

LEONARDO GABRIEL DINIZ

**ESTUDO DO DÍMERO $(H_2)_2$ ALÉM DA
APROXIMAÇÃO BORN-OPPENHEIMER**

Belo Horizonte, MG
29 de fevereiro de 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LEONARDO GABRIEL DINIZ
ORIENTADOR: JOSÉ RACHID MOHALLEM

**ESTUDO DO DÍMERO $(H_2)_2$ ALÉM DA
APROXIMAÇÃO BORN-OPPENHEIMER**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da DF-Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

LEONARDO GABRIEL DINIZ

Belo Horizonte, MG
29 de fevereiro de 2008

DF-UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Estudo do dímero $(H_2)_2$ além da
Aproximação Born-Oppenheimer

LEONARDO GABRIEL DINIZ

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída por:

Ph. D. JOSÉ RACHID MOHALLEM – Orientador
DF-Universidade Federal de Minas Gerais

Ph. D. MARIO SERGIO DE CARVALHO MAZZONI
DF-Universidade Federal de Minas Gerais

Ph. D. GINETTE JALBERT DE CASTRO FARIA
IF-Universidade Federal do Rio de Janeiro

Ph. D. NELSON VELHO DE CASTRO FARIA
IF-Universidade Federal do Rio de Janeiro

Belo Horizonte, MG, 29 de fevereiro de 2008

... Eu me considero um grande desconhecedor da alma feminina. Ao contrário do que se fala, por causa das canções e tal, mas eu sou um sujeito muito curioso exatamente por desconhecer, por querer saber, querer entender e não entender nunca. E há mulheres terríveis, que fazem coisas horrorosas. Mas um amigo que faça uma coisa terrível, você rompe com ele para sempre. Agora uma mulher que faça, você releva um pouquinho porque ali há algum motivo de mulher que talvez você não entenda. Você diz bom, isso se deveu mais a um motivo feminino ...

Chico Buarque de Holanda (trecho do DVD Chico Buarque à flor da pele)

Agradecimentos

Primeramente agradeço aos meus pais, por tornarem possível minha caminhada até aqui. Agradeço aos meus irmãos, tios e tias, avôs e avós, sobrinhos (apesar da bagunça) e a recém chegada sobrinha. Dos tios e tias agradeço em especial a minha tia Vanessa e ao meu tio Beto, que estiveram mais presentes em minha vida. Sou muito grato ao meu avô Sidney Antunes, que tanta saudade deixou. Em especial, agradeço também a minha avó Clarice, que com muito carinho preparou meu jantar ao longo deste Mestrado.

Agradeço à família da minha noiva Michelle. Em especial aos seu Pais, que praticamente me adotaram. De forma mais especial ainda, agradeço à Michelle, que esteve ao meu lado durante toda minha vida acadêmica. Esta pessoa divide e dividirá comigo cada conquista. Agradeço também a alegria dos nossos 17 animais de estimação (talvez este dado precise ser atualizado no dia da defesa; 12 gatas, 3 gatos e 2 cachorros).

Agradeço aos amigos Além, Lucas, Henrique, Ana Paula, Camilla, Daniel, Wendell, Fred Dias, Fred Lima, Maria Clara, Júlio, Léo Mesquita, André, Mário Sérgio, Márcio e ao presidente Caio.

Agradeço aos amigos Aline, Ara, Denise, Gustavo e Papai Urso pela convivência agradável e pelo tradicional *gás* dado no laboratório.

Agradeço aos professores e funcionários do departamento de Física, que foram importantes para minha formação. Sou muito grato ao meu orientador. O Rachid é o principal responsável por minha formação como pesquisador. Agradeço por compartilhar o seu conhecimento e por ter estado sempre presente e disponível.

Resumo

Neste trabalho, pesquisamos os efeitos adiabáticos pós Born-Oppenheimer sobre a interação entre duas moléculas de hidrogênio, $H_2 - H_2$, utilizando uma metodologia adiabática e um programa computacional previamente existentes. Mais especificamente, calculamos as correções adiabáticas à energia de formação e ao potencial isotrópico do dímero $(H_2)_2$ e seus isotopólogos. Os cálculos realizados na aproximação de rotor-rígido, em nível MP2 com base de qualidade quártupla-zeta se mostram confiáveis. A correção adiabática não muda a geometria de equilíbrio do dímero, mas baixa a energia de formação do mesmo em aproximadamente 10%. A correção também se mostra relevante no cálculo do potencial isotrópico, resultando numa diferença sensível nos potenciais Born-Oppenheimer, $H_2 - H_2$ e $H_2 - D_2$. Ela diminui a magnitude do potencial na parte repulsiva, desloca seu zero para um valor menor e aumenta a profundidade do mesmo. Estes efeitos corrigem deficiências existentes nos potenciais *ab initio* Born-Oppenheimer, isto é, ao adicionarmos a correção a um recente potencial isotrópico *ab initio* obtivemos um melhor acordo com resultados experimentais.

Abstract

In this work, we search the post Born-Oppenheimer adiabatic effects on the interaction between two hydrogen molecules, $H_2 - H_2$, resorting to previously existing adiabatic methodology and computer programs. More specifically, we evaluate adiabatic corrections to the formation energy and to the isotropic potential of the $(H_2)_2$ dimer and its isotopologues. The calculations made within the rigid-rotor approximation, on the MP2 level with quintuple-zeta quality basis set showed to be reliable. The adiabatic correction does not change the equilibrium geometry of the dimer but lowers the formation energy in approximately 10%. The correction also shows to be relevant in the calculation of the isotropic potential, resulting in a detectable difference among the Born-Oppenheimer, $H_2 - H_2$ e $H_2 - D_2$ potentials. It diminishes the magnitude of the potential in its repulsive part, shifts its zero to a lower value and increases its depth. These effects correct existing drawbacks of the *ab initio* Born-Oppenheimer potentials, that is, as we add the correction to a recent isotropic *ab initio* potential we obtain better agreement with experimental results.

Sumário

1	Introdução	1
2	Aproximações Moleculares	3
2.1	O modelo adiabático de uma molécula	3
2.2	A função de onda molecular e as equações acopladas	4
2.2.1	Teoria Born-Huang	4
2.2.2	A aproximação adiabática	7
2.3	A representação Born-Oppenheimer	9
2.3.1	A aproximação de núcleos fixos	9
2.4	A representação adiabática variacional	10
2.4.1	A <i>melhor</i> aproximação adiabática	10
2.4.2	O Hamiltoniano eletrônico modelo	11
3	Metodologias de Estrutura Eletrônica	14
3.1	A aproximação Hartree-Fock	14
3.1.1	Equações de Roothaan	18
3.2	O método Interação de Configurações (CI)	21
3.3	Teoria de perturbação de muitos corpos	23
3.3.1	Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS)	23
3.3.2	Teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP)	25
4	Interações Moleculares -O Dímero (H_2)₂	27
4.1	Introdução	27

4.2	Teoria de perturbação das forças intermoleculares	29
4.3	Aproximação supermolecular	31
4.4	Conjuntos base	33
4.4.1	Erro de superposição de base, BSSE	34
4.5	Estudos teóricos e experimentais sobre o dímero $(H_2)_2$	35
4.5.1	Energia de formação	35
4.5.2	O potencial intermolecular	36
5	Cálculos e Resultados	44
5.1	Introdução	44
5.2	Método de estrutura eletrônica e conjunto base	45
5.3	Energia de formação	45
5.4	Potenciais nas configurações Linear, T e Paralela	50
5.5	Um efeito da assimetria isotópica	52
5.6	O potencial isotrópico $V_{000}(R)$	54
5.6.1	Correção adiabática ao potencial isotrópico	55
5.6.2	Efeitos do comprimento da ligação do monômero	60
5.6.3	O potencial isotrópico em longas distâncias	60
5.7	Efeitos da correção adiabática na relação teoria-experimento	63
6	Conclusões	73
A	Efeito da Assimetria de Massa na Interação dos Dímeros.	75
B	H_2HD, D_2HD e $(HD)_2$	82
C	Segundo coeficiente virial para H_2 e D_2	87
	Referências Bibliográficas	92

Lista de Figuras

4.1	Configurações sugeridas por Tapia e Bessis: a) Configuração Linear; b) Configuração Paralela; c) Configuração T; d) Configuração X	35
4.2	Definição da orientação relativa dos monômeros em termos dos ângulos α , β , ϕ e da distância entre os seus centros de massa, R	37
4.3	As coordenadas $(R', \alpha', \beta', \phi')$ do dímero H_2HD	39
4.4	Figura 1 do artigo de McConville, mostrando vários potenciais semiempíricos. . .	42
5.1	Geometria do dímero $(H_2)_2$ otimizada no nível BO. R_0 é a distância entre os centros geométricos dos monômeros e r_0 é o comprimento do monômero.	47
5.2	Arranjos de equilíbrio dos dímeros.	48
5.3	Um arranjo particular do dímero H_2HD	49
5.4	Os potenciais $V(R)$ das configurações Linear, Paralela e T. R está em (u. a.) e as energias em μ hartree.	51
5.5	As correções adiabáticas $\delta^{ad}(R)$ para as configurações Linear, Paralela e T do dímero $(H_2)_2$. R está em (u. a.) e as energias em μ hartree.	52
5.6	Definição do ângulo θ	53
5.7	Curva $\Delta E(\theta)$ obtida no nível BO	53
5.8	Curva $\Delta E(\theta)$ para o dímero $(HD)_2$	54
5.9	Curvas BSSE para o potencial V_{000} do dímero $(H_2)_2$ com as bases d -aug-cc-pVQZ e d -aug-cc-pV5Z.	55
5.10	Curvas do potencial $V_{000}(\mu \text{ hartree})$ do dímero $(H_2)_2$ e do cálculo BO.	56
5.11	Curvas do potencial $V_{000}(\mu \text{ hartree})$ do dímero H_2D_2 e do cálculo BO.	56

5.12	Curvas $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ para os dímeros $(H_2)_2$ e H_2D_2	57
5.13	Valores $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ para o dímero H_2D_2 obtidos com as bases $d\text{-aug-cc-pV5Z}$ e $d\text{-aug-cc-pV6Z}$	58
5.14	Percentual $(V_{000}^a - V_{000}^b)/V_{000}^a$ versus R (<i>u. a.</i>).	61
5.15	Ajuste $y = ax^{-6}$ para V_{000} BO.	62
5.16	Ajuste $y = ax^{-6}$ para V_{000} dos dímeros H_2D_2 e H_2D_2	62
5.17	Potenciais $V_{H_2H_2}$ e V_{BO}	64
5.18	Potenciais $V_{H_2D_2}$ e V_{BO}	64
5.19	Ajuste do potencial V_{BO} para a expressão 5.11.	66
5.20	Ajuste dos potenciais $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ para a expressão 5.11.	66
5.21	Curvas dos potenciais $V_{H_2H_2}$ e V_{BO}	67
5.22	Curvas dos potenciais $V_{H_2D_2}$ e V_{BO}	67
5.23	Potenciais $V_{H_2D_2}$, V_{BO} e o potencial de Schaefer e Köhler para diferentes faixas de R	70
5.24	Potenciais $V_{H_2H_2}$, V_{BO} e o potencial de Schaefer e Köhler para diferentes faixas de R	70
5.25	Potencial de Schaefer e Köhler, o semiempírico de Buck et al, V_{BO} e $V_{H_2D_2}$ ($V_{H_2H_2}$) na região repulsiva.	72
A.1	Os arranjos do dímero $(HD)_2$ na configuração Linear.	76
A.2	Os potenciais quase degenerados dos arranjos (a), (b) e (c) da figura A.1. R_G (<i>u. a.</i>) é a distância entre os centros geométricos das moléculas.	76
A.3	O mesmo da figura A.2, com R_G de 7.5 até 11 (<i>u. a.</i>).	77
A.4	O mesmo da figura A.2, com R_G de 10.5 até 13 (<i>u. a.</i>).	77
A.5	Dímero formado pelos átomos 1, 2, 3 e 4. R_G é a distância entre os centros geométricos dos monômeros, r é o comprimento da ligação do monômero e X é a distância entre os átomos 2 e 3.	78
A.6	ΔV_{ba} e ΔV_{ba} versus R_G (<i>u. a.</i>). As energias estão em μ hartree.	81

B.1	Arranjo particular do dímero H_2HD . R' é a distância entre os centros de massa dos monômeros e R é a distância entre os centros geométricos.	82
B.2	Coordenadas do caso simétrico, (R, α, β, ϕ) , e as coordenadas do dímero H_2HD , $(R', \alpha', \beta', \phi')$	83
B.3	Curvas $\delta^{BO}(R')$ e $\delta^{ad}(R')$ para R' entre 6 e 9.5 (<i>u. a.</i>). As energias são dadas em μ hartree.	85
B.4	O mesmo da figura B.3 para R' entre 7 e 11 (<i>u. a.</i>).	85
C.1	Segundo coeficiente virial versus temperatura para o H_2 . A curva (a) foi obtida com o potencial V_{BO} e a curva (b) com o potencial $V_{H_2H_2}$. Dados experimentais de [59]. O inset mostra o mesmo gráfico para T ate 200K.	89
C.2	Segundo coeficiente virial versus temperatura para o D_2 . A curva (a) foi obtida com o potencial V_{BO} e a curva (b) com o potencial $V_{D_2D_2}$. Dados experimentais de [59]. O inset mostra o mesmo gráfico para T ate 200K.	90

Lista de Tabelas

5.1	Energias (u. a.) dos monômeros para $r = r_0 = 1.3906$ (u. a.).	46
5.2	Energias (u. a.) dos dímeros para a geometria de equilíbrio da figura 5.1.	48
5.3	Valores de $E_a^{(a,b)}$, $E_b^{(a,b)}$, E_a , E_b e BSSE obtidos no nível BO, em (u. a.).	49
5.4	Energias de formação (10^{-5} u. a.) dos dímeros e as correções adiabáticas (10^{-5} u. a.) às mesmas.	50
5.5	$V_{000}(\mu \text{ hartree})$ e $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ dos dímeros $(H_2)_2$ e H_2D_2 . R é dado em Å.	59
5.6	Valores dos coeficientes assintóticos C_6 e das correções adiabáticas a estes coeficientes, δ_6 . Os valores estão em (u. a.).	63
5.7	Coeficientes dos ajustes dos potenciais V_{BO} , $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ para a expressão 5.11.	66
5.8	Parâmetros importantes para a determinação do segundo coeficiente virial para vários potenciais.	68
C.1	Correção adiabática $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ dos dímeros $(H_2)_2$ e $(D_2)_2$	88

Capítulo 1

Introdução

O dímero $(H_2)_2$ é um sistema de van der Waals fracamente ligado. Por ser o menor sistema de duas moléculas, esse dímero é considerado um modelo teste no estudo de interações moleculares. Também atrai um grande interesse da astrofísica, principalmente após a observação de detalhes devidos ao $(H_2)_2$ nos espectros infravermelho longínquo de Júpiter e Saturno.

Existe uma grande variedade de potenciais *ab initio* e semiempíricos para este sistema. Os potenciais semiempíricos não se encontram em perfeito acordo. Já os potenciais *ab initio* são excessivamente repulsivos na região repulsiva, com o zero do potencial deslocado para maiores valores de R . Isto impede um bom desempenho dos potenciais *ab initio* na descrição dos vários tipos de experimento. Apesar dos vários experimentos usarem diferentes espécies ($(H_2)_2$, H_2HD , $(HD)_2$, H_2D_2 e $(D_2)_2$), todos os cálculos *ab initio* utilizam a Aproximação Born-Oppenheimer, que não leva em conta os efeitos das massas nucleares finitas durante o cálculo eletrônico.

O cálculo quântico exato no sistema $(H_2)_2$ não é factível, de forma que os efeitos pós Born-Oppenheimer na interação intermolecular deste sistema são ainda desconhecidos. Apesar do grande avanço no cálculo da correção-diagonal-Born-Oppenheimer em moléculas ocorrido nos últimos anos, este procedimento ainda é inviável no estudo de interações moleculares. Por outro lado, foi desenvolvida por nosso grupo uma aproximação adiabática capaz de tratar de modo simples os efeitos de massa nuclear

finita. Esta aproximação possui o mesmo custo computacional do tradicional cálculo Born-Oppenheimer, podendo portanto ser aplicada no estudo de interações moleculares. Nesta dissertação, utilizamos essa aproximação adiabática para estudar os efeitos pós Born-Oppenheimer na interação $H_2 - H_2$.

No capítulo 2 apresentamos as aproximações moleculares, com destaque para a aproximação adiabática. Descrevemos a Aproximação Born-Oppenheimer e a aproximação adiabática variacional utilizada em nossos cálculos. No capítulo seguinte fazemos uma breve revisão de alguns métodos de estrutura eletrônica. Descrevemos o método Hartree-Fock e as equações de Roothaan. No nível pós Hartree-Fock, apresentamos os métodos CI (*configuration interaction*) e MPPT (*Møller-Plesset perturbation theory*).

Em seguida, no capítulo 4, descrevemos a interação $H_2 - H_2$. Aqui são discutidos pontos sobre os métodos teóricos utilizados que são especificamente importantes para tratar o nosso sistema. Na última seção, discutimos os trabalhos mais recentes publicados sobre o dímero. No capítulo 5, apresentamos e discutimos nossos cálculos e resultados. Neste, são apresentados as correções adiabáticas às energias de formação e aos potenciais isotrópicos do dímero $(H_2)_2$ e seus isotopólogos. A leitura do capítulo 4 é recomendada para uma boa compreensão deste capítulo. Nas conclusões, fazemos um balanço da pesquisa desenvolvida e alguns apontamentos para estudos posteriores.

Capítulo 2

Aproximações Moleculares

2.1 O modelo adiabático de uma molécula

A solução exata da equação de Schrödinger dependente do tempo para um sistema molecular não é factível, o que torna necessário o uso de aproximações. Uma das aproximações mais utilizadas nos cálculos é a aproximação adiabática, que se baseia no *modelo adiabático* de uma molécula. Neste modelo os elétrons, bem mais rápidos do que os núcleos, adaptam a sua distribuição (posições e velocidades) quase instantaneamente à distribuição dos núcleos. Já os núcleos, além das repulsões internucleares, sentem apenas o campo médio dos elétrons. A aproximação adiabática permite a separação dos movimentos eletrônico e nuclear, com os núcleos se movendo numa *Superfície de Energia Potencial* (SEP). As energias eletrônicas, autovalores de um Hamiltoniano eletrônico, são parametricamente dependentes das coordenadas nucleares e constituem as SEPs (junto com o termo de repulsão nuclear).

A aproximação adiabática mais utilizada é a Aproximação Born-Oppenheimer (ABO), que considera os núcleos estáticos (massa infinita) durante a solução do problema eletrônico. Esta aproximação possui um grande apelo computacional, mas é incapaz de tratar o problema de massa nuclear finita durante o cálculo eletrônico.

Na seção seguinte, desenvolvemos a equação de Schrödinger para um sistema molecular de forma exata até chegar às equações acopladas, a partir das quais a aproximação

adiabática é formalmente definida. Na seção 2.3 apresentamos a Aproximação Born-Oppenheimer (ABO) e na seção 2.4 apresentamos a aproximação adiabática variacional utilizada em nossos cálculos.

2.2 A função de onda molecular e as equações acopladas

2.2.1 Teoria Born-Huang

Neste item, seguiremos a teoria de Born e Huang (BH) [1]. Representaremos as propriedades dos elétrons por letras minúsculas e as dos núcleos por maiúsculas. Usaremos unidades atômicas, $m=1$, $e=1$, $a_0=1$ e $\hbar=1$. A teoria é não relativística.

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

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

Os coeficientes $\chi_k(\vec{R})$ são as funções nucleares que serão obtidas ao resolvermos a equação de Schrödinger independente do tempo,

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

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

laboratório (LAB), o Hamiltoniano total é dado por

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

onde A e B representam os núcleos atômicos, de massa M_A e M_B e cargas Z_A e Z_B , respectivamente. O operador laplaciano $\nabla_{A(B)}^2$ atua nas coordenadas do núcleo A (B) e o índice i refere-se aos elétrons. O último termo representa a repulsão nuclear ($R_{AB} \equiv R$).

Para eliminar a translação global, é conveniente utilizar um sistema de coordenadas ligado à molécula MOL [2]. Aqui usaremos o sistema de coordenadas cuja origem coincide com o centro de massa dos núcleos (CMN). Neste sistema o Hamiltoniano é dado por

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

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

É usual separar o Hamiltoniano total em dois termos,

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

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

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

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

A fim de resolver a equação de Schrödinger molecular, introduzimos as equações

2.1 e 2.4 em 2.2,

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

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

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

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

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

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

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

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

Finalmente, podemos escrever (ver equação 2.4)

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

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

2.2.2 A aproximação adiabática

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

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

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

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

Quanto à validade da aproximação adiabática, é possível mostrar que os termos de acoplamento não-diagonais envolvem no denominador a diferença entre as energias eletrônicas dos estados envolvidos [3]. Isto significa que quanto mais isolado um estado estiver dos outros, melhor será a aproximação adiabática para este estado, o que normalmente ocorre para o estado fundamental.

Para um dado k , a equação acima representa a equação de Schrödinger para uma partícula de massa μ_{AB} movendo-se num potencial $U_k(R)$,

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

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

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

e se as funções eletrônicas forem reais, temos

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

Isto anula o segundo termo em $U_k(R)$. Mesmo que as Φ_k sejam complexas, é possível redefini-las (multiplicando-as por uma fase $A(R)$) de modo que a relação acima continue válida [3]. Normalmente, isto é assumido em cálculos adiabáticos e é verdadeiro para SEPs bem isoladas. Portanto, consideraremos que o termo de acoplamento diagonal é nulo. Assim, nossa SEP será dada por

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

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

2.3 A representação Born-Oppenheimer

2.3.1 A aproximação de núcleos fixos

Na representação Born-Oppenheimer (BO), o H_{el} é escolhido fazendo a massa dos núcleos tender a infinito em H , ou seja,

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

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

Na representação BO, as equações acopladas assumem a forma

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

e na aproximação adiabática BO temos a seguinte equação nuclear:

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

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

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

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

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

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

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

2.4 A representação adiabática variacional

2.4.1 A melhor aproximação adiabática

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

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

Nesta representação as equações acopladas assumem a forma

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

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

adiabática nesta representação hipotética,

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

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

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

Nesta representação as SEPs já contêm a correção adiabática, não mais de forma perturbativa como a CBOD. Além disso, os estados eletrônicos já estão corrigidos, o que não ocorre na teoria BO. No entanto, esta abordagem sem outras aproximações não tem aplicabilidade prática. Suas aplicações são limitadas ao íon H_2^+ e seus isotólogos [4].

2.4.2 O Hamiltoniano eletrônico modelo

A fim de estender a aplicabilidade desta aproximação foi desenvolvida por nosso grupo uma aproximação adiabática variacional. Nesta, o Hamiltoniano total é transformado em uma forma puramente eletrônica, mas dependente das massas nucleares. Antes de apresentar esta abordagem, veremos a motivação no sistema H_2^+ . Por ter apenas um elétron, o Hamiltoniano deste sistema é

$$H = -\frac{\nabla_{\vec{R}}^2}{2\mu_{AB}} - \frac{\nabla_i^2}{2M} - \frac{\nabla_i^2}{2} + V = -\frac{\nabla_{\vec{R}}^2}{2\mu_{AB}} - \frac{\nabla_i^2}{2\mu_{au}} + V, \quad (2.29)$$

onde au se refere ao limite *átomos unidos* e $\frac{1}{\mu_{au}} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m(=1)}$ é massa reduzida neste limite. Considere agora o seguinte Hamiltoniano eletrônico H_{el}^1 ,

$$H_{el}^1 = -\frac{\nabla_i^2}{2\mu_{au}} + V. \quad (2.30)$$

No limite au , temos $\nabla_{\vec{R}}^2 = 0$. Logo, H_{el}^1 é capaz de gerar o Hamiltoniano total neste limite exatamente. Mas esta massa reduzida não consegue gerar o Hamiltoniano total

no limite *átomos separados* (*as*). Trocando μ_{AB} pela massa reduzida no limite *as* em 2.30, H_{el}^1 gera o Hamiltoniano total neste limite, mas esta massa não é apropriada fora dele. Em um trabalho anterior, também para o sistema H_2^+ , Mohallem [5] obteve uma massa reduzida dependente de R , $\mu(R)$, capaz de gerar o Hamiltoniano total em ambos os limites (*au e as*). Para valores intermediários de R , esta massa gera um Hamiltoniano aproximadamente igual ao Hamiltoniano total. Em seguida, Mohallem et al [6] estenderam essa abordagem para o sistema H_2 .

As bases físicas para aplicação dessas idéias a moléculas de qualquer tamanho surtem da consideração de que a correção adiabática é praticamente a correção de massa reduzida, obtida automaticamente ao se mudar do LAB para o MOL. Esta idéia foi introduzida inicialmente por Handy e Lee [7] e as evidências são de que essa correção tem um caráter predominantemente atômico. Com base nestas idéias, o Hamiltoniano eletrônico modelo é obtido postulando-se a conservação do momento linear nos átomos constituintes, e não globalmente na molécula, durante a transposição do LAB para o MOL [8].

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

$$H_{LAB} = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H_{BO}. \quad (2.31)$$

A conservação do momento linear num átomo genérico (A) implica $\vec{\nabla}_A = - \sum_i^{n_A} \vec{\nabla}_i$, $\nabla_A^2 \cong \sum_i^{n_A} \nabla_i^2$. Os termos com $i \neq j$ desprezados são muito menores do que os termos com $i = j$ e, de fato, são nulos quando calculados pela componente SCF da função de onda eletrônica [8]. Passando para o referencial da molécula, temos

$$H_{MOL} = H = - \sum_{j=1}^{n_A} \frac{\nabla_j^2}{2M_A} - \sum_{k=n_A+1}^{n_A+n_B} \frac{\nabla_k^2}{2M_B} + \dots - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.32)$$

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

Para resolver este problema, mantendo o caráter atômico da correção adiabática do Hamiltoniano, postula-se que os elementos de matriz serão nulos quando esse envolver átomos diferentes [8]. Para isso introduz-se um operador δ_{AB} multiplicando os termos de correção. Este operador vale zero quando o elemento de matriz do termo envolver diferentes átomos ($A \neq B$), e vale um no caso contrário. Assim, o Hamiltoniano eletrônico modelo é definido por

$$H = \sum_A^m \left(- \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2M_A} \delta_{AB} \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.33)$$

Este Hamiltoniano aplicado aos casos anteriores, H_2^+ e H_2 [5, 6], repete os resultados lá obtidos exatamente. Escolhendo $H_{el} = H$ temos a aproximação adiabática variacional utilizada neste trabalho. Nessa aproximação tanto as SEPs quanto os estados eletrônicos já possuem a correção adiabática. Desta forma, podemos utilizá-la para pesquisar os efeitos de massa nuclear finita durante o cálculo eletrônico. Por exemplo, a correção adiabática à energia (finite-nuclear-mass-correction, FNMC) é dada por

$$FNMC = E_{el} - E_{el}^{BO}, \quad (2.34)$$

onde E_{el} é a energia eletrônica obtida com essa aproximação e E_{el}^{BO} é a energia eletrônica obtida com a ABO.

O custo computacional desta aproximação é o mesmo da ABO. A forma eletrônica do Hamiltoniano (forma equivalente ao H_{BO}) tornou simples a implementação desta aproximação em códigos eletrônicos para os métodos MO-LCAO. O programa ISOTOPE [9] (modificação do programa GAMESS) é capaz de trabalhar com esta metodologia nos níveis Hartree-Fock, CI (*configuration interaction*), MPPT (*Møller-Plesset perturbation theory*), CC (*coupled cluster*), etc. Para DFT (*density functional theory*), podemos utilizar o programa deMon2k (upgrade). Para tratar os efeitos de massa nuclear finita no sistema $(H_2)_2$ utilizamos o programa ISOTOPE.

Capítulo 3

Metodologias de Estrutura Eletrônica

Conforme visto no capítulo anterior, nossa abordagem para o problema de massa nuclear finita passa por uma aproximação puramente eletrônica que, na prática, é análoga ao cálculo eletrônico dentro da ABO. Aqui faremos uma revisão de alguns importantes métodos de estrutura eletrônica.

3.1 A aproximação Hartree-Fock

A aproximação Hartree-Fock ocupa um lugar central na física atômica e molecular. Ela é o ponto de partida para tratamentos que envolvem a correlação eletrônica, como CI, MP2, Coupled-Cluster, etc. Além disso, o modelo de elétrons ocupando orbitais, amplamente utilizado por físicos e químicos, tem uma relação direta com esta aproximação.

Neste capítulo assumiremos que a ABO foi utilizada, nos concentrando apenas na solução do problema eletrônico. Consideremos o problema eletrônico de autovalores,

$$H_{el}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \equiv H\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.1)$$

onde $H_{el} \equiv H$ é o Hamiltoniano eletrônico, E é a energia eletrônica, e Φ é a função de onda eletrônica. Para não carregar a notação, não manteremos nesse capítulo o

sub-índice el em H , E e Φ . No capítulo anterior este sub-índice foi necessário para distinguir do problema nuclear ali tratado.

A aproximação Hartree-Fock consiste em aproximar a função de onda exata por um determinante de Slater formado por orbitais e utilizar o princípio variacional para obter a *melhor função de onda* com essa forma que descreve o estado fundamental do sistema. Note-se que nenhuma aproximação é feita no Hamiltoniano mas sim na função de onda, que é obrigada a ter a forma de um determinante de Slater. Esta forma particular de função correlaciona apenas os elétrons de spins paralelos. Portanto, para uma descrição mais acurada do sistema, que correlacione todos os elétrons, é necessário ir além da aproximação Hartree-Fock. Isto será discutido nas próximas seções. Por hora, descrevemos em linhas gerais a aproximação Hartree-Fock.

Assumimos que nossa função de onda tem a forma de um determinante de Slater, na notação de Szabo e Ostlund [10],

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle, \quad (3.2)$$

onde os χ são spin-orbitais moleculares [10]. Esta forma da função de onda garante a anti-simetria com respeito a troca de dois elétrons quaisquer. Para esta função, a energia do estado fundamental é dada por

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.3)$$

onde:

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h} | \chi_i(1) \rangle = \int \chi_i^*(1) \hat{h} \chi_i(1) d\mathbf{x}_1, \quad (3.4)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (3.5)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.6)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (3.7)$$

Nesta notação, \mathbf{x}_1 representa coletivamente as coordenadas espaciais (\mathbf{r}) e de spin (ω) do elétron 1, $r_{1A} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|$ é a distância entre o elétron 1 e o núcleo A e $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ é a distância entre os elétrons 1 e 2.

A energia total eletrônica é portanto um funcional dos orbitais moleculares,

$$E_0 = E_0 [\{\chi_a\}]. \quad (3.8)$$

De acordo com o princípio variacional, os *melhores orbitais* moleculares são aqueles que minimizam a energia eletrônica. A única restrição sobre os orbitais moleculares é a condição de ortonormalidade,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (3.9)$$

Para minimizar a energia eletrônica com respeito a escolha dos spin-orbitais, e consequentemente encontrar a melhor função de onda eletrônica, podemos utilizar o método de multiplicadores de Lagrange. Com este procedimento, obtemos a equação

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} |\chi_b\rangle, \quad (3.10)$$

onde \hat{f} é o operador de Fock e $\{\epsilon_{ab}\}$ são os multiplicadores de Lagrange,

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b - \hat{K}_b), \quad (3.11)$$

$$\hat{J}_b |\chi_a(1)\rangle = \int \chi_b^*(2) \chi_b(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 |\chi_a(1)\rangle, \quad (3.12)$$

$$\hat{K}_b |\chi_a(1)\rangle = \int \chi_b^*(2) \chi_a(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 |\chi_b(1)\rangle. \quad (3.13)$$

Os operadores \hat{J}_b e \hat{K}_b são denominados operadores de Coulomb e de troca, respectivamente. A equação 3.10 não está na forma canônica conhecida da equação de Hartree-Fock. Isto ocorre porque a função de onda $|\Phi_0\rangle$ formada pelos spin orbitais $\{\chi_a\}$ possui uma certa flexibilidade nos mesmos; o conjunto de spins orbitais que minimiza a energia não é único. Por outro lado, existe um único conjunto de spins orbitais $\{\chi'_a\}$ (obtidos através de uma transformação unitária) para o qual a matriz dos multiplicadores de Lagrange (com elementos de matriz ϵ_{ab}) é diagonal, resultando em

$$\hat{f} |\chi'_a\rangle = \epsilon'_a |\chi'_a\rangle. \quad (3.14)$$

Este conjunto específico de spin orbitais $\{\chi'_a\}$ é chamado *conjunto de spin orbitais canônico*. Normalmente este conjunto é assumido, resultando na tradicional equação de autovalor canônica de Hartree-Fock (3.14). Para não carregar a notação, retiramos os apóstrofos,

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (3.15)$$

Como mostram as equações 3.11-13, o operador de Fock depende de suas próprias autofunções. A idéia básica da solução da equação Hartree-Fock consiste em resolvê-la iterativamente. Escolhe-se um conjunto inicial para as autofunções e com este conjunto calcula-se o operador de Fock. Com este operador resolve-se a equação, obtendo um novo conjunto de autofunções. Com este novo conjunto é gerado um novo operador e

o processo é repetido até que a autoconsistência seja alcançada (obedecendo a algum prévio critério de convergência).

3.1.1 Equações de Roothaan

Por simplicidade, trataremos o caso Hartree-Fock restrito para um sistema de camada fechada. Os spins orbitais restritos possuem a mesma função espacial para ambos os spins, α e β ,

$$\chi_i = \begin{cases} \phi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

Para um sistema de camada fechada, temos $N/2$ orbitais espaciais duplamente ocupados,

$$|\Phi\rangle = |\phi_1\bar{\phi}_1\dots\phi_a\bar{\phi}_a\dots\phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2}\rangle. \quad (3.16)$$

Integrando sobre a variável de spin, a equação de Hartree-Fock assume a forma

$$\hat{f}|\phi_a\rangle = \epsilon_a|\phi_a\rangle. \quad (3.17)$$

Em termos dos orbitais espaciais, os operadores \hat{f} , \hat{J}_b e \hat{K}_b assumem as formas

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{b=1}^{N/2} (2\hat{J}_b - \hat{K}_b), \quad (3.18)$$

$$\hat{J}_b|\phi_a(1)\rangle = \int \phi_b^*(2)\phi_b(2)\frac{1}{r_{12}}d\mathbf{r}_2|\phi_a(1)\rangle, \quad (3.19)$$

$$\hat{K}_b|\phi_a(1)\rangle = \int \phi_b^*(2)\phi_a(2)\frac{1}{r_{12}}d\mathbf{r}_2|\phi_b(1)\rangle. \quad (3.20)$$

A equação integro-diferencial 3.17 tem solução numérica para átomos e moléculas pequenas, mas é impraticável para moléculas maiores. Roothaan mostrou que ao expandir os orbitais numa base de funções conhecidas $\{\psi_\mu(\mathbf{r})\}$, a equação de Hartree-Fock se transforma num conjunto de equações algébricas. Isto torna prática a solução do

problema, uma vez que podemos utilizar as usuais técnicas matriciais.

Expandindo os orbitais numa base de tamanho K , $\{\psi_\mu(\mathbf{r})\}$ ($\mu = 1, 2, \dots, K$), temos,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \psi_\mu. \quad (3.21)$$

Com uma base completa obteríamos a solução exata dentro da aproximação Hartree-Fock. Na prática temos de usar um conjunto finito de funções e a solução será exata dentro do subespaço varrido pela base.

Agora, a energia eletrônica é uma função dos coeficientes $C_{\mu i}$,

$$E_0 = E_0 [\{C_{\mu i}\}]. \quad (3.22)$$

Aplicando o método variacional aos parâmetros lineares $C_{\mu i}$, obtemos as equações de Roothaan,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}; \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (3.23)$$

onde \mathbf{F} é a matriz de Fock,

$$F_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \psi_\nu(1) d\mathbf{r}_1, \quad (3.24)$$

e \mathbf{S} é a matrix *overlap*,

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^*(1) \psi_\nu(1) d\mathbf{r}_1. \quad (3.25)$$

Escrevendo as equações de Roothaan em forma matricial, temos

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\hat{\epsilon}, \quad (3.26)$$

onde \mathbf{C} é a matriz $K \times K$ dos coeficientes,

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{bmatrix},$$

e $\hat{\epsilon}$ é a matriz diagonal das energias orbitais ϵ_i ,

$$\hat{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & \epsilon_2 & & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & & \ddots & \\ & & & \epsilon_K \end{bmatrix}.$$

Como a matriz \mathbf{F} depende de \mathbf{C} , $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C})$, as equações de Roothaan devem ser resolvidas de forma iterativa. Em geral, a base $\{\psi_\mu\}$ não é ortogonal e conseqüentemente a matriz \mathbf{S} em 3.26 não é diagonal. É possível, através de uma transformação unitária ($\psi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \psi_\nu$), diagonalizá-la e transformar a equação 3.26 numa equação de autovalor matricial,

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\hat{\epsilon}. \quad (3.27)$$

As matrizes \mathbf{X} , \mathbf{F}' e \mathbf{C}' são dadas pelas seguintes relações:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (3.28)$$

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \quad (3.29)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (3.30)$$

De forma simplificada, descrevemos os passos de um possível procedimento para resol-

ver as equações de Roothaan:

1. Especifique o sistema (posições e cargas nucleares, número de elétrons, base).
2. Calcule a matriz transformação \mathbf{X} .
3. Escolha uma matriz inicial para \mathbf{C} , pois $\mathbf{F}=\mathbf{F}(\mathbf{C})$.
4. Calcule \mathbf{F} .
5. Calcule \mathbf{F}' .
6. Diagonalize \mathbf{F}' para obter \mathbf{C}' e E .
7. Calcule \mathbf{C} , $\mathbf{C}=\mathbf{X}\mathbf{C}'$.
8. Caso o processo tenha convergido, dentro de algum critério (por exemplo, caso a energia ou os orbitais tenham convergido), finalize o processo. Caso contrário, voltar ao passo 4.

3.2 O método Interação de Configurações (CI)

O método Interação de Configurações (CI) é usado para ir além da aproximação Hartree-Fock. Este método tem como objetivo calcular a energia de correlação (E_{corr}), que é definida como a diferença entre a energia não relativística exata (ξ_0) e a energia Hartree-Fock (E_0) obtida no limite de uma base completa,

$$E_{corr} = \xi_0 - E_0. \quad (3.31)$$

A idéia básica do método CI consiste em expandir a função de onda como uma combinação linear de determinantes de Slater, usualmente soluções do cálculo Hartree-Fock, e usar o método variacional linear para obter uma função de onda melhor do que a função Hartree-Fock ($|\Phi_0\rangle$).

Dada uma base de tamanho K , a solução das equações de Roothaan gera $2K$ spin-orbitais, e conseqüentemente $\binom{2K}{N}$ diferentes determinantes de Slater de N elétrons. Aqui usaremos a seguinte notação: Os N spin-orbitais de energia orbital mais baixa, chamados orbitais ocupados, são representados pelas letras a, b, c, d . O determinante formado por estes N spin-orbitais é representado por $|\Phi_0\rangle$. Os demais $(2K-N)$ spin-orbitais, chamados orbitais virtuais, são representados pelas letras r, s, t, u . $|\Phi_a^r\rangle$ é um determinante com excitação simples, onde o spin-orbital χ_a é trocado por χ_r . $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ é um determinante com excitação dupla, onde os spin-orbitais χ_a e χ_b são trocados por χ_r e χ_s , e assim por diante até o determinante com N excitações.

Tomando uma combinação linear destes determinantes para o estado fundamental do sistema,

$$\begin{aligned}
|\Psi_0\rangle = & c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b; r<s} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c; r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle \\
& + \sum_{a<b<c<d; r<s<t<u} c_{abcd}^{rstu} |\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots, \tag{3.32}
\end{aligned}$$

e aplicando o método variacional linear, temos

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{C}, \tag{3.33}$$

onde a matriz \mathbf{H} representa o operador Hamiltoniano eletrônico na base dos determinantes de Slater, $\{\Phi_j\}$,

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle, \tag{3.34}$$

e \mathbf{C} é o vetor dos coeficientes. Esta equação de autovalores pode ser resolvida por métodos padrões de diagonalização matricial. Considerando todas as excitações possíveis, temos o chamado *full CI*, que é um método exato dentro do espaço preenchido por sua base de funções $\{\psi_\mu\}$. Logo, se a base for completa temos a solução exata do sistema. Na prática, além da base não ser completa, o número de determinantes pode se tornar muito grande, tornando necessário o truncamento da expansão em algum

nível. Incluindo apenas excitações duplas temos o método DCI (*doubly excited CI*). Incluindo excitações simples e duplas temos o método SDCI (*singly and doubly excited CI*). A adição de excitações triplas e quádruplas gera o SDTQCI.

O método CI pode ser usado no cálculo de estados excitados; enquanto o primeiro autovalor é uma aproximação ao estado fundamental, os demais autovalores serão aproximações aos estados excitados. Uma deficiência do método CI truncado é que ele não é *size-consistent*. A energia de duas moléculas idênticas não interagentes não é igual a duas vezes a energia de uma delas, calculada na mesma aproximação. Em outras palavras, a energia CI não cresce linearmente com o número de sistemas não interagentes. Outra deficiência do CI é a deterioração do método a medida em que o sistema cresce em tamanho. Para um sistema grande é preciso um maior nível de excitação para se obter a mesma qualidade de cálculo que se obtém em um sistema menor com um menor nível de excitação. Vale lembrar que o full CI é *size-consistent*. Por ser exato dentro do seu subespaço, o full CI é uma poderosa ferramenta na calibração de outros métodos aproximados.

3.3 Teoria de perturbação de muitos corpos

A teoria de perturbação é outro procedimento usado para se calcular a energia de correlação. Abaixo apresentamos a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS). Em seguida mostramos uma aplicação deste procedimento para o cálculo da energia de correlação. Esta aplicação foi originalmente feita por Møller e Plesset, e por isso é chamada *Møller-Plesset perturbation theory* (MPPT ou MP) [10].

3.3.1 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS)

A idéia central da teoria perturbativa consiste em particionar o Hamiltoniano em duas partes: $H^{(0)}$, cujas autofunções são conhecidas ou facilmente obtidas, e V , que deve ser uma perturbação a $H^{(0)}$. A partir daí a energia é escrita como uma soma de infinitas

contribuições, chamadas ordens de perturbação.

Para sistematizar o procedimento introduziremos um parâmetro λ , que no futuro será igualado a um.

$$H = H^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (3.35)$$

$$H |\Psi_n\rangle = (H^{(0)} + \lambda \hat{V}) |\Psi_n\rangle = \xi_n |\Psi_n\rangle \quad (3.36)$$

Assumimos que os autovalores e as autofunções de $H^{(0)}$ são conhecidos,

$$H^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle. \quad (3.37)$$

Expandindo os autovalores exatos (ξ_n) e as autofunções exatas ($|\Psi_n\rangle$) em série de Taylor na variável λ ,

$$\xi_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (3.38)$$

$$|\Psi_n\rangle = |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (3.39)$$

Substituindo estas expansões na equação 3.36, e identificando os termos de mesma ordem em λ , é possível mostrar que:

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle, \quad (3.40)$$

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Phi_m^{(0)}\rangle, \quad (3.41)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (3.42)$$

3.3.2 Teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP)

A teoria apresentada acima é geral e pode ser aplicada a qualquer Hamiltoniano. A fim de obter a energia de correlação, aplicaremos esta teoria para um sistema de N elétrons escolhendo o Hamiltoniano Hartree-Fock como o Hamiltoniano de ordem zero ($H^{(0)}$). Fazendo $\lambda = 1$, temos

$$H = H^{(0)} + V, \quad (3.43)$$

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i), \quad (3.44)$$

onde $\hat{f}(i)$ é o operador de Fock atuando no i -ésimo elétron.

Os determinantes de Slater, obtidos na aproximação Hartree-Fock, são autofunções do Hamiltoniano Hartree-Fock. O autovalor de cada determinante é dado pela soma de suas energias orbitais,

$$H^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle, \quad (3.45)$$

$$E_n^{(0)} = \left(\sum_i \epsilon_i \right). \quad (3.46)$$

A perturbação no Hamiltoniano é dada por

$$\hat{V} = H - H^{(0)} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v_i^{hf}, \quad (3.47)$$

onde $v^{hf}(i)$ é o potencial de Hartree-Fock, dado por

$$v^{hf}(i) = \sum_b (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)). \quad (3.48)$$

A partir de agora, nos concentraremos no estado fundamental. A correção em

primeira ordem na energia será

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle, \quad (3.49)$$

onde

$$\langle ij || kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle, \quad (3.50)$$

$$\langle ij | kl \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(\mathbf{x}_1) \chi_l^*(\mathbf{x}_2). \quad (3.51)$$

Note-se que a energia não perturbada, a soma das energias orbitais, não é igual a energia Hartree-Fock (E_0^{HF}). Por outro lado, a soma de $E_0^{(0)}$ e $E_0^{(1)}$ é exatamente a energia Hartree-Fock,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle = E_0^{HF}. \quad (3.52)$$

Portanto, as correções na energia Hartree-Fock só aparecem a partir de segunda ordem.

A correção de segunda ordem é dada por

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b ; r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (3.53)$$

As correções podem seguir até a ordem desejada. Se formos até a ordem n, teremos o método MPn. Na prática, MP5 é o atual *estado da arte*. Já o método MP2, com a energia dada por

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^{(2)}, \quad (3.54)$$

possui um baixo custo computacional e é amplamente utilizado. Ao contrário do método CI, o método MP não é variacional, de forma que a energia poderá ser menor do que a energia exata. Por outro lado, ainda ao contrário do método CI (exceto o full CI), o método MP é *size-consistent*.

Capítulo 4

Interações Moleculares -O Dímero

$(H_2)_2$

Neste capítulo descrevemos a interação entre duas moléculas de hidrogênio. Para interpretar fisicamente essa interação, apresentamos na seção 4.2 a teoria perturbativa de forças intermoleculares. Em seguida, discutimos os métodos teóricos utilizados focando pontos importantes para o dímero $(H_2)_2$. Na última seção, coletamos os trabalhos mais recentes publicados sobre esse sistema.

4.1 Introdução

O dímero $(H_2)_2$ é um complexo de van der Waals (vdW) fracamente ligado pertencente ao grupo chamado sistemas *true* vdW. Nesse grupo, a estabilização do sistema vem principalmente da energia de dispersão [11]. Introduzida por London [12], a energia de dispersão possui um caráter de longo alcance e é usualmente interpretada como resultado da interação entre um momento de multipolo instantâneo (variável no tempo) e um induzido. Do ponto de vista da Mecânica Quântica, a energia de dispersão vem da correlação mútua de elétrons pertencentes a diferentes monômeros (efeitos de correlação inter-monômero) [13].

Em distâncias curtas, quando as nuvens eletrônicas dos monômeros penetram uma

na outra, temos os efeitos de *exchange* e *overlap* de cargas. Enquanto que o efeito de *overlap* de cargas tem uma clara interpretação clássica, o efeito de *exchange* é puramente quântico e decorre da condição de anti-simetria da função de onda em relação à troca de dois elétrons quaisquer. Devido ao princípio da exclusão de Pauli, os elétrons são proibidos de ter a mesma função espacial e de spin. No caso de dois monômeros de camada fechada, como o sistema $(H_2)_2$, esse vínculo provoca um aumento na energia do sistema [13].

Em 1930 Eisenschitz e London [14] mostraram que o balanço entre os termos atrativos de longo alcance e a energia de repulsão de exchange resulta em um mínimo, chamado mínimo de van der Waals. O dímero $(H_2)_2$ possui uma SEP bem rasa, resultando em poucos estados ligados. Através de medidas espectroscópicas, Watambe e Welsh [15] encontraram o valor $\approx 3.5 \text{ cm}^{-1}$ para a energia de dissociação do dímero $(H_2)_2$ (dissociação em duas moléculas) e detectaram a existência de no mínimo dois estados ligados. Cálculos *ab initio* BO de Mckellar [16] mostram o seguinte quadro: (a) o sistema $(H_2)_2$ possui um estado vibracional ligado com dois níveis rotacionais, resultando em dois estados ligados; (b) os sistemas $(HD)_2$ e H_2D_2 possuem um estado vibracional ligado com três níveis rotacionais, resultando em três estados ligados; e (c) os sistemas D_2HD e $(D_2)_2$ possuem um estado vibracional ligado com quatro níveis rotacionais, resultando em quatro estados ligados.

A energia de interação, definida como a diferença entre a energia do supersistema e a energia dos subsistemas, é dada por

$$\Delta E = E^T - \sum_i E_i, \quad (4.1)$$

onde E^T é a energia do supersistema formado pela associação dos subsistemas, e E_i é a energia do i -ésimo subsistema. No caso particular da interação $H_2 - H_2$, o supersistema corresponde ao dímero $(H_2)_2$ e os subsistemas correspondem às moléculas de hidrogênio (H_2) .

Os sistemas do tipo *true* vdW possuem uma energia de interação muito pequena,

que vem principalmente da correlação eletrônica. Isto torna o cálculo para estes sistemas uma tarefa muito difícil. Por ser o menor dímero molecular do grupo *true* vdW, o sistema $(H_2)_2$ é considerado um modelo teste neste campo de estudo [11]. Também é amplamente utilizado como modelo teste no estudo de métodos aproximados que tratam da correlação eletrônica [13]. Nesta dissertação, utilizamos esse sistema como modelo no estudo de efeitos pós BO em interações moleculares.

O dímero $(H_2)_2$ também atrai um grande interesse da astrofísica, principalmente após a observação de detalhes devido ao $(H_2)_2$ no espectro infravermelho longínquo de Júpiter e Saturno [17]. A SEP do dímero é importante para estudar a interação $H_2 - H_2$ nas nuvens moleculares gigantes do meio interestelar, onde ocorre a formação das estrelas [18]. Além disso, as taxas relativas de transição do HD e do H_2 , relativas à excitações rotacionais, são importantes para testar modelos cosmológicos [19].

4.2 Teoria de perturbação das forças intermoleculares

Do ponto de vista da TPRS (ver seção 3.3.1), o Hamiltoniano total de duas moléculas pode ser decomposto da seguinte forma:

$$H = H^{(0)} + V, \quad (4.2)$$

$$H^{(0)} = H_a + H_b, \quad (4.3)$$

onde H_a e H_b são os Hamiltonianos das moléculas a e b respectivamente, e V representa os termos da interação intermolecular. É assumido que H_a tem autoestados ortonormais $\phi(A)$ conhecidos e autovalores $\epsilon(A)$ conhecidos, que são caracterizados por números quânticos representados por A . Assume-se o mesmo e usa-se a mesma notação

para a molécula b . A energia total do dímero molecular (E^{ab}) é dada por

$$E^{ab} = E^{(0)} + \sum_i E^{(i)}, \quad (4.4)$$

onde $E^{(0)}$ é a energia não perturbada,

$$E^{(0)} = \epsilon(A) + \epsilon(B), \quad (4.5)$$

e $E^{(i)}$ é a correção de i -ésima ordem para a energia de interação. A função total não perturbada é dada por $\phi(A)\phi(B)$, que não é anti-simétrica com respeito à troca de elétrons pertencentes a diferentes moléculas. Essa aproximação foi denominada *polarization approximation* (PA) por Hirschfelder [20]. Ela reproduz as contribuições de longo alcance, mas falha na predição de efeitos de *exchange* e possui problemas de convergência [13]. Seguiremos essa aproximação apenas para mostrar a interpretação física de alguns termos atrativos importantes. Para uma descrição de métodos perturbativos mais adequados ver os artigos de Chipman et al [21, 22].

Levando a TPRS até segunda ordem, obtemos três importantes termos da energia de interação: a energia de interação eletrostática (Coulomb) em primeira ordem e as energias de indução e dispersão em segunda ordem. A correção de primeira ordem na energia é dada por

$$E_{elstat}^{(1)} = \langle \phi(A)\phi(B) | V | \phi(A)\phi(B) \rangle, \quad (4.6)$$

e a correção de segunda ordem é

$$E^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} = E_{ind}^{(2)}(a \rightarrow b) + E_{ind}^{(2)}(b \rightarrow a) + E_{disp}^{(2)}, \quad (4.7)$$

onde

$$E_{ind}^2(a \rightarrow b) = - \sum_{B' \neq B} \frac{|\langle \phi(A)\phi(B) | V | \phi(A)\phi(B') \rangle|^2}{\Delta\epsilon(B')}, \quad (4.8)$$

$$E_{disp}^2 = \sum_{B' \neq B} \sum_{A' \neq A} \frac{|\langle \phi(A)\phi(B) | V | \phi(A')\phi(B') \rangle|^2}{\Delta\epsilon(A') + \Delta\epsilon(B')}. \quad (4.9)$$

Nestas expressões, $\Delta\epsilon(A') = \epsilon(A') - \epsilon(A)$ é a energia de excitação correspondente à transição $A \rightarrow A'$ na molécula a .

A representação de V por meio da expansão de multipolos [23] atribui a cada termo uma clara interpretação física. O termo eletrostático reúne as interações entre os momentos de multipolos permanentes das moléculas. A energia de indução representa a interação entre momentos de multipolo permanente e induzido e é expressa por momentos de multipolo e polarizabilidades da molécula. A energia de dispersão, que é a contribuição dominante para o dímero (H_2)₂, é interpretada como a interação entre momentos de multipolo instantâneos e é expressa através das polarizabilidades dinâmicas da molécula [13].

A expansão de multipolos só é válida para R tendendo a infinito. Para distâncias finitas, a expansão não leva em conta os efeitos de *overlap* de cargas e faz as expressões de segunda e superior ordens da energia divergir [13].

4.3 Aproximação supermolecular

A grande vantagem do método perturbativo é que a energia de interação (V) é calculada diretamente pelas correções, e cada termo tem uma clara interpretação física. Já na aproximação supermolecular, a energia de interação é calculada indiretamente através da expressão

$$\Delta E = E^T - \sum_i E_i. \quad (4.10)$$

O princípio variacional vale para os termos E^T e E_i separadamente e não para ΔE , o que dificulta o cálculo por meio desta expressão. Além disso, nesta aproximação não

temos uma fácil interpretação física da interação como no método perturbativo. Por outro lado, a grande vantagem da aproximação supermolecular é que ela contém todos os termos da interação (energia de dispersão, energia de repulsão de exchange, etc) e vale para qualquer distância. A grande maioria dos cálculos de energia de interação utiliza esta aproximação [11]. Isto ocorre porque o cálculo variacional é simples e direto e porque vários códigos de estrutura eletrônica podem ser utilizados, como por exemplo o GAMESS [24].

A energia de interação do $(H_2)_2$ é muito pequena, da ordem de 10^{-4} a. u. perto da distância de equilíbrio. Em princípio, para calcular a energia de interação desse sistema teríamos que calcular os termos E^T e E_i com esta precisão, o que é bastante difícil. Na prática, esta exigência não precisa ser obedecida. É possível obter valores confiáveis para ΔE , desde que os termos E^T e E_i sejam calculados numericamente e metodologicamente de forma consistente.

Para o dímero $(H_2)_2$, sistema de quatro elétrons, o método SDTQCI corresponde ao *full* CI e deve ser tomado como referência. No entanto, o uso desse método aliado ao uso de uma base adequada corresponde a uma grande carga computacional. Já as expansões CI truncadas, como por exemplo SDCI, não são *size-consistent* (ver seção 3.2). Isto produz um erro não desprezível na energia de interação, limitando o uso dos métodos DCI e SDCI [11].

O método coupled cluster (CC) é *size-consistent* e trata de forma balanceada os efeitos de correlação inter e intra-monômero [25]. Por isso é considerado um ótimo método para tratar pequenos sistemas de vdW [13], como o sistema $(H_2)_2$. A seguinte hierarquia de métodos CC pode ser recomendada: 1) CCD, 2) CCSD e 3) CCSDT.

O método MBPT também é *size-consistent*. O cálculo até segunda ordem, MP2, gera o grosso da correlação eletrônica. Hobza et al [26] investigaram a energia de interação do dímero $(H_2)_2$ até quarta ordem. De acordo com este trabalho, a contribuição de segunda ordem constitui a maior parte da energia de interação (aproximadamente 85 %). Termos de terceira ordem têm uma contribuição pequena mas não desprezível,

enquanto que termos de quarta ordem têm uma contribuição desprezível. O método MP4 produz resultados comparáveis ao full CI com um tempo computacional consideravelmente menor [11], mas ainda é oneroso computacionalmente. Já o método MP2 é o mais popular e possui o menor tempo computacional. Em um menor nível de sofisticação, mas com uma grande economia computacional, o método MP2 pode ser recomendado [11].

4.4 Conjuntos base

Uma vez que não existe princípio variacional para a energia de interação, ΔE , a escolha da base deve ser guiada pela contribuição dominante para a energia de interação do sistema [13]. A principal dificuldade nesta tarefa é encontrar o equilíbrio entre a versatilidade e o tamanho da base.

A contribuição dominante para o sistema $(H_2)_2$ vem da energia de dispersão, que requer base adequada para o cálculo de momentos de multipolos e polarizabilidades [13]. Por isso, além da parte da base otimizada para energia, são necessárias funções difusas suplementares e funções de polarização difusas [11, 13]. É conhecido [27] que o cálculo acurado de polarizabilidades de dipolo e quadrupolo requer a inclusão de primeiras e segundas funções de polarização, respectivamente. Desta forma, uma boa descrição da energia de interação do dímero $(H_2)_2$ requer funções tipo p e d , que devem ser suficientemente difusas.

Diep e Johnson [28] calcularam a energia de interação do dímero $(H_2)_2$ com as bases de Dunning [29], *augmented, correlation-consistent-double* (aug-cc-pVDZ), *-triple* (aug-cc-pVTZ), *and -quadrupole zeta* (aug-cc-pVQZ) para extrapolar o limite teórico de base completa. Enquanto que a base aug-cc-pVDZ capturou aproximadamente 63% da energia de formação do limite de base completa, a maior e mais flexível base aug-cc-pVQZ capturou aproximadamente 97%.

4.4.1 Erro de superposição de base, BSSE

Ao calcular a energia de interação por meio da expressão 4.1 usando a mesma base, temos uma inconsistência no conjunto de base. A base utilizada no cálculo da energia do supersistema é formada pela superposição das bases utilizadas no cálculo da energia dos subsistemas. Ou seja, temos um conjunto de base mais completo no cálculo de E^T do que no cálculo de E_i . A diminuição (aumento em módulo) na energia de interação provocada por esta diferença entre os conjuntos de base do supersistema e do subsistema é chamada erro de superposição de base (BSSE) [30].

Em 1970, Boys e Bernardi [30] introduziram o método *function counterpoise* para eliminar o BSSE. Esse método consiste em utilizar o mesmo conjunto de base tanto para o supersistema quanto para o subsistema. A energia de interação corrigida para o BSSE, ΔE_c , é dada (no caso de um supersistema formado por dois subsistemas) por

$$\Delta E_c = E^{R...T} - (E^{R(T)} + E^{T(R)}), \quad (4.11)$$

onde $E^{R...T}$ é a energia do supersistema, $E^{R(T)}$ é a energia do subsistema R calculada com sua base mais a base do subsistema T, e analogamente para $E^{T(R)}$. Durante o cálculo de $E^{R(T)}$ os orbitais atômicos de T são chamados *orbitais fantasmas*, pois estão centrados em *átomos fantasmas*. Em códigos de estrutura eletrônica isto é feito atribuindo-se uma carga nuclear igual a zero para os *átomos fantasmas*.

No limite Hartree-Fock, onde a base é completa, o BSSE é nulo. Na prática, mesmo para bases largas, este erro não pode ser desprezado. Em 1980, foi aceito por grande parte da comunidade científica que a correção *counterpoise* aproxima a energia de interação da obtida no limite Hartree-Fock [11]. Cálculos de Hobza et al [26] no sistema $(H_2)_2$ mostram que o BSSE deve ser levado em conta nos níveis SCF e pós-SCF.

4.5 Estudos teóricos e experimentais sobre o dímero

$(H_2)_2$

4.5.1 Energia de formação

A energia de formação de um dímero é definida pela relação

$$\Delta E = E_{dim} - (E_a + E_b), \quad (4.12)$$

onde E_{dim} é a energia otimizada do dímero, E_a é a energia otimizada do monômero a e E_b é a energia otimizada do monômero b . A maior contribuição para a energia de formação do dímero $(H_2)_2$ vem da correlação eletrônica. Desta forma, a procura por pontos estacionários deve ser feita na SEP correlacionada, o que torna os tradicionais métodos de otimização baseados no gradiente da SEP oneroso computacionalmente. Além disso, este método usualmente não leva em conta o BSSE. Por esses motivos e pelo fato da superfície do $(H_2)_2$ ser bem rasa é comum o uso do método ponto a ponto, como feito por Schneider et al [31].

A geometria de equilíbrio do dímero $(H_2)_2$ foi sugerida por Tapia e Bessis [32] como uma das quatro configurações seguintes:



Figura 4.1: Configurações sugeridas por Tapia e Bessis: a) Configuração Linear; b) Configuração Paralela; c) Configuração T; d) Configuração X

Vários trabalhos [33, 34] se concentram nestas quatro configurações. Burton e Senff [35] e Schneider et al [31] reportaram a configuração T como a de menor energia. Schneider et al [31] pesquisaram 15 configurações, incluindo as quatro sugeridas por Tapia e Bessis, concluindo que apenas a configuração T corresponde a um mí-

nimo da SEP. Essa configuração é estabilizada pela interação de dois quadrupolos das moléculas [31].

A geometria de equilíbrio do dímero (H_2)₂ corresponde à configuração T, com a distância internuclear entre os centros dos monômeros sendo aproximadamente 6.5 *u. a.*. O comprimento da ligação dos monômeros fica aproximadamente não perturbado, igual a aproximadamente 1.44 *u. a.*. Por ser um sistema muito fracamente ligado, não existe um valor experimental para a energia de formação (como definida na equação 4.12) do dímero. Usualmente o cálculo *full* CI de Harrison e Handy [36] é tomado como referência. Eles utilizaram a base de Burton e Senff [35], obtendo o valor $\Delta E = -165 \mu$ hartree. No entanto, este cálculo não é corrigido do erro BSSE. Em um cálculo no nível MP4, com o BSSE corrigido e com uma base menor, Hobza et al [26] obtiveram $\Delta E = -139 \mu$ hartree.

4.5.2 O potencial intermolecular

A SEP do dímero (H_2)₂ pode ser relacionada a vários dados experimentais como propriedades termodinâmicas [37], dados de estado sólido [38], segundo coeficiente virial [28], dados de espalhamento [28, 39] e espectro infravermelho [16]. Dentre os potenciais *ab initio* mais precisos destacaremos os seguintes: Meyer e Schaefer calcularam a SEP no nível full CI mas, como referenciado em [28], o trabalho nunca foi publicado; Wind e Røeggen [40] usaram uma base 8s,4p,2d (total de 128 funções) e o modelo EXRHF3 [41]; Diep e Johnson [28, 42] usaram a base aug-cc-pVQZ e o método CCSD(T). Até onde sabemos, esta é a SEP *ab initio* do dímero (H_2)₂ mais acurada até então.

As moléculas H_2 no dímero interagem tão fracamente que os movimentos de vibração e rotação das moléculas não são perturbados significativamente pela ligação. Em consequência, as escalas de tempo do movimento relativo intermolecular e do movimento interno da molécula são bem diferentes. Desta forma, o sistema (H_2)₂ é bem representado pelo modelo de interação de duas moléculas (ao invés de uma supermolécula) e a SEP $H_2 - H_2$ é bem representada dentro da aproximação rotor-rígido (com o

comprimento do rotor igual a média vibracional do estado fundamental do monômero).

Todos os potenciais *ab initio* do dímero (H_2)₂ utilizam esta aproximação, na qual o comprimento da ligação do monômero (r) é mantido fixo durante o cálculo do potencial intermolecular. A maioria dos trabalhos usa $r = \langle r \rangle = 1.449 \text{ u. a.}$ [28, 40, 43], que corresponde à média vibracional de r no estado fundamental da molécula isolada. Diep e Johnson [28] avaliaram a SEP para $r = \langle r \rangle$ e para r igual ao comprimento de equilíbrio do monômero, $r = r_0 = 1.402 \text{ u. a.}$, obtendo uma diferença desprezível no potencial. Segundo Burton e Senff [35], a aproximação rotor rígido com $r = \langle r \rangle$ provoca um erro de no máximo 1.5% para R entre 5 e 5.5 u. a. e é desprezível para distâncias grandes. Então, o uso de $r = \langle r \rangle$ na aproximação rotor-rígido é uma excelente aproximação para os efeitos da vibração interna dos monômeros sobre o potencial.

A SEP do dímero (H_2)₂ é definida, dentro da aproximação rotor-rígido, em termos da distância entre os centros de massa dos monômeros (R) e dos ângulos α , β e ϕ , que são definidos na figura 4.2.

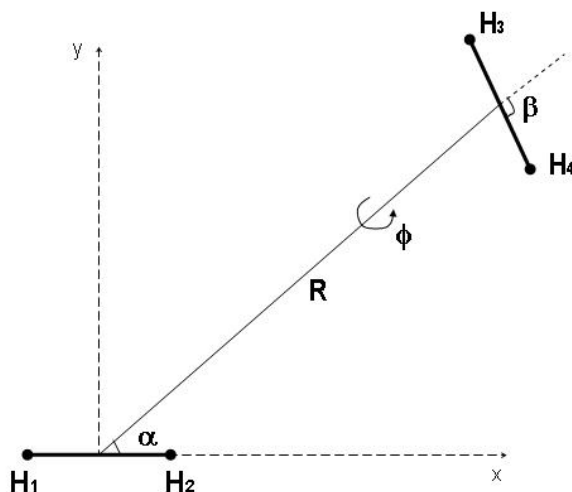


Figura 4.2: Definição da orientação relativa dos monômeros em termos dos ângulos α , β , ϕ e da distância entre os seus centros de massa, R .

Usualmente, o potencial do (H_2)₂ é expandido analiticamente da seguinte forma [28,

40, 43]:

$$V(R, \alpha, \beta, \phi) = \sum_{l_1, l_2, l} V_{l_1, l_2, l}(R) G_{l_1, l_2, l}(\alpha, \beta, \phi), \quad (4.13)$$

onde $V_{l_1, l_2, l}(R)$ são os parâmetros da expansão, que dependem da distância entre os centros de massa dos monômeros. A dependência angular do potencial está contida nos termos $G_{l_1, l_2, l}(\alpha, \beta, \phi)$, que são dados por

$$G_{l_1, l_2, l}(\alpha, \beta, \phi) = 4\pi (2l + 1)^{1/2} \sum_{m=-\min\{l_1, l_2\}}^{\min\{l_1, l_2\}} (-1)^m \langle l_1, l_2, m, -m | l, 0 \rangle \\ \times P_{l_1 m}(\alpha) P_{l_2 m}(\beta) \cos(\phi). \quad (4.14)$$

Os índices l_1 , l_2 e l são inteiros maiores ou igual a zero, $\{\langle l_1, l_2, m, -m | l, 0 \rangle\}$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon e os $\{P_{l_1 m}\}$ são os polinômios associados de Legendre não-normalizados.

Burton e Senff [35] mostraram que os termos G_{000} , G_{022} , G_{202} e G_{224} são os mais importantes. Existe um consenso entre cálculos teóricos e dados experimentais de que estes termos dominam largamente o potencial [28, 35, 40, 43, 44]. Esses termos são mostrados abaixo:

$$G_{000} = 1 \quad (4.15)$$

$$G_{202} = \frac{5}{2} [3\cos^2(\alpha) - 1] \quad (4.16)$$

$$G_{022} = \frac{5}{2} [3\cos^2(\beta) - 1] \quad (4.17)$$

$$G_{224} = \frac{45}{4\sqrt{70}} [2(3\cos^2(\alpha) - 1)(3\cos^2(\beta) - 1) \\ - 16\sin(\alpha)\cos(\alpha)\sin(\beta)\cos(\beta)\cos(\phi) + \sin^2(\alpha)\sin^2(\beta)\cos(2\phi)] \quad (4.18)$$

Desta forma, o potencial pode ser aproximado pela soma

$$V(R, \alpha, \beta, \phi) \cong V_{000}(R) + V_{202}(R)G_{202}(\alpha, \beta, \phi) \\ + V_{022}(R)G_{022}(\alpha, \beta, \phi) + V_{224}(R)G_{224}(\alpha, \beta, \phi). \quad (4.19)$$

Usualmente, o procedimento utilizado nos cálculos *ab initio* de $V(R, \alpha, \beta, \phi)$ é o seguinte [28, 40]: Seja uma configuração definida por um conjunto específico de ângulos, (α, β, ϕ) . Dada uma malha de R , o potencial é calculado para um certo número de configurações. Em seguida, o conjunto de pontos calculados de $V(R, \alpha, \beta, \phi)$ é fitado para a expressão 4.19, fornecendo assim os coeficientes $V_{l_1 l_2 l}(R)$. Como exemplo, Gallup [45] selecionou cinco configurações para o cálculo de V . Wind e Røeggen [40] utilizaram sete configurações. No trabalho recente de Diep e Johnson [28, 42] foram calculadas 37 configurações.

Devido à assimetria de massa da molécula HD , seu centro de massa não coincide com o seu centro geométrico. Desta forma, as coordenadas $(R', \alpha', \beta', \phi')$ do dímero H_2HD (ou D_2HD) diferem das coordenadas (R, α, β, ϕ) do caso simétrico $((H_2)_2)$, conforme figura 4.3. Todas as SEPs *ab initio* do dímero $(H_2)_2$ e de suas variedades

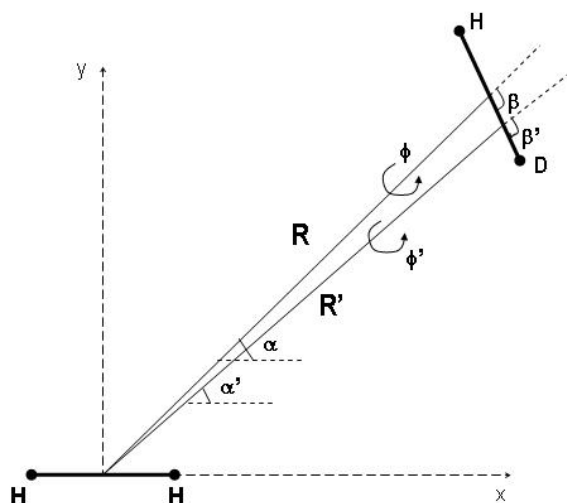


Figura 4.3: As coordenadas $(R', \alpha', \beta', \phi')$ do dímero H_2HD .

isotópicas foram calculadas dentro da ABO, que atribui a mesma SEP para todos os isotopólogos. No caso do dímero H_2HD (D_2HD), o potencial BO definido em termos de (R, α, β, ϕ) é transformado para as coordenadas apropriadas $(R', \alpha', \beta', \phi')$. Usualmente este procedimento é feito da forma que se segue [19]. Primeiro calcula-se

a SEP para o caso simétrico $(H_2)_2$, conforme parágrafo acima. Com este potencial analítico em mãos, calcula-se um novo conjunto de pontos para certas configurações do H_2HD (D_2HD), (α', β', ϕ') . Com este novo conjunto de pontos é feito um novo ajuste, obtendo-se finalmente uma SEP definida em termos de R' , α' , β' e ϕ' . Devido à maior anisotropia do sistema H_2HD (D_2HD), a expansão do potencial deve incluir mais termos além dos quatro do caso simétrico. Desta forma, o cálculo do potencial das espécies com assimetria de massa (H_2HD , D_2HD , $(HD)_2$) é bem mais oneroso computacionalmente do que os casos simétricos ($(H_2)_2$, H_2D_2 , $(D_2)_2$). A correção adiabática não é incluída nestes potenciais, o que ocorre é apenas uma mudança de coordenadas. No apêndice B, avaliamos o efeito da correção adiabática sobre o potencial do dímero H_2HD e o comparamos com o efeito da mudança de coordenadas.

4.5.2.1 O potencial isotrópico, $V_{000}(\mathbf{R})$

O primeiro termo da expansão 4.13 é denominado potencial isotrópico, $V_{000}(R)$. Ele é interpretado como a média esférica do potencial, ou seja, como a média do potencial sobre todas as orientações dos monômeros (ver figura 4.2).

Uma das dificuldades no cálculo *ab initio* de $V_{000}(R)$ do dímero $(H_2)_2$ é que o procedimento requer, em princípio, uma média sobre todas as orientações dos monômeros. Na prática isso é feito selecionando-se algumas configurações e ajustando o potencial à forma 4.19, como já discutido. Para se livrar deste procedimento, Senff e Burton [46] propuseram que o potencial isotrópico poderia ser gerado pelo potencial de uma configuração particular, $(\alpha = 60, \beta = 60, \phi = 90)$. Essa configuração foi obtida empiricamente, ou seja, pela constatação de que $V(R, 60, 60, 90)$ se aproxima de $V_{000}(R)$. Em um trabalho posterior, Wind e Røeggen [43] propuseram aproximar o potencial isotrópico pelo potencial da configuração $(\alpha = 54.7, \beta = 54.7, \phi = 97.0)$. Esta aproximação, que descrevemos em seguida, foi obtida por argumentos teóricos.

Existe um conjunto particular de ângulos, $(\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\phi})$, para os quais $G_{202} = G_{022} = G_{224} = 0$. Estes ângulos são dados por

$$\begin{aligned} \cos\bar{\alpha} = \cos\bar{\beta} = 1/\sqrt{3}, \quad \cos\bar{\phi} = 2 - \sqrt{4.5} \\ \Rightarrow \bar{\alpha} = \bar{\beta} = 54.7 \text{ e } \bar{\phi} = 97.0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Assumindo que o potencial $V(R, \alpha, \beta, \phi)$ é bem descrito pela expansão 4.19, temos

$$V_{000}(R) \cong V(R, \bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\phi}) = V(R, 54.7, 54.7, 97). \quad (4.21)$$

Wind e Røeggen [43] mostram, para a distância de equilíbrio do dímero, que esta aproximação produz um potencial V_{000} aproximadamente idêntico ao obtido pelo procedimento de ajuste usual. Também mostram que a contribuição de novos termos na expansão 4.19 tem um efeito muito pequeno (<1%) para $R > 4$ (a. u.). No capítulo 5, usamos a aproximação de Wind e Røeggen para calcular as correções adiabáticas aos potenciais $V_{000}(R)$ dos dímeros (H_2)₂ e H_2D_2 .

O potencial isotrópico é o termo mais importante do potencial $V(R, \alpha, \beta, \phi)$ e pode ser relacionado diretamente a vários experimentos. Uma grande variedade de experimentos conduziram a vários potenciais $V_{000}(R)$ semiempíricos para o (H_2)₂. Esses experimentos vão desde medidas de seção de choque de espalhamento diferencial [47], integral [48] e rotacionalmente inelástico [49] até medidas de propriedades do hidrogênio sólido [38, 49]. Os potenciais semiempíricos gerados por esses experimentos não se encontram em perfeito acordo. Para ilustrar, mostramos na figura 4.4 (figura 1 do artigo de McConville [50]) vários potenciais. Alguns potenciais semiempíricos descrevem muito bem apenas os respectivos tipos de experimento que lhes deram origem, como comentado em [51]. Apesar do grande número de potenciais, ainda não existe nenhum, semiempírico ou *ab initio*, capaz de descrever bem os vários tipos de experimentos. Este quadro se deve em parte ao número diferente de espécies (orto- H_2 , para- H_2 , HD , orto- D_2 , para- D_2 e misturas desses) presentes nos vários experimentos [35]. Além disso, certos experimentos são mais sensíveis a partes específicas do potencial.

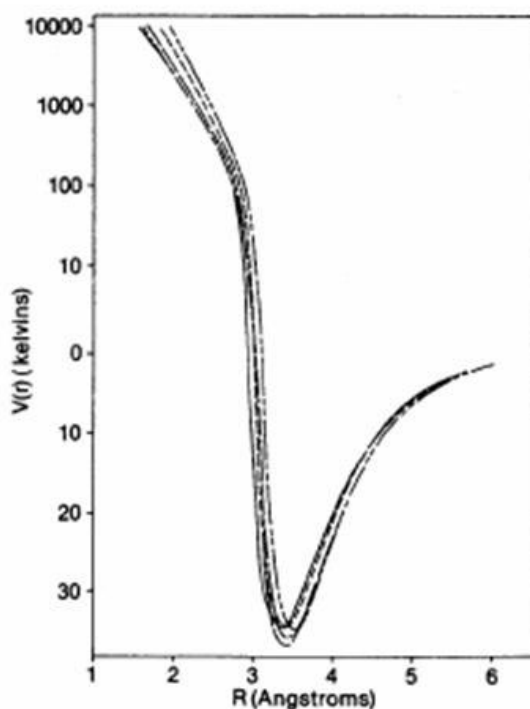


Figura 4.4: Figura 1 do artigo de McConville, mostrando vários potenciais semiempíricos.

Existem esforços no sentido de obter o potencial *ideal*, ou seja, aquele que descreveria bem todos os tipos de medidas. McConville [50] alterou parâmetros de vários potenciais a fim de encontrar o potencial ideal. Alterando o potencial de Ahlrich et al [52], ele obteve um potencial capaz de descrever bem os vários tipos de experimentos, exceto os dados de espalhamento diferencial. Schaefer e Watts [37] re-escalaram um potencial *ab initio*, fazendo $V(R) = 1.1V(1.02R)$, para descrever bem as propriedades termodinâmicas do hidrogênio (medidas pVT, segundo coeficiente virial e energia do estado fundamental). Em um trabalho posterior, Schaefer e Kölher [53] re-escalaram o mesmo potencial *ab initio* para descrever bem medidas do segundo coeficiente de virial para T entre 16 e 200K.

Todos os candidatos a potencial ideal são obtidos empiricamente, como nos exemplos citados no parágrafo acima. Ainda não existe um potencial *ab initio* capaz de descrever bem todos os tipos de medidas. A principal deficiência dos potenciais *ab*

initio é que eles são excessivamente repulsivos na sua parte repulsiva, apresentando valores exagerados para o zero do potencial (R_0) [37, 39, 53]. Note-se que R_0 é um importante parâmetro na comparação com dados experimentais, como por exemplo o segundo coeficiente virial [53]. Grande parte dos estudos teóricos [28, 40] apontam quatro razões para esta deficiência: (i) o método de correlação usado, (ii) a incompletude da base, (iii) o BSSE, e (iv) a aproximação rotor-rígido. Apesar dos vários experimentos serem feitos com variedades isotópicas diferentes, nenhum autor teórico aponta a ABO (que não inclui a correção adiabática) como uma causa relevante de erro no cálculo *ab initio* da SEP. Entretanto, com base em dados de D_2 e H_2 sólido, Silvera e Goldman [38] sugerem uma diferença não desprezível entre os potenciais $H_2 - H_2$ e $D_2 - D_2$. Nesse contexto, surgem duas importantes questões: A correção adiabática é relevante no cálculo do potencial isotrópico? Em caso afirmativo, ela contribui no sentido de levar o potencial *ab initio* ao desejado potencial ideal? No capítulo 5, calculamos as correções adiabáticas aos potenciais isotrópicos das espécies $(H_2)_2$ e H_2D_2 . A correção para a espécie $(D_2)_2$ será calculada futuramente.

Capítulo 5

Cálculos e Resultados

5.1 Introdução

Todos os estudos *ab initio* sobre o dímero $(H_2)_2$ são feitos dentro da ABO, de forma que os efeitos pós BO sobre a interação intermolecular ainda são desconhecidos. Apesar do grande avanço nos cálculos da CBOD (ver seção 2.3) em moléculas isoladas, este procedimento ainda é impraticável para calcular a correção adiabática em sistemas moleculares. Por outro lado, a aproximação adiabática desenvolvida por nosso grupo, que possui o mesmo custo computacional da ABO, é apropriada para este estudo. Com esta aproximação, que é descrita na seção 2.4, pesquisamos os efeitos pós BO sobre a interação $H_2 - H_2$.

Conforme discutido na seção 4.5.2, o potencial $H_2 - H_2$ é bem representado dentro da aproximação rotor-rígido. A correção adiabática é então obtida fazendo-se a separação adiabática dos movimentos dos elétrons e dos rotores. Desta forma, a correção adiabática dependerá convenientemente da distância entre os monômeros e implicará numa pequena mas importante correção ao potencial BO.

Na seção 5.2 discutimos o método e a base adotados em nossos cálculos. Em seguida, apresentamos a correção adiabática às energias de formação do dímero $(H_2)_2$ e de suas variedades isotópicas. Na seção 5.4, avaliamos a correção adiabática aos potenciais das configurações Linear, Paralela e T do dímero $(H_2)_2$. Na seção seguinte discutimos

alguns efeitos devidos à assimetria isotópica da molécula HD . Em seguida, calculamos a correção adiabática aos potenciais isotrópicos $H_2 - H_2$ e $H_2 - D_2$. Na última seção, discutimos os efeitos da correção adiabática na relação teoria-experimento.

5.2 Método de estrutura eletrônica e conjunto base

Alguns pontos importantes com respeito à escolha da base para o sistema $(H_2)_2$ são discutidos na seção 4.4. Os cálculos presentes neste capítulo foram feitos com a base d -*aug-cc-pV5Z*. Em alguns resultados, por economia de tempo computacional, utilizamos a base menor d -*aug-cc-pVQZ*. Essas bases possuem grande flexibilidade e contêm várias funções difusas, tornando-as adequadas para o nosso sistema.

Embora o método MP2 não seja adequado para calcular a SEP do dímero $(H_2)_2$ com grande precisão, ele é um bom método para o cálculo da correção adiabática à SEP. A correção adiabática é aproximadamente independente do método e é bem descrita no nível MP2. Em um trabalho recente, Tajti et al [54] calcularam a correção adiabática à energia de várias moléculas via a tradicional CBOD (ver seção 2.3). Seus resultados mostram que a maior parte da correção adiabática ($\approx 95\%$) é gerada no nível Hartree-Fock e que a contribuição devido a correlação avaliada no nível MP2 corresponde a aproximadamente 95% da contribuição avaliada no nível CCSD.

Neste trabalho adotamos o método MP2 por ser o mais rápido e por descrever bem a correção adiabática. É assumido que os cálculos foram feitos com a base d -*aug-cc-pV5Z*. A utilização eventual de outra base é informada em cada caso.

5.3 Energia de formação

Nesta seção calculamos as energias de formação (ΔE) para as espécies isotópicas $(H_2)_2$, H_2HD , $(HD)_2$ e H_2D_2 , que é dada pela fórmula 4.12. Sendo a interação molecular muito fraca, ΔE não é uma boa estimativa da energia de dissociação real. Uma grandeza de maior interesse experimental é o potencial isotrópico, que é calculado na

seção 5.6. Antes disso, para avaliar a relevância da correção adiabática, investigamos os efeitos de massa nuclear finita sobre a energia do dímero em sua geometria de equilíbrio (mínimo global da SEP). Investigamos também como a substituição isotópica ($D \leftrightarrow H$) afeta essa geometria.

Otimizamos a geometria da molécula H_2 no nível BO, obtendo o seguinte valor para o comprimento da ligação:

$$r_0 = 1.3906 \text{ (u. a.)}. \quad (5.1)$$

Incluindo a correção adiabática, obtemos diferenças desprezíveis para os comprimento de equilíbrio das moléculas H_2 , HD e D_2 , de modo que usamos o valor r_0 para calcular a energia de todos os monômeros (H_2 , HD e D_2). Além disso, durante a otimização de geometria dos dímeros usamos a aproximação rotor rígido, mantendo igualmente o comprimento dos monômeros igual a r_0 . Cálculos com bases menores, *aug-cc-pVTZ* e *6311**++G(3df,3pd)*, mostraram que estas aproximações introduzem um erro na energia de formação da ordem de 10^{-8} (u. a.). Como veremos adiante as correções adiabáticas às energia de formação são da ordem de 10^{-5} (u. a.), tornando esta aproximação justificada. As energias das espécies H_2 , HD e D_2 e do cálculo BO são dadas na tabela 5.1.

Monômero	Energia (u. a.)
<i>BO</i>	-1.16745943
H_2	-1.16707752
HD	-1.16718934
D_2	-1.16726132

Tabela 5.1: Energias (u. a.) dos monômeros para $r = r_0 = 1.3906$ (u. a.).

A otimização de geometria do dímero foi feita pelo método ponto a ponto. A geometria otimizada no nível BO corresponde a configuração T, conforme reportado na literatura [31, 35], e é mostrada na figura 5.1. Incluindo a correção adiabática, obtemos uma diferença desprezível nas geometrias de equilíbrio das espécies $(H_2)_2$, H_2HD , $(HD)_2$ e H_2D_2 . No entanto, existem localizações energeticamente favoráveis

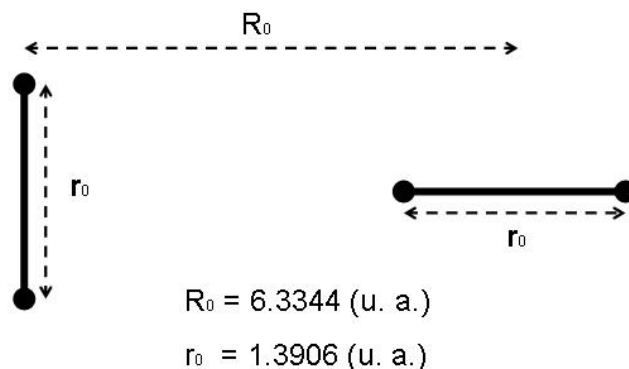


Figura 5.1: Geometria do dímero $(H_2)_2$ otimizada no nível BO. R_0 é a distância entre os centros geométricos dos monômeros e r_0 é o comprimento do monômero.

para os átomos de deutério. A figura 5.2 mostra os *arranjos* de equilíbrio das espécies isotópicas. A distância entre os centros geométricos otimizada (R_0) é a mesma do cálculo BO, e as energias são dadas na tabela 5.2. Aqui, *arranjo* significa um conjunto específico de localizações para os átomos H e D do dímero dentro de uma geometria qualquer. Por exemplo, para o dímero H_2HD em uma geometria qualquer temos quatro sítios, três deles preenchidos com átomos de H e um deles com o átomo de D.

Para ilustrar a questão da localização preferencial do deutério (D) na geometria de equilíbrio dos dímeros, consideremos o dímero H_2HD . No arranjo de menor energia (figura 5.2, b) temos $E = -2.33442557$ (u. a.) enquanto que no arranjo alternativo da figura 5.3 temos $E = -2.33442019$ (u. a.). Isto causa uma diferença na sexta casa das energias de formação desses arranjos. Para todas as espécies o arranjo mais estável é aquele em que o deutério se localiza na região central da ligação. Isso é fisicamente consistente com o fato do átomo D ter um menor raio de bohr do que o átomo H.

Ao calcular a energia de formação, devemos levar em conta o BSSE (ver seção 4.4.1). A introdução do átomo fantasma no contexto da nossa teoria adiabática não é evidente

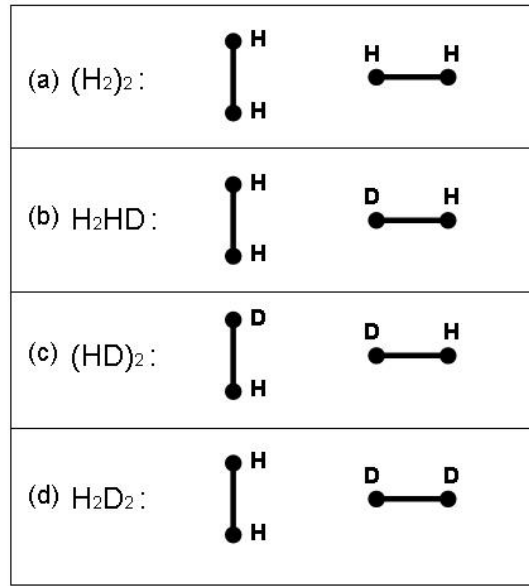


Figura 5.2: Arranjos de equilíbrio dos dímeros.

Dímero	<i>Energia (u. a.)</i>
<i>BO</i>	-2.33506197
a) $(H_2)_2$	-2.33431271
b) H_2HD	-2.33442557
c) $(HD)_2$	-2.33453182
d) H_2D_2	-2.33449615

Tabela 5.2: Energias (u. a.) dos dímeros para a geometria de equilíbrio da figura 5.1.

(ver capítulo 2). Por outro lado, uma vez que as geometrias dos monômeros e dos dímeros para todas as espécies isotópicas são as mesmas, temos o mesmo valor do BSSE para todas as espécies e para o cálculo BO, o que nos permite avaliar o BSSE no nível BO. A energia de formação do dímero, corrigida do BSSE, é dada por

$$\Delta E = E_{dim} - (E_a + E_b) - BSSE \quad (5.2)$$

Dentro da aproximação rotor rígido, temos

$$BSSE = (E_a^{(a,b)} + E_b^{(a,b)}) - (E_a + E_b), \quad (5.3)$$

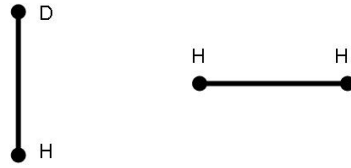


Figura 5.3: Um arranjo particular do dímero H_2HD .

onde $E_a^{(a,b)}$ é a energia do monômero a calculada com sua base mais a base do monômero b e $E_b^{(a,b)}$ é a energia do monômero b calculada com a sua base mais a base do monômero a . Os valores de $E_a^{(a,b)}$, $E_b^{(a,b)}$, E_a , E_b e BSSE obtidos no nível BO são dados na tabela 5.3.

E_a	-1.16745943
E_b	-1.16745943
$E_a^{(a,b)}$	-1.16746456
$E_b^{(a,b)}$	-1.16746291
BSSE	-8.609×10^{-6}

Tabela 5.3: Valores de $E_a^{(a,b)}$, $E_b^{(a,b)}$, E_a , E_b e BSSE obtidos no nível BO, em (u. a.).

Para avaliar a contribuição da correção adiabática sobre a energia de formação, escrevemos a mesma como

$$\Delta E = \Delta E^{BO} + \delta E^{ad} \quad (5.4)$$

onde ΔE^{BO} é a energia de formação obtida no cálculo BO já corrigida do BSSE e δE^{ad} é a correção adiabática à mesma. Na tabela 5.4 apresentamos os valores de ΔE , δE^{ad} e da porcentagem $\delta E^{ad}/\Delta E^{BO}$ para as espécies isotópicas do dímero $(H_2)_2$. Da tabela vemos que a espécies isotópicas $(H_2)_2$ e H_2HD possuem as maiores correções adiabáticas e, conseqüentemente, são as mais estáveis. Em média a correção adiabática

Dimero	$\Delta E (\times 10^{-5} \text{ u. a.})$	$\delta E^{ad} (\times 10^{-5} \text{ u. a.})$	$\delta E^{ad} / \Delta E^{BO} (\%)$
BO	-13.450	0	0
$(H_2)_2$	-14.905	-1.455	10.8
H_2HD	-15.009	-1.559	11.6
$(HD)_2$	-14.452	-1.002	7.5
H_2D_2	-14.870	-1.420	10.6

Tabela 5.4: Energias de formação (10^{-5} u. a.) dos dímeros e as correções adiabáticas (10^{-5} u. a.) às mesmas.

contribuiu baixando a energia de formação obtida no cálculo BO em 10%. Portanto, concluímos que esta correção deve ser considerada em cálculos precisos do sistema $(H_2)_2$ e de suas variedades isotópicas.

5.4 Potenciais nas configurações Linear, T e Paralela

Uma configuração particular é definida por um conjunto específico dos ângulos α , β , e ϕ , (α, β, ϕ) , que são definidos na figura 4.2. A configuração Linear é dada por $(0, 0, 0)$, a configuração Paralela por $(90, 90, 0)$ e a configuração T por $(90, 0, 0)$, as quais são mostradas na figura 4.1. Como discutido na seção 4.5.1, essas configurações estão entre as quatro sugeridas por Tapia e Bessis [32] como candidatas a geometria de equilíbrio do dímero. De fato, apenas a configuração T corresponde a um mínimo na SEP [31]. Mesmo assim, as três outras configurações são importantes e estão usualmente entre as configurações selecionadas para o cálculo da SEP (ver seção 4.5.2).

Para cada configuração temos uma curva de energia potencial, $V(R)$. Mostramos na figura 5.4 os potenciais $V(R)$ para as configurações Linear, T e Paralela do dímero $(H_2)_2$. Nos cálculos, utilizamos a aproximação rotor rígido com $r = 1.449 \text{ (a. u.)}$. A figura 5.4 mostra que a configuração T é de longe a mais atrativa enquanto que a Linear é a mais repulsiva. No trabalho de Diep e Johson [28], das 37 configurações analisadas, a configuração T apresentou a curva mais baixa e a configuração Linear a mais alta.

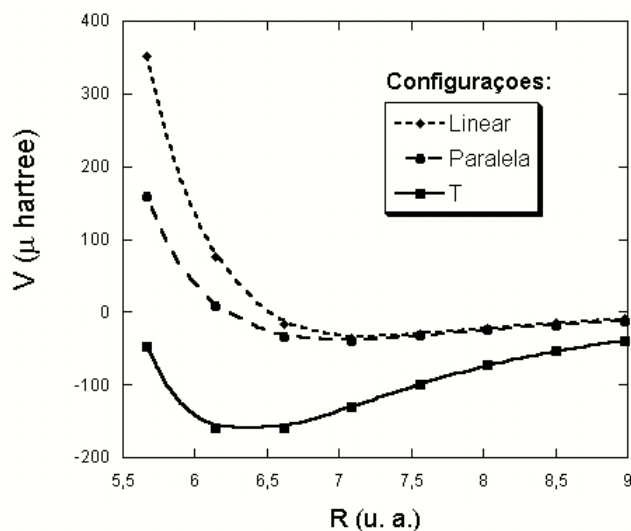


Figura 5.4: Os potenciais $V(R)$ das configurações Linear, Paralela e T. R está em (u. a.) e as energias em μ hartree.

Para separar a contribuição adiabática aos potenciais, escrevemos

$$V(R) = V^{BO}(R) + \delta^{ad}(R), \quad (5.5)$$

onde $V^{BO}(R)$ é o potencial obtido no cálculo BO e $\delta^{ad}(R)$ é a correção adiabática ao mesmo. O gráfico com os valores $\delta^{ad}(R)$ para as três configurações é mostrado na figura 5.5. A correção adiabática baixa o potencial das três configurações. Com base nestes resultados esperamos que o potencial isotrópico $V_{000}(R)$, que é usualmente obtido por uma espécie de média nas configurações (ver seção 4.5.2.1), sofra um abaixamento devido à correção adiabática. Este abaixamento é fisicamente esperado, pois quanto mais leve o sistema maior será a polarizabilidade dos monômeros e conseqüentemente maior será a energia de dispersão.

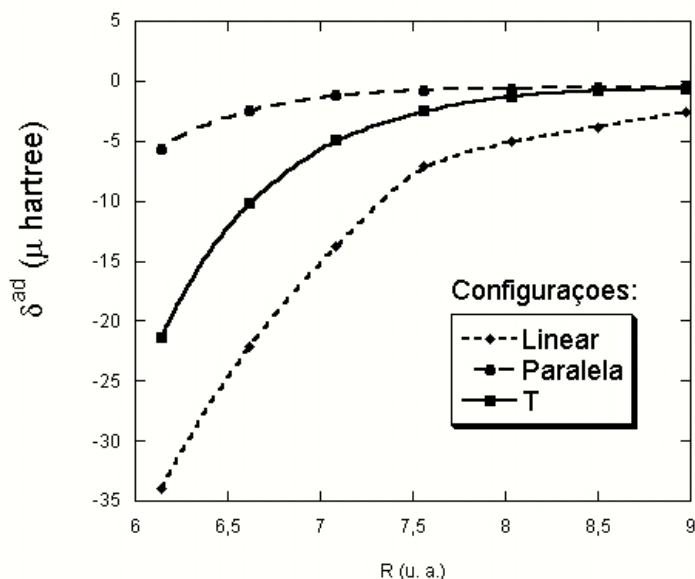


Figura 5.5: As correções adiabáticas $\delta^{ad}(R)$ para as configurações Linear, Paralela e T do dímero $(H_2)_2$. R está em (u. a.) e as energias em μ hartree.

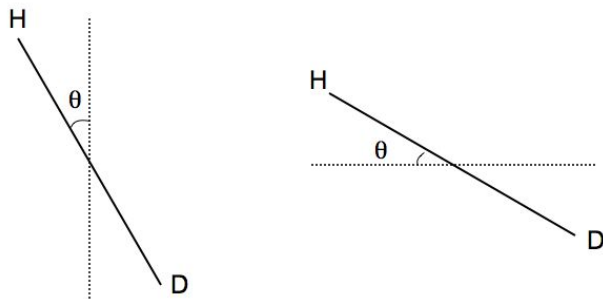
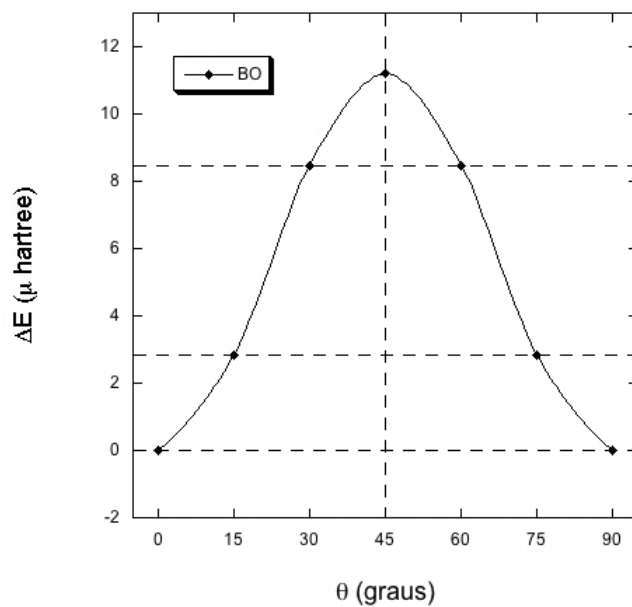
5.5 Um efeito da assimetria isotópica

A quebra de simetria isotópica nos dímeros pode ser ilustrada pela variação da energia do dímero $(HD)_2$ com relação às orientações dos monômeros. Para exemplificar isto, consideremos a variação da energia do dímero com o ângulo θ , que é definido (a partir da configuração T) na figura 5.6.

Adotando como referência a energia do dímero em $\theta = 0$, definimos

$$\Delta E(\theta) = E(\theta) - E(0). \quad (5.6)$$

Na figura 5.7 mostramos o gráfico $\Delta E(\theta)$ obtido no nível BO. Neste nível, este gráfico mostra a transição entre um ponto de sela ($\theta = 45$) e dois mínimos equivalentes ($\theta = 0$ e $\theta = 90$), conforme discutido em [31]. Incluindo a correção adiabática nos cálculos, temos uma quebra de simetria da curva, com os mínimos deixando de ser equivalentes. O gráfico do dímero $(HD)_2$ é mostrado na figura 5.8.

Figura 5.6: Definição do ângulo θ .Figura 5.7: Curva $\Delta E(\theta)$ obtida no nível BO

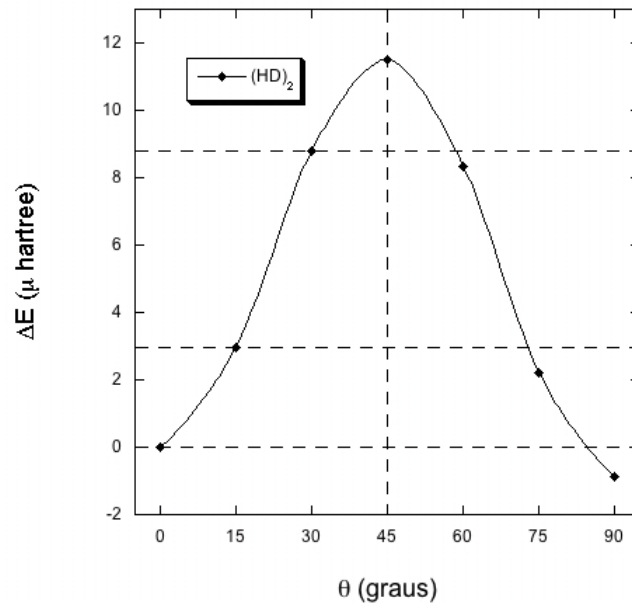


Figura 5.8: Curva $\Delta E(\theta)$ para o dímero $(HD)_2$

Alguns efeitos interessantes devido à assimetria de massa são ressaltados na configuração Linear do dímero $(HD)_2$ e serão discutidos no apêndice A.

5.6 O potencial isotrópico $V_{000}(R)$

Nesta seção utilizamos a aproximação de Wind e Røeggen (conforme seção 4.5.2.1) para gerar o potencial isotrópico $V_{000}(R)$ das espécies $(H_2)_2$ e H_2D_2 ,

$$V_{000}(R) = V(R, 54.7, 54.7, 97). \quad (5.7)$$

A importância e o significado do potencial isotrópico do dímero $(H_2)_2$ são discutidos na seção 4.5.2.1. Conforme discutido na seção 4.5.2, a aproximação rotor-rígido com o comprimento do rotor $r = \langle r \rangle$ (media vibracional de r no estado fundamental do monômero) representa uma boa descrição do potencial $H_2 - H_2$. Em nossos cálculos, utilizamos esta aproximação com o valor $r = 1.449$ (*u. a.*) para o comprimento dos

monômeros. Este valor é amplamente usado na literatura [28, 40, 43] e corresponde a média vibracional do estado fundamental da molécula H_2 .

Corrigimos o erro de superposição de base (BSSE) dos potenciais pelo tradicional método *counterpoise* (ver seção 4.4.1). Dentro da aproximação rotor-rígido, o BSSE é dado pela expressão 5.3. Na figura 5.9, mostramos o BSSE para $V_{000}(R)$ do dímero $(H_2)_2$ calculados com as bases *d-aug-cc-pVQZ* e *d-aug-cc-pV5Z* (base utilizada em nossos cálculos). Da figura, vemos uma considerável diminuição do erro ao melhorar a base.

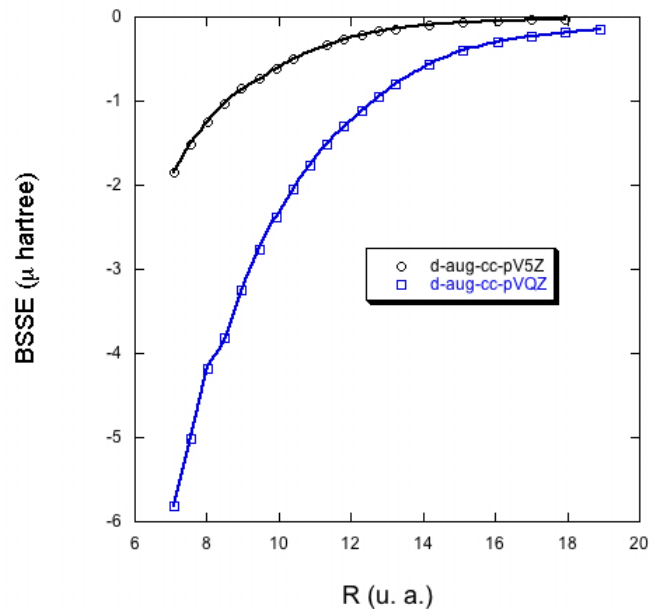


Figura 5.9: Curvas BSSE para o potencial V_{000} do dímero $(H_2)_2$ com as bases *d-aug-cc-pVQZ* e *d-aug-cc-pV5Z*.

5.6.1 Correção adiabática ao potencial isotrópico

Realizamos então os cálculos de $V_{000}(R)$ utilizando a fórmula 5.7 e a aproximação rotor-rígido com $r = \langle r \rangle = 1.449$ (u. a.). Nas figuras 5.10 e 5.11 mostramos as curvas de $V_{000}(R)$ dos dímeros $(H_2)_2$ e H_2D_2 juntamente com a curva BO. Dos gráficos vemos que as correções adiabáticas baixam o potencial BO para as duas espécies, com um

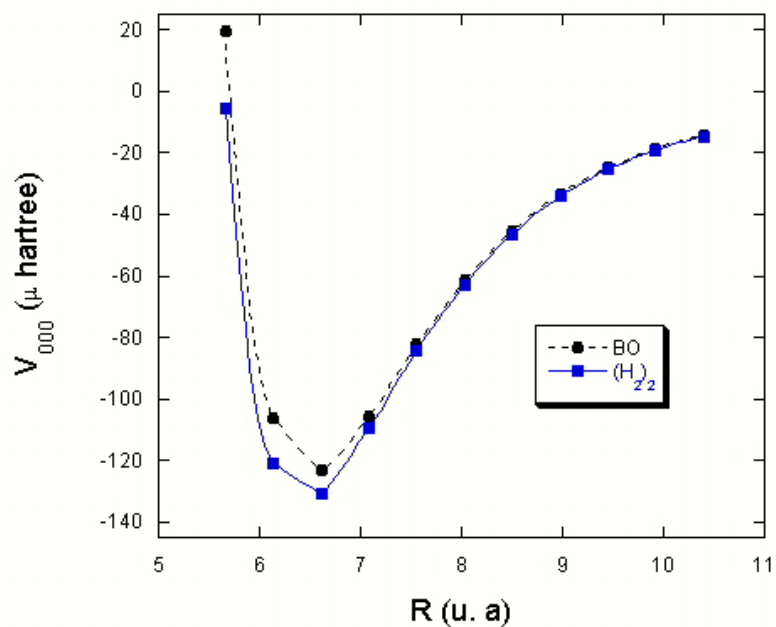


Figura 5.10: Curvas do potencial $V_{000}(\mu \text{ hartree})$ do dímero $(H_2)_2$ e do cálculo BO.

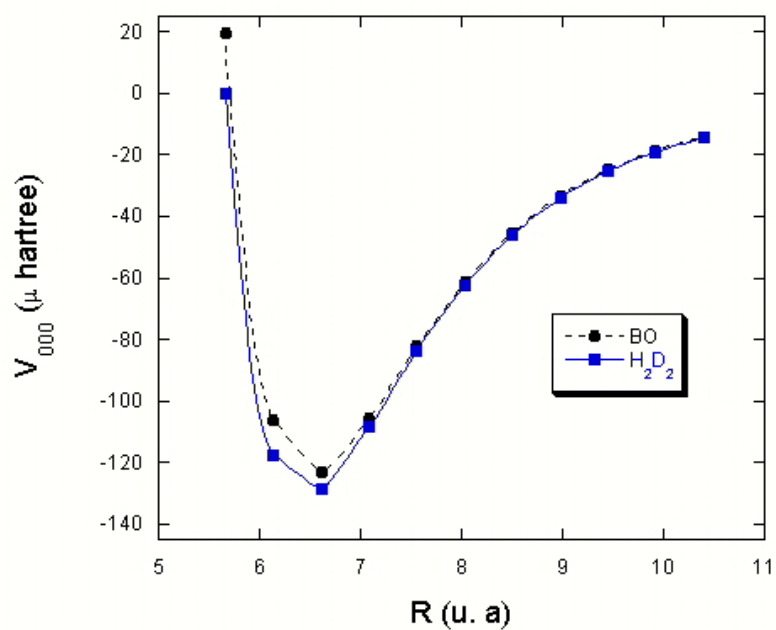


Figura 5.11: Curvas do potencial $V_{000}(\mu \text{ hartree})$ do dímero H_2D_2 e do cálculo BO.

abaixamento maior para o dímero $(H_2)_2$. Esses fatos são consistentes com a física da interação; nosso cálculo leva em conta a massa finita dos núcleos no cálculo eletrônico, aumentando assim a polarizabilidade dos monômeros (H_2 e D_2). Por ser mais leve, o monômero H_2 possui uma maior polarizabilidade que resulta numa energia de dispersão maior para o sistema $H_2 - H_2$. Desta forma, ambos os potenciais baixam em relação ao BO, com o potencial $H_2 - H_2$ mais baixo do que o $H_2 - D_2$.

Para separar a contribuição da correção adiabática, escrevemos

$$V_{000}(R) = V_{000}^{BO}(R) + \delta_{000}^{ad}(R), \quad (5.8)$$

onde $V_{000}^{BO}(R)$ é o potencial isotrópico obtido no cálculo BO e $\delta_{000}^{ad}(R)$ é a correção adiabática a este potencial. Na figura 5.12 mostramos o gráfico de $\delta_{000}^{ad}(R)$ para os dímeros $(H_2)_2$ e H_2D_2 . Para ilustrar a independência destes resultados com relação

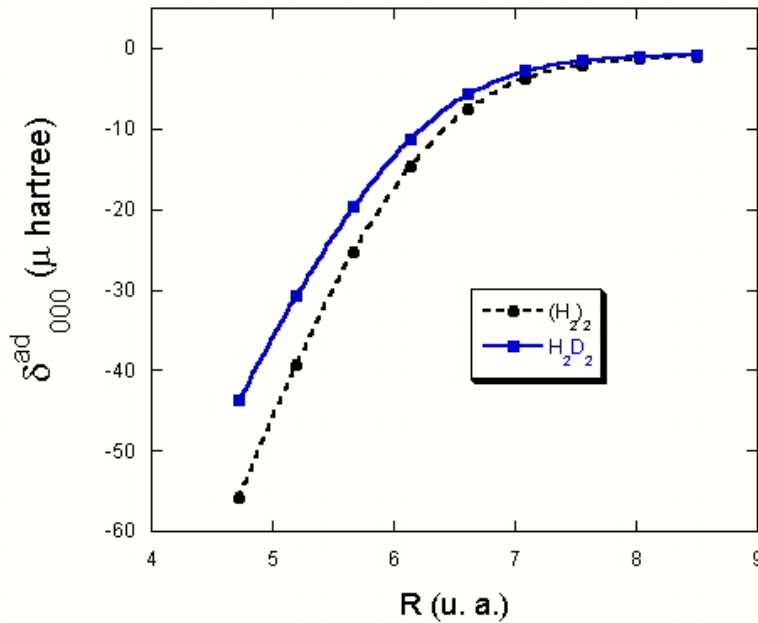


Figura 5.12: Curvas $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ para os dímeros $(H_2)_2$ e H_2D_2 .

a base, mostramos na figura 5.13 os valores $\delta_{000}^{ad}(R)$ para o dímero H_2D_2 calculados

com a base *d-aug-cc-pV5Z* (base utilizada em nossos cálculos) e com a base maior *d-aug-cc-pV6Z*.

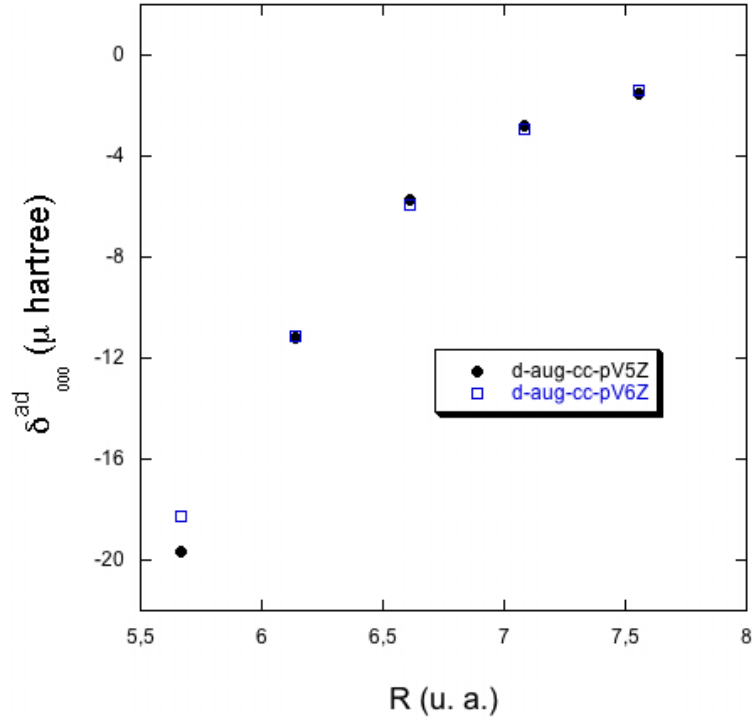


Figura 5.13: Valores $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ para o dímero H_2D_2 obtidos com as bases *d-aug-cc-pV5Z* e *d-aug-cc-pV6Z*.

Na tabela 5.5 mostramos os valores de R , $V_{000}(R)$ e $\delta_{000}^{ad}(R)$ para os dímeros $(H_2)_2$ e H_2D_2 . Com uma malha em R suficientemente fina ($R = 6.33, 6.42, 6.52, 6.61 \text{ u. a.}$) estimamos as posições dos mínimos dos potenciais. O potencial BO é mínimo em $R_{min} = 6.52 \text{ u. a.}$ e os potenciais $H_2 - H_2$ e $H_2 - D_2$ são mínimos em $R_{min} = 6.42 \text{ u. a.}$. Em $R = 6.42 \text{ u. a.}$, a correção adiabática vale $-9.9 \mu \text{ hartree}$ para o dímero $(H_2)_2$ e $-7.6 \mu \text{ hartree}$ para o H_2D_2 . De modo geral, como mostra o gráfico 5.12, a correção adiabática aumenta à medida em que R diminui. Por exemplo, no caso do $(H_2)_2$, $\delta_{000}^{ad}(R)$ vale $-25 \mu \text{ hartree}$ para $R = 5.67 \text{ u. a.}$, $-7.5 \mu \text{ hartree}$ para $R = 6.61 \text{ u. a.}$ (próximo de R_{min}) e $-2 \mu \text{ hartree}$ para $R = 7.56 \text{ u. a.}$

R (Å)	$V_{000}(R); (H_2)_2$	$\delta_{000}^{ad}(R); (H_2)_2$	$V_{000}(R); H_2D_2$	$\delta_{000}^{ad}(R); H_2D_2$
2.00	10651.24	-85.34	10668.12	-68.47
2.25	4284.79	-71.76	4299.82	-56.73
2.50	1517.36	-55.81	1529.39	-43.79
2.75	398.75	-39.29	407.31	-30.73
3.00	-5.60	-25.24	-0.03	-19.67
3.25	-120.77	-14.55	-117.44	-11.21
3.50	-130.62	-7.50	-128.81	-5.70
3.75	-109.48	-3.69	-108.59	-2.80
4.00	-84.23	-2.00	-83.79	-1.55
4.25	-62.78	-1.33	-62.51	-1.06
4.50	-46.32	-1.00	-46.14	-0.82
4.75	-34.20	-0.75	-34.08	-0.63
5.00	-25.45	-0.58	-25.38	-0.51
5.25	-19.17	-0.48	-19.112	-0.43
5.50	-14.63	-0.41	-14.59	-0.37
5.75	-11.32	-0.36	-11.28	-0.32
6.00	-8.86	-0.32	-8.83	-0.28
6.25	-7.02	-0.28	-6.98	-0.25
6.50	-5.61	-0.24	-5.58	-0.21
6.75	-4.52	-0.20	-4.49	-0.17
7.00	-3.66	-0.15	-3.64	-0.14
7.50	-2.46	-0.09	-2.45	-0.08
8.00	-1.70	-0.06	-1.70	-0.06
8.50	-1.21	-0.04	-1.21	-0.04
9.00	-0.88	-0.03	-0.88	-0.03
9.50	-0.65	-0.02	-0.65	-0.03
10.00	-0.48	-0.02	-0.48	-0.02

Tabela 5.5: $V_{000}(\mu \text{ hartree})$ e $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ dos dímeros $(H_2)_2$ e H_2D_2 . R é dado em Å.

Como discutido na seção 4.5.2.1, os potenciais *ab initio* são excessivamente repulsivos na região repulsiva do potencial. Os potenciais *ab initio* são obtidos dentro da ABO, que não inclui a correção adiabática. Do gráfico 5.12, vemos que a correção adiabática tende a corrigir a deficiência dos potenciais BO na região repulsiva. Outra inconsistência entre teoria e experimento é que as posições dos mínimos R_{min} *ab initio* BO são sempre maiores do que os semiempíricos. Nossos resultados mostram que a correção diminui o valor do R_{min} BO, tendendo assim a aproximar os mínimos teóricos e experimentais.

O MP2, utilizado nestes cálculos, é um bom método para o cálculo da correção adiabática mas não é um método preciso para calcular a SEP do dímero $(H_2)_2$. Para uma melhor comparação com os dados experimentais, adicionamos a correção $\delta_{000}^{ad}(R)$ ao recente potencial isotrópico *ab initio* BO de Diep e Johnson [28, 42]. Estes resultados são discutidos na última seção.

5.6.2 Efeitos do comprimento da ligação do monômero

Em nossos cálculos de $V_{000}(R)$ do dímero H_2D_2 apresentados na seção 5.6.1, utilizamos o mesmo valor de r tanto para o monômero H_2 quanto para o D_2 . Para estimar o erro desta aproximação utilizamos o seguinte procedimento. Calculamos as médias vibracionais do estado fundamental dos monômeros H_2 e D_2 , obtendo $\langle r \rangle = 1.436$ (*u. a.*) e $\langle r \rangle = 1.423$ (*u. a.*) respectivamente. Em seguida, calculamos o $V_{000}(R)$ do dímero H_2D_2 de duas formas distintas: (a) usando o mesmo valor $r = 1.436$ (*u. a.*) para ambos os monômeros, obtivemos o potencial V_{000}^a ; (b) usando o valor 1.436 (*u. a.*) para o H_2 e $r = 1.423$ (*u. a.*) para o D_2 , obtivemos o potencial V_{000}^b . Por economia de tempo computacional, utilizamos aqui a base *d-aug-cc-pVQZ*. Na figura 5.14 mostramos a curva do percentual $(V_{000}^a - V_{000}^b)/V_{000}^a$ versus R . Vemos que a aproximação de considerar o mesmo valor de r para os monômeros H_2 e D_2 introduz um erro de $\approx 1\%$ no potencial. Da tabela 5.5 vemos que os valores percentuais da correção adiabática estão bem acima deste valor ($\approx 10\%$ para a distância de equilíbrio, por exemplo), tornando esta aproximação justificada.

5.6.3 O potencial isotrópico em longas distâncias

Em longas distâncias o potencial isotrópico é bem representado por [55]

$$V_{000}(R) \cong C_6 R^{-6}, \quad (5.9)$$

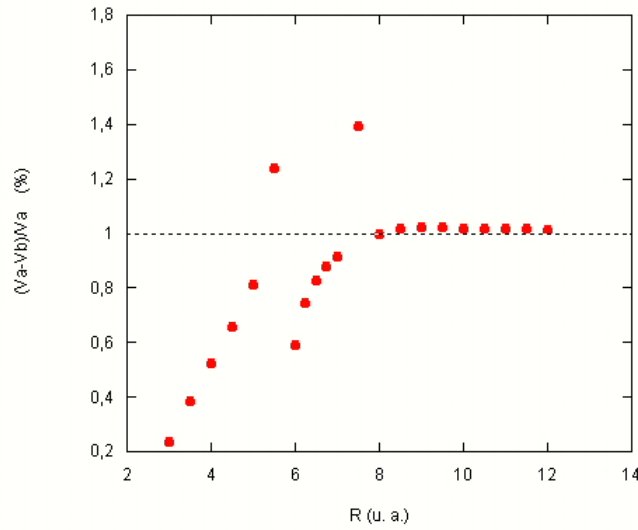


Figura 5.14: Percentual $(V_{000}^a - V_{000}^b)/V_{000}^a$ versus R (u. a.).

onde C_6 é o coeficiente obtido ao ajustar $V_{000}(R)$ à expressão 5.9. Uma descrição mais acurada envolveria os termos C_8R^{-8} e $C_{10}R^{-10}$. Por simplicidade, consideramos aqui somente o termo dominante (C_6).

Incluindo a correção adiabática temos

$$V_{000}(R) = (C_6^{BO} + \delta_6)R^{-6}, \quad (5.10)$$

onde C_6^{BO} é o coeficiente obtido no cálculo BO e δ_6 é a correção adiabática a esse coeficiente. Fizemos um ajuste da forma $y = ax^{-6}$ para $V_{000}(R)$ dos dímeros $(H_2)_2$, H_2D_2 e para o cálculo BO. Os ajustes são mostrados nas figuras 5.15 e 5.16. Os valores C_6 , δ_6 e da porcentagem δ_6/C_6^{BO} estão na tabela 5.6.

O aumento em módulo de C_6 é fisicamente esperado; uma vez que a correção adiabática leva em conta a massa finita dos núcleos, temos uma maior polarizabilidade dos monômeros e conseqüentemente uma maior energia de dispersão. Os resultados da tabela mostram que a correção adiabática é uma contribuição não desprezível para grandes distâncias.

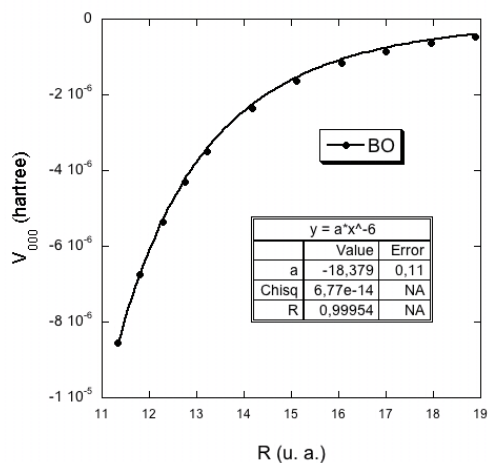


Figura 5.15: Ajuste $y = ax^{-6}$ para V_{000} BO.

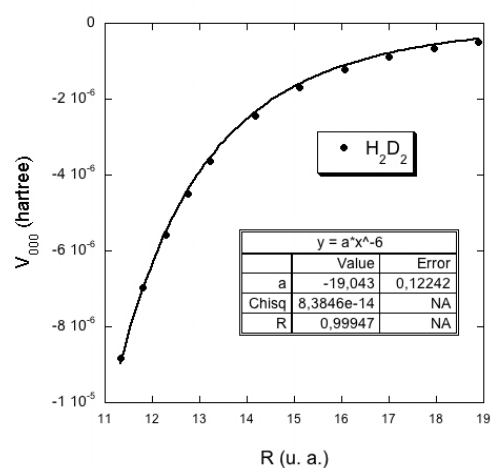
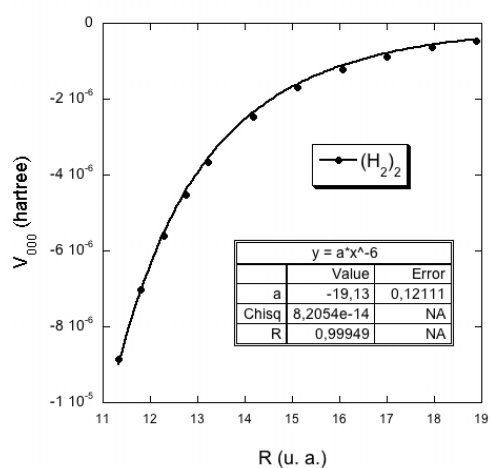


Figura 5.16: Ajuste $y = ax^{-6}$ para V_{000} dos dímeros H_2D_2 e H_2D_2 .

Dimero	C_6	δ_6	$\delta_6/C_6^{BO}(\%)$
BO	-18.379	0	0
$(H_2)_2$	-19.130	-0.751	4.1
H_2D_2	-19.043	-0.664	3.6

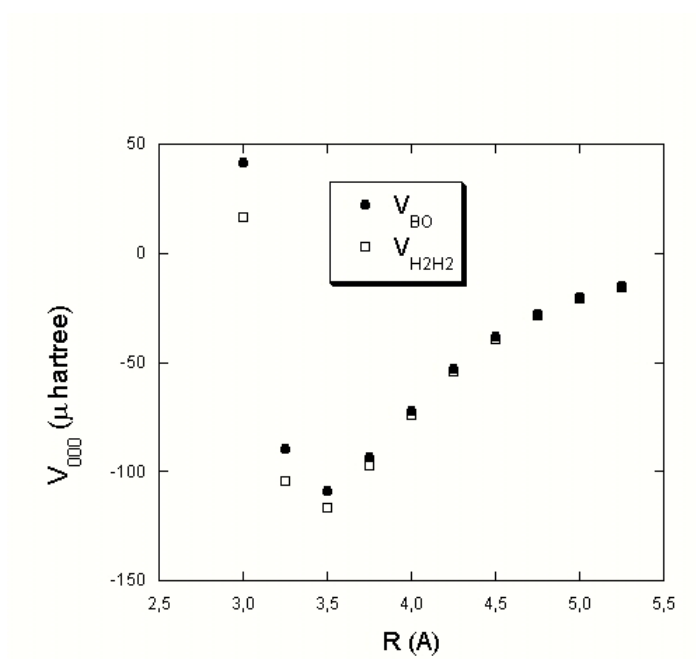
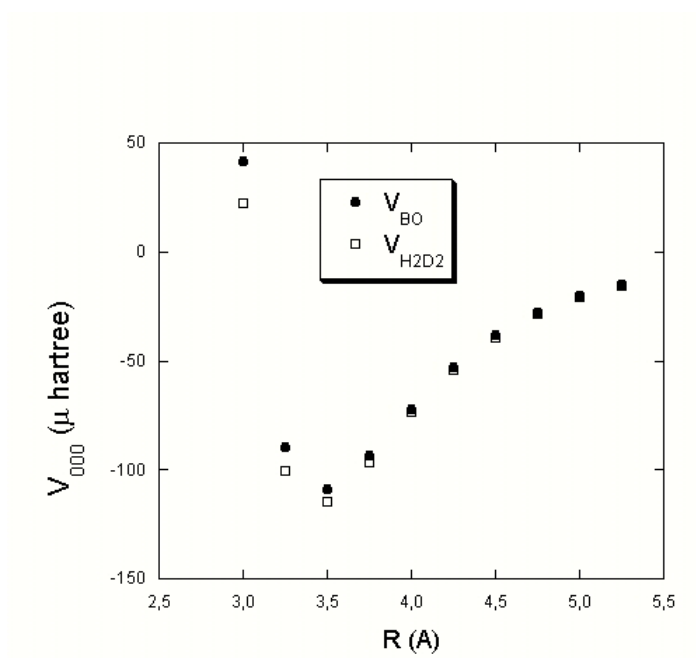
Tabela 5.6: Valores dos coeficientes assintóticos C_6 e das correções adiabáticas a estes coeficientes, δ_6 . Os valores estão em (u. a.).

5.7 Efeitos da correção adiabática na relação teoria-experimento

Por conveniência, usaremos nesta seção a unidade angstrom (\AA) para distância. O fator de conversão é $1 \text{\AA} = 1.889725989$ (u. a.). Conforme discutido na seção 4.5.2.1, os potenciais isotrópicos *ab initio* são excessivamente repulsivos na região repulsiva do potencial, apresentando valores exagerados de R_0 (posição onde o potencial é zero). Essa deficiência impede que os vários tipos de experimentos sejam bem descritos por um potencial *ab initio*. Embora os vários experimentos tenham sido feitos com variedades isotópicas distintas ($(H_2)_2$, $(D_2)_2$, H_2D_2 , H_2HD , D_2HD e $(HD)_2$), todos os cálculos teóricos de $V_{000}(R)$ são feitos dentro da ABO, que não inclui a correção adiabática. Nenhum trabalho teórico aponta a ABO como uma causa relevante de erro. No entanto, nossos resultados mostram que as correções adiabáticas à $V_{000}(R)$ são relevantes. Além disso, Silvera e Goldman [38], a partir de experimentos com o H_2 e D_2 sólido, sugerem a existência de uma diferença não desprezível entre os potenciais H_2-H_2 e D_2-D_2 .

Para avaliar os efeitos da correção adiabática, adicionamos a correção $\delta_{000}^{ad}(R)$ ao recente potencial *ab initio* BO de Diep e Johnson [28, 42]. Denominamos o potencial *ab initio* de Diep e Johnson V_{BO} , o potencial *ab initio* de Diep e Johnson com a correção adiabática para o dímero $(H_2)_2$, $V_{H_2H_2}$ e o potencial com a correção para o dímero H_2D_2 , $V_{H_2D_2}$. Nas figuras 5.17 e 5.18 mostramos os gráficos de $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ juntamente com V_{BO} .

Dos gráficos, vemos que a correção adiabática baixa o potencial BO. No entanto a malha de R utilizada nos cálculos (a mesma utilizada por Diep e Johnson [28, 42]) não é

Figura 5.17: Potenciais V_{H2H2} e V_{BO} .Figura 5.18: Potenciais V_{H2D2} e V_{BO} .

finia o suficiente para estimarmos alguns parâmetros importantes dos potenciais, como a posição do mínimo (R_{min}), a posição onde o potencial é zero (R_0) e a profundidade do poço (ϵ). Para contornar este obstáculo, fazemos um ajuste de curva nos potenciais. Utilizamos os valores dos potenciais nos pontos $R = 2.5, 2.75, 3.00, 3.25, 3.50, 3.75, 4.00, 4.25, 4.50, 4.75, 5.00$ Å. A função analítica utilizada no ajuste, amplamente usada na determinação de potenciais semiempíricos [19, 38, 39, 50], tem a forma

$$V_{000}^{fit} = A \exp[-\beta R - \gamma R^2] - (C_6/R^6 + C_8/R^8 + C_{10}/R^{10})D(R), \quad (5.11)$$

onde

$$D(R) = \begin{cases} \exp[-(G/R - 1)^2], & R < G \\ 1, & R \geq G \end{cases}$$

Os parâmetros C_6 , C_8 , C_{10} e G foram mantidos fixos durante o ajuste, com os seguintes valores:

$$\begin{cases} G = 5.102 \text{ Å} \\ C_6 = 7.254 \text{ eV Å}^6 \\ C_8 = 36.008 \text{ eV Å}^8 \\ C_{10} = 225.56 \text{ eV Å}^{10} \end{cases}$$

Os valores acima correspondem aos utilizados por Buck et al [39] na obtenção de um potencial semiempírico. Os parâmetros A , β e γ e foram ajustados aos pontos e afetam principalmente a parte repulsiva do potencial e a região de equilíbrio. A forma da primeira parte da função é baseada em cálculos Hartree-Fock da parte repulsiva do potencial e a segunda parte é baseada na sua forma assintótica. A *função de amortecimento* $D(R)$ é utilizada para ligar as duas partes. Os valores dos parâmetros A , β e γ obtidos nos ajustes para V_{BO} , $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ são mostrados na tabela 5.7. As curvas analíticas com os pontos utilizados nos ajustes são mostrados nas figuras 5.19 e 5.20.

As curvas analíticas dos potenciais $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ juntamente com o potencial V_{BO} são mostradas nas figuras 5.21 e 5.22. Os valores dos parâmetros R_0 e ϵ são mostrados

Potencial	A (hartree)	β (\AA^{-1})	γ (\AA^{-2})
V_{BO}	5.13560	2.7350	0.11987
$V_{H_2H_2}$	5.37998	2.7320	0.13195
$V_{H_2D_2}$	5.32339	2.7332	0.12905

Tabela 5.7: Coeficientes dos ajustes dos potenciais V_{BO} , $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ para a expressão 5.11.

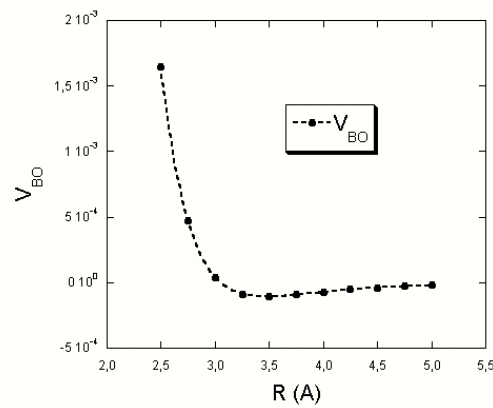


Figura 5.19: Ajuste do potencial V_{BO} para a expressão 5.11.

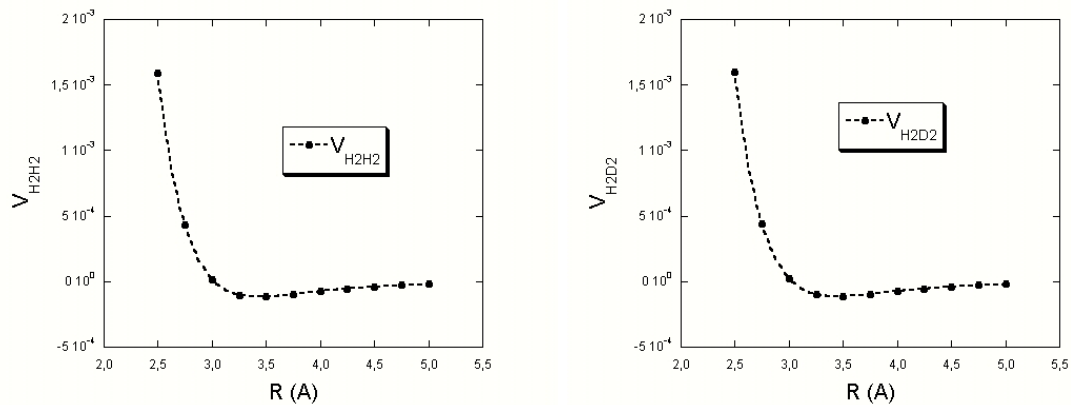
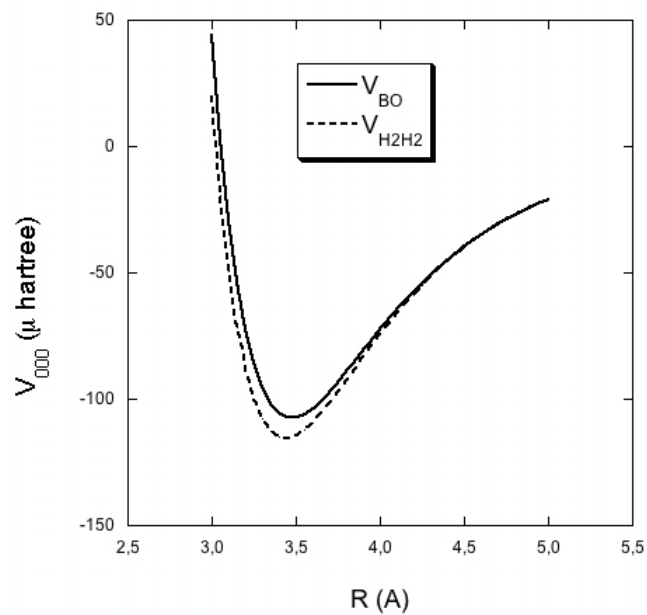
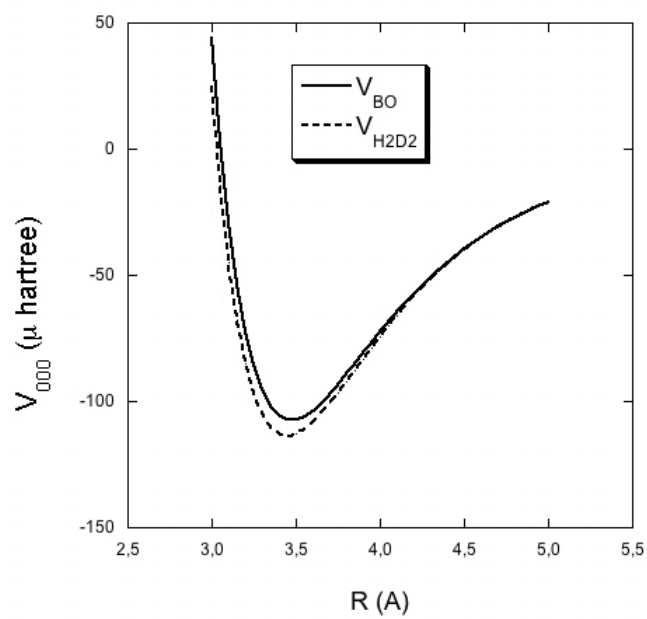


Figura 5.20: Ajuste dos potenciais $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ para a expressão 5.11.

na tabela 5.8. As curvas mostram que a correção baixa o potencial BO, o que está de acordo com o aumento da polarizabilidade dos monômeros decorrente da massa nuclear finita. Da tabela vemos que a correção adiabática desloca o zero e o mínimo do potencial BO para menores valores. A maior deficiência dos potenciais BO é que eles

Figura 5.21: Curvas dos potenciais V_{H2H2} e V_{BO} .Figura 5.22: Curvas dos potenciais V_{H2D2} e V_{BO} .

POTENCIAL	$R_0(\text{Å})$	$\epsilon (meV)$
V_{BO}	3.054	2.92
$V_{H_2H_2}$	3.023	3.14
$V_{H_2D_2}$	3.030	3.09
Schaefer e Köhler [53]	3.034	3.04
Watts e Schaefer [37]	3.030	3.07

Tabela 5.8: Parâmetros importantes para a determinação do segundo coeficiente virial para vários potenciais.

apresentam valores de R_0 acima do valor requerido para descrever bem experimentos, como por exemplo o segundo coeficiente virial [53]. Vemos que a correção adiabática tende a corrigir esta deficiência. Outra inconsistência é que os valores R_{min} BO são em geral maiores do que os valores dos potenciais semiempíricos. Por exemplo, o potencial semiempírico de Buck et al [39], obtido de experimentos de colisão $H_2 - D_2$, possui $R_{min} = 3.436 \text{ Å}$. Enquanto o potencial V_{BO} possui $R_{min} = 3.475 \text{ Å}$, os potenciais $V_{H_2D_2}$ e $V_{H_2H_2}$ possuem $R_{min} = 3.446 \text{ Å}$ e $R_{min} = 3.438 \text{ Å}$ respectivamente, que estão bem próximos do semiempírico.

Como discutido na seção 4.5.2.1, ainda não existe nenhum potencial, *ab initio* ou semiempírico, capaz de descrever bem todos os tipos de experimento. Alguns potenciais semiempíricos são bons apenas para descrever o tipo de experimento que os geraram. Existem alguns trabalhos no sentido de buscar o potencial ideal, ou seja, aquele que descreveria bem vários tipos de experimento, mas todos esses são obtidos de forma empírica (por meio de alterações em potenciais já existentes). Uma vez que a correção adiabática se mostrou relevante em nossos resultados, resta agora investigar se a mesma contribui no sentido de levar o potencial *ab initio* ao desejado potencial ideal. Dos resultados apresentados vemos algumas tendências para isso, como a diminuição do parâmetro R_0 . Mas para responder de fato esta questão, teríamos que avaliar o desempenho dos potenciais V_{BO} , $V_{H_2H_2}$ e $V_{H_2D_2}$ em vários tipos de experimentos. Esperamos realizar este trabalho num futuro próximo. Por hora, discutiremos os trabalhos de Schaefer e Köhler [53] e de Buck et al [39], que podem jogar alguma luz sobre esta questão.

Schaefer e Köhler [53], a partir de mudanças no potencial *ab initio* de Meyer e Schaefer, obtiveram um potencial ajustado para descrever medidas de segundo coeficiente virial de H_2 para T entre 16 e 200K [56, 57]. Para alterar o potencial *ab initio* eles procederam da seguinte maneira: 1) multiplicaram o potencial por um fator de escala dependente de R (este fator age principalmente na profundidade do poço); 2) multiplicaram o argumento R por outro fator de escala dependente de R (este fator age principalmente no parâmetro R_0). Neste procedimento, o comportamento assintótico do potencial não foi alterado (deixando o potencial igual ao potencial *ab initio* BO nessa região).

Na construção do potencial, os autores notaram que para uma faixa pequena de temperatura existe um conjunto contínuo (nos parâmetros R_0 e ϵ) de potenciais capazes de descrever bem as medidas, mas para uma faixa grande como 16-200K a variabilidade nestes parâmetros se reduz. De acordo com este trabalho, R_0 é o parâmetro do potencial mais importante na determinação do segundo coeficiente virial. Em seguida, com menor importância, aparecem a profundidade do poço (ϵ) e a derivada do potencial em torno de R_0 . O potencial obtido por Schaefer e Köhler possui os valores $R_0 = 3.034 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 3.038 \text{ meV}$, que estão na tabela 5.8. Da mesma, temos $R_0 = 3.054 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 2.92 \text{ meV}$ para V_{BO} , $R_0 = 3.023 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 3.14 \text{ meV}$ para $V_{H_2H_2}$ e $R_0 = 3.030 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 3.09 \text{ meV}$ para $V_{H_2D_2}$. Logo, os parâmetros dos potenciais com a correção adiabática estão mais próximos do potencial de Schaefer e Köhler do que o potencial BO. Não só os parâmetros como também as curvas dos potenciais estão mais próximas. Mostramos nas figuras 5.23 e 5.24 os potenciais V_{BO} , $V_{H_2D_2}$ ($V_{H_2H_2}$) e o potencial de Schaefer e Köhler. Nos detalhes à direita nota-se a correção do comportamento do potencial BO no sentido de gerarem menores valores de R_0 .

Outra fonte de informação é o trabalho de Buck et al [39], que mediram transições rotacionalmente excitadas em colisões $D_2 - H_2$. Neste trabalho, eles analisaram o desempenho do potencial *ab initio* de Meyer e Schaefer para reproduzir suas medidas. Pequenos desvios nas posições das oscilações de difração na curva de seção de

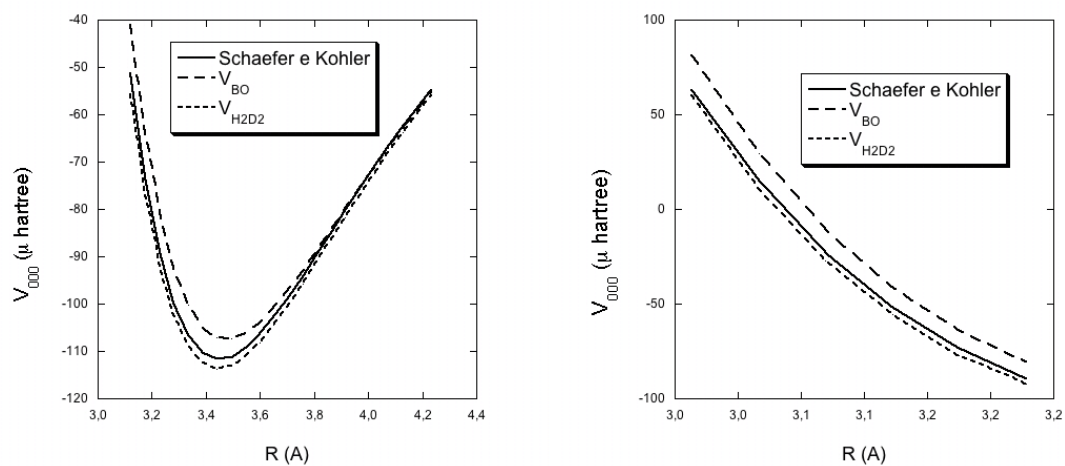


Figura 5.23: Potenciais V_{H2D2} , V_{BO} e o potencial de Schaefer e Köhler para diferentes faixas de R .

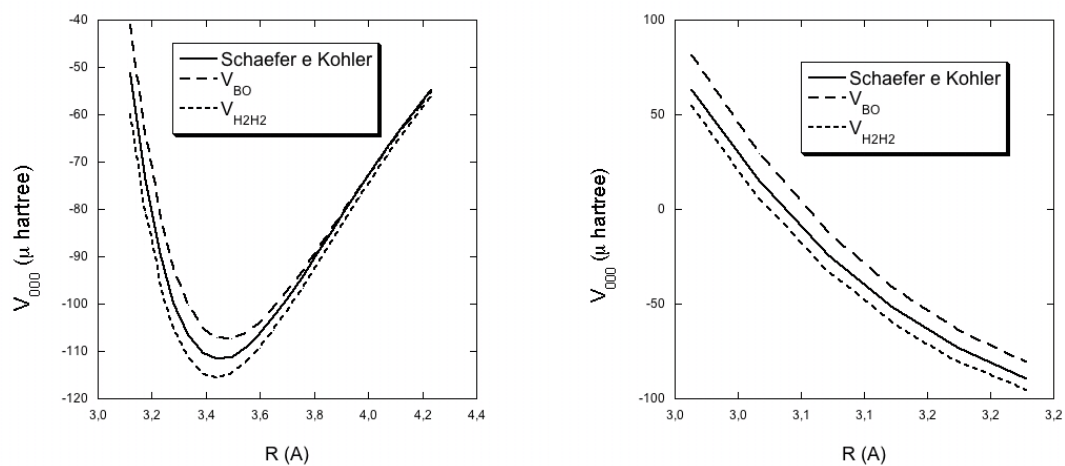


Figura 5.24: Potenciais V_{H2H2} , V_{BO} e o potencial de Schaefer e Köhler para diferentes faixas de R .

choque diferencial elástica sugerem que o potencial isotrópico *ab initio* tem que ser deslocado para menores valores de R (diminuindo o valor R_0) [39]. Como visto, nossa correção adiabática diminui o valor R_0 . No mesmo trabalho, também foram avaliados alguns potenciais semiempíricos: O potencial de Silvera e Goldman [38], derivado de propriedades de equilíbrio do hidrogênio sólido, o potencial de McConville [50], ajustado para fitar vários tipos de experimentos (um candidato semiempírico ao potencial ideal) e o potencial de Buck et al [39], obtido de dados de seção de choque em colisões $D_2 + H_2$. Além desses, também foi analisado o potencial re-escalado de Watts e Schaefer [37]; esse potencial foi obtido por uma re-escala no potencial *ab initio* de Meyer e Schaefer para descrever bem as propriedades termodinâmicas do hidrogênio (medidas pVT, segundo coeficiente virial e energia do estado fundamental). Os parâmetros deste potencial, que são mostrados na tabela 5.8, se aproximam bastante dos parâmetros do potencial $V_{H_2D_2}$.

Com base em medidas de espalhamento $H_2 + D_2$ e usando as medidas feitas por McKellar e Welsh [58] das energias dos estados ligados do dímero como vínculo, Buck et al sugerem os seguintes parâmetros para o potencial ideal:

$$\begin{cases} \epsilon = 3.00 \pm 0.15 \text{ meV} \\ R_0 = 3.02 \pm 0.2 \text{ \AA} \end{cases}$$

Da tabela 5.8, vemos que os potenciais de Watts e Schaefer [37], o de Schaefer e Köhler [53], $V_{H_2D_2}$ e $V_{H_2H_2}$ se encontram dentro da margem. Apenas o potencial BO fica fora dela, para o parâmetro R_0 .

Em suas conclusões finais, Buck et al recomendam um potencial isotrópico que seja próximo do potencial de McConville [50] na região do poço e que esteja entre os potenciais de Watts e Schaefer [37] e o potencial semiempírico de Buck et al [39] na parte repulsiva. O potencial de McConville possui $R_{min} = 3.44 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 2.99 \text{ meV}$. O valor ϵ do potencial V_{BO} está um pouco mais próximo do que as profundidades dos potenciais corrigidos. Por outro lado, o valor R_{min} dos potencial $V_{H_2D_2}$ e $V_{H_2H_2}$

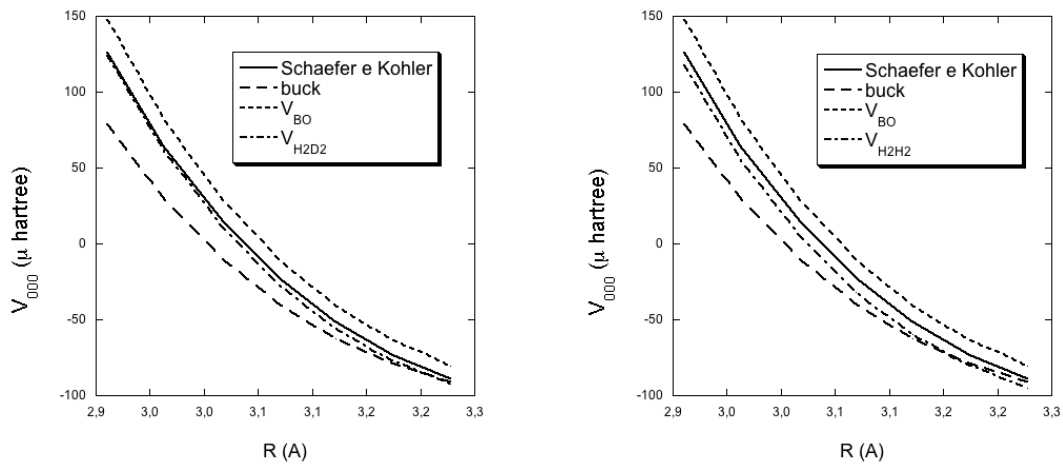


Figura 5.25: Potencial de Schaefer e Köhler, o semiempírico de Buck et al, V_{BO} e V_{H2D2} (V_{H2H2}) na região repulsiva.

estão mais próximos do que o do potencial BO. Não temos os valores do potencial de Watts e Schaefer mas, como dito em [53], o potencial de Schaefer e Köhler se aproxima bastante dele. Na figura 5.25, mostramos os potenciais de Schaefer e Köhler, o potencial semiempírico de Buck et al, V_{BO} e V_{H2D2} (V_{H2H2}) na região repulsiva. Da figura, vemos que enquanto o V_{BO} não satisfaz a recomendação de Buck et al, os potenciais V_{H2D2} e V_{H2H2} a satisfazem.

Com base em nossos resultados, concluímos que a correção adiabática é relevante, devendo portanto ser considerada em cálculos precisos do potencial isotrópico. Além disso, os indícios aqui apresentados são de que a inclusão da correção adiabática contribui na busca por um potencial *ab initio* ideal. Desta forma, propomos que a nossa correção adiabática esteja correta, assim como os potenciais decorrentes V_{H2H2} e V_{H2D2} , o que poderá ser confrontado com vários dados experimentais.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho investigamos os efeitos de massa nuclear finita sobre o sistema $(H_2)_2$ e suas variedades isotópicas, que até então eram desconhecidos. Nossos resultados mostram que a correção adiabática baixa a energia de formação do dímero $(H_2)_2$ e de suas variedades isotópicas em aproximadamente 10% em relação ao cálculo BO, devendo portanto ser incluída em cálculos precisos. Os efeitos de massa nuclear finita se mostraram relevantes nos cálculos dos potenciais isotrópicos dos dímeros. Os cálculos apontam uma diferença não desprezível entre os potenciais isotrópicos BO, $H_2 - H_2$ e $H_2 - D_2$. Isto está de acordo com os experimentos de Silvera e Goldman [38], que sugerem a existência de uma diferença não desprezível entre os potenciais $H_2 - H_2$ e $D_2 - D_2$.

De modo geral, os potenciais isotrópicos *ab initio* são excessivamente repulsivos na parte repulsiva, com o zero do potencial (R_0) deslocado para maiores valores de R . Esta deficiência impede que os potenciais *ab initio* descrevam bem os vários tipos de experimentos. Nenhum trabalho teórico aponta a ABO, que não inclui a correção adiabática, como uma causa relevante de erro. No entanto, nossos resultados mostram que a correção adiabática ao potencial é relevante. Para uma comparação com os experimentos, adicionamos nossa correção adiabática ao recente potencial isotrópico *ab initio* BO de Diep e Johnson [28, 42]. A correção adiabática alterou parâmetros importantes do potencial. Por exemplo, os parâmetros R_0 e R_{min} diminuíram, ficando

consideravelmente mais próximos dos valores sugeridos pelos experimentos. Ainda não existe um potencial *ab initio* ideal, ou seja, aquele que descreve bem todos os tipos de experimento. Nossos resultados mostram indícios de que a inclusão da correção adiabática contribui na busca deste potencial.

Como trabalho futuro, pretendemos fazer uma aplicação sistemática do potencial isotrópico com a nossa correção aos vários tipos de experimentos. Pretendemos também investigar os efeitos de massa nuclear finita sobre os termos anisotrópicos do potencial $H_2 - H_2$ e calcular as correções adiabáticas aos potenciais das espécies com assimetria de massa, H_2HD , D_2HD e $(HD)_2$.

Apêndice A

Efeito da Assimetria de Massa na Interação dos Dímeros.

Alguns efeitos interessantes devido à assimetria de massa são ressaltados na configuração linear do dímero $(HD)_2$. Na molécula HD , o átomo D, por ter um menor raio de bohr do que o átomo H, atrai mais a nuvem eletrônica. Isto gera um momento de dipolo (p) que aponta do D para o H e vale $p \cong 8.5 \times 10^{-4}$ Debye.

Na configuração Linear temos três possíveis arranjos, que são mostrados na figura A.1. O arranjo (a) corresponde aos dipolos das moléculas alinhados, enquanto que os arranjos (b) e (c) correspondem aos dipolos desalinhados. De acordo com a interação de dipolo-dipolo clássica ($V \propto -p^2/R^3$) esperaríamos uma quebra de degenerescência, com o arranjo (a) tendo o menor potencial. Os cálculos mostram uma quebra de degenerescência em três níveis, mas o arranjo de dipolos alinhados (a) corresponde ao nível intermediário. Os potenciais são mostrados nas figuras A.2, A.3 e A.4. Nos gráficos, R_G é a distância entre os centros geométricos das moléculas. A quebra de degenerescência fica mais nítida para grandes distâncias, a partir de $R_G = 11$ (*u. a.*). Os cálculos deste item foram realizados com a base *d-aug-cc-pVQZ* no nível MP2.

A interação dipolo-dipolo clássica é incapaz de explicar esta quebra de degenerescência. De fato, o momento de dipolo do HD é muito pequeno para ser o agente dominante da interação. Com um modelo de interação bem simples, assumindo que a

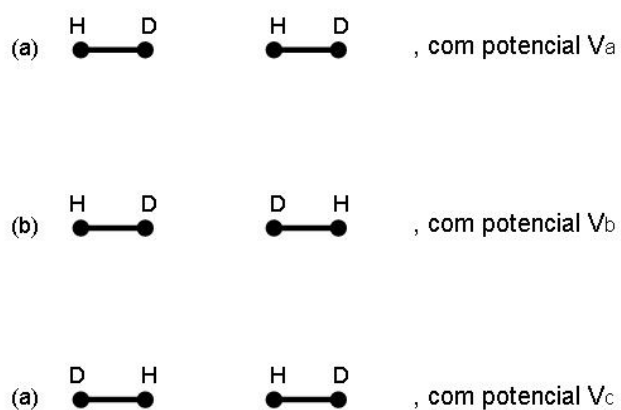


Figura A.1: Os arranjos do dímero $(HD)_2$ na configuração Linear.

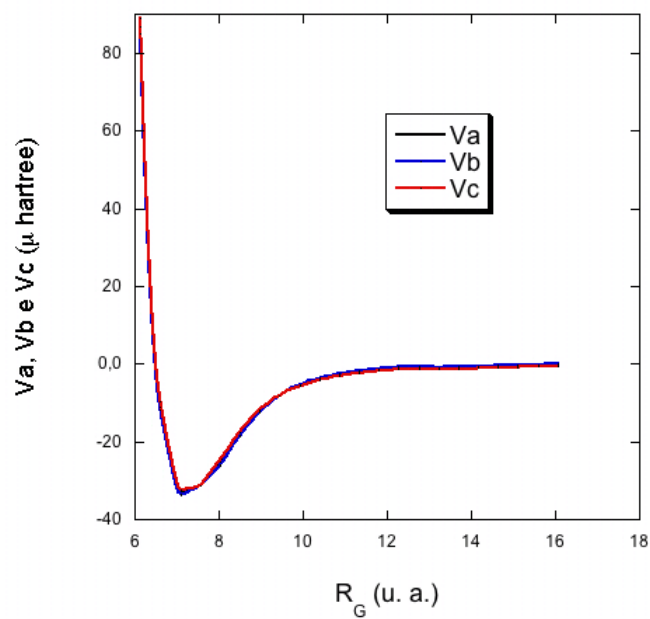


Figura A.2: Os potenciais quase degenerados dos arranjos (a), (b) e (c) da figura A.1. $R_G(u. a.)$ é a distância entre os centros geométricos das moléculas.

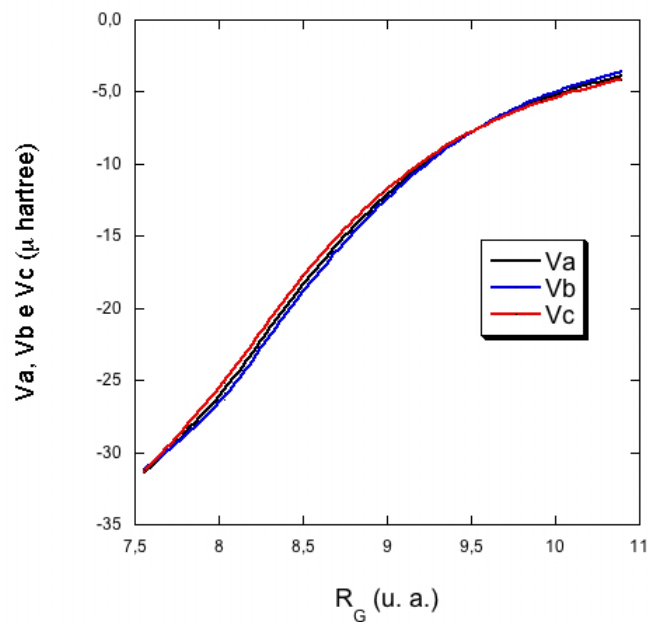


Figura A.3: O mesmo da figura A.2, com R_G de 7.5 até 11 (u. a.).

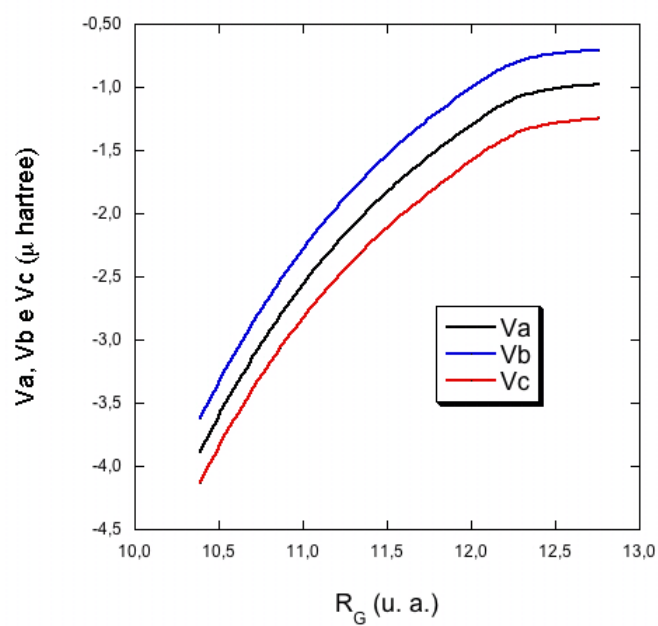


Figura A.4: O mesmo da figura A.2, com R_G de 10.5 até 13 (u. a.).

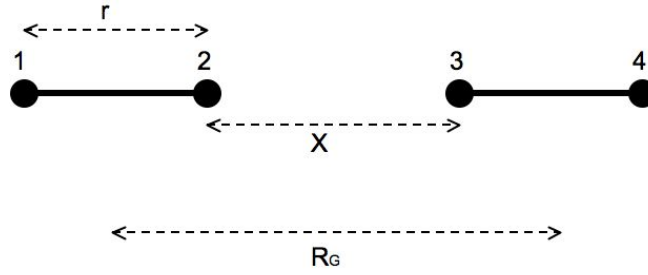


Figura A.5: Dímero formado pelos átomos 1, 2, 3 e 4. R_G é a distância entre os centros geométricos dos monômeros, r é o comprimento da ligação do monômero e X é a distância entre os átomos 2 e 3.

contribuição dominante vem da energia de dispersão, podemos explicar a origem destes três níveis.

A interação de dispersão entre dois átomos pode ser descrita pela formula de London,

$$E_{12}^D = -C_{12}r_{12}^{-6}, \quad (\text{A.1})$$

onde r_{12} é a distância entre os átomos 1 e 2 e C_{12} é o coeficiente de dispersão. Este coeficiente envolve os potenciais de ionização dos átomos e o produto das polarizabilidades dos átomos. Vamos escrevê-lo como

$$C_{12} = A\alpha_1\alpha_2, \quad (\text{A.2})$$

onde α_i é a polarizabilidade do átomo i . A equação A.1 é então escrita na forma

$$E_{12}^D = -A\alpha_1\alpha_2r_{12}^{-6}. \quad (\text{A.3})$$

Consideremos um dímero formado pelos átomos 1, 2, 3 e 4, conforme figura A.5. Na figura, r é o comprimento do monômero, R_G é a distância entre os centros geométricos

dos monômeros e X é a distância entre os átomos 2 e 3.

Considerando uma interação átomo-átomo (via equação A.3) no dímero, sua energia (E_{dim}) para grandes distâncias será

$$\begin{aligned} E_{dim} = & -A\alpha_1\alpha_3/(X+r)^6 - A\alpha_1\alpha_4/(X+2r)^6 \\ & -A\alpha_2\alpha_3/X^6 - A\alpha_2\alpha_4/(X+r)^6 + E_{mon}, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

onde E_{mon} é a energia dos monômeros, dada por

$$E_{mon} = -A\alpha_1\alpha_2/r^6 - A\alpha_3\alpha_4/r^6. \quad (\text{A.5})$$

Aqui consideramos que a constante A (que envolve os potenciais de ionização dos átomos) é a mesma para todos os pares. No desenvolvimento que se segue, os átomos 1, 2, 3 e 4 serão átomos de H e D, que possuem uma pequena diferença em seus potenciais de ionização. Entretanto, esta diferença é pequena comparada a diferença entre as polarizabilidades dos átomos H e D. O átomo H, por ser mais leve do que o D, possui uma maior polarizabilidade. Por isto, e por simplicidade nas expressões subsequentes, desprezamos as diferenças entre os potenciais de ionização dos átomos H e D na constante A .

A energia potencial do dímero é dada por

$$\begin{aligned} V_{dim} &= E_{dim} - E_{mon} \\ &= A(-\alpha_1\alpha_3 - \alpha_2\alpha_4)/R_G^6 - A\alpha_1\alpha_4/(R_G+r)^6 - A\alpha_2\alpha_3/(R_G-r)^6, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

onde $R_G = X + r$, conforme figura A.5.

Então, para os arranjos da figura A.1, os potenciais V_a , V_b e V_c são dados por

$$V_a/A = (-\alpha_H^2 - \alpha_D^2)/R_G^6 - \alpha_H\alpha_D/(R_G+r)^6 - \alpha_H\alpha_D/(R_G-r)^6, \quad (\text{A.7})$$

$$V_b/A = -2\alpha_H\alpha_D/R_G^6 - \alpha_H^2/(R_G + r)^6 - \alpha_D^2/(R_G - r)^6, \quad (\text{A.8})$$

$$V_c/A = -2\alpha_H\alpha_D/R_G^6 - \alpha_D^2/(R_G + r)^6 - \alpha_H^2/(R_G - r)^6, \quad (\text{A.9})$$

onde α_H e α_D são as polarizabilidades dos átomos H e D respectivamente.

Para ilustrar a quebra de degenerescência, obtemos as diferenças entre os potenciais,

$$\Delta V_{ba}/A = (V_b - V_a)/A = \delta^2/R^6 - \alpha_H\delta/(R_G + r)^6 + \alpha_D\delta/(R_G - r)^6, \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta V_{ca}/A = (V_c - V_a)/A = \delta^2/R^6 + \alpha_D\delta/(R_G + r)^6 - \alpha_H\delta/(R_G - r)^6, \quad (\text{A.11})$$

onde δ é definido por

$$\delta = \alpha_H - \alpha_D. \quad (\text{A.12})$$

A polarizabilidade do H é um pouco maior do que a do D, de forma que o valor δ é uma quantidade bem pequena e maior que zero. Substituindo $\alpha_D = \alpha_H - \delta$ e desprezando os termos de ordem δ^2 , temos

$$\Delta V_{ba}/A = (V_b - V_a)/A = -\alpha_H\delta[1/(R_G + r)^6 - 1/(R_G - r)^6], \quad (\text{A.13})$$

$$\Delta V_{ca}/A = (V_c - V_a)/A = +\alpha_H\delta[1/(R_G + r)^6 - 1/(R_G - r)^6], \quad (\text{A.14})$$

As equações A.13-14 mostram uma quebra de degenerescência, com a curva $V_c(R_G)$ abaixo de $V_a(R_G)$ e com a curva $V_b(R_G)$ acima. Esta previsão concorda com a figura A.4. De acordo com as expressões acima, as curvas $\Delta V_{ba}(R_G)$ e $\Delta V_{ca}(R_G)$ são espelhadas uma na outra em relação ao eixo R_G . Na figura A.6, mostramos as curvas $\Delta V_{ba}(R_G)$ e $\Delta V_{ca}(R_G)$ obtida em nossos cálculos, que mostram esse espelhamento.

Não pretendemos aqui, por meio deste modelo muito simplificado, obter uma des-

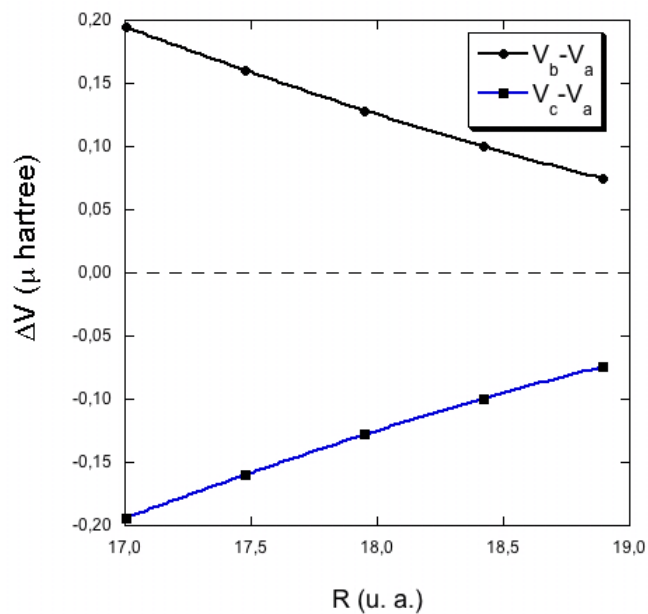


Figura A.6: ΔV_{ba} e ΔV_{ca} versus $R_G(u. a.)$. As energias estão em μ hartree.

criação quantitativa destes níveis, mas sim jogar alguma luz sobre a origem física desta quebra de degenerescência. Este modelo prevê, ao menos qualitativamente, a origem destes três níveis e o espelhamento observado nos cálculos.

Apêndice B

H_2HD , D_2HD e $(HD)_2$

Conforme discutido na seção 4.5.2, o potencial $H_2 - HD$ é usualmente obtido do potencial BO por uma mudança de coordenadas. Este procedimento não inclui a correção adiabática à SEP. Neste item, discutimos a correção adiabática para as espécies com assimetria de massa (H_2HD , D_2HD e $(HD)_2$). Os cálculos foram realizados com o método MP2 e a base *d-aug-cc-pV5Z*.

Por simplicidade consideremos o dímero H_2HD no arranjo da figura B.1. Nessa

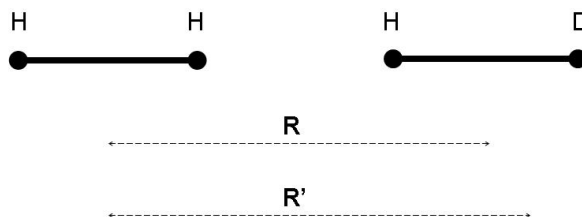


Figura B.1: Arranjo particular do dímero H_2HD . R' é a distância entre os centros de massa dos monômeros e R é a distância entre os centros geométricos.

figura, R' corresponde à distância entre os centros de massa dos monômeros e R cor-

responde à distância entre os centros geométricos (no caso simétrico, como o $(H_2)_2$, temos $R'=R$, $\alpha' = \alpha$, $\beta' = \beta$ e $\phi' = \phi$). Assumimos que conhecemos o potencial BO, $V^{BO}(R, \alpha, \beta, \phi)$, que tem como entradas as coordenadas (R, α, β, ϕ) . O potencial da espécie H_2HD , $V'(R', \alpha', \beta', \phi')$, tem como entradas as coordenadas apropriadas $(R', \alpha', \beta', \phi')$, que são definidas na figura B.2.

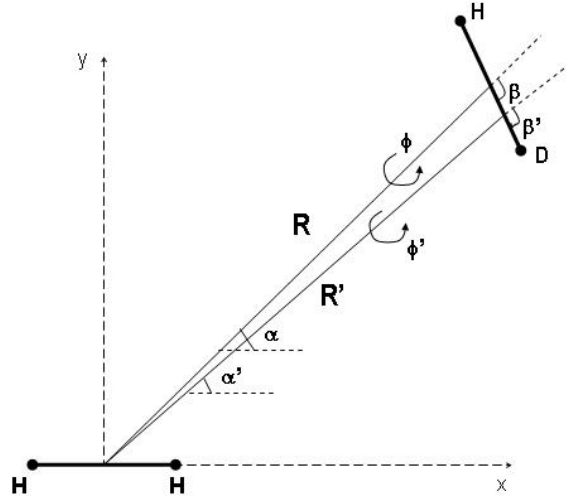


Figura B.2: Coordenadas do caso simétrico, (R, α, β, ϕ) , e as coordenadas do dímero H_2HD , $(R', \alpha', \beta', \phi')$.

No procedimento usual, ainda dentro da ABO, o potencial $V'(R', \alpha', \beta', \phi')$ é obtido a partir de $V^{BO}(R, \alpha, \beta, \phi)$ por uma mudança de coordenadas,

$$V'(R', \alpha', \beta', \phi') = V^{BO}(R, \alpha, \beta, \phi), \quad (\text{B.1})$$

onde os valores R, α, β , e ϕ estão amarrados aos valores R', α', β' , e ϕ' , conforme figura B.2.

Definindo

$$\delta^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi') = V^{BO}(R, \alpha, \beta, \phi) - V^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi'), \quad (\text{B.2})$$

temos

$$V'(R', \alpha', \beta', \phi') = V^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi') + \delta^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi'). \quad (\text{B.3})$$

No nosso caso particular, figura B.1, temos $\alpha = \alpha' = 0$, $\beta = \beta' = 0$, $\phi = \phi' = 0$ e $R = R' - r/3$, onde $r = 1.449$ (*u. a.*) é o comprimento do monômero. Então,

$$V'(R', 0, 0, 0) = V^{BO}(R' - r/3, 0, 0, 0) = V^{BO}(R', 0, 0, 0) + \delta^{BO}(R', 0, 0, 0) \quad (\text{B.4})$$

e

$$\delta^{BO}(R', 0, 0, 0) = V^{BO}(R' - r/3, 0, 0, 0) - V^{BO}(R', 0, 0, 0). \quad (\text{B.5})$$

O valor $\delta^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi')$ pode ser interpretado como a *correção BO* ao potencial $H_2 - HD$. Ou seja, o potencial $V'(R', \alpha', \beta', \phi')$ é obtido adicionando $\delta^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi')$ à $V^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi')$. Esta correção é simplesmente um resultado da mudança de coordenadas $(R, \alpha, \beta, \phi) \rightarrow (R', \alpha', \beta', \phi')$ e não leva em conta a correção adiabática.

Adicionando a correção adiabática ao potencial temos

$$V'(R', \alpha', \beta', \phi') = V^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi') + \delta^{BO}(R', \alpha', \beta', \phi') + \delta^{ad}(R', \alpha', \beta', \phi'), \quad (\text{B.6})$$

onde $\delta^{ad}(R', \alpha', \beta', \phi')$ é a correção adiabática ao potencial.

Para termos uma idéia da relevância das correções, mostramos nas figuras B.3 e B.4 as curvas $\delta^{BO}(R')$ e $\delta^{ad}(R')$ para diferentes intervalos de R' . Das figuras, vemos que δ^{BO} é muito maior do que δ^{ad} para curtas distâncias. Por outro lado, na região de mínimo do potencial ($R' \approx 7.4$ *u. a.*) e para grandes distâncias, a correção δ^{ad} é dominante. O ponto em que δ^{ad} passa a dominar depende da geometria particular, sendo $R \approx 7$ (*u. a.*) para a geometria da figura B.1. Para uma geometria qualquer, também é esperado que δ^{BO} domine em pequenas distâncias, e tenda a zero mais rápido do que δ^{ad} . Assim, esperamos que o mesmo efeito ocorra no cálculo do potencial isotrópico.

Portanto, concluímos que o cálculo acurado da SEP das espécies com assimetria de massa (H_2HD , D_2HD , e $(HD)_2$) deve incluir a correção adiabática. Por outro lado,

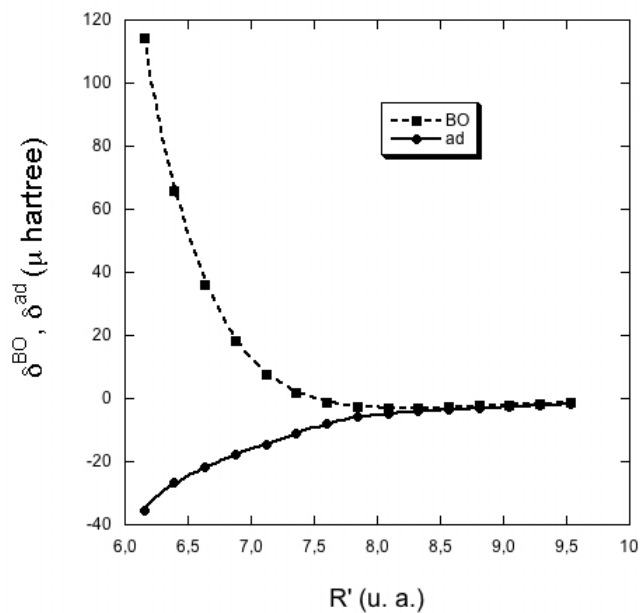


Figura B.3: Curvas $\delta^{BO}(R')$ e $\delta^{ad}(R')$ para R' entre 6 e 9.5 (u. a.). As energias são dadas em μ hartree.

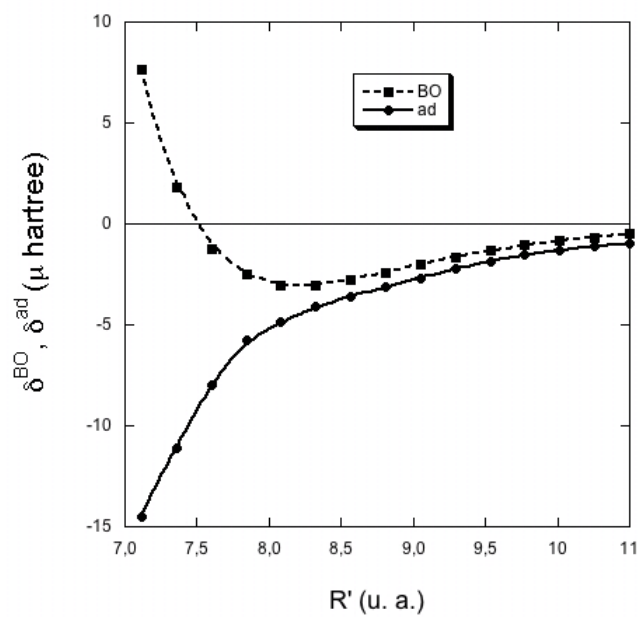


Figura B.4: O mesmo da figura B.3 para R' entre 7 e 11 (u. a.).

a abundância do monômero HD em misturas certamente é muito menor que a dos monômeros H_2 e D_2 . O cálculo de $V_{000}(R)$ destas espécies é bem mais trabalhoso do que o caso simétrico ($(H_2)_2$, H_2D_2 e $(D_2)_2$) e será deixado para um trabalho futuro.

Apêndice C

Segundo coeficiente virial para H_2 e

D_2

Calculamos o segundo coeficiente virial para os gases de hidrogênio e deutério levando em conta a correção adiabática ao potencial isotrópico. Esses resultados foram obtidos após a entrega da dissertação à banca, porém foram apresentados na defesa. Por esse motivo, preferimos apresentá-los em um apêndice.

Para o cálculo do segundo coeficiente virial, adicionamos as correções adiabáticas aos potenciais isotrópicos dos sistemas $(H_2)_2$ e $(D_2)_2$ ao recente potencial *ab initio* BO de Diep e Jonhson [28, 42]. Denominamos o potencial de Diep e Jonhson V_{BO} , o potencial BO mais a correção adiabática para o sistema $(H_2)_2$ $V_{H_2H_2}$ e o potencial BO mais a correção para o sistema $(D_2)_2$ $V_{D_2D_2}$. Na tabela C.1 mostramos novamente a correção adiabática $\delta_{000}^{ad}(R)$ para o sistema $(H_2)_2$ juntamente com a correção para o sistema $(D_2)_2$ (esta correção não se encontra na tabela 5.5 porque foi obtida posteriormente).

Para temperaturas intermediárias, a partir de 100K, podemos obter o segundo coeficiente virial (B_2) por meio da aproximação semiclássica,

$$B_2(T) = \left[B_{cl}(T) + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right) B_I(T) + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2 B_{II}(T) + \dots \right], \quad (C.1)$$

R (Å)	$\delta_{000}^{ad}(R); (H_2)_2$	$\delta_{000}^{ad}(R); (D_2)_2$
2.00	-85.34	-36.73
2.25	-71.76	-30.26
2.50	-55.81	-23.21
2.75	-39.29	-16.11
3.00	-25.24	-10.18
3.25	-14.55	-5.74
3.50	-7.50	-2.96
3.75	-3.69	-1.59
4.00	-2.00	-1.00
4.25	-1.33	-0.76
4.50	-1.00	-0.62
4.75	-0.75	-0.51
5.00	-0.58	-0.43
5.25	-0.48	-0.37
5.50	-0.41	-0.33
5.75	-0.36	-0.28
6.00	-0.32	-0.25
6.25	-0.28	-0.21
6.50	-0.24	-0.18
6.75	-0.20	-0.15
7.00	-0.15	-0.12
7.50	-0.09	-0.08
8.00	-0.06	-0.06
8.50	-0.04	-0.04
9.00	-0.03	-0.03
9.50	-0.02	-0.03
10.00	-0.02	-0.02

Tabela C.1: Correção adiabática $\delta_{000}^{ad}(\mu \text{ hartree})$ dos dímeros $(H_2)_2$ e $(D_2)_2$.

em que

$$B_d(T) = -2\pi N_a \int_0^\infty [\exp(-V(R)/K_B T) - 1] R^2 dR, \quad (\text{C.2})$$

$$B_I(T) = 2\pi N_a \left(\frac{1}{48\pi^2 K_B^3 T^3} \right) \int_0^\infty \exp(-V(R)/K_B T) V'^2 R^2 dR, \quad (\text{C.3})$$

$$B_{II}(T) = 2\pi N_a \left(\frac{1}{1920\pi^4 K_B^4 T^4} \right) \int_0^\infty \exp(-V(R)/K_B T) \times \left[V''^2 + \frac{2}{R^2} V'^2 + \frac{10}{9K_B T R} V'^3 - \frac{5}{36K_B^2 T^2} V'^4 \right] R^2 dR. \quad (\text{C.4})$$

Nestas equações, h é a constante de Planck, m é a massa da molécula (H_2 ou D_2), N_a é o número de Avogadro e $V(R)$ é o potencial isotrópico. Com esta aproximação, calculamos os segundos coeficientes viriais para os gases de H_2 e D_2 . Neste cálculo, os potenciais V_{BO} , $V_{H_2H_2}$ e $V_{D_2D_2}$ foram ajustados à expressões analíticas com a forma da equação 5.11. Para cada potencial, o ajuste foi feito em três regiões de R , com diferentes parâmetros de ajuste. A função analítica utilizada em nosso ajuste é apenas uma escolha particular, de forma que os mesmos resultados podem ser obtidos por meio de uma interpolação nos potenciais. Por estes motivos, em vez de reportar os parâmetros dos ajustes, preferimos reportar as correções adiabáticas na tabela C.1.

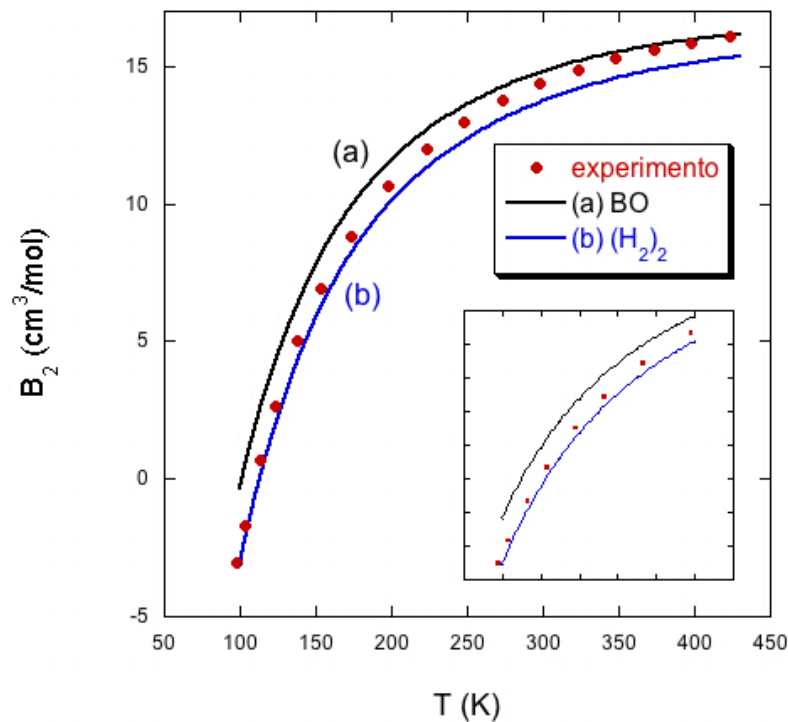


Figura C.1: Segundo coeficiente virial versus temperatura para o H_2 . A curva (a) foi obtida com o potencial V_{BO} e a curva (b) com o potencial $V_{H_2H_2}$. Dados experimentais de [59]. O inset mostra o mesmo gráfico para T até 200K.

Comparamos os resultados obtidos com as medidas de Michaels et al [59] para os gases de H_2 e D_2 , para temperaturas entre 100 e 425K. Nas figuras C.1 e C.2 mostra-

mos esses resultados. A curva (a) da figura C.1 (C.2) representa os valores de $B_2(T)$ para o gás de H_2 (D_2) obtidos com o potencial V_{BO} e a curva (b) corresponde aos valores obtidos com o potencial $V_{H_2H_2}$ ($V_{D_2D_2}$). A curva BO se encontra mais próxima

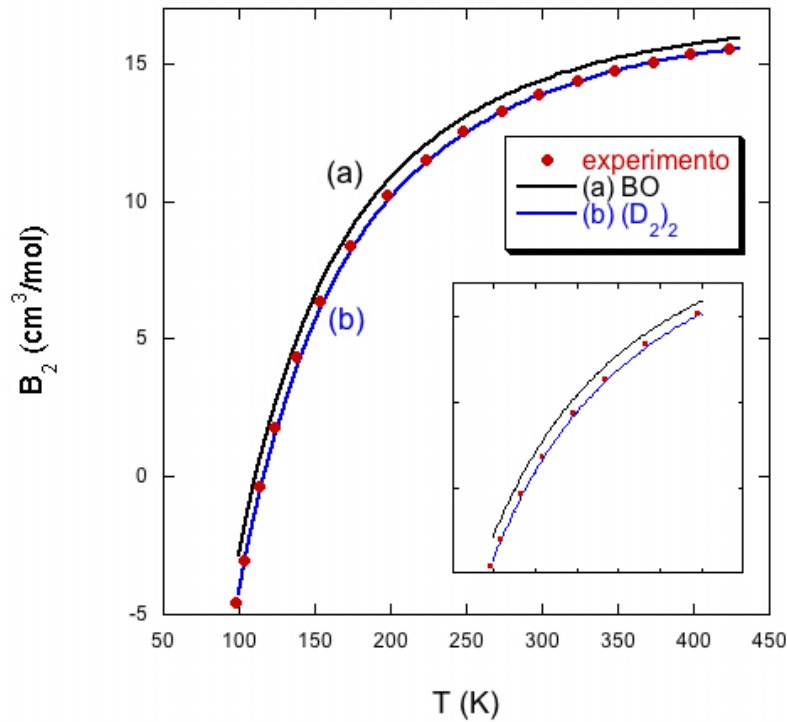


Figura C.2: Segundo coeficiente virial versus temperatura para o D_2 . A curva (a) foi obtida com o potencial V_{BO} e a curva (b) com o potencial $V_{D_2D_2}$. Dados experimentais de [59]. O inset mostra o mesmo gráfico para T até 200K.

do experimento para o gás de D_2 do que para o gás de H_2 . Conforme esperado, a aproximação BO é melhor para o sistema mais pesado. Para o gás de H_2 , nossos resultados (curva (b)) concordam melhor com os experimentos para T até 200K; para temperaturas maiores os pontos experimentais se distanciam da nossa curva e se aproximam da curva BO. Já para o gás de D_2 , nossa curva se encontra em excelente acordo com os dados experimentais para toda a faixa de temperatura.

Estes resultados conduzem a seguinte conclusão: o acordo entre os pontos experimentais e a curva BO em grandes temperaturas para o H_2 parece acidental, pois este

acordo (se não fosse acidental) teria que acontecer principalmente para o sistema mais pesado (D_2). Desta forma, o desacordo de nossa curva nesta região deve estar relacionada ao fato de usarmos apenas o potencial isotrópico no cálculo de $B_2(T)$ ou a alguma deficiência das medidas experimentais nesta região. Por ser mais leve, a molécula H_2 possui uma maior velocidade do que a D_2 em uma certa temperatura. Desta forma, o gás de H_2 seria mais sensível à anisotropia do potencial do que o gás de D_2 , principalmente em grandes temperaturas. Por outro lado, o bom acordo em temperaturas menores para o gás de H_2 e o excelente acordo para o gás de D_2 em toda faixa de temperatura são expressivos. Deste modo, a correção adiabática aproxima a previsão teórica dos dados experimentais para o segundo coeficiente virial.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Cristal Lattices*. Oxford University Press, New York, 1956.
- [2] R. T. Pack and J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 49:4009, 1968.
- [3] Nelson H. Morgon and Kaline Coutinho (Eds). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [4] R. T. Pack. *Phys. Rev. A*, 32:2022, 1985.
- [5] J. R. Mohallem. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32:3805, 1999.
- [6] J. R. Mohallem, Flávia Rolim, and Cristina P. Gonçalves. *Mol. Phys*, 99(2):87, 2001.
- [7] N. C. Handy and A. M. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 252:425, 1996.
- [8] J. R. Mohallem. *Theochem*, 709:11, 2004.
- [9] C. P. Gonçalves and J. R. Mohallem. *J. Comp. Chem.*, 25:1736, 2004.
- [10] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [11] P. Hobza and R. Zahradník. *Chem. Rev.*, 88:871, 1988.
- [12] F. London. *Z. Phys. Chem. (B)*, 11:222, 1930.
- [13] G. Chalasinski and M. Gutowski. *Chem. Rev.*, 88:943, 1988.

- [14] R. Eisenschitz and F. London. *Z. Phys.*, 60:491, 1930.
- [15] A. Watanabe and H. L. Welsh. *Phys. Rev. Lett.*, 13:810, 1964.
- [16] A. R. W. McKellar. *J. Chem. Phys.*, 92(6):3261, 1990.
- [17] R. Hanel, B. Conrath, M. Flasar, V. Kunde, P. Lowman, W. Maguire, J. Pearl, J. Pirraglia, R. Samuelson, D. Gautier, P. Gierasch, S. Kumar, and C. Ponnampereuma. *Science*, 204:972, 1979.
- [18] A. I. Boothroyd, J. E. Dove, W. J. Keogh, P. G. Martin, and M. R. Peterson. *J. Chem. Phys.*, 95(6):4331, 1991.
- [19] U. Buck, F. Huisken, and J. Schleusener. *J. Chem. Phys.*, 74(1):535, 1981.
- [20] J. O. Hirschfelder. *Chem. Phys. Lett.*, 1:325, 1967.
- [21] D. M. Chipman and J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 59:2838, 1973.
- [22] D. M. Chipman, J. D. Bowman, and J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 59:2830, 1973.
- [23] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1964.
- [24] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, 14:1347, 1993.
- [25] M. R. Hoffmann and H. F. Schaefer. *Adv. Quantum Chem.*, 18:207, 1986.
- [26] P. Hobza, B. Schnfider, J. Sauer, P. Čársky, and R. Zahradník. *Chem. Phys. Lett.*, 134(5):418, 1987.
- [27] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt and F. B. van Duijneveldt. *J. Mol. Struct.*, 89:185, 1982.

- [28] P. Diep and J. K. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 112(10):4465, 2000.
- [29] Jr. T. H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [30] S. F. Boys and F. Bernardi. *Mol. Phys.*, 19:553, 1970.
- [31] B. Schneider, P. Hobza, and R. Zahradník. *Theor. Chim. Acta*, 73:201, 1988.
- [32] O. Tapia and G. Bessis. *Theor. Chim. Acta*, 25:130, 1972.
- [33] E. Kochanski. *J. Chem. Phys.*, 58:5823, 1973.
- [34] P. G. Burton and U. E. Senff. *J. Chem. Phys.*, 79:526, 1983.
- [35] P. G. Burton and U. E. Senff. *J. Chem. Phys.*, 76:6073, 1982.
- [36] R. J. Harrison and N. C. Handy. *Chem. Phys. Lett.*, 98:97, 1983.
- [37] R. O. Watts and J. Schaefer. *Mol. Phys.*, 47:933, 1982.
- [38] I. F. Silvera and V. V. Goldman. *J. Chem. Phys.*, 69:4209, 1978.
- [39] U. Buck, F. Huisken, A. Kohlhase, D. Otten, and J. Schaefer. *J. Chem. Phys.*, 78:4439, 1983.
- [40] P. Wind and I. Røeggen. *Chem. Phys.*, 167:263, 1992.
- [41] I. Røeggen and P. Wind. *Chem. Phys.*, 167:247, 1992.
- [42] P. Diep and J. K. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 113(8):3480, 2000.
- [43] P. Wind and I. Røeggen. *Chem. Phys.*, 174:345, 1993.
- [44] S. Green. *J. Chem. Phys.*, 62:2271, 1975.
- [45] G. A. Gallup. *Mol. Phys.*, 33(4):943, 1977.
- [46] U. E. Senff and P. G. Burton. *Aust. J. Phys.*, 42:47, 1989.
- [47] J. M. Farrar and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, 57:5492, 1972.

- [48] W. Bauer, B. Lantzsch, J. P. Toennies, and K. Walaschewski. *Chem. Phys.*, 17:19, 1976.
- [49] I. F. Silvera. *Rev. Mod. Phys.*, 52:393, 1980.
- [50] G. T. McConville. *J. Chem. Phys.*, 74(4):2201, 1981.
- [51] J. Schaefer and Meyer. *J. Chem. Phys.*, 70(1):344, 1979.
- [52] R. Ahlrich, R. Penco, and G. Scoles. *Chem. Phys.*, 19:119, 1977.
- [53] J. Schaefer and W. E. Köhler. *Z. Phys. D*, 13:217, 1989.
- [54] A. Tajti, P. G. Szalay, and J. Gauss. *J. Chem. Phys.*, 127:014102, 2007.
- [55] W. Meyer. *Chem. Phys.*, 17:27, 1976.
- [56] E. A. Long and O. L. I. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 59:1922, 1937.
- [57] R. D. Goodwin, D. E. Diller, H. M. Roder, and I. A. Weber. *J. Res. Natl. Bur. Stan.*, 68A:121, 1964.
- [58] A. R. W. McKellar and H. L. Welsh. *Can. J. Phys.*, 52:1082, 1974.
- [59] A. Michels, W. de Graaff, and C. A. Ten Seldan. *Physica*, 26:393, 1960.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)