-0.02731392
$C_{410}^i$	0.03448944	-0.04693095	-0.04416600	0.02318758
$C_{401}^i$	0.05296022	-0.04033792	-0.04209558	0.02388949
$C_{320}^i$	0.06964593	0.02521198	-0.06289781	-0.05021134
$C_{311}^i$	0.06218613	0.09519800	-0.09138063	-0.11002790
$C_{302}^i$	0.01354429	0.09447222	-0.01932563	0.03076758
$C_{230}^i$	-0.00806096	0.02044908	0.02584852	-0.05583872
$C_{221}^i$	0.18377004	-0.01675353	-0.21767658	-0.14790806
$C_{212}^i$	-0.06331681	-0.08142210	0.00580363	-0.11230155
$C_{203}^i$	0.01494478	-0.04773950	0.00200076	0.13845392
$C_{140}^i$	0.02445521	0.00431162	0.00418705	-0.07936011
$C_{131}^i$	0.01967923	0.03124041	-0.07537971	-0.01403879
$C_{122}^i$	0.10596620	0.02127466	-0.15512320	-0.20851568
$C_{113}^i$	-0.16172373	0.06867888	0.12422072	-0.18101793
$C_{104}^i$	0.03752834	-0.02626715	0.00698402	0.05069431
$C_{050}^i$	-0.00311016	-0.01177343	-0.02133495	0.00447436
$C_{041}^i$	-0.01463546	-0.08674547	0.05116274	0.10456959
$C_{032}^i$	0.01998559	-0.01171762	-0.09712664	0.00262631
$C_{023}^i$	0.04304427	-0.05793415	0.00471783	-0.04556396
$C_{014}^i$	-0.10380218	-0.01162397	0.06989259	0.06687518
$C_{005}^i$	0.03876978	-0.01646812	-0.01275362	0.00434143

Tabela S9: Comparação dos pontos de sela da SEP deste trabalho com os cálculos *ab initio* e os resultados da referência 134 .

	$R_{\text{CN}}$	$R_{\text{NO}}$	$R_{\text{CO}}$	$E$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$
Mínimos lineares								
NCO (M1)	2.308	4.539	2.231	-315.55	1986	1274	462	458
	<b>2.311</b>	<b>4.536</b>	<b>2.225</b>	<b>-314.29</b>				
	(2.341)	(4.586)	(2.245)	(-299.30)	(1877)	(1265)	(518)	
CNO (M2)	2.290	2.293	4.583	-252.11	1918	1185	349	349
	<b>2.287</b>	<b>2.297</b>	<b>4.584</b>	<b>-251.84</b>				
	(2.319)	(2.305)	(4.622)	(-237.22)	(1838)	(1164)	(287)	
CON (M3)	4.741	2.499	2.242	-195.18	1575	783	344	307
	<b>4.743</b>	<b>2.505</b>	<b>2.238</b>	<b>-194.06</b>				
	(4.764)	(2.472)	(2.292)	(-180.06)	(1455)	(932)	(476)	
Outros pontos de sela importantes								
SP1	5.256	3.096	2.160	-190.69	1918	404i	73i	73i
	(5.389)	(3.197)	(2.192)	(-172.31)	(1831)	(430i)	(175)	(175)
SP2	2.308	2.792	3.175	-197.16	1800	661	888i	
	(2.338)	(2.793)	(3.241)	(-182.27)	(1674)	(739)	(690i)	
SP3	5.689	2.175	3.514	-148.60	1766	537i	142	128
	(5.835)	(2.203)	(3.632)	(-139.31)	(1767)	(393i)	(139)	(139)
SP4	3.892	2.318	3.337	-137.89	1400	687i	280i	
	(3.725)	(2.328)	(3.233)	(-127.76)	(1373)	(494i)	(354i)	
SP5	2.221	4.284	6.504	-180.23	1993	198i	79	79
SP6	2.261	4.285	4.590	-174.81	1862	311i	269i	
	(2.281)	(4.256)	(4.586)	(-166.24)	(1986)	(296i)	(203i)	
SP7	6.483	2.182	5.818	-151.39	1909	84i	56i	
SP8	7.069	4.931	2.138	-204.30	8325	872	223i	223i
SP9	5.916	8.051	2.135	-203.41	8079	1333	114i	114i

<sup>a</sup> Energias em kcal/mol, frequências ( $\omega$ ) em  $\text{cm}^{-1}$  e distâncias em  $a_0$ . Dados para a SEP  ${}^2A'$  deste trabalho, cálculos *ab initio* (negrito) e da SEP reportada na referência 134 (em parenteses).

## 5.2. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO SISTEMA CNO

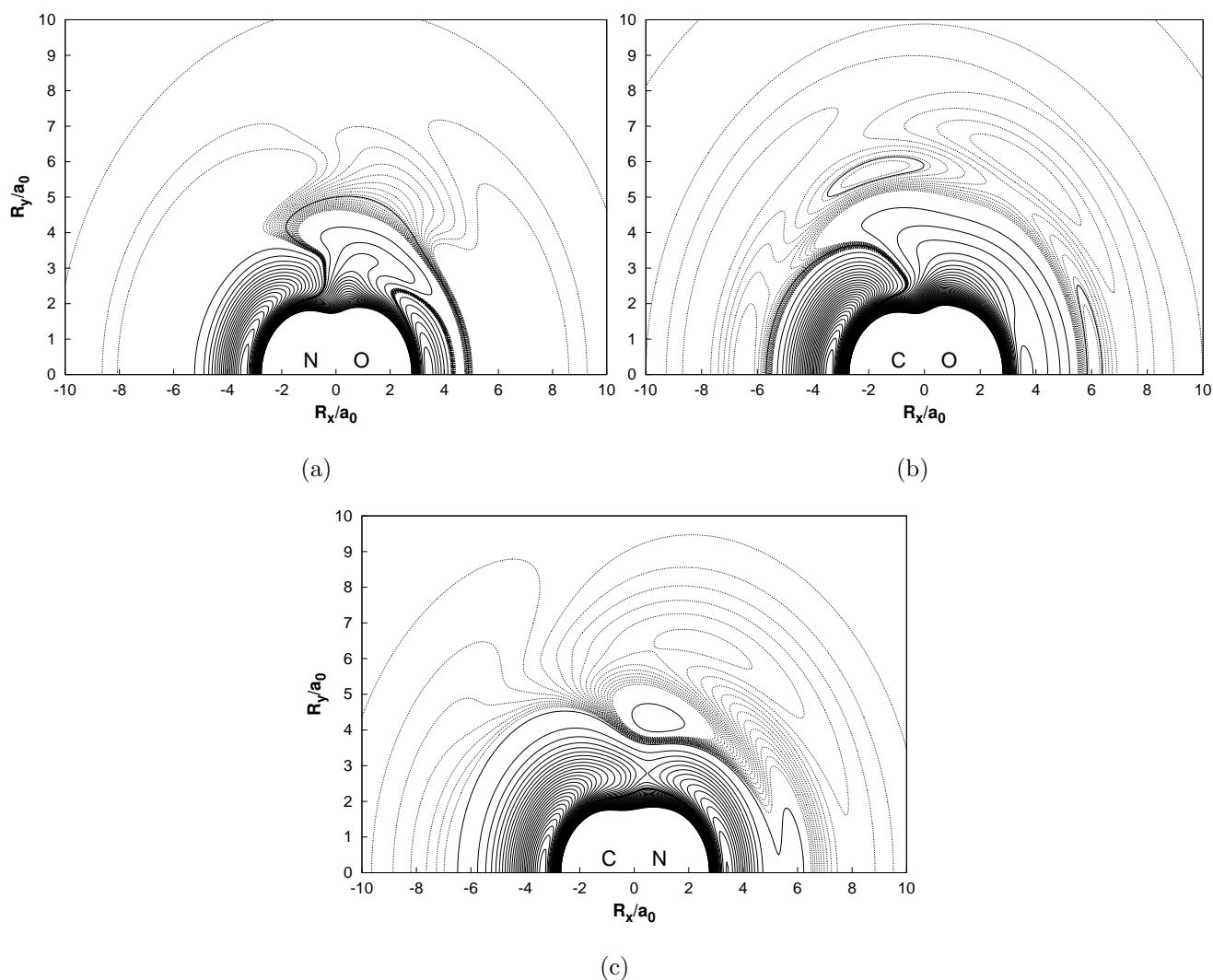


Figura 5.14: Gráfico de contorno do C se movendo ao redor do NO (a), N ao redor do CO (b) e O ao redor do CN (c). Os diátomos estão centrados no sistema de coordenadas e em suas respectivas distâncias de equilíbrio ( $R_{NO} = 2.1780 a_0$ ,  $R_{CO} = 2.1382 a_0$  e  $R_{CN} = 2.2201 a_0$ ). As 60 curvas começam em  $-315.55$  kcal/mol e são espaçadas em  $5$  kcal/mol. As 20 curvas pontilhadas começam em  $-152$ ,  $-205$  e  $-180$  kcal/mol para (a), (b) e (c) respectivamente, espaçadas em  $0.15$  kcal/mol.

Quando o carbono se aproxima quase perpendicularmente se vê o SP4 e SP7, que são pontos estacionários de segunda ordem e de pouca importância para a dinâmica da reação. Andersson *et al.*<sup>134</sup> só previu a existência de SP4 em seu trabalho. O SP3 é um estado de transição linear entre o CON e o limite assintótico C+NO,  $2.94$  kcal/mol acima do limite. Andersson também previu, com geometrias e frequências muito parecidas, porém a menos de  $1$  kcal/mol do assintótico. Apesar de numericamente pequena a diferença, pode implicar em impactos importantes em estudos de dinâmica que ocorram com baixas energias de colisão.

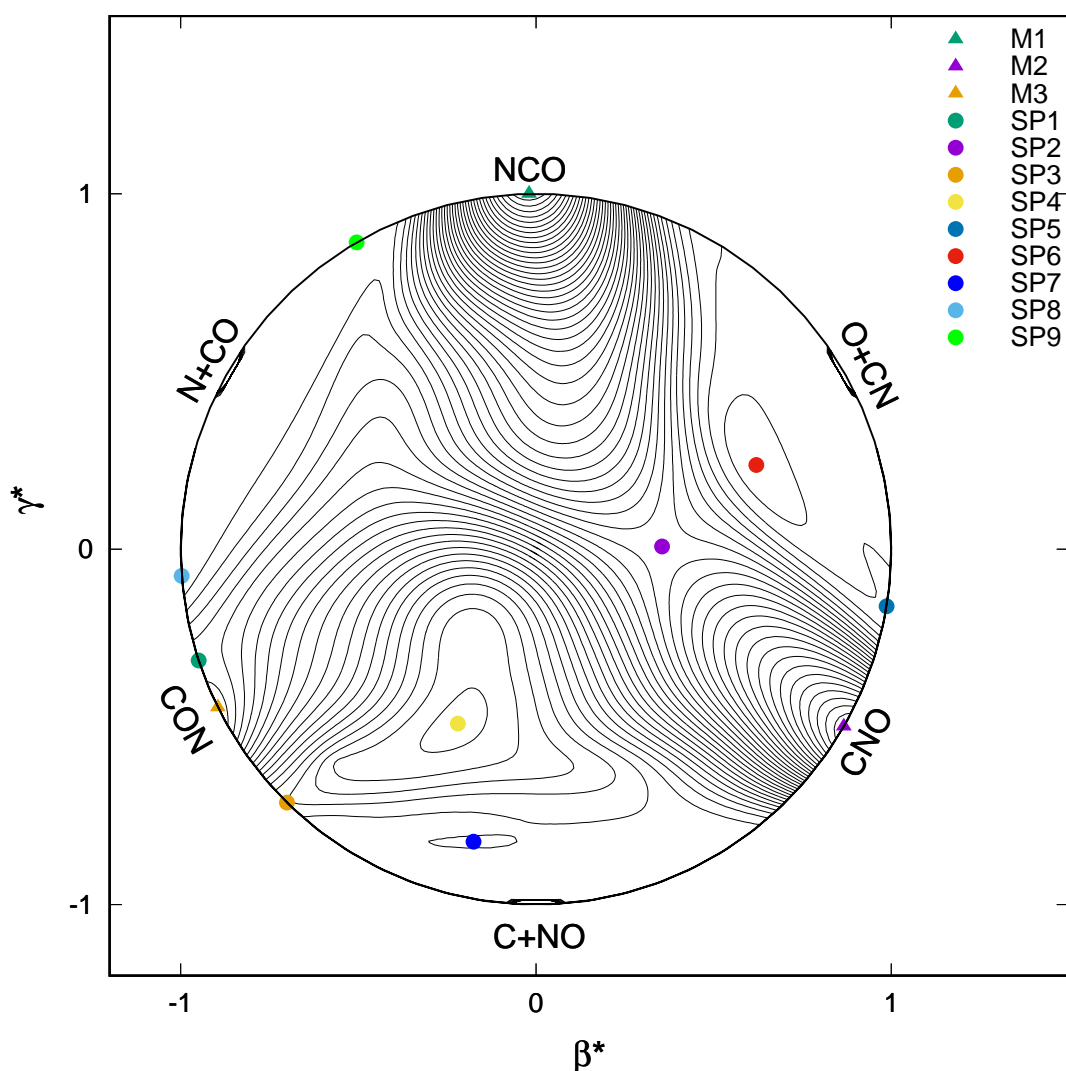


Figura 5.15: Gráfico de contorno da SEP em coordenadas hiper-esféricas, começando em  $-315.55$  kcal/mol e espaçadas por  $3.16$  kcal/mol.

Na figura 5.14 (b) está representado o canal  $N+CO$ . O ponto de sela SP1 é visto, um estado de transição de segunda ordem entre o  $CON$  e  $N+CO$ ,  $12.75$  kcal/mol acima do assintótico. Em sua SEP Andersson encontrou um ponto muito similar, incluindo valores numéricos de frequências, porém de primeira ordem. Esse estado se encontra apenas  $4.49$  kcal/mol acima do  $CON$  e em nossa SEP, além de ser um máximo na distância  $N-C$  (previsto por Andersson) também é máximo em relação ao ângulo de bending. O SP8 e SP9 são pontos de sela muito rasos em relação ao limite  $N-CO$  e os mínimos  $CON$  e  $NCO$  respectivamente, se situando  $1$  kcal/mol abaixo e  $0.3$  kcal/mol acima da energia assintótica.

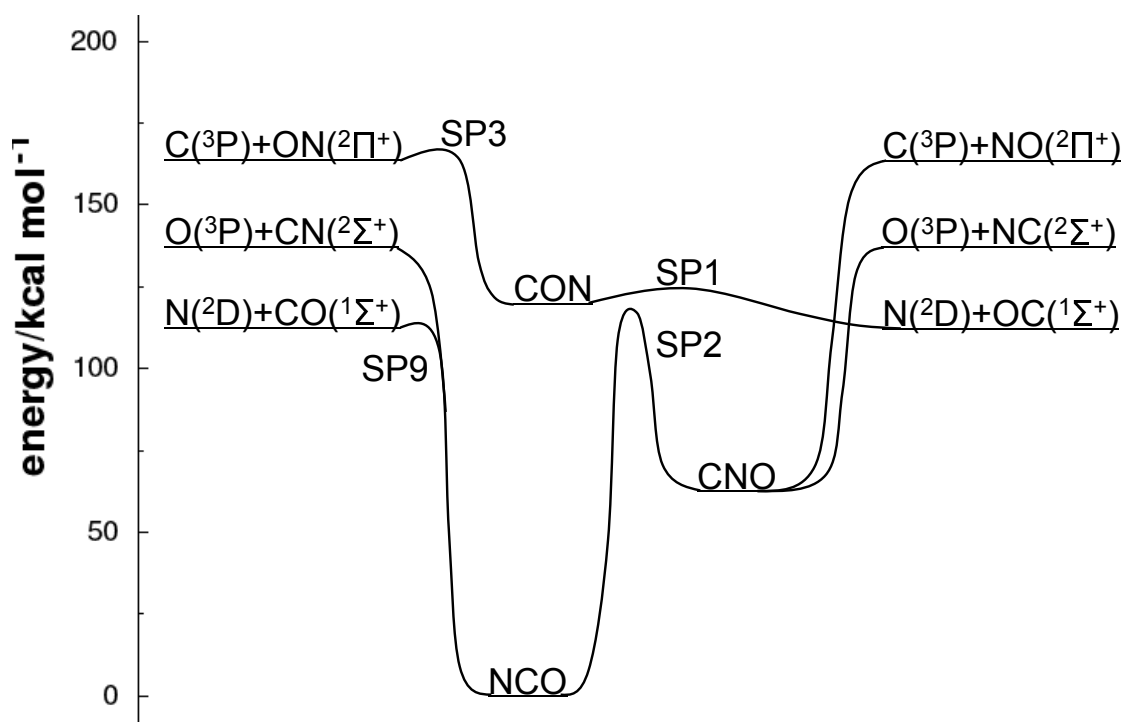


Figura 5.16: Diagrama energético com os pontos de sela mais importantes da PES.

Já na figura 5.14 (c) é visto o canal O+CN, no qual existe o SP2 que é uma barreira para a isomerização NCO-CNO, 118.39 e 54.95 kcal/mol acima do NCO e CNO respectivamente. Andersson também previu um ponto com geometria semelhante ao SP2 porém deu pouca atenção a ele. A alta barreira se deve ao fato da isomerização exigir quebra e formação de ligações para ocorrer. É visto também um estado de transição de segunda ordem (SP6), que representa uma barreira de 4.19 kcal/mol para uma aproximação em T do átomo de oxigênio à molécula de CN. por último, é visto o SP5, que se situa apenas 1.23 kcal/mol abaixo do limite assintótico.

$$\begin{pmatrix} Q \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & \sqrt{3} & -\sqrt{3} \\ 2 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{\text{CN}}^2 \\ R_{\text{CO}}^2 \\ R_{\text{NO}}^2 \end{pmatrix}$$

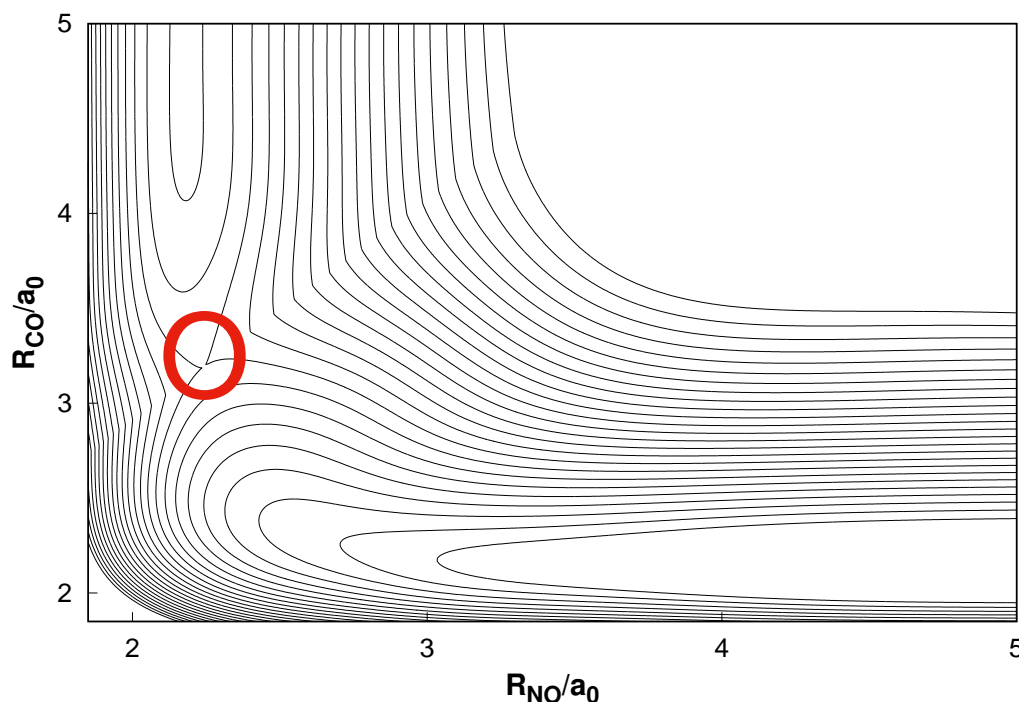


Figura 5.17: Gráfico de contornos da SEP para o ângulo  $\hat{C}\hat{N}\hat{O}$  fixo em 120 graus, no qual pode-se ver o cusp no formato de um bico na região de  $R_{CO} = 3.5$  e  $R_{NO} = 2.5$ . As 25 curvas começam em  $-274$  kcal/mol e são espaçadas de  $10$  kcal/mol.

O cusp encontrado na superfície pode ser visto como um bico na região de  $R_{CO} = 3.3a_0$  na figura 5.17, que é um gráfico de contornos para um ângulo fixo  $\hat{C}\hat{N}\hat{O}$  de 120 graus. A figura 5.15 mostra as principais características da superfície em uma plotagem triangular relaxada, usando as chamadas coordenadas hiper-esféricas ( $\beta^* = \beta/Q$  e  $\gamma^* = \gamma/Q$ ), permitindo assim uma conexão visual entre os pontos de sela em uma perspectiva multidimensional.<sup>170</sup>

### 5.2.5 Conclusões

Uma nova superfície global  ${}^2A'$  para o sistema CNO foi desenvolvida, utilizando o método estado-da-arte MRCI-F12 para mapear o espaço configuracional com 3381 pontos ajustados com precisão à uma DMBE SEP. Todos os pontos estacionários conhecidos foram incluídos e as características topográficas de outros trabalhos foram melhoradas. Com isso, quatro novas estruturas foram encontradas, um intermediário de isomerização entre o NCO e o CNO, duas barreiras para o ataque linear no canal  $N+CO$  e um estado de transição de segunda ordem. Esta superfície será importante para simulações de dinâmica e estudos da cinética de reação envolvendo o estado fundamental do sistema CNO.



# Capítulo 6

## Produção Bibliográfica

### Artigos Publicados

1 - Gonçalves, C. E. M.; Galvão, B. R. L., Braga, J. P.; *Accurate multi-reference study of Si<sub>3</sub> electronic manifold*; Theor. Chem. Acc.; volume 135, 116 (2016).

### Artigos Submetidos

1 - Gonçalves, C. E. M.; Galvão, B. R. L., Braga, J. P.; Varandas, A. J. C.; *Accurate Explicit-Correlation-MRCI-Based DMBE Potential-Energy Surface For Ground-State CNO*; J. Comp. Chem.; In Process.

### Resumos Estendidos Publicados em Anais de Eventos

1 - Gonçalves, C. E. M.; Galvão, B. R. L., Braga, J. P.; *Accurate Multireference Electronic Structure calculations on the Si<sub>3</sub> Molecule*; Revista Processos Químicos, in Simpósio Brasileiro de Química Teórica (2015), Pirenópolis.

### Participação Em Congressos

1 - Apresentação de poster no Simpósio Brasileiro de Química Teórica (2015). *Accurate Multireference Electronic Structure calculations on the Si<sub>3</sub> Molecule*.

2 - Participação na III Escola Brasileira de Modelagem Molecular (2015).

3 - Apresentação de seminário no 5º One Day Meeting On Theoretical Chemistry and Physics (2016). *A Potential Energy Surface For CNO*.

---

4 - Apresentação de poster no Simpósio Brasileiro de Química Teórica (2017). Explicitly Correlated Calculations in the CNO System.

# Apêndice A

## Método Variacional Estendido

O Método Variacional propõe resolver a equação  $\langle \psi | H | \psi \rangle = E$ , sendo que a função de onda ( $\psi$ ) é descrita como uma combinação linear de outras funções de base ( $|\phi_i\rangle$ ), ou seja,  $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\phi_i\rangle$ . Dessa forma, o problema se resume a encontrar os valores ótimos de  $c_i$  que minimizam  $E$ , uma vez que a energia calculada será sempre menor ou igual à energia exata do sistema. Vamos assumir, para fins de praticidade, que as funções de base são reais e ortonormais, ou seja,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.1})$$

A representação do operador Hamiltoniano na base  $|\phi_i\rangle$  será portanto uma matriz  $N \times N$ , cujos elementos são dados por

$$(\mathbf{H})_{ij} = H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (\text{A.2})$$

Uma vez que o operador é hermitiano e a base real, a matriz  $\mathbf{H}$  é simétrica, ou seja,  $H_{ij} = H_{ji}$ . O valor esperado então é dado por

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{ij} c_{ij} \langle \phi_i | H_{ij} | \phi_j \rangle c_j = \sum_{ij} c_{ij} H_{ij} \quad (\text{A.3})$$

e será função da expansão dos parâmetros  $c_i$ . Porém, encontrar um conjunto de parâmetros que forneça o valor esperado mínimo para a equação A.3 tal como ela é descrita é im-

possível, uma vez que os  $N$  parâmetros não são independentes. Como a função tentativa é normalizada, a expansão dos coeficientes é dada por

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1 \quad (\text{A.4})$$

e por isso apenas  $N - 1$  coeficientes serão independentes. O problema pode ser resolvido de maneira elegante pelo Método de Multiplicadores de Lagrange, útil para procurar mínimos ou máximos de uma equação sujeita a restrições e o raciocínio é como se segue.<sup>4</sup> Se definirmos uma função dada por

$$L(c_1, \dots, c_n, E) = \langle \psi | H | \psi \rangle - E (\langle \psi | \psi \rangle - 1) = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - E \left( \sum_i c_i^2 - 1 \right) \quad (\text{A.5})$$

e como a função tentativa é normalizada, a equação A.5 não faz nada mais que adicionar zero à equação A.3. Dessa forma, tanto o mínimo de  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  quanto de  $L$  ocorrerão para os mesmos valores de coeficientes. Como  $H$  é simétrico, o mínimo pode ser determinado de tal forma que

$$\frac{\partial L}{\partial c_i} = \sum_j c_j H_{ij} - E c_i = 0 \quad (\text{A.6})$$

Denominando um vetor coluna  $\mathbf{c}$  com os elementos  $c_i$ , a equação A.6 pode ser escrita na forma matricial

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{Ec} \quad (\text{A.7})$$

A equação A.7 é uma equação de auto-valores, sendo  $\mathbf{c}$  a matriz com os auto-vetores e  $\mathbf{E}$  uma matriz diagonal com os auto-valores. Dessa forma, ao diagonalizar a matriz  $\mathbf{H}$ , o MV fornece não apenas uma solução, mas sim  $N$  soluções, cujos auto-valores são convenientemente arranjados em ordem crescente, ou seja,  $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{N-1}$ , e os auto-vetores associados são ortonormais.

# Bibliografia

- [1] Levine, I. N.; *Modern Quantum Mechanics*; Prentice Hall, Upper Saddle River; 5th edition (1999).
- [2] Born, M., Oppenheimer, J. R.; Zur Quantentheorie der Molekeln; *Ann. Phys.*; 389:457 (1927).
- [3] Szabo, A., Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry*; McMillan, New York (1982).
- [4] Braga, J. P.; *Fundamentos de Química Quântica*; Ed. UFV, Viçosa (2007).
- [5] Griffiths, D. J.; *Introduction to Quantum Mechanics*; Prentice Hall, Upper Saddle River; 2nd edition (2004).
- [6] Sakurai, J. J., Napolitano, J.; *Modern Quantum Mechanics*; Addison-Wesley; 2nd edition (2011).
- [7] Roothaan, C. C. J.; New Developments In Molecular Orbital Theory; *Rev. Mod. Phys.*; 23:69 (1951).
- [8] Roos, B. O.; The Complete Active Space SCF Method In A Fock-Matrix-Based Super-CI Formulation; *Int. J. Quantum Chem.*; 17:175 (1980).
- [9] Roos, B. O., Taylor, P. R., Siegbahn, P. E. M.; A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using A Density-Matrix Formulated Super-CI Approach; *Chem. Phys.*; 48:157 (1980).
- [10] Siegbahn, P. E. M., Almlöf, J., Heiberg, A., Roos, B. O.; The Complete Active Space SCF (CASSCF) Method In A Newton-Raphson Formulation With Application To The HNO Molecule; *J. Chem. Phys.*; 74:2384 (1981).

- [11] Siegbahn, P., Heiberg, A., Roos, B., Levy, B.; Comparison Of The Super-CI And The Newton-Raphson Scheme In The Complete Active Space SCF Method; *Phys. Scr.*; 21:323 (1980).
- [12] Ruedenberg, K., Schmidt, M. W., Gilbert, M. M., Elbert, S. T.; Are Atoms Intrinsic To Molecular Electronic Wavefunctions? I. The Fors Model; *Chem. Phys.*; 71:41 (1982).
- [13] Galvão, B. R. L.; *Potential Energy Surfaces And Dynamics Of Atmospheric Reactions*; Thesis (2012).
- [14] Helgaker, T., Jørgensen, P., Olsen, J.; *Molecular Electronic-Structure Theory*; Wiley, Chichester (2000).
- [15] Dunning, T. H.; Gaussian-Basis Sets For Use In Correlated Molecular Calculations. 1. The Atoms Boron Through Neon And Hydrogen; *J. Chem. Phys.*; 90:1007 (1989).
- [16] Woon, D. E., Dunning, T. H.; Gaussian-Basis Sets For Use In Correlated Molecular Calculations. V. Core-Valence Basis-Sets For Boron Through Neon; *J. Chem. Phys.*; 103:4572 (1995).
- [17] Kendall, R. A., Dunning, T. H., Harrison, R. J.; Electron-Affinities Of The 1st-Row Atoms Revisited - Systematic Basis-Sets And Wave-Functions; *J. Chem. Phys.*; 96:6796 (1992).
- [18] Truhlar, D. G.; Basis-Set Extrapolation; *Chem. Phys. Lett.*; 294:45 (1998).
- [19] Schwartz, C.; Importance Of Angular Correlations Between Atomic Electrons; *Phys. Rev.*; 126:1015 (1962).
- [20] Kutzelnigg, W., Morgan, J. D.; Rates Of Convergence Of The Partial-Wave Expansions Of Atomic Correlation Energies; *J. Chem. Phys.*; 96:4484 (1992).
- [21] Varandas, A. J. C.; Extrapolating To The One-Electron Basis-Set Limit In Electronic Structure Calculations; *J. Chem. Phys.*; 126:244105 (2007).
- [22] Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H., Noga, J.; Basis-Set Convergence Of Correlated Calculations On Water; *J. Chem. Phys.*; 106:9639 (1997).

- [23] Feller, D., Peterson, K. A., Crawford, T. D.; Sources Of Error In Electronic Structure Calculations On Small Chemical Systems; *J. Chem. Phys.*; 124:054107 (2006).
- [24] Varandas, A. J. C.; Basis-Set Extrapolation Of The Correlation Energy; *J. Chem. Phys.*; 113:8880 (2000).
- [25] Klopper, W.; Highly Accurate Coupled-Cluster Singlet And Triplet Pair Energies From Explicitly Correlated Calculations In Comparison With Extrapolation Techniques; *Mol. Phys.*; 99:481 (2001).
- [26] Karton, A., Martin, J. M. L.; Comment On: "Estimating The Hartree-Fock Limit From Finite Basis Set Calculations" Jensen F (2005) *Theor Chem Acc* 113, 267; *Theor. Chem. Acc.*; 115:330 (2006).
- [27] Kutzelnigg, W.; R12-Dependent Terms In The Wave-Function As Closed Sums Of Partial-Wave Amplitudes For Large-L; *Theoret. Chim. Acta*; 68:445 (1985).
- [28] Ten-No, S.; Initiation Of Explicitly Correlated Slater-Type Geminal Theory; *Chem. Phys. Lett.*; 398:56 (2004).
- [29] May, A. J., Valeev, E., Polly, R., Manby, F. R.; Analysis Of The Errors In Explicitly Correlated Electronic Structure Theory; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 7:2710 (2005).
- [30] Tew, D. P., Klopper, W., Neiss, C., Hattig, C.; Quintuple-Zeta Quality Coupled-Cluster Correlation Energies With Triple-Zeta Basis Sets; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 9:1921 (2007).
- [31] Marchetti, O., Werner, H. J.; Accurate Calculations Of Intermolecular Interaction Energies Using Explicitly Correlated Wave Functions; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 10:3400 (2008).
- [32] Knizia, G., Adler, T. B., Werner, H. J.; Simplified CCSD(T)-F12 Methods: Theory and Benchmarks; *J. Chem. Phys.*; 130:054104 (2009).

- [33] Rauhut, G., Knizia, G., Werner, H. J.; Accurate Calculation Of Vibrational Frequencies Using Explicitly Correlated Coupled-Cluster Theory; *J. Chem. Phys.*; 130:054105 (2009).
- [34] Bischoff, F. A., Wolfsegger, S., Tew, D. P., Klopper, W.; Assessment Of Basis Sets For F12 Explicitly-Correlated Molecular Electronic-Structure Methods; *Mol. Phys.*; 107:963 (2009).
- [35] Marchetti, O., Werner, H. J.; Accurate Calculations of Intermolecular Interaction Energies Using Explicitly Correlated Coupled Cluster Wave Functions and a Dispersion-Weighted MP2 Method; *J. Phys. Chem. A*; 113:11580 (2009).
- [36] Hattig, C., Tew, D. P., Kohn, A.; Communications: Accurate And Efficient Approximations To Explicitly Correlated Coupled-Cluster Singles And Doubles, CCSD-F12; *J. Chem. Phys.*; 132:231102 (2010).
- [37] Klopper, W., Kutzelnigg, W.; Moller-Plesset Calculations Taking Care Of The Correlation Cusp; *Chem. Phys. Lett.*; 134:17 (1987).
- [38] Kutzelnigg, W., Klopper, W.; Wave-Functions With Terms Linear In The Interelectronic Coordinates To Take Care Of The Correlation Cusp .1. General Theory; *J. Chem. Phys.*; 94:1985 (1991).
- [39] Klopper, W., Samson, C. C. M.; Explicitly Correlated Second-Order Moller-Plesset Methods With Auxiliary Basis Sets; *J. Chem. Phys.*; 116:6397 (2002).
- [40] Valeev, E. F.; Improving On The Resolution Of The Identity In Linear R12 Ab Initio Theories; *Chem. Phys. Lett.*; 395:190 (2004).
- [41] Manby, F. R.; Density Fitting In Second-Order Linear-R(12) Moller-Plesset Perturbation Theory; *J. Chem. Phys.*; 119:4607 (2003).
- [42] Ten-no, S., Manby, F. R.; Density Fitting For The Decomposition Of Three-Electron Integrals In Explicitly Correlated Electronic Structure Theory; *J. Chem. Phys.*; 119:5358 (2003).



- [43] Adler, T. B., Knizia, G., Werner, H. J.; A Simple And Efficient CCSD(T)-F12 Approximation; *J. Chem. Phys.*; 127:221106 (2007).
- [44] Valeev, E. F.; Coupled-Cluster Methods With Perturbative Inclusion Of Explicitly Correlated Terms: A Preliminary Investigation; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 10:106 (2008).
- [45] Torheyden, M., Valeev, E. F.; Variational Formulation Of Perturbative Explicitly-Correlated Coupled-Cluster Methods; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 10:3410 (2008).
- [46] Valeev, E. F., Crawford, T. D.; Simple Coupled-Cluster Singles And Doubles Method With Perturbative Inclusion Of Triples And Explicitly Correlated Geminals: The CCSD(T)((R12)Over-Bar) Model; *J. Chem. Phys.*; 128:244113 (2008).
- [47] Noga, J., Kutzelnigg, W.; Coupled-Cluster Theory That Takes Care Of The Correlation Cusp By Inclusion Of Linear Terms In The Interelectronic Coordinates; *J. Chem. Phys.*; 101:7738 (1994).
- [48] Shiozaki, T., Kamiya, M., Hirata, S., Valeev, E. F.; Explicitly Correlated Coupled-Cluster Singles And Doubles Method Based On Complete Diagrammatic Equations; *J. Chem. Phys.*; 129:071101 (2008).
- [49] Kohn, A., Richings, G. W., Tew, D. P.; Implementation Of The Full Explicitly Correlated Coupled-Cluster Singles And Doubles Model CCSD-F12 With Optimally Reduced Auxiliary Basis Dependence; *J. Chem. Phys.*; 129:201103 (2008).
- [50] Hirao, K.; Multireference Moller-Plesset Method; *Chem. Phys. Lett.*; 190:374 (1992).
- [51] Varganov, S. A., Martinez, T. J.; Variational Geminal-Augmented Multireference Self-Consistent Field Theory: Two-Electron Systems; *J. Chem. Phys.*; 132 (2010).
- [52] Shiozaki, T., Werner, H. J.; Explicitly Correlated Multireference Configuration Interaction With Multiple Reference Functions: Avoided Crossings And Conical Intersections; *J. Chem. Phys.*; 134 (2011).

- [53] Shiozaki, T., Werner, H. J.; Multireference Explicitly Correlated F12 Theories; *Mol. Phys.*; 111:607 (2013).
- [54] Shiozaki, T., Knizia, G., Werner, H. J.; Explicitly Correlated Multireference Configuration Interaction: MRCI-F12; *J. Chem. Phys.*; 134:034113 (2011).
- [55] Polyansky, O. L., Csaszar, A. G., Shirin, S. V., Zobov, N. F., Barletta, P., Tennyson, J., Schwenke, D. W., Knowles, P. J.; High-Accuracy ab initio Rotation-Vibration Transitions For Water; *Science*; 299:539 (2003).
- [56] Barletta, P., Shirin, S. V., Zobov, N. F., Polyansky, O. L., Tennyson, J., Valeev, E. F., Csaszar, A. G.; CVRQD ab initio Ground-State Adiabatic Potential Energy Surfaces For The Water Molecule; *J. Chem. Phys.*; 125:204307 (2006).
- [57] Wright, J. S., Gray, S. K.; Rotated Morse Curve-Spline Potential Function For A+BC Reactions Dynamics - Application To (Cl, HBr), (F,H<sub>2</sub>), And (H<sup>+</sup>,H<sub>2</sub>); *J. Chem. Phys.*; 69:67 (1978).
- [58] Connor, J. N. L.; Reactive Molecular Collision Calculations; *Comp. Phys. Comm.*; 17:117 (1979).
- [59] Schatz, G. C.; The Analytical Representation Of Electronic Potential-Energy Surfaces; *Rev. Mod. Phys.*; 61:669 (1989).
- [60] London, F.; *Zeitschrift Fur Elektrochemie*; 35:552 (1929).
- [61] Polanyi, M., Eyring, H.; *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*; 12:279 (1931).
- [62] Sato, S.; Potential Energy Surface Of The System Of 3 Atoms; *J. Chem. Phys.*; 23:2465 (1955).
- [63] Ellison, F. O.; A method of Diatomics in Molecules .1. General Theory and Application to H<sub>2</sub>O; *J. Am. Chem. Soc.*; 85:3540 (1963).
- [64] Tully, J. C.; *Semiempirical Diatomics-in-Molecules Potential Energy Surfaces*; chapter 63–112; John Wiley and Sons, Inc. (2007).

- [65] Kuntz, P. J.; *Atom-Molecule Collision Theory*; Plenum, New York (1979).
- [66] Murrell, J. N., Carter, S., Farantos, S. C., Huxley, P., Varandas, A. J. C.; *Molecular Potential Energy Functions*; Wiley, Chichester (1984).
- [67] Sorbie, K. S., Murrell, J. N.; Analytical Potentials For Triatomic-Molecules From Spectroscopic Data; *Mol. Phys.*; 29:1387 (1975).
- [68] Murrell, J. N., Sorbie, K. S., Varandas, A. J. C.; Analytical Potentials For Triatomic-Molecules From Spectroscopic Data. 2. Application To Ozone; *Mol. Phys.*; 32:1359 (1976).
- [69] Farantos, S., Leisegang, E. C., Murrell, J. N., Sorbie, K., Texeiradias, J. J. C., Varandas, A. J. C.; Analytical Potentials For Triatomic-Molecules From Spectroscopic Data. 3. Application To  $A_2B$  Molecules Whose Surfaces Have More Than One Minimum; *Mol. Phys.*; 34:947 (1977).
- [70] Murrell, J. N., Carter, S., Varandas, A. J. C.; Analytical Potential For Triatomic-Molecules From Spectroscopic Data .4. Application to Linear Molecules; *Molecular Physics*; 35:1325 (1978).
- [71] Kaplan, I. G.; *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*; John Wiley and Sons (2006).
- [72] Stone, A. J.; *The Theory Of Intermolecular Forces*; Oxford University Press, Oxford (1996).
- [73] Varandas, A. J. C.; A General-Approach To The Potential-Energy Functions Of Small Polyatomic Systems - Molecules And Van Der Waals Molecules; *J. Mol. Struct. Theochem*; 21:401 (1985).
- [74] Varandas, A. J. C.; Intermolecular And Intramolecular Potentials - Topographical Aspects, Calculation, And Functional Representation Via A Double Many-Body Expansion Method; *Adv. Chem. Phys.*; 74:255 (1988).

- [75] Varandas, A. J. C.; *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*; 205; World Scientific Publishing (2004).
- [76] Varandas, A. J. C., Dasilva, J. D.; Potential Model For Diatomic-Molecules Including The United-Atom Limit And Its Use in A Multiproperty Fit For Argon; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 88:941 (1992).
- [77] Varandas, A. J. C.; On The Relation Of Dispersion To Induction Energies, And To Their Damping Functions - Ion Atom Potentials - The  $X^2\Sigma_G^+$  And  $1^2\Sigma_U^+$  States Of  $H_2^+$ ; *Mol. Phys.*; 60:527 (1987).
- [78] Barrow, R. F., Long, D. A., Millen, D. J.; *Molecular Spectroscopy*; volume 1 of *SPR - Molecular Spectroscopy*; The Royal Society of Chemistry (1973).
- [79] Matias, M. A., Varandas, A. J. C.; Atom Molecule Dispersion-Energy Coefficients And Their Dependence On The Intramolecular Coordinate - A- $H_2$  Systems; *Mol. Phys.*; 70:623 (1990).
- [80] Varandas, A. J. C., Yu, H. G.; Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface For Ground-State  $HO_3$ ; *Mol. Phys.*; 91:301 (1997).
- [81] Ballester, M. Y., Varandas, A. J. C.; Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface For Ground State  $HSO_2$ ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 7:2305 (2005).
- [82] Poveda, L. A., Biczysko, M., Varandas, A. J. C.; Accurate Ab Initio Based DMBE Potential Energy Surface For The Ground Electronic State Of  $N_2H_2$ ; *J. Chem. Phys.*; 131:044309 (2009).
- [83] Li, Y. Q., Varandas, A. J. C.; Ab-Initio-Based Global Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface for the Electronic Ground State of the Ammonia Molecule; *J. Phys. Chem. A*; 114:6669 (2010).
- [84] Merrill, P. W.; *Publ. Astron. Soc. Pac.*; 38:175 (1926).
- [85] Sanford, R. F.; An Atlas of Spectra of Six Stars of Classes R and N; *Astrophys. J.*; 111:262 (1950).

- [86] Ho, P., Breiland, W. G.; Observation Of Si<sub>2</sub> In A Chemical Vapor Deposition Reactor By Laser Excited Fluorescence; *Appl. Phys. Lett.*; 44:51 (1984).
- [87] Honea, E. C., Ogura, A., Murray, C. A., Raghavachari, K., Sprenger, W. O., Jarrold, M. F., Brown, W. L.; Raman-Spectra Of Size-Selected Silicon Clusters And Comparison With Calculated Structures; *Nature*; 366:42 (1993).
- [88] Ho, K. M., Shvartsburg, A. A., Pan, B. C., Lu, Z. Y., Wang, C. Z., Wacker, J. G., Fye, J. L., Jarrold, M. F.; Structures Of Medium-Sized Silicon Clusters; *Nature*; 392:582 (1998).
- [89] Kumar, V.; *Nanosilicon*; Elsevier, The Netherlands (2008).
- [90] Sattler, K. D.; *Handbook of Nanophysics. Clusters and Fullerenes*; CRC Press, London, UK (2011).
- [91] Honig, R. E.; On The Heats Of Sublimation And Evaporation Of Germanium; *J. Chem. Phys.*; 22:1610 (1954).
- [92] Schmude, R. W., Ran, Q., Gingerich, K. A., Kingcade, J. E.; Atomization Enthalpy And Enthalpy Of Formation Of Gaseous Si<sub>2</sub> And Si<sub>3</sub> From Mass-Spectrometric Equilibrium Measurements; *J. Chem. Phys.*; 102:2574 (1995).
- [93] Weltner, W., McLeod, D.
- [94] Verma, R. D., Nagaraj, S.; Absorption-Spectrum of SiC<sub>2</sub> Radical in Gaseous Phase; *Can. J. Phys.*; 52:1938 (1974); 36.
- [95] Bondybey, V. E.; Laser Vaporization of Silicon-Carbide - Lifetime and Spectroscopy of SiC<sub>2</sub>; *J. Phys. Chem.*; 86:3396 (1982).
- [96] Martin, T. P., Schaber, H.; Optical-Absorption Of Matrix-Isolated Si And Ge Clusters; *Z. Physik B*; 35:61 (1979).
- [97] Grev, R. S., Schaefer, H. F.; THE GROUND-STATE OF SI-3 - 2 NEAR DEGENERATE ISOMERS; *Chem. Phys. Lett.*; 119:111 (1985).

- [98] Kitsopoulos, T. N., Chick, C. J., Weaver, A., Neumark, D. M.; Vibrationally Resolved Photoelectron Spectra Of  $\text{Si}_3^-$  And  $\text{Si}_4^-$ ; *J. Chem. Phys.*; 93:6108 (1990).
- [99] Arnold, C. C., Neumark, D. M.; Threshold Photodetachment Zero-Electron Kinetic-Energy Spectroscopy Of  $\text{Si}_3^-$ ; *J. Chem. Phys.*; 100:1797 (1994).
- [100] McCarthy, M. C., Thaddeus, P.; Rotational Spectrum And Structure Of  $\text{Si}_3$ ; *Phys. Rev. Lett.*; 90:213003 (2003).
- [101] Reilly, N. J., Kokkin, D. L., Zhuang, X., Gupta, V., Nagarajan, R., Fortenberry, R. C., Maier, J. P., Steimle, T. C., Stanton, J. F., McCarthy, M. C.; The Electronic Spectrum Of  $\text{Si}_3$  I: Triplet  $D_{3h}$  System; *J. Chem. Phys.*; 136:194307 (2012).
- [102] Tam, N. M., Hang, T. D., Pham, H. T., Nguyen, H. T., Pham-Ho, M. P., Denis, P. A., Nguyen, M. T.; Bonding And Singlet-Triplet Gap Of Silicon Trimer: Effects Of Protonation And Attachment Of Alkali Metal Cations; *J. Comput. Chem.*; 36:805–815 (2015).
- [103] Diercksen, G. H. F., Gruner, N. E., Oddershede, J., Sabin, J. R.; The Structure Of  $\text{Si}_2\text{C}$  And  $\text{Si}_3$ ; *Chem. Phys. Lett.*; 117:29 (1985).
- [104] Raghavachari, K.; Theoretical-Study Of Small Silicon Clusters - Cyclic Ground-State Structure Of  $\text{Si}_3$ ; *J. Chem. Phys.*; 83:3520 (1985).
- [105] Oyedepo, G. A., Peterson, C., Wilson, A. K.; Accurate Predictions Of The Energetics Of Silicon Compounds Using The Multireference Correlation Consistent Composite Approach; *J. Chem. Phys.*; 135:094103 (2011).
- [106] Niessen, W. v., Zakrzewski, V. G.; Complex Electron-Affinity Processes And Ionization In The Clusters  $\text{Si}_3$ - $\text{Si}_{10}$ ; *J. Chem. Phys.*; 96:1228 (1992).
- [107] Tam, N. M., Nguyen, M. T.; Heats Of Formation And Thermochemical Parameters Of Small Silicon Clusters And Their Ions,  $\text{Si}_N^{(+/0/-)}$  With  $N=2-13$ ; *Chem. Phys. Lett.*; 584:147 (2013).

- [108] Aguilera-Segura, S. M., Seminario, J. M.; Ab Initio Analysis of Silicon Nano-Clusters; *J. Phys. Chem.*; 118:1397 (2014).
- [109] Naghma, R., Antony, B.; Electron Impact Ionization Cross-Section Of C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, SiC, SiC<sub>2</sub> And Si<sub>2</sub>C; *Mol. Phys.*; 111:267 (2013).
- [110] Lan, Y.-Z., Feng, Y.-L., Wen, Y.-H., Teng, B.-T.; Dynamic Second-Order Hyperpolarizabilities Of Si<sub>3</sub> And Si<sub>4</sub> Clusters Using Coupled Cluster Cubic Response Theory; *Chem. Phys. Lett.*; 461:118 (2008).
- [111] Garcia-Fernandez, P., Boggs, J. E., Stanton, J. F.; AAb Initio Simulation Of The Vibrationally Resolved Photoelectron Spectrum Of Si<sub>3</sub><sup>-</sup>; *J. Chem. Phys.*; 126:074305 (2007).
- [112] Martin, D. L., Thompson, D. L., Raff, L. M.; Theoretical-Studies Of Thermomolecular Thermal Recombination Of Silicon Atoms; *J. Chem. Phys.*; 84:4426 (1986).
- [113] Gai, H. D., Thompson, D. L., Raff, L. M.; Trajectory Study Of The Formation And Decay Of Silicon Trimer Complexes In Monomer-Dimer Collisions; *J. Chem. Phys.*; 88:156 (1988).
- [114] Martin, D. L., Raff, L. M., Thompson, D. L.; Silicon Dimer Formation By 3-Body Recombination; *J. Chem. Phys.*; 92:5311 (1990).
- [115] Kay, R. D., Raff, L. M., Thompson, D. L.; Trajectory Study Of Si<sub>4</sub> Formation And Decay And Of Exchange And Abstraction Reactions In Si+Si<sub>3</sub> Collisions; *J. Chem. Phys.*; 93:6607 (1990).
- [116] Kalcher, J., Sax, A. F.; CASSCF Bending Potential Energy Surfaces Of Some Low-Lying Electronic States Of Si<sub>3</sub> And The Si<sub>3</sub><sup>-</sup> Anion In C<sub>2v</sub> Symmetry; *J. Mol. Struct. Theochem*; 431:109 (1998).
- [117] Sax, A. F.; Pseudopotential Calculations On Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; *J. Comput. Chem.*; 6:469 (1985).

- [118] Peyerimhoff, S. D., Buenker, R. J.; Potential-Energy Curves And Transition Moments For The Low-Lying Electronic States Of The Si<sub>2</sub> Molecule; *Chem. Phys.*; 72:111 (1982).
- [119] Knowles, P. J., Werner, H. J.; An Efficient Method For The Evaluation Of Coupling-Coefficients In Configuration-Interaction Calculations; *Chem. Phys. Lett.*; 145:514 (1988).
- [120] Werner, H. J., Knowles, P. J.; An Efficient Internally Contracted Multiconfigurational Reference Configuration-Interaction Method; *J. Chem. Phys.*; 89:5803 (1988).
- [121] Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., Schütz, M., Celani, P., Korona, T., Lindh, R., Mitrushenkov, A., Rauhut, G., Shamasundar, K. R., Adler, T. B., Amos, R. D., Bernhardsson, A., Berning, A., Cooper, D. L., Deegan, M. J. O., Dobbyn, A. J., Eckert, F., Goll, E., Hampel, C., Hesselmann, A., Hetzer, G., Hrenar, T., Jansen, G., Köppl, C., Liu, Y., Lloyd, A. W., Mata, R. A., May, A. J., McNicholas, S. J., Meyer, W., Mura, M. E., Nicklass, A., O'Neill, D. P., Palmieri, P., Peng, D., Pflüger, K., Pitzer, R., Reiher, M., Shiozaki, T., Stoll, H., Stone, A. J., Tarroni, R., Thorsteinsson, T., Wang, M.; MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs (2012); see <http://www.molpro.net>.
- [122] Jensen, F.; Estimating The Hartree-Fock Limit From Finite Basis Set Calculations; *Theor. Chem. Acc.*; 113:267 (2005).
- [123] Galvao, B. R. L., Varandas, A. J. C.; Accurate Study of the Two Lowest Singlet States of HN<sub>3</sub>: Stationary Structures and Energetics at the MRCI Complete Basis Set Limit; *J. Phys. Chem.*; 117:4044 (2013).
- [124] Li, S., Vanzee, R. J., Weltner, W., Raghavachari, K.; Si<sub>3</sub>-Si<sub>7</sub> - Experimental And Theoretical Infrared-Spectra; *Chem. Phys. Lett.*; 243:275 (1995).
- [125] Linstrom, P., Mallard, W.; *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, <http://webbook.nist.gov> (retrieved September 30, 2015).



- [126] Lee, T. J., Taylor, P. R.; A Diagnostic For Determining The Quality Of Single-Reference Electron Correlation Methods; *Int. J. Quantum Chem.*; 36:199 (1989).
- [127] Leininger, M. L., Nielsen, I. M., Crawford, T., Janssen, C. L.; A New Diagnostic For Open-Shell Coupled-Cluster Theory; *Chem. Phys. Lett.*; 328:431 (2000).
- [128] Lee, T. J.; Comparison Of The T1 And D1 Diagnostics For Electronic Structure Theory: A New Definition For The Open-Shell D1 Diagnostic; *Chem. Phys. Lett.*; 372:362 (2003).
- [129] Berning, A., Schweizer, M., Werner, H.-J., Knowles, P. J., Palmieri, P.; Spin-Orbit Matrix Elements For Internally Contracted Multireference Configuration Interaction Wavefunctions; *Mol. Phys.*; 98:1823 (2000).
- [130] Weigend, F., Häser, M., Patzelt, H., Ahlrichs, R.; RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets And Demonstration Of Efficiency; *Chem. Phys. Lett.*; 294:143 (1998).
- [131] Persson, B. J., Roos, B. O., Simonson, M.; A Theoretical Investigation Of The 2 Lowest Potential-Energy Surfaces For The Reaction  $C(^3P)+NO(^2\Pi)$ ; *Chem. Phys. Lett.*; 234:382 (1995).
- [132] Simonson, M., Markovic, N., Nordholm, S., Persson, B. J.; Quasi-Classical Trajectory Study Of The C+NO Reaction On A New Potential-Energy Surface; *Chem. Phys.*; 200:141 (1995).
- [133] Andersson, S., Markovic, N., Nyman, G.; An Improved Potential Energy Surface For The C+No Reaction; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 2:613 (2000).
- [134] Andersson, S., Markovic, N., Nyman, G.; Quasi-Classical Trajectory Simulations Of C+NO Crossed Molecular Beam Experiments; *Chem. Phys.*; 259:99 (2000).
- [135] Andersson, S., Markovic, N., Nyman, G.; Computational Studies Of The Kinetics Of The C+NO And O+CN Reactions; *J. Phys. Chem. A*; 107:5439 (2003).
- [136] Abrahamsson, E., Andersson, S., Nyman, G., Markovic, N.; Classical And Quantum Dynamics Of The O+CN Reaction; *Chem. Phys.*; 324:507 (2006).

- [137] Varandas, A. J. C., Rodrigues, S. P. J.; New Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface For Ground-State HCN From A Multiproperty Fit To Accurate Ab Initio Energies And Rovibrational Calculations; *J. Phys. Chem. A*; 110:485 (2006).
- [138] Abrahamsson, E., Andersson, S., Markovic, N., Nyman, G.; A new reaction path for the C+NO reaction: dynamics on the  $^4A''$  potential-energy surface; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 10:4400 (2008).
- [139] Mota, V. C., Caridade, P. J. S. B., Varandas, A. J. C.; Ab Initio-Based Global Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface for the First  $^2A''$  Electronic State of NO<sub>2</sub>; *J. Phys. Chem. A*; 116:3023 (2012).
- [140] Varandas, A. J. C., Galvao, B. R. L.; Exploring the Utility of Many-Body Expansions: A Consistent Set of Accurate Potentials for the Lowest Quartet and Doublet States of the Azide Radical with Revisited Dynamics; *J. Phys. Chem. A*; 118:10127 (2014).
- [141] Kopylov, A., Petukhov, V.; Neutrino Fluxes From CNO Cycle In The Sun In The Non Stationary Case With Mixing; *J. Cosmol. Astropart. Phys.*; 006 (2009).
- [142] Landre, V., Aguer, P., Bogaert, G., Lefebvre, A., Thibaud, J. P., Fortier, S., Maison, J. M., Vernotte, J.;  $^{17}O(^3He, d)^{18}F$  Reaction And Its Implication In The  $^{17}O$  Destruction In The CNO Cycle In Stars; *Phys. Rev. C*; 40:1972 (1989).
- [143] Lukyanchenko, G. A., Borexino, C.; The Status Of The Study Of Solar Cno Neutrinos In The Borexino Experiment; *Phys. Atom. Nucl.*; 78:1621 (2015).
- [144] Dean, A. J., Hanson, R. K., Bowman, C. T.; A Shock-Tube Study Of Reactions Of C Atoms And CH With NO Including Product Channel Measurements; *J. Phys. Chem.*; 95:3180 (1991).
- [145] Dixon, R. N.; The Absorption Spectrum Of the Free NCO Radical; *Phyl. Trans. R. Soc. London A*; 252:165 (1960).
- [146] Dixon, R. N.; A  $^2\Pi-^2\Pi$  Electronic Band System Of The Free NCO Radical; *Can. J. Phys.*; 38:10 (1960).

- [147] Jackson, W. M., Beugre, C. N., Halpern, J. B.; The Dynamics Of The C + NO Reaction; *J. Photochem.*; 13:319 (1980).
- [148] Krause, H. F.; Velocity-Selected Molecular-Beam Study Of Rotational-Excitation In The Reaction C+NO  $\rightarrow$  CN+O; *Chem. Phys. Lett.*; 78:78 (1981).
- [149] Bondybey, V. E., English, J. H., Mathews, C. W., Contolini, R. J.; The CNO Free-Radical And Its Isomerization In Inert-Gas Matrices; *Chem. Phys. Lett.*; 82:208 (1981).
- [150] Ramsay, D. A., Winnewisser, M.; The Electronic Absorption-Spectrum Of The CNO Free-Radical In The Gas-Phase; *Chem. Phys. Lett.*; 96:502 (1983).
- [151] Naulin, C., Costes, M., Dorthe, G.; The C( $^3P_J$ ) + NO( $X^2\Pi_R$ )  $\rightarrow$  CN( $X^2\Sigma^+$ ) + O( $^3P_J$ ) Reaction Dynamics Studied At 0.06 And 0.23 eV Relative Translational Energy In Pulsed Crossed Supersonic Molecular-Beams; *Chem. Phys.*; 153:519 (1991).
- [152] Maclagan, R.; Proton Affinity Of CNO; *J. Phys. Chem.*; 97:4614 (1993).
- [153] Prasad, R.; A Theoretical Study Of The Fine And Hyperfine Interactions In The NCO And CNO Radicals; *J. Chem. Phys.*; 120:10089 (2004).
- [154] Mladenovic, M., Peric, M., Engels, B.; An Ab Initio Study Of The Vibronic, Spin-Orbit, And Magnetic Hyperfine Structure In The  $X^2\Pi$  Electronic State Of NCO; *J. Chem. Phys.*; 122:144306 (2005).
- [155] Yazidi, O., Gritli, H., Chambaud, G.; Electronic Structure And Reactivity Of The CNO/NCO/CON Isomers; *Mol. Phys.*; 103:3321 (2005).
- [156] Leonard, C., Gritli, H., Chambaud, G.; Ab Initio Study Of The Spectroscopy Of The  $X^2\Pi$  Electronic Ground States Of CNO And NCO; *J. Mol. Spectrosc.*; 243:90 (2007).
- [157] Leonard, C., Chambaud, G.; Ab Initio Study Of The First Excited State  $A^2\Sigma^+$  And Of The Transition  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$  of CNO; *Chem. Phys. Lett.*; 458:24 (2008).

- [158] Leonard, C., Gritli, H., Chambaud, G.; New Study Of The Stability And Of The Spectroscopy Of The Molecular Anions  $\text{NCO}^-$  and  $\text{CNO}^-$ ; *J. Chem. Phys.*; 133:124318 (2010).
- [159] Peterson, K. A., Adler, T. B., Werner, H. J.; Systematically Convergent Basis Sets For Explicitly Correlated Wavefunctions: The Atoms H, He, B-Ne, and Al-Ar; *J. Chem. Phys.*; 128 (2008).
- [160] Varandas, A. J. C.; Energy Switching Approach To Potential Energy Surfaces: An Accurate Single-Valued Function For The Water Molecule; *J. Chem. Phys.*; 105:3524 (1996).
- [161] Buckingham, A. D.; Permanent And Induced Molecular Moments And Long-Range Intermolecular Forces; *Adv. Chem. Phys.*; 12:107 (1967).
- [162] Varandas, A. J. C., Brandão, J., Quintales, A. M.; A Realistic  $\text{HO}_2$  Potential Energy Surface From The DMBE; *J. Phys. Chem.*; 92:3732 (1988).
- [163] Varandas, A. J. C.; DMBE Of Molecular Potential Energy Functions And The Role Of Long Range Forces In The Rates Of Chemical Reactions; *J. Mol. Struct. Theochem*; 166:59 (1988).
- [164] Varandas, A. J. C., Rodrigues, S. P. J.; Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface For Ground-State HCN Based On Realistic Long Range Forces And Accurate Ab Initio Calculations; *J. Chem. Phys.*; 106:9647 (1997).
- [165] Rodrigues, S. P. J., Varandas, A. J. C.; On The Variation Of The Electric Quadrupole Moment With Internuclear Distance And The Atom-Diatom Long-Range Electrostatic Interaction Energy; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 2:435 (2000).
- [166] Rodrigues, S. P. J., Sabín, J. A., Varandas, A. J. C.; *J. Phys. Chem. A*; 106:556 (2002).
- [167] Galvao, B. R. L., Mota, V. C., Varandas, A. J. C.; Modeling Cusps in Adiabatic Potential Energy Surfaces; *J. Phys. Chem. A*; 119:1415 (2015).

- [168] Galvao, B. R. L., Mota, V. C., Varandas, A. J. C.; Modeling Cusps In Adiabatic Potential Energy Surfaces Using A Generalized Jahn-Teller Coordinate; *Chem. Phys. Lett.*; 660:55 (2016).
- [169] Misra, P., Mathews, C. W., Ramsay, D. A.; Analysis Of The  $OO^01A^2\Sigma^+-OO^1OX^2\Pi$  Band Of  $^{14}\text{NCO}$  And  $^{15}\text{NCO}$ ; *J. Mol. Spectrosc.*; 130:419 (1988).
- [170] Varandas, A. J. C.; A Usefeul Triangular Plot Of Triatomic Potential-Energy Surfaces; *Chem. Phys. Lett.*; 138:455 (1987).