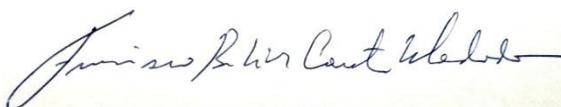


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Cinara Rodrigues Teixeira Lopes Silva

**ESTUDOS COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DAS ESPÉCIES ISOVALENTES NO^X ,
 NS^X , PO^X , PS^X ($X=0, +1, -1$).**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado
Orientador

Prof^a.Dr^a Emília Villani
Pró-Reitora de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Silva, R. T. L. Cinara

Estudo comparativo das propriedades espectroscópicas das espécies

isovalentes NO^x , NS^x , PO^x e PS^x ($x=0,+1,-1$)/ Cinara Rodrigues Teixeira Lopes Silva

São José dos Campos, 2021.

45f.117

Dissertação de mestrado— **Curso de Física, Área de Física Atômica e Molecular** - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ano. Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado

Diatômicas 2. Afinidade eletrônica. 3. Potencial Ionização. 4. Espectro Fotoeletrônico. 5. CCSD(T).

I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II Estudo comparativo das propriedades espectroscópicas das espécies

1. isovalentes NO^x , NS^x , PO^x e PS^x ($x=0,+1,-1$)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, R. T. L. Cinara. **Estudos comparativo das propriedades espectroscópicas das espécies isovalentes NO^x , NS^x , PO^x e PS^x ($x=0, +1, -1$)**. 2021. 117f. Dissertação de Mestrado de Física, Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Cinara Rodrigues Teixeira Lopes Silva

TÍTULO DO TRABALHO: Estudos comparativo das propriedades espectroscópicas das espécies isovalentes NO^x , NS^x , PO^x e PS^x ($x=0, +1, -1$).

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2021

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem autorização do autor.

Cinara Rodrigues Teixeira Lopes Silva

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50

CEP12.228-900, São José dos Campos - SP

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DAS ESPÉCIES
ISOVALENTES NO^X, NS^X, PO^X E PS^X (X=0,+1,-1).**

Cinara Rodrigues Teixeira Lopes Silva

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Francisco B. C. Machado	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Koshun Iha	Membro int	-	ITA
Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves	Membro ext	-	UFBA

Dedico este trabalho ao Prof. Dr. Abel Rosato, que desde 2004 insistia em me dizer que queria que eu me visse, como ele me via! E ele também tinha uma frase, “*Todo problema tem solução, num tempo infinito*” Queria que ele estivesse aqui para dizer que ele estava certo, não sei exatamente se sobre como ele me via, porque eu nunca entendi o que ele queria que eu entendesse com isso, mas que talvez eu tenha tangenciado esse “tempo infinito” e sim, tem mesmo solução! Ao mestre, em memória, com carinho, e saudade. E já que essa dedicatória se faz quase que em oração, dedico a Deus, porque se esse processo me ensinou algo (e em muitos momentos era tudo o que eu tinha) é que até na Ciência cabe um pouco de Fé!

Agradecimentos

Como tudo que é complexo na vida, eu definitivamente não passei por esse processo sozinha, na intensidade que eu ia mergulhando no Mestrado, eu ia me ausentando dos meus círculos essenciais, e a todas as pessoas queridas da minha vida, obrigada por entenderem e me permitirem esse tempo. Em especial ao meu marido, Franco, que me apoiou me incentivou, me cuidou, principalmente nos dias que eu menos mereci. A família mais incrível que alguém podia ter: papai e mamãe, Joél e Marília, minhas irmãs, Cimara, Cilena e Cirena, pedacinhos do meu coração que batem em outros corpos, a avó mais linda do mundo, Olga, e em memória ao Prof. Adelino, que onde quer que ele esteja, sei que divide da minha felicidade, obrigada por entenderem a importância desse processo e receberem o meu amor, mesmo na minha ausência, e me devolverem esse amor e incentivo, no silêncio que eu precisei. Vocês são a minha força! Aos amigos da vida, Gislane, Maria Beatriz, Maria Helena, Marcela, Moa, T. Bernardes, Carlos, Aline, e Bruno que estiveram comigo acolhendo com as palavras e o carinho certo, nos momentos que eu precisei pegar “fôlego”, em especial a minha sobrinha Valentina, (porque eu falei que ela estaria na dissertação), e essa criança me traz luz a cada sorriso!

Ao laboratório E.T.E.R., desde os que já seguiram outros caminhos, mas que em algum momento fizeram parte da minha trajetória, ao amigo querido Rafael Oliveira, que conseguiu se fazer presente mesmo de longe, Leonardo dos Anjos, que fez jus ao nome, e foi meu “anjo quântico”, e aos membros ativos do Laboratório E.T.E.R, obrigada por tudo que vocês me ensinaram, em aulas, exemplos ou observação. Em especial ao Ulisses e ao Lucas pelas “sexta com vinho ou chá”, dependia do que tínhamos que estudar. Aos professores, Prof. Dr. Leonardo Ueno, e Prof. Dr. Rene Espada, gratidão por toda ajuda, incentivo, e por toda paciência!

A amiga linda, companheira de pós, que merece um parágrafo só dela, me mostrou na prática a frase, “se soltar minha mão, eu vou até você e seguro de novo” Abigail Castro, que com a maior delicadeza que alguém pode tocar o mundo do outro, me ajudou em todo o processo.

Ao Prof. Dr. Luiz Ferrão, o físico que me fez querer ser física, a 18 anos atrás, numa feira de profissões, na tenda do curso de física, enquanto ele mostrava os experimentos num tom de voz que só ele tem, o “interlocutor da minha vida” sussurrava “era uma vez...” e hoje vê-lo na banca me encanta pela sincronicidade com que a vida se fez.

E ao meu Orientador, Prof. Dr. Francisco Machado, (Professor lembra que uma das primeiras coisas que eu te disse foi “odeio química!”?... Sim essa sou eu...eu disse isso para o meu orientador, que é químico, logo que o conheci, acho que era um prelúdio do que ele iria

enfrentar, eu não sei se ele entendeu rs, mas eu sei que “paguei a língua” porque hoje queria que existisse uma palavra maior que obrigada, mas na falta dela...). Obrigada pelo seu tempo, por me ensinar “a pensar no simples”, por me mostrar a elegância da construção de um trabalho científico, pela paciência que foi muito além da cota do meu merecimento, pela dedicação, oportunidade, pelo espaço, por me entender, principalmente por me aceitar, me encontrar no meio dos meus medos, e quase que me puxando de lá pelas mãos, para me trazer até aqui! Pode parecer que você me ajudou num processo acadêmico, mas você me ensinou a acreditar em mim, e me mostrou que eu consigo! Gratidão por acreditar em mim em momentos que nem eu acreditei. Sou grata a Vida por ter me presenteado com você como orientador, te admiro muito, Professor!

E agradeço a toda parte estrutural que permitiu que este trabalho acontecesse: ao Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA, ao Departamento de Física do ITA, ao Departamento de Química do ITA, a todos os professores e funcionários, e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, a FAPESP pela estrutura computacional.

“Lenta e calma sobre a Terra, quando a noite descer, não deixes fugir a Luz.”
– Prof. Adelino da Rosa

“Faça as coisas o mais simples que você puder, porém não se restrinja às mais simples”
– Albert Einstein

Resumo

Neste trabalho foi realizado uma comparação das propriedades espectroscópicas dos estados fundamentais das espécies isovalentes NO^x , NS^x , PO^x e PS^x ($x=0, +1, -1$), tais como Afinidade eletrônica (AE) e o Potencial de Ionização (PI). Sabemos pela literatura que a AE da molécula NO tem um valor muito pequeno, igual a $0,026 \pm 0,005$ eV ($0,6 \pm 0,1$ kcal/mol; 210 ± 40 cm^{-1}) o que constitui um grande desafio para os métodos da química computacional. Desta forma, realizamos uma sequência de cálculos usando métodos da química quântica molecular, com os conjuntos base de correlação aumentada aug-cc-pVnZ ($n=Q,5,6$). Os resultados foram extrapolados para o limite de conjunto base completo (CBS). Os métodos utilizados foram a teoria de perturbação em segunda ordem de *Møller-Plesset* (MP2), método *couplet cluster* com excitações simples duplas e o tratamento perturbativo das triplas conectadas (CCSD(T)), método interação de configuração com múltiplas referências (MRCI), teoria de perturbação de segunda ordem multiconfiguracional (CASPT2), e método *multireference averaged quadratic couplet cluster* (MR-AQCC). Em busca de uma maior acurácia das propriedades, foram incluídas contribuições da correlação caroço-valência (*core-valence*), da interação spin-orbita e dos efeitos relativísticos via Hamiltoniano de Douglas-Kroll-Hess (DKH). Nos cálculos multiconfiguracionais, o espaço ativo utilizado foi o espaço de valência, ou seja 11 elétrons em 8 orbitais (CAS(11,8)). O estado eletrônico fundamental na simetria c_{2v} equivalem a 4 orbitais ($a_1, 2b_1, 2b_2$), (quatro orbitais sigmas e quatro orbitais pis). Utilizando o método MRCI, as curvas de energia potencial dos estados fundamentais também foram calculadas. Primeiramente, foi realizado um estudo detalhado para a molécula NO, e a seguir, usando as mesmas metodologias, foi estendido para as moléculas NS, PO e PS. Os resultados obtidos mostram a importância das energias do ponto zero e dos outros efeitos na acurácia com precisão química igual ou inferior a 1 kcal.mol⁻¹ ($0,043$ eV; 347 cm^{-1}) para as propriedades estudadas, assim como a necessidade do aumento do espaço ativo acima do de valência.

Abstract

This work presents a comparison of the spectroscopic properties of the fundamental states of the isovalent species NO^x , NS^x , PO^x and PS^x , ($x = 0, +1, -1$), such as Electron Affinity (AE) and the Ionization Potential (PI). We know from the literature that the AE of the NO molecule has a very small value, equal to 0.026 ± 0.005 eV, which is a great challenge for computational chemistry methods. A sequence of calculations using chemical quantic molecular methods were performed with aug-cc-pVnZ augmented correlation base sets ($n = \text{Q}, 5, 6$). The results were extrapolated to the complete base set limit (CBS). The methods used were Møller-Plasser second order perturbation theory (MP2), Couplet Cluster method with simple and doubles excitations and triples connected perturbative treatment (CCSD(T)), multireference configuration interaction method (MRCI), multiconfiguration second order perturbation theory (CASPT2), and the multireference averaged quadratic couplet cluster method (MR-AQCC). Searching a greater accuracy of the properties, contributions from the core-valence correlation (core-valence), the spin-orbit interaction and the relativistic effects via the Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonian were included. In the multiconfiguration calculations, the active space used was the valence space, that is, 11 electrons in 8 orbitals (CAS(11,8)). The fundamental electronic state at c_{2v} symmetry is equivalent to 4 orbitals ($a_1, 2b_1, 2b_2$), (four sigma orbitals and four pi orbitals). With the MRCI method, the potential energy curves of the ground states were also calculated. First, a detailed study was carried out for the NO molecule, and then, using the same methodologies, it was extended to the NS, PO and PS molecules. The results obtained show the importance of zero-point energies and other effects on accuracy with chemical precision equal to or less than 1 kcal.mol^{-1} (0.043 eV ; 347 cm^{-1}) for the studied properties, as well as the need to increase of the active space above the valence.

Índice de Figuras

Figura 1. Espaços de orbitais moleculares no método CASSCF.....	37
Figura 2. Orbitais moleculares do espaço ativo da molécula NO calculados pelo método CASSCF/aug-cc-pVQZ.....	49
Figura 3. Orbitais moleculares do espaço ativo da molécula NO ⁻ calculados pelo método CASSCF/aug-cc-pVQZ.....	50
Figura 4. Orbitais moleculares do espaço ativo da molécula NO ⁺ calculados pelo método CASSCF/aug-cc-pVQZ.....	51
Figura 5. Ilustração da Afinidade Eletrônica e do Potencial de Ionização.....	54
Figura 6. Representação das correções na afinidade eletrônica do NO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z.....	62
Figura 7. Representação das correções na afinidade eletrônica do NS com o método RHF-UCCSD(T)/6Z.....	67
Figura 8. Representação das correções na afinidade eletrônica do PO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z.....	71
Figura 9. Afinidade Eletrônica do AENO, AENS, AEPO, AEPS.....	76
Figura 10. Representação das correções no Potencial de Ionização do NO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z.....	81
Figura 11. Representação das correções no Potencial de Ionização do NS com o método RHF-UCCSD(T)/6Z.....	86
Figura 12. Representação das correções no Potencial de Ionização do PO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z.....	90
Figura 13. Representação das correções no Potencial de Ionização do PS com o método RHF-UCCSD(T)/6Z.....	94
Figura 14. Potencial de Ionização do PINO, PINS, PIPO, PIPS.....	96

Figura 15. Curva de Energia Potencial NO MRCI/aug-cc-pV6Z	97
Figura 16. Curva de Energia Potencial NO MRAQCC/aug-cc-pV6Z	98
Figura 17. Curva de Energia Potencial NS MRCI/aug-cc-pV6Z.....	98
Figura 18. Curva de Energia Potencial NS MRAQCC/aug-cc-pV6Z.....	99
Figura 19. Curva de Energia Potencial PO MRCI/aug-cc-pV6Z.....	99
Figura 20. Curva de Energia Potencial PO MRAQCC/aug-cc-pV6Z.....	100
Figura 21. Curva de Energia Potencial PS MRCI/aug-cc-pV6Z.....	100
Figura 22. Curva de Energia Potencial PS MRAQCC/aug-cc-pV6Z.....	101
Figura 23. Distância de equilíbrio no método MRCI/aug-cc-pV6Z entre as moléculas neutra, e seus íons.....	106
Figura 24. Frequência das moléculas de estudo com o método MRCI/aug-cc-pV6Z.....	106
Figura 25. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas NO, NO+, e NO- para os métodos apresentados em relação ao experimental	107
Figura 26. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas NS, NS+, e NS- para os métodos apresentados em relação ao experimental	108
Figura 27. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas PO, PO+, e PO- para os métodos apresentados em relação ao experimental	109
Figura 28. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas PS, PS+, e PS- para os métodos apresentados em relação ao experimental	110

Índice de Tabelas

Tabela 1. Afinidade Eletrônica do NO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).	57
Tabela 2. Correções: caroço-valência - CV, efeito relativístico – DKH, Spin-orbita - SO, com os métodos UHF-UCCSD(T), RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), UHF-UMP2, RHF-RMP2, RHF-CASPT2, RHF-MRCI. Todas as grandezas estão em eV.	59
Tabela 3. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula NO (em eV).	60
Tabela 4. Afinidade Eletrônica do NS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).	63
Tabela 5. Contribuições para a Afinidade Eletrônica (em eV) calculadas para a molécula NS	65
Tabela 6. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculadas para a molécula NS (em eV).	65
Tabela 7. Afinidade Eletrônica do PO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).	68
Tabela 8. Contribuições para a Afinidade Eletrônica (em eV) calculadas para a molécula PO	69
Tabela 9. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculadas para a molécula PO (em eV)	70
Tabela 10. Afinidade Eletrônica do PS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).	72
Tabela 11. Contribuições para a Afinidade Eletrônica (em eV) calculadas para a molécula PS	73

Tabela 12. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculadas para a molécula PS (em eV).....	74
Tabela 13. Potencial de Ionização do NO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).....	78
Tabela 14. Contribuições para o Potencial de ionização (em eV) calculadas para a molécula NO.	79
Tabela 15. Potencial de Ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula NO (em eV).....	80
Tabela 16. Potencial de Ionização do NS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).....	82
Tabela 17. Contribuições para o Potencial de Ionização (em eV) calculadas para a molécula NS.	84
Tabela 18. Potencial de ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula NS(em eV)	84
Tabela 19. Potencial de Ionização do PO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).....	87
Tabela 20. Contribuições para o Potencial de ionização (em eV) calculadas para a molécula PO.	88
Tabela 21. Potencial de Ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula PO (em eV)	89
Tabela 22. Potencial de Ionização do PS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).....	91
Tabela 23. Contribuições para o Potencial de ionização (em eV) calculadas para a molécula PS.....	92

Tabela 24. Potencial de Ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula PS (em eV) 93

Tabela 25. Constantes espectroscópicas, distância de equilíbrio (r_e), e frequência vibracional (ω_e) do NO, NS, PO, OS e seus íons..... 102

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
2 MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA MOLECULAR	23
2.1 Aproximação de Bohr-Oppenheimer.....	23
2.2 Método de Hartree-Fock.....	25
2.2.1 Conjuntos Base	31
2.3 Método de Correlação Eletrônica	32
2.3.1 Método da Interação de configuração (CI).....	32
2.3.2 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)	35
2.3.3 Espaço Ativo Completo – SCF (CASSCF)	36
2.3.4 Teoria da perturbação de Segunda Ordem Multiconfiguracional CASPT2	38
2.3.5 Método Couplet Cluster (CC).....	41
2.3.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plasset (MP2)	42
2.3.7 Método Multireferência MRAQCC (multireference averaged quadratic coupled cluster)45	
3 DETALHES COMPUTACIONAIS.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 Afinidade Eletrônica (AE)	53
4.1.1 Afinidade Eletrônica do Monóxido de Nitrogênio - NO.....	55
4.1.2 Afinidade Eletrônica do Monossulfito de Nitrogênio - NS	62
4.1.3 Afinidade Eletrônica do Monóxido de Fósforo - PO	67
4.1.4 Afinidade Eletrônica do Monossulfeto de Fósforo - PS.....	71
4.2 Potencial de Ionização (PI)	77
4.2.1 Potencial de Ionização do NO	77
4.2.2 Potencial de Ionização do NS	82
4.2.3 Potencial de Ionização do PO	86
4.2.4 Potencial de Ionização do PS.....	91
4.3 Curvas de Energia Potencial	97
4.3.1 NO	97
4.3.2 NS	98
4.3.3 PO	99
4.3.4 PS.....	100

4.4 Constantes espectroscópicas	101
5 CONCLUSÃO.....	111
6 REFERÊNCIAS.....	113

1 Introdução

A Física Atômica e Molecular e a Química Computacional estudam as configurações eletrônicas dos sistemas moleculares, resolvendo a equação de Schrödinger (CUSTODIO; CUSTODIO; CREATTO, 2012) obtendo suas funções de onda, ou seja, seus conjuntos de orbitais, e os autovalores do operador das observáveis objeto de caracterização. Desta forma, busca compreender os movimentos eletrônicos e nucleares, tal que possa fornecer uma melhor interpretação para vários sistemas de interesses físicos, químicos, biológicos, entre outros. Desde a década de vinte a mecânica quântica é a principal ferramenta que nos permite entender o comportamento de átomos e moléculas. O aparato teórico e o ferramental computacional necessário para interpretar esses sistemas, nós encontramos na química e física computacional, nos métodos da química quântica molecular, que tem permitido cada vez mais uma maior acurácia na descrição da correlação eletrônica, e conseqüentemente no entendimento desses sistemas.

Em princípio, sistemas moleculares constituídos por dois átomos, moléculas diatômicas, são em geral, mais simples de serem resolvidos. Principalmente aqueles constituídos por átomos leves e com poucos elétrons (elementos dos primeiro e segundo períodos da Tabela Periódica). Em geral, estes sistemas são utilizados como testes de novas metodologias. Idealmente, o método Interação de Configurações (*Configuration Interaction, CI*) completo (*full, FCI*) é o método que deve ser aplicado, uma vez que fornece a solução exata, mas como exige uma grande demanda computacional, ele é aplicado apenas para descrever quebra de ligações, propriedades moleculares, curva de energia potencial para estados fundamentais e estados excitados de sistemas muito leves, com poucos elétrons e com conjunto de base pequeno ou médio, como mostra Lischka e outros em recente artigo de revisão (LISCHKA et al., 2018), ou seja, mesmo para sistemas constituídos por átomos do primeiro período, principalmente para estados excitados, a descrição acurada, dentro da precisão química aceita (1 kcal/mol ou 0,043 eV ou 347 cm⁻¹), ainda hoje, constitui o estado da arte para métodos de estrutura eletrônica. Mais desafiador ainda é a descrição dos sistemas diatômicos envolvendo, pelo menos, um átomo de metal de transição. Essas moléculas têm vários estados eletrônicos baixos com diferentes multiplicidades de spin bem espaçadas, o que torna sua estrutura eletrônica muito complexa e difícil de ser tratada. Em 2000, Harrison (HARRISON, 2000) realizou uma

excelente visão geral sobre a confiabilidade dos cálculos eletrônicos moleculares para descrever as propriedades eletrônicas de moléculas diatômicas de metais de transição.

O radical molecular NO, chama a atenção da comunidade química e da astrofísica há muitas décadas. Ele é um gás incolor, naturalmente gerado por seres humanos e animais, considerado um poluente do ar atmosférico, e responsável pelo esgotamento da camada de ozônio. Tanto o NO quanto o ânion NO⁻ estão envolvidos em reações de ion-molécula na região D da atmosfera. Na década de 1980 ele surpreendeu a comunidade científica com as descobertas de suas inúmeras aplicações na neurociência e nas funções biológica (LINHARES QUEIROZ; AZEVEDO BATISTA, 1999), ganhando até um apelido da revista Science, de “Molécula do Ano” (CULOTTA; KOSHLAND, 1992). O ano de 2020, que será lembrado como a ano da pandemia viral, o COVID-19, a molécula ganha outro destaque, quando estudos descobriram que o óxido nítrico pode suprimir o SARS-Cov-2, o vírus causador do COVID-19. O NO, quando inalado, pode servir como um tratamento eficaz para a doença, por ter efeito anti-inflamatório e ser vasodilatador, além de inibir a replicação do vírus (AKABERI et al., 2020)

Na área de química computacional o NO recebeu várias investigações, pois uma de suas propriedades físico-químicas é desafiadora para os métodos de estrutura eletrônica atuais, ou seja, sua afinidade eletrônica (AE) é muito pequena. Seu valor experimental mais atual é igual a $0,026 \pm 0,005$ eV ($0,6 \pm 0,1$ kcal/mol ; 210 ± 40 cm⁻¹) (TRAVERS; COWLES; ELLISON, 1989) que é menor do que o valor da precisão química aceita ($0,043$ eV; 1 kcal/mol; 347 cm⁻¹) em $0,015$ eV ($0,3$ kcal/mol ; 121 cm⁻¹). Anteriormente, a AE do NO foi medida e atribuída para ser igual a $0,024$ eV ($0,6$ kcal/mol; 194 cm⁻¹). (SIEGEL et al., 1972). Este valor muito pequeno é atribuído ao fato do ânion, em sua formação, receber um elétron em um orbital antiligante. No entanto, o potencial de ionização do NO apresenta um valor numérico maior, $9,264$ eV ($213,6$ kcal/mol; 74719 cm⁻¹) (HUBER; HERZBERG, 1979). Neste caso, na sua formação, um elétron será retirado da espécie neutra, de um orbital antiligante.

À despeito do grande progresso nos métodos de estrutura eletrônica, o tratamento dos ânions tem sido um desafio para a química teórica, exigindo métodos sofisticados, altamente correlacionados, com conjuntos bases mais extensas, e inclusão de outras correções como caroço-valência, efeito relativísticos e spin-orbita. O crescente desenvolvimento de modernos computadores e metodologia apropriada para a descrição da correlação eletrônica, tornou possível uma razoável concordância quantitativa com o experimental, mesmo para sistemas com diferenças tão pequenas quanto aquelas da AE do NO.

Este trabalho teve como objetivo realizar uma investigação sistemática de algumas propriedades espectroscópicas dos estados fundamentais das espécies isovalentes NO^x , NS^x , PO^x e PS^x ($x=0, +1, -1$). Para tal serão utilizados diferentes métodos de estrutura eletrônica monoconfiguracional e multiconfiguracional com vários conjuntos bases e utilização de algumas correções como caroço-valência, spin-orbita e efeitos relativísticos.

Sobre as propriedades espectroscópicas dos sistemas estudados, da literatura, podemos citar alguns principais estudos além daqueles compilados por Huber e Herzberg (HUBER; HERZBERG, 1979). Para o cátion e a molécula neutra do NO podemos também citar alguns trabalhos selecionados. Por exemplo, a revisão feita por Albritton e outros (ALBRITTON; SCHMELTEKOPF; ZARE, 1979) sobre a estrutura eletrônica de vários estados da espécie NO^+ baseada em resultados de espectroscopia de fotoelétrons de alta resolução e cálculos *ab initio*. Como já mencionado, experimentalmente, Travers et al. (TRAVERS; COWLES; ELLISON, 1989) investigaram a afinidade eletrônica atribuindo o valor considerado o mais aceito, igual a $0,026 \pm 0,005$ eV ($0,6 \pm 0,1$ kcal/mol ; 210 ± 40 cm^{-1}), assim como outras propriedades espectroscópicas do ânion. O espectro vibracional dos íons (NO^+ e NO^-) foram obtidos por Jacox e Thompson (JACOX; THOMPSON, 1990) atribuíram a frequência vibracional fundamental do NO^- como $1369,9$ cm^{-1} . Propriedades espectroscópicas de alguns estados eletrônicos foram atribuídas mais recentemente por técnicas experimentais, como nos estudos de Khalil e outros (KHALIL et al., 2018) e Ventura e Fellows (VENTURA; FELLOWS, 2020). Teoricamente, vários estudos foram realizados sobre a espécie neutra e os íons. Por exemplo, McCarthy e outros (MCCARTHY; ALLINGTON; GRIFFITH, 1998) realizaram cálculos monoconfiguracionais para a espécie neutra e o ânion, onde calcularam várias propriedades espectroscópicas e seus melhores resultados para a afinidade eletrônica foram obtidos utilizando o conjunto base aug-cc-pVTZ e correção spin-órbita com os métodos CCSD, QCISD, CCSD(T) e QCISD(T), iguais a $0,0101$ eV ($0,2$ kcal/mol ; 81 cm^{-1}), $0,02454$ eV ($0,6$ kcal/mol ; 198 cm^{-1}), $0,0241$ eV ($0,6$ kcal/mol ; 194 cm^{-1}) e $0,0253$ eV ($0,6$ kcal/mol ; 204 cm^{-1}), respectivamente, mostrando que a correlação dinâmica com método monoconfiguracional é eficiente para a descrição para afinidade eletrônica. No entanto, Stampfub, e Wenzel (STAMPFUSS; WENZEL, 2003) usaram o método multiconfiguracional MRCI+D, com o mesmo conjunto base (aug-cc-pVTZ), e obtiveram uma afinidade eletrônica igual a $-0,1278$ eV ($-2,9$ kcal/mol; -1031 cm^{-1}) (energia do ânion acima da espécie neutra), mas ao incluir excitações triplas e quadruplas (TQ) nos orbitais provenientes dos orbitais atômicos 3s e 3p, obtêm-se uma AE igual a $-0,0005$ eV (0 kcal/mol; -4 cm^{-1}) . Incluindo as energias do ponto

zero, os dois valores são respectivamente iguais a $-0,0933$ eV ($-2,2$ kcal/mol; -753 cm^{-1}) e $0,0340$ eV ($0,8$ kcal/mol; 274 cm^{-1}). Eles também usaram o método Averaged Coupled Pair Functional (ACPF), onde seus melhores resultados para a AE incluindo excitações TQ e energia do ponto zero é igual a $0,0179$ eV ($0,4$ kcal/mol; 144 cm^{-1}). Usando o método icMRCI, Polák e Fiser (POLÁK; FIŠER, 2004) calcularam algumas propriedades do estado fundamental do NO, NO^+ e NO^- , entre elas a afinidade eletrônica e o potencial de ionização. Eles utilizaram vários espaços ativos e seus melhores resultados calculados com espaços ativos maiores que o de valência para PI e AE com inclusão das energias do ponto zero são iguais $9,193$ eV (212 kcal/mol; 74147 cm^{-1}) e $-0,041$ eV ($-0,9$ kcal/mol; -331 cm^{-1}), respectivamente. Embora McCarthy e outros (MCCARTHY; ALLINGTON; GRIFFITH, 1998) já obtiveram um excelente resultado para a AE do NO, igual a $0,0241$ eV usando o método CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, Arrington e outros (ARRINGTON; DUNNING; WOON, 2007) usaram o método CCSD(T) para mostrar que o excelente resultado da AE do NO provem pela contribuição de vários efeitos, ou seja, além da correlação dinâmica que o método proporciona, eles verificaram as contribuições, do conjunto base, da correlação carroço-valência, da interação spin-órbita, dos efeitos relativístico e da energia do ponto zero. Incluindo todos estes efeitos eles chegaram a um valor igual a $0,0284 \pm 0,001$ eV ($0,7 \pm 0,0$ kcal/mol; 229 ± 8 cm^{-1}) para a AE do NO, que difere do valor experimental ($0,026 \pm 0,005$ eV; $0,6 \pm 0,1$ kcal/mol; 210 ± 40 cm^{-1}) por apenas $0,002$ eV ($0,0$ kcal/mol; 16 cm^{-1}). Mais recentemente, vários estados excitados da molécula neutra, NO, foram caracterizados usando o método MRCI (CHENG; ZHANG; CHENG, 2017).

O estudo sobre os parâmetros espectroscópicos e moleculares da molécula PO atraiu uma considerável atenção ao longo das últimas décadas. Por razões múltiplas, por exemplo, os átomos de fósforo e oxigênio foram encontrados com abundância no espaço interestelar. Como resultado, esperava-se que a molécula PO estivesse presente em quantidades detectáveis por lá também. (MOUSSAOUI; OUAMERALI; DE MARÉ, 2003). Depois de uma série de tentativas frustradas, ela foi detectada em vários locais do espaço (RIVILLA et al., 2018). Zittel e Lineberger através de espectroscopia fotoeletrônica obtiveram um AE igual a $1,092 \pm 0,010$ eV ($25,2 \pm 0,2$ kcal/mol; 8808 ± 81 cm^{-1}) (ZITTEL; LINEBERGER, 1976), Dyke, Morris e Ridha estudaram experimentalmente a molécula PO por espectroscopia fotoeletrônica na região do ultra violeta medindo o potencial de ionização igual a $8,39 \pm 0,01$ eV ($193,5 \pm 0,2$ kcal/mol; 67.670 ± 81 cm^{-1}) (DYKE; MORRIS; RIDHA, 1982). Como exposto, a espécie PO e seus íons vêm recendo várias investigações espectroscópica, por exemplo, no estudo teórico utilizando o método MRCI para a caracterização do estado fundamental do PO, PO^+ e PO^- , Metropoulos,

Papakondylis e Mavridis cita cinquenta e uma (51) referências relacionadas a espectroscopia destas espécies e outras referências também podem ser encontradas nelas citadas (METROPOULOS; PAPAKONDYLIS; MAVRIDIS, 2003). Entre outras propriedades, seus melhores resultados para o PI e AE usando correlação dos orbitais 2s e 2p com o método MRCI+Q são iguais a 8,28 eV (190,9 kcal/mol; 66783 cm⁻¹) e 0,89 eV (20,5 kcal/mol; 7178 cm⁻¹) e usando o método RCCSD(T) são iguais a 8,351 eV (198,6 kcal/mol; 67355 cm⁻¹) e 1,082 eV (25,0 kcal/mol; 8727 cm⁻¹), respectivamente. Mais recentemente, vários estados eletrônicos foram caracterizados com o método icMRCI/aug-ccpV6Z para a molécula neutra, onde também há várias referências citadas tanto de cálculos teóricos como experimentais (YIN et al., 2018).

O sulfeto de nitrogênio, NS, é um radical instável formado como um produto intermediário da reação do nitrogênio com o vapor de enxofre. A afinidade eletrônica foi medida experimental por espectroscopia fotoeletrônica com valor igual a 1,194±0,011 eV (27,5±0,3 kcal/mol; 9630±89 cm⁻¹), e o potencial de ionização experimental é 8,87±0,01 eV (204,5±0,2 kcal/mol; 71541±81 cm⁻¹) (DYKE; MORRIS; TRICKLE, 1977) Teoricamente, podemos citar alguns estudos, onde outros são citados. Ou seja, os estados eletrônicos mais baixos do cátion e do ânion foram caracterizados usando o método MRCI por Karna e Grein e por Bruna e Grein (KARNA; GREIN, 1986) e (BRUNA; GREIN, 1987). Várias propriedades espectroscópicas da molécula neutra e do ânion foram calculadas por Kalcher utilizando o método CAS-ACPF, onde também calculou a AE igual a 1,047 eV(24,1 kcal/mol; 8445 cm⁻¹) (KALCHER, 2002). Usando o método CCSD(T) Czernek e Zivny (CZERNEK; ŽIVNÝ, 2004) calcularam alguma propriedades espectroscópicas do NS, entre elas a AE com valor igual a 1,128 eV (26,0 kcal/mol; 9098 cm⁻¹)

O radical PS e seu cátion foram detectados experimentalmente pela primeira vez, em 1955 (DRESSIER, 1995) e (DRESSLER; MIESCHER, 1955), deste então outros estudos foram reportados, conforme os dados compilados por Huber e Herzberg (HUBER; HERZBERG, 1979). No entanto, até onde sabemos, não há registro de observação do ânion PS⁻. Teoricamente, vários estados foram caracterizados para a espécie neutra e os íons. Em particular, podemos citar os trabalhos realizados usando o método MRCI no final dos anos 80, pelo grupo de Grein (BRUNA; GREIN, 1987),(KARNA; BRUNA; GREIN, 1988). Nestes estudos, eles forneceram dados para várias propriedades espectroscópicas, como o PI igual a 7,54 eV (173,9 kcal/mol; 60814 cm⁻¹) e a AE estimada par ser igual a 1,60±0,10 eV (36,9±2,3 kcal/mol; 12905±807 cm⁻¹). Podemos ainda citar os estudos realizados por Moussaoui e outros

(MOUSSAOUI; OUAMERALI; DE MARÉ, 1998) usando os métodos MP2 e GVB com vários conjuntos bases. O estudo mais recente encontrado para os íons, e em especial para a afinidade eletrônica é aquela realizado por Kalcher utilizando o método CAS-ACPF (KALCHER, 2002) com valor igual a 1,423 eV (32,8 kcal/mol; 11477 cm⁻¹) (KALCHER, 2002). E o seu potencial de ionização experimental é 9,00±0,05 Ev (207,5±1,2 kcal/mol; 72590±403 cm⁻¹) (DROWART, J.; MEYERS, C. E.; SZWARC, 1973).

Como exposto, o presente trabalho teve como principal objetivo realizar uma investigação sistemática de algumas propriedades espectroscópicas dos estados fundamentais das espécies isovalentes NO^x, NS^x, PO^x e PS^x (x=0, +1, -1), com ênfase na determinação da afinidade eletrônica e no potencial de ionização utilizando vários métodos atuais, tanto monoconfiguracional, como multiconfiguracional, onde buscamos verificar os efeitos do conjunto bases no seu limite completo, da correlação caroço-valência, e das correções de spin-orbita e dos efeitos relativísticos.

Os métodos utilizados são descritos no capítulo 2. O capítulo 3 trata dos detalhes computacionais, descrevendo a sistemática dos cálculos realizados. No capítulo 4 apresentamos os resultados, onde buscamos realizar uma análise comparativa do desempenho dos métodos utilizados. No capítulo 5 são apontadas as principais conclusões obtidas. Finalmente, as referências bibliográficas.

2 Métodos de Química Quântica Molecular

Apresentaremos aqui os fundamentos teóricos dos métodos que utilizamos para estudar o nosso grupo de moléculas. Foi utilizado como referências para um estudo aprofundado da metodologia os livros *Physical Chemistry: A Molecular Approach* de Donald a. McQuarrie (KOVAC, 1998), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* de Nelson Morgon e Kaline Coutinho (MORGON; COUTINHO, 2007), *Quantum Chemistry* de Ira N. Levine (HINDE, 2000), *Química Quântica Fundamentos e Aplicações* de Milan Trsic e Melissa F. S. Pinto (TRSIC; PINTO, 2009) e também foram consultadas as teses. (MACHADO, 1985) (PELEGRINI, 2003) (FERRÃO, 2008) (FERRÃO, 2012) (PONTES, 2017) (FARIA JUNIOR, 2017) (LIMA, 2018) (GOBBO, 2009)

2.1 Aproximação de Bohr-Oppenheimer

O principal protagonista da mecânica quântica é a função de onda, a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo a descreve bem:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Uma entidade matemática que carrega as informações a respeito da partícula. A função de onda de interesse é a função de onda eletrônica. Que têm um operador hamiltoniano, que trabalha a função de onda e vai devolver a própria função de onda e a energia, ele descreve a estrutura de todas as interações entre as partículas do sistema.

Segundo Born e Oppenheimer, os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser separados com o intuito de simplificar a equação de Schrödinger para o estudo das moléculas. As ordens de suas cargas são as mesmas, mas a massa do elétron é ínfima em relação ao do núcleo. Portanto, a velocidade do elétron é muito maior que a do núcleo. Esta aproximação considera um núcleo fixo para obter a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico de uma molécula. Assim a equação de Schrödinger para o movimento nuclear pode ser obtida a partir da energia total do sistema. Essén (ESSÉN, 1977) mostrou que o sucesso da separação era devido a fraca correlação entre os movimentos nuclear e eletrônico. Por outro lado Hunter et al.(HUNTER; PRITCHARD, 1967) fizeram explicitamente a mesma separação entre partículas de massas iguais. Admitindo que os núcleos se movimentam, num campo médio de elétrons, enquanto os elétrons se movimentam num campo de núcleo fixos, podemos separar

um movimento eletrônico do movimento nuclear. Logo a função de onda total também é separável:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_{nuc}(\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Formada por uma função de onda nuclear, que depende apenas das coordenadas dos núcleos, e uma função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos.

O Hamiltoniano é um operador que descreve a energia do sistema, portanto na descrição deste hamiltoniano têm que pontuar todos os parâmetros que possam influência nesta energia. Em unidades atômicas o Hamiltoniano do sistema de átomos fica:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

O primeiro termo da **equação 2.3** expressa a energia cinética dos núcleos, T_N , sendo M_a a massa do núcleo a. O segundo termo é a energia cinética dos elétrons, o terceiro termo a interação coulombiana atrativa entre os N elétrons e os N núcleos, o quarto é a repulsão entre os elétrons e o quinto termo expressa a repulsão entre os núcleos. Perceba que não há um operador para descrever a energia cinética do núcleo.

Assumindo então que os núcleos estão “parados”, sistema de núcleos fixos, logo não se considera a energia cinética do núcleo no hamiltoniano, e o termo de repulsão entre os núcleos pode ser considerado constante. Deixando o Hamiltoniano desta forma:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Admitindo que os núcleos se movimentam, num campo médio de elétrons, enquanto os elétrons se movimentam num campo de núcleo fixos, podemos separar um movimento eletrônico do movimento nuclear. E a posição dos núcleos é uma constante, assim o termo de energia cinética dos núcleos é nulo, e o termo de repulsão entre os núcleos é constante, por isso não precisa ser incluído no Hamiltoniano eletrônico. Assim a energia total do sistema é a soma da energia eletrônica e a repulsão nuclear.

$$E_{total}(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

O cerne do problema eletrônico é encontrar a energia nuclear, o Hamiltoniano nuclear é:

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{Total}(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

Desta forma o Hamiltoniano nuclear na função de onda nuclear retorna o auto-valor de energia do sistema, porque o Hamiltoniano já contém a energia eletrônica.

$$\hat{H}_{nuc}(\mathbf{R})\phi_{nuc}(\mathbf{R}) = E\phi_{nuc}(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

Quando encontramos a solução do problema eletrônico, encontramos a energia total $E_{Total}(\mathbf{R})$ e conseqüentemente encontramos um potencial médio para a equação nuclear, e quando encontramos a energia nuclear sujeito a este potencial, ou seja, na aproximação Born-Oppenheimer, obtemos a superfície de energia potencial, onde os núcleos se movimentam através da resolução do problema eletrônico. Vamos focar em resolver o problema eletrônico, logo a partir de agora não mais utilizaremos o subscrito (ele) para nos referirmos a função de onda ou o Hamiltoniano, e o autovalor de energia sempre será da energia total (E_{Total}).

2.2 Método de Hartree-Fock

É usual utilizarmos o método Hartree-Fock para resolver a equação de Schorödinger, pois além de ter uma boa descrição, é um bom ponto de partida para métodos mais complexos, que incluem correlação eletrônica. O método Hartree-Fock (HF), fornece uma boa solução aproximada para os problemas de muitos elétrons. Vamos admitir a aproximação de BO de forma que o problema consiste em resolver a equação eletrônica **equação 2.1**.

Onde a parte eletrônica do operador Hamiltoniano molecular:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.8)$$

Nessa expressão o m é a massa do elétron, Z_A o número atômico do núcleo A , r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} a distâncias entre os elétrons i e j , N e M respectivamente representam os números de elétrons e de núcleo do sistema. Passando para unidades atômicas, distância em Bohr e energia em hartree o Hamiltoniano assume a fórmula da **equação 2.4**.

A função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons precisa ser antissimétrica perante uma troca de coordenadas de dois desses elétrons. Uma forma conveniente é escrever

a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções conhecidas como determinante de Slater (SLATER, 1929) a primeira aproximação consiste em utilizar um único determinante, esta é a essência do método HF. Este método minimiza variacionalmente a energia eletrônica, utilizando o determinante de Slater:

$$\Psi_0 = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} X_1(x_1) & X_2(x_1) & \cdots & X_N(x_1) \\ X_1(x_2) & X_2(x_2) & \cdots & X_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(x_N) & X_2(x_N) & \cdots & X_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Que o produto antissimétrico das funções de onda de um elétron, as linhas correspondem aos spin-orbitais, e as colunas correspondem aos elétrons, que são tratados como partículas idênticas, já que não é possível determinar um elétron em um orbital específico. E é possível perceber que a propriedade de antissimetria da função de onda é equivalente ao princípio de exclusão de Pauling, pois dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital levaria a duas linhas iguais no determinante de Slater, destruindo a função de onda.

As dependências com relação as partes espacial e de spin dos spin-orbitais moleculares podem ser separadas da seguinte forma:

$$X_a(x_1) = \psi(r_1)\alpha(1) \quad \text{ou} \quad X_a(x_1) = \psi(r_1)\beta(1) \quad (2.10)$$

Onde α e β representam, respectivamente, spin “pra cima” e spin “pra baixo”, se nenhuma restrição for feita aos orbitais moleculares, o método é denominado Hartree-Fock não Restrito (UHF) (POPLE; NESBET, 1954) em geral este esquema é conveniente para sistemas de camada aberta. Se o sistema de interesse possuir um número par de elétrons e o estado eletrônico for de camada fechada, é conveniente fazer a restrição de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons, um com spin α e outro com spin β , neste caso o método é chamado de Hartree-Fock Restrito (RHF) (ROOTHAAN, 1951).

O Hamiltoniano eletrônico do sistema molecular, é a soma de duas partes, a soma dos operadores de um e de dois elétrons:

$$\hat{H}_{el} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2 \quad (2.11)$$

Sendo o operador de um elétron:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.12)$$

E o operador de dois elétrons:

$$\widehat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

Correspondem a repulsão eletrônica, tornando impossível a solução analítica da equação de Schrödinger. Por isso a energia total é a soma dos valores esperados dos operadores de um elétron e de dois elétrons.

Para encontrar a autofunção do operador da **equação 2.11**, utiliza-se o método variacional, escolhendo como função tentativa a autofunção do operador de um elétron. Reescrevendo a equação de Schrödinger na notação de Dirac:

$$H\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (2.14)$$

Substituindo **2.11** em **2.14**:

$$O_1 + O_2\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (2.15)$$

Tomando o valor médio esperado da energia no estado fundamental:

$$\langle \Psi_0 | (\widehat{O}_1 + \widehat{O}_2) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | (E_0) | \Psi_0 \rangle \quad (2.16)$$

$$\langle \Psi_0 | \widehat{O}_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \widehat{O}_2 | \Psi_0 \rangle = E_0 \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \quad (2.17)$$

Normalizando a função de onda:

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1 \quad (2.18)$$

Então:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \widehat{O}_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \widehat{O}_2 | \Psi_0 \rangle \quad (2.19)$$

Logo para determinar a energia do sistema, precisamos conhecer o valor médio esperado dos operadores de um e dois elétrons. O valor médio esperado do operador de um elétron é:

$$\langle \Psi_0 | \widehat{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_0 | h_i | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \widehat{h}_1 + \dots + \widehat{h}_N | \Psi_0 \rangle \quad (2.20)$$

Como os elétrons são partículas indistinguíveis:

$$\langle \Psi_0 | \widehat{h}_1 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \widehat{h}_2 | \Psi_0 \rangle = \dots = \langle \Psi_0 | \widehat{h}_N | \Psi_0 \rangle \quad (2.21)$$

Então:

$$\langle \Psi_0 | \widehat{O}_1 | \Psi_0 \rangle = N \langle \Psi_0 | \widehat{h}_1 | \Psi_0 \rangle \quad (2.22)$$

Considerando a soma de todas as permutações, o elétron 1 ocupa cada spin-orbital a (N-1)! vezes, como as integrais sobre os demais n-1 elétrons será igual a 1, e definindo a seguinte notação:

$$\langle a|\hat{h}|a\rangle = \langle X_a|\hat{h}|X_a\rangle = \langle X_1|\hat{h}_1|X_1\rangle \quad (2.23)$$

Podemos então escrever o valor esperado do operador de um elétron da seguinte forma:

$$\langle \Psi_0|\widehat{O}_1|\Psi_0\rangle = \sum_{a=1}^N \langle a|\hat{h}|a\rangle \quad (2.24)$$

E o valor esperado do operador de dois elétrons:

$$\langle \Psi_0|\widehat{O}_2|\Psi_0\rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.25)$$

Considerando que os elétrons são indistinguíveis pode-se escrever a seguinte expressão:

$$\langle \Psi_0|\widehat{O}_2|\Psi_0\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.26)$$

Admitindo a soma de todas as permutações possíveis, as (N-2)! Possibilidades de arranjos os N-2 elétrons restantes nos N-2 orbitais restantes e definindo a seguinte notação:

$$\langle ab|cd\rangle = \left\langle X_a(1)X_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| X_c(1)X_d(2) \right\rangle \quad (2.27)$$

Podemos escrever a igualdade:

$$\langle \Psi_0|\widehat{O}_2|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle) \quad (2.28)$$

Substituindo na **equação 2.19** as **equações 2.24 e 2.28**:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle) \quad (2.29)$$

Levando em conta no somatório duplo a restrição que $b \neq a$, a **equação 2.29** pode ser reescrita:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N (\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle) \quad (2.30)$$

A **equação 2.30** descreve a energia que chamamos de energia Hartree-Fock. Para encontrar o melhor conjunto de spin-orbitais que descrever o sistema utilizamos métodos variacionais, que diz que o valor esperado de um operador Hamiltoniano será o limite superior para a energia exata do sistema:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_{\text{exa}} \quad (2.31)$$

A equação que melhor define o conjunto de spin-orbitais, X_a , que minimizam a energia do sistema é a equação de Hartree-Fock:

$$\left[\hat{h}_1 + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \hat{K}_j \right] X_a = \epsilon_i X_a \quad (2.32)$$

Quando atinge a convergência, se torna uma equação de autovalor com os spin-orbitais como autofunção e a energia dos spin-orbitais como autovalores, essa equação é considerada auto consistente porque o operador do sistema depende do orbital molecular, o spin-orbital é requisito para o cálculo do próprio spin-orbital. Propomos um “chute inicial” do spin-orbital, e com a solução desse chute obtém-se o primeiro operador de Fock, que será utilizado para o cálculo de um novo spin-orbital. Esse novo spin-orbital é usado para o cálculo de um novo operador de Fock, e isso se repete até que o auto-valor da energia do spin-orbital não se modifique em relação ao spin-orbital anterior. Por isso chamamos essa solução de auto-consistente. A solução exata dessa equação determina os spin-orbitais Hartree-Fock exatos, mas na prática isso não é possível para moléculas. Então descrevemos os spin-orbitais Hartree-Fock como uma combinação linear de um número finito de funções conhecidas.

A expressão $[\hat{h}_1 + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \hat{K}_j]$ na **equação 2.32** é chamado de operador de Fock, precisamos considerar também o operador de Coulomb, \hat{J}_j , que considera a energia de repulsão média entre os elétrons, tratados como uma distribuição de carga ao longo do orbital que ocupam:

$$\hat{J}_j(r_i) X_a(r_i) = \int X_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} X_b(r_j) dr_j X_a(r_i) \quad (2.33)$$

Outro operador importante é o operador de troca, \hat{K}_j , que considera a interação eletrônica gerada pela antissimetria da função de onda na permutação de dois elétrons ocupando orbitais diferentes, o operador de troca é não-localizado e dado por:

$$\hat{K}_j(r_i) X_a(r_i) = \int X_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} X_a(r_j) dr_j X_b(r_i) \quad (2.34)$$

Portanto a energia eletrônica total não é igual a soma das energias orbitais:

$$E = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle \quad (2.35)$$

As energias orbitais são autovalores do operador de Fock que inclui a energia de repulsão entre um dado elétron e todos os demais. Desta forma somar as energias orbitais implica em contar a energia de repulsão elétron-elétron total duas vezes. Para compensar a contagem dupla a energia de repulsão elétron-elétron deve ser subtraída. Primeiro o operador de Fock depende das soluções da equação (os spins-orbitais moleculares). Segundo, existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de Fock. Sendo assim as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, através das aproximações sucessivas, por isso dizemos que o método HF é autoconsistente. A equação de HF pode ser resolvida numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, porém para sistemas maiores este tipo de solução não é viável. A alternativa é expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções-base conhecidas. Sobre a limitação do método, a solução HF é usada para designar o limite da energia eletrônica quando o conjunto de funções-base se tornam completo ao passo que a energia obtida com um conjunto finito de funções-base é chamada de solução SCF. Outra limitação do método se deve a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular pode ser representada por um único determinante de Slater. Na verdade, uma função de onda antissimétrica geral pode ser escrita em termos de um conjunto completo de determinantes, porém no método HF somente um determinante é considerado. Fisicamente falando, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera suas interações com outros elétrons através de uma média, mais os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons ficam perdidos. A diferença entre a energia exata (não-relativística) e a energia de HF é chamada energia de correlação eletrônica.

$$\mathbf{E}_{\text{corr}} = \mathbf{E}_{\text{exata}} - \mathbf{E}_{\text{HF}} \quad (2.36)$$

A obtenção da energia de correlação de forma sistemática, e conseqüentemente a descrição corretas dos processos físicos e químicos, é o desafio dos cálculos *ab initio* atômicos e moleculares para os estados estacionários.

2.2.1 Conjuntos Base

Roothan representou os spin-orbitais através de um conjunto de funções base, ou seja, uma combinação linear de orbitais atômicos, representados por um conjunto de funções conhecidas. Isso reduz o custo computacional do cálculo já que transforma as equações diferenciais em equações matriciais, podendo analisar sistemas maiores. Admitindo que K funções bases conhecidas $\{\phi_\nu\}$ formem um conjunto, onde $\nu = 1, 2, \dots, K$, podemos expandir os orbitais moleculares como uma combinação linear dessas funções:

$$\Psi_a = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \phi_\nu \quad (2.37)$$

Quando aumentamos o conjunto base, chegamos mais próximos de representar os orbitais moleculares exatos, desta forma o cálculo dos orbitais moleculares se reduz aos cálculos dos coeficientes, $C_{\nu a}$. Aplicando essa expansão na equação de Fock, multiplicando o termo da esquerda por ϕ_μ^* , e integrando sobre todo o espaço, transformamos a equação em uma equação matricial:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \int \phi_\mu^* f(r_i) \phi_\nu dr = \epsilon_a \sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \int \phi_\mu^* \phi_\nu dr \quad (2.38)$$

Definindo assim duas matrizes. A matriz de superposição, ou matriz de overlap, é uma matriz Hermitiana, de dimensões $K \times K$, onde os elementos da diagonal principal são unitários, e os demais elementos são menores que a unidade. Outra matriz chamada de matriz de Fock, também Hermitiana de ordem $K \times K$, definida pela função base de um elétron, quando associadas geram a equação de Hartree-Fock-Roothan:

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu a} = \epsilon_a \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} C_{\nu a} \quad (2.39)$$

Que na forma reduzida pode ser escrita como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.40)$$

2.3 Método de Correlação Eletrônica

Como exposto acima O método de Hartree-Fock descreve bem os sistemas descritos por um único determinante de Slater, ou seja, uma única função de configuração do estado eletrônico. Com o conjunto base adequado é possível recuperar 99% da energia na região de equilíbrio do estado fundamental. Isso acontece pela forma como o Hartree-Fock trata a interação de elétrons no sistema, que é considerada como uma média, onde um elétron se movimenta no campo eletrostático devido à distribuição eletrônica do sistema. Desta maneira, a correlação eletrônica representa a parte da energia do sistema não descrita pelo método de Hartree-Fock. O método Hartree-Fock não atinge a precisão química, porque normalmente os fenômenos químicos ocorrem na escala de energia da correlação eletrônica, mas devido à proximidade da solução exata do Hamiltoniano não relativístico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer ele é usado como ponto de partida pela grande maioria dos métodos de correlação eletrônica, assim chamamos de métodos pós- Hartree-Fock. A energia da correlação eletrônica, (E_{corr}) foi definida por Löwdin(LÖWDIN, 2007) como sendo a diferença entre a energia do limite Hartree-Fock(E_0) com a energia exata não relativística (ϵ_0), quando a base se aproxima da base completa, conforme **equação 2.36** acima.

2.3.1 Método da Interação de configuração (CI)

Métodos pós Hartree-Fock, são responsáveis por recuperar essa energia de correlação eletrônica, **equação 2.41**. Essa diferença acontece porque o método Hartree-Fock trata os elétrons como partículas independentes e a interação instantânea é substituída pela interação de um elétron com um campo médio. Para se atingir um resultado mais acurado há a necessidade da inclusão dos efeitos de correlação eletrônica na função de onda, representando as interações instantâneas entre os elétrons. O erro absoluto introduzido pelo formalismo Hartree-Fock é contornado pelo método de Interação de Configuração na tentativa de recuperar a fração da energia perdida pela aproximação Hartree-Fock incluindo termos de correlação eletrônica no final da função de onda. A nomenclatura do CI (MARTIN, 1996) é dada pelo tipo de excitação incluída. Se forem incluídas apenas excitações simples a partir de ($|\phi_0\rangle$) é chamado de CIS. Se forem incluídas excitações duplas, o método será chamado de CISD, e assim por diante. O número total de configurações (e conseqüentemente, a dimensão da matriz CI) cresce bastante

com o número de elétrons e orbitais ativos (isto é, o espaço formado pelos orbitais que possuem ocupação variável nas funções de configurações de estado, (CSFs) e com a ordem das excitações incluídas. Nenhum cálculo de estrutura eletrônica pode ser melhor do que a função de base que o gerou. Logo, a qualidade da expansão CI (ROOS, Björn O. *et al*, 2016) depende, não apenas das excitações incluídas, mas também da qualidade dos orbitais moleculares que, por sua vez, dependem da qualidade da base utilizada.

Em uma base flexível, a inclusão de excitações simples e duplas já recupera boa parte da energia de correlação. Sendo assim, podemos dizer que a qualidade da base está ligada à capacidade de gerar expansões CI com o mínimo possível de funções de configurações de estado, mas que contenham o máximo de energia de correlação.

Se resolvermos a equação de Roothaan para um conjunto finito de spin-orbitais moleculares, o determinante formado pelos N spi-orbitais de mais baixa energia é a função de onda Hartree-Fock. Podemos formar determinantes excitados, correspondentes a excitações de elétrons de spin-orbitais ocupados para spin-orbitais não ocupados, e são classificados de acordo com a troca de um ou mais spin-orbitais que possuem em relação ao determinante de referência. No método de interação de configurações, se utiliza os determinantes excitados como base para descrever a função de onda de muitos elétrons $|\Phi_0\rangle$. Sendo $|\psi_0\rangle$ uma boa aproximação para a função de muitos elétrons, pelo princípio variacional uma combinação linear de determinantes de Slater proporciona uma função de onda multieletrônica melhorada:

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.42)$$

Esta é a função de onda de interpretação de configuração completa, conhecida na literatura como função de onda *full CI* (*configuration interaction*). Para um conjunto de K spin-orbitais moleculares e N elétrons, podemos formar um grande conjunto de determinantes excitados, a seguinte fórmula apresenta o número e determinantes:

$$\binom{K}{N} = \frac{K!}{N! (K - N)!} \quad (2.43)$$

Apenas spin-orbitais de mesmo spin devem ser considerados, porque as simetrias de spin espacial da função de onda CI, $|\Phi_0\rangle$, devem ser iguais a simetria da função de referência $|\psi_0\rangle$. A superposição das duas funções, é dada por:

$$\langle \psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (2.44)$$

Desta forma, o autovalor, da energia é:

$$(\mathbf{H} - E_0)|\Phi_0\rangle = E_{corr}|\Phi_0\rangle \quad (2.45)$$

Assim a energia de correlação fica:

$$E_{corr} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \mathbf{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (2.46)$$

Ou seja, apenas as excitações duplas no determinante de referência contribuem diretamente com a energia de correlação eletrônica. Os determinantes de Slater na teoria *CI* são utilizados como conjunto base da função de onda multieletrônica, esses determinantes também são chamados de funções de configurações de estado (*csf*). Temos que restringir os elementos da matriz entre excitações simples e triplas, pois os elementos não nulos são aqueles em que as *csf* triplamente excitadas e os simplesmente excitadas compartilham ao menos um spin-orbital.

$$\begin{aligned} \sum_{ar} c_a^r \langle \psi_e^x | (\mathbf{H} - E_0) | \psi_a^r \rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \psi_e^x | \mathbf{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle \\ + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{xst} \langle \psi_e^x | \mathbf{H} | \psi_{abc}^{xst} \rangle = E_{corr} c_e^x \end{aligned} \quad (2.47)$$

Podemos calcular o valor médio esperado da energia de correlação entre a *n*-ésima função de configuração de estado com a função de onda *CI*, gerando um conjunto de equações algébricas para se obter a energia de correlação eletrônica. O número dessas equações de interação de configuração na função de onda *full CI* é impossível computacionalmente.

A diferença entre um determinante não ocupado, e um determinante de excitações simples e um determinante de excitações duplas é descrito respectivamente, pela notação de Dirac da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= |X_1 X_2 \dots X_a X_b \dots X_N\rangle \\ |\psi_a^r\rangle &= |X_1 X_2 \dots X_r X_b \dots X_N\rangle \\ |\psi_{ab}^{rs}\rangle &= |X_1 X_2 \dots X_r X_s \dots X_N\rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

Os spin-orbitais ocupados na função de onda Hartree-Fock são representados pelo conjunto $\{X_1 X_2 \dots X_a X_b \dots X_N\}$, enquanto o conjunto dos spin-orbitais virtuais são representados pelo conjunto $\{X_1 X_2 \dots X_r X_s \dots X_N\}$. No método da interação de configurações a função de onda exata inclui todas as excitações permitidas, e é dada pela combinação linear do determinante de Hartree-Fock e dos determinantes excitados:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{r < s \\ a < b}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (2.49)$$

Essa função de onda é chamada *full-CI*, possível ser resolvido para sistema com poucos elétrons e base pequena. Para sistemas maiores costuma-se fazer um truncamento da função de onda CI completa, incluindo excitações simples e duplas (SDCI)

A energia recuperada por este método é chamada de correlação dinâmica, ele recupera 90% da energia, e descreve a correlação entre os elétrons próximos entre si, e recupera consideravelmente as informações da função de onda se a separação internuclear for próxima a distância de equilíbrio.

2.3.2 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)

O método SCF multiconfiguracional, MCSCF é o que apresenta a maior flexibilidade para explorar reações químicas. Se usarmos uma função de onda escrita como uma combinação linear de todos os determinantes de Slater formados a partir de um conjunto de orbitais moleculares, obtemos a solução exata dentro deste espaço restrito, contudo limitações computacionais nos restringem ao uso de expansões menores. Descrevendo o sistema como combinação linear de configurações, e empregando um procedimento semelhante ao método SCF para otimizar os orbitais moleculares e o peso de cada configuração, obtemos uma função de onda multiconfiguracional auto consistente, conhecido como método MCSCF (*multiconfigurational self-consistent field*) (WAHL; DAS, 1977) com uma pequena modificação é transformado no método CASSCF (*complete active space self-consistente field*) (ROOS; TAYLOR; SIGBAHN, 1980). É importante ressaltar que o método MCSCF e (CASSCF), isoladamente não é capaz de fornecer resultados quantitativamente corretos, porque ele trata de uma maneira eficiente somente os efeitos de correlação não dinâmica. A energia de correlação dinâmica será incorporada à função pelo método CASPT2.

A função de onda multiconfiguracional será escrita da seguinte forma:

$$\Psi = \sum_I^M c_I \Phi_I = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + \dots + c_M \Phi_M \quad (2.50)$$

Onde c_1 é o coeficiente associado à configuração Φ_1 , a soma é feita sobre todas as M possíveis configurações Φ_I , que normalmente são escritas por combinações lineares de determinantes de Slater. A energia de uma função de onda multiconfiguracional é dado por:

$$E = \langle \sum_I c_I \Phi_I | H | \sum_j c_j \Phi_j \rangle = \sum_{tu} d_{tu} h_{tu} + \frac{1}{2} \sum_{tuvw} D_{tuvw} (tu|vw) \quad (2.51)$$

Sendo H o operador Hamiltoniano eletrônico, escrito pelas regras da segunda quantização, $h_{tu}e(tu|vw)$ são as integrais de um ou dois elétrons, que podem ser analisadas como os valores médios dos coeficientes de acoplamento d_{tu}^{IJ} e D_{tuvw}^{IJ} . Portanto para a otimização da função de onda é necessário encontrar o ponto estacionário da equação 2.51 em relação as variações dos coeficientes c_I e dos orbitais moleculares ϕ_t :

$$\sum_I c_I^2 = 1 \quad (2.52)$$

$$\langle \phi_t | \phi_u \rangle = \delta_{tu} \quad (2.53)$$

As condições para os coeficientes são satisfeitas resolvendo as equações:

$$\sum_J \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle c_J - \epsilon c_I = 0 \quad (2.54)$$

2.3.3 Espaço Ativo Completo – SCF (CASSCF)

O método CASSCF é uma aproximação do método do Campo auto consistente multi-configuracional MCSCF, onde as configurações são descritas a partir da separação de orbitais moleculares em orbitais ativos e inativos. O espaço ativo é formado por orbitais ocupados mais energéticos, os orbitais de valência, e os orbitais vazios menos energéticos, os orbitais virtuais. Os demais orbitais são orbitais inativos. A escolha do grupo de orbitais que formará o CAS depende do tamanho do sistema de estudo, e do custo computacional.

Podemos dividir o conjunto de orbitais em quatro subconjuntos:

- 1) primeiramente em orbitais do caroço (core), que são os orbitais mais internos, quase não são alterados durante os processos de excitação, ionização, ligações químicas, e outros processos.
- 2) Existem também os orbitais inativos, que não participam diretamente dos processos de quebra e formação de ligações químicas, precisando serem otimizados para melhorar a descrição do sistema.
- 3) Os orbitais ativos, que são diretamente envolvidos nos processos moleculares e serão novamente otimizados.

2 MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA MOLECULAR

4) E os orbitais virtuais, que não são ocupados.

Os orbitais do caroço e do espaço inativo são sempre duplamente ocupados, com a diferença que os orbitais inativos serão otimizados novamente, enquanto o do caroço são mantidos. Os orbitais do espaço ativo também serão otimizados, tendo sua ocupação igual a zero, um ou dois. Após escolhermos os conjuntos de orbitais os elétrons são distribuídos no espaço ativo de todas as maneiras permitidas, gerando as configurações possíveis. Essas configurações constroem a função de onda CASSCF, somente os elétrons do espaço ativo estão correlacionados, por isso a escolha dos orbitais precisa ser feita com cuidado, e por este motivo também, é necessário aumentar o CAS para se obter sucesso no cálculo. A energia recuperada pela função de onda CASSCF é chamada de correlação estática, e é necessária para descrever os processos de dissociação de ligação. A correlação dinâmica é normalmente pequena e pode ser calculada por outros métodos como Coplound Cluster (CC), CI, MRCI, e CASPT2. Abaixo na Figura 1 a ilustração de espaço inativo, ativo e virtual.



Figura 1. Espaços de orbitais moleculares no método CASSCF

2.3.4 Teoria da perturbação de Segunda Ordem Multiconfiguracional CASPT2

O método CASSCF trata de forma balanceada os efeitos de correlação não dinâmica, mas para resultados quantitativos, precisa incluir efeitos de correlação dinâmica. Uma forma muito eficiente de incluir esses efeitos é usar uma função de onda CASSCF como função de onda de ordem-zero no método MRCI. Contudo o tamanho da função de onda MRCI assume um valor muito grande, inviabilizando o cálculo. Uma forma de incorporar os efeitos da correlação dinâmica em sistemas que necessitam de tratamento multiconfiguracional, é através da teoria de perturbação baseada em uma função de onda de referência CASSCF, dentro da abordagem conhecida como CASPT2. A maior parte das aplicações estão baseadas na teoria de perturbação não degenerada para muitos corpos, que é a aproximação quando a função de onda de ordem-zero pode ser representada por um único determinante de Slater. Se o estado eletrônico investigado for degenerado ou quase degenerado, a expansão perturbativa converge muito lentamente, ou não converge. A alternativa foi desenvolver uma metodologia que pudesse empregar uma função de onda multiconfiguracional como função de onda de ordem-zero, usando um tratamento perturbativo, este método é conhecido como CASPT2.

De forma geral os métodos perturbativos estão baseados na participação do Hamiltoniano em um Hamiltoniano de ordem-zero e um outro que representa a perturbação.

O método perturbativo proposto por Rayleigh-Schrödinger descreve o Hamiltoniano do sistema como a soma de um operador de ordem-zero (H_0) e um operador que descreve a perturbação (H_1):

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (2.55)$$

Sendo $\lambda (0 \leq \lambda \leq 1)$ o parâmetro que controla a intensidade da perturbação. Substituindo a **equação 2.55** na equação de Schrödinger e isolando os termos de ordem-zero, primeira e segunda ordem, e supondo que as funções de onda perturbadas ($|\psi_i\rangle, i = 1, 2, \dots$) sejam ortogonais a função de onda de ordem-zero ($|\psi_0\rangle$), e empregando a condição de normalização ($\langle\psi_0|\psi_1\rangle = \delta_{i0}$), temos as seguintes expressões para energia até segunda-ordem:

$$E_0 = \langle\Psi_0|H_0|\Psi_0\rangle \quad (2.56)$$

$$E_1 = \langle\Psi_0|H_1|\Psi_0\rangle \quad (2.57)$$

$$E_2 = \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_1 \rangle \quad (2.58)$$

Observe que a função de onda de primeira-ordem aparece na expressão de energia de segunda-ordem. Na teoria de perturbação de Møller-Plesset, o Hamiltoniano de ordem-zero é definido como uma soma de operadores de Fock, e a função de onda de ordem-zero é escrita como um único determinante de Slater. Supondo que ψ_0 seja representado unicamente pelo determinante Hartree-Fock, o operador H_0 pode ser escrito:

$$H_0 = P_0 F P_0 + P_x F P_x \quad (2.59)$$

Onde $P_0 = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$ é um operador de projeção sobre o espaço de referência, P_x é o operador correspondente para o espaço de configurações restantes e F é o operador de Fock:

$$F = \sum_p \varepsilon_p E_{pp} \quad (2.60)$$

Assim, a energia de ordem zero é igual a soma das energias dos orbitais ocupados

$$E_0 = H_0 |\Psi_0\rangle = \sum_i^{occ} \varepsilon_i \quad (2.61)$$

A perturbação, H_1 , é igual a diferença entre Hamiltoniano total, H , e H_0 ; a energia corrigida até primeira-ordem é igual a energia Hartree-Fock, o que implica que a primeira correção da energia, em relação ao valor obtido pelo método Hartree-Fock, aparecerá nos termos de segunda-ordem. Métodos perturbativos baseados em uma única referência, como o MP2, não introduzem de forma correta os efeitos de correlação eletrônica não-dinâmica. O método CASPT2 é uma forma de empregar funções de onda multiconfiguracionais de ordem-zero com a teoria de perturbação de segunda-ordem. Neste método a função de referência ψ_0 é uma função de onda do tipo CASSCF, ao invés de uma função Hartree-Fock. O Hamiltoniano de ordem-zero tem como autofunção uma função de onda do tipo CASCF, e pode ser escrito:

$$H_0 = P_0 F P_0 + P_{SD} F P_{SD} + P_X F P_X \quad (2.62)$$

Tendo H_0 e os Hamiltonianos representando as perturbações, somente as configurações que interagem diretamente com a função de onda das referências CAS precisam ser incluídas na função de onda de primeira-ordem:

$$(H_0 - E_0) |\Psi_1\rangle = -(H - H_0) |\Psi_1\rangle \quad (2.63)$$

A energia corrigida em segunda-ordem é:

$$E_2 = \langle \Psi_0 | H | \Psi \rangle \quad (2.64)$$

A função de onda normalizada com correção em primeira-ordem é dada por:

$$|\psi\rangle = \sqrt{\omega} |\Psi_0\rangle + \sqrt{1-\omega} |\Psi_1\rangle \quad (2.65)$$

Onde $\omega = 1/(1 + S)$ representa o peso da função de onda de referência CAS e $|\psi_1\rangle$ é a função de onda de primeira-ordem normalizada. Sendo um método perturbativo, o CASPT2 é apropriado em situações em que a perturbação é pequena. No CASPT2 a diferença de energia entre os orbitais ocupados e externos é pequena, porque os orbitais ativos possuem uma energia intermediária entre as energias dos orbitais duplamente ocupados e os virtuais, logo frequentemente se tem problemas com os estados intrusos. Normalmente ω , o peso da função de onda de ordem-zero, varia de 0,93 em um sistema de 10 elétrons, a 0,48 para aproximadamente 100 elétrons, se o ω for muito menor que o estimado temos problemas com estados intrusos, a solução é aumentar o espaço ativo, se por limitações computacionais isso não for possível, o CASPT2 não poderá tratar este problema.

A primeira etapa de um cálculo CASPT2 é a construção de uma função de onda de ordem-zero, que neste caso é obtida através do método CASSCF. Nesta etapa podemos obter várias funções de onda, para descrever os estados eletrônicos, cada uma dessas funções, podem ser empregadas separadamente, como função de ordem-zero para a expansão perturbativa. Isso é conhecido como teoria de perturbação do estado único (*single state SS-CASPT2*). Portanto dentro da abordagem *SS-CASPT2* os coeficientes da função de onda de ordem-zero são mantidos fixos, ou seja, não há relaxação da função de onda de ordem-zero, uma vez que a função de onda de referência é fixa, se não houver mistura de estados em níveis CASSCF, o método *SS-CASPT2* pode ser empregado. Contudo, quando estruturas eletrônicas de diferentes tipos, ou dois ou mais estados eletrônicos de mesma simetria e energias muito próximas, tiverem uma importante contribuição para a função de onda CASSCF, o método *SS-CASPT2* não será capaz de fornecer bons resultados. Foi desenvolvido uma metodologia alternativa que engloba todos os resultados eletrônicos próximos energeticamente, conhecida como *MS-CASPT2* (*multi-state CASPT2*). Essa metodologia se baseia na construção de um Hamiltoniano efetivo, de forma que os elementos diagonais correspondem as energias CASPT2 (*SS-CASPT2*) e os fora da diagonal representa o acoplamento até segunda-ordem da energia da correlação dinâmica.

O Hamiltoniano pode ser descrito como:

$$H_{eff} = H_i^0 + H_i' \quad (2.66)$$

Onde H_i^0 representa a contribuição de ordem-zero, e H_i' os efeitos restantes.

O conjunto de energias de funções de onda *MS-CASPT2*, pode ser representado por:

$$\Psi_p = \sum_i C_{pi} |i\rangle + \Psi_p^{(1)} = |i_p\rangle + \Psi_p^{(1)} \quad (2.67)$$

Onde $|i\rangle$ são as funções de onda CASSCF e $\psi_p^{(1)}$ as correções em primeira ordem.

Em resumo, todo o sucesso do método CASPT2 está baseado em nossa habilidade de obter uma boa função de onda de ordem-zero através do método CASSCF.

2.3.5 Método Couplet Cluster (CC)

A ideia do método CC é tratar um sistema de muitos elétrons separando em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. Calcula-se as interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois entre diferentes aglomerados. A abordagem é escrever a função de onda “coupled cluster” como:

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (2.68)$$

Onde T é chamado operador de cluster e definido como:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \dots \mathbf{T}_p \quad (2.69)$$

T₁ é o operador que gera as configurações simplesmente substituídas, e T₂ é o operador que gera as duplamente substituídas.

Uma conexão com o CI pode ser feita, escrevendo-se a função de onda com as substituições do mesmo tipo agrupadas:

$$\Phi = (\mathbf{1} + \mathbf{U}_1 + \mathbf{U}_2 + \mathbf{U}_3 + \dots) \Phi_0 \quad (2.70)$$

O termo U representa as substituições de ordem i na expansão da função de onda:

$$\mathbf{U}_i = \mathbf{T}_i + \mathbf{Q}_i \quad (2.71)$$

Onde T_i são chamados de termos conexos, e Q_i termos desconexos. Na solução ideal Φ contém todas as substituições possíveis, logo é a solução exata da equação de Schrödinger. Mas na prática isso não é possível, então incluímos alguns operadores de cluster de ordens mais baixas. Incluir termos desconexos permite incorporar correções provenientes da substituição de ordens mais que as incluídas nos operadores de cluster. As amplitudes do cluster devem ser tais, que a função de onda, Φ, seja solução da equação de Schrödinger, logo:

$$\mathbf{H}e^T \Phi_0 = \mathbf{E}e^T \Phi_0 \quad (2.72)$$

Não é possível incluir operadores de cluster de todas as ordens de substituições em um cálculo CC, na prática truncamos T em algum T_p com p pequeno. No CC as substituições duplas devem ser as mais importantes, logo a aproximação mais simples inclui somente o termo T₂ no operador de cluster, e é chamada aproximação CCD (*coupled cluster* com substituições duplas). Com essa simplificação a equação de Schrödinger fica:

$$e^{-T_2} H e^{T_2} \Phi_0 = E \Phi_0 \quad (2.73)$$

Ao inserir esses resultados na expressão da energia, temos:

$$E_{CC} = E_{HF} + \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{\langle ab || rs \rangle^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.74)$$

Apesar de CCD considerar contribuições à energia de correlação provenientes de substituições duplas, quádruplas, ... que não são incluídas em MBPT(4) ele tem o inconveniente de não contemplar as substituições simples e triplas que em MBPT aparecem a partir da quarta ordem. A forma mais sistemática de se contornar este problema é incluir no operador de cluster, além das substituições duplas, as substituições simples, CCSD, ou as simples e triplas, CCSDT, existindo com isso um encarecimento computacional.

Um modelo de “coupled cluster” levando em consideração as substituições simples e duplas (CCSD) foi formulado e implementado computacionalmente por Purvis e Bartlett (PURVIS; BARTLETT, 1982). Neste modelo a função de onda fica:

$$\Phi_{CCSD} = e^{T_1 + T_2} \Phi_0 \quad (2.75)$$

Uma aproximação mais sofisticada dentro do esquema CC é o chamado CCSDT. Esta aproximação inclui as substituições simples, duplas e triplas no operador de cluster e foi desenvolvida e implementada por Noga e Bartlett (NOGA; BARTLETT, 1986), e a função de onda fica:

$$\Phi_{CCSDT} = e^{T_1 + T_2 + T_3} \Phi_0 \quad (2.76)$$

Apesar de ser conceitualmente atraente, uma vez que inclui as substituições simples, duplas e triplas no operador de cluster, CCSDT se torna mais caro computacionalmente. Atualmente, quando efeitos mais sutis de correlação eletrônica precisam ser incluídos, o CCSD(T) se tornou o método mais procurado, pois apresenta resultados com alto nível de competitividade.

2.3.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP2)

Em química quântica a forma geral de perturbação usa teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) com a participação do Hamiltoniano eletrônico proposta por Møller-Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934) e por isso é chamada de teoria de perturbação

Møller-Plessett (MP), ou também chamado teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT) (BARTLETT, 1981).

A parte principal no desenvolvimento de uma teoria de perturbação para sistemas moleculares é a escolha da participação do Hamiltoniano eletrônico:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.77)$$

Uma opção é definir o Hamiltoniano não perturbado:

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \quad (2.78)$$

Onde \mathcal{F} é o operador de Fock. Essa escolha é conhecida como participação de Møller-Plessett, e a teoria de perturbação obtida é chamada de perturbação de Møller-Plessett (MP).

Fazendo $H^{(0)}$ atuar na função de onda HF, Φ_0 :

$$H^{(0)} \Phi_0 = \sum_c \epsilon_c \Phi_0 \quad (2.79)$$

Onde Φ_0 é auto função de $H^{(0)}$ com auto valor $\sum_c \epsilon_c$.

Para obter o espaço completo de $H^{(0)}$, vamos utilizar o conceito de determinantes substituídos, ou determinante excitados. Um determinante substituído é construído trocando-se um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais, determinantes substituídos também são autofunções de $H^{(0)}$. Como o spin-orbital a foi removido e o spin-orbital r foi incluído em seu lugar, temos:

$$H^{(0)} \Phi_a^r = \left(\sum_c \epsilon_c - \epsilon_a + \epsilon_r \right) \Phi_a^r \quad (2.80)$$

Analogamente:

$$H^{(0)} \Phi_a^r = \left(\sum_c \epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s \right) \Phi_{ab}^{rs} \quad (2.81)$$

E assim por diante.

Há uma regra para o cálculo dos elementos de matriz de O_1 e O_2 , conhecida como regra de Slater-Condon, onde o elemento de matriz O_1 pode ser escrito como:

$$\langle \Phi | \mathbf{O}_1 | \Phi \rangle = \sum_m \sum_c \langle m | J_c - K_c | m \rangle \quad (2.82)$$

Aplicando as relações dos operadores de Coulomb e de troca temos:

$$\langle \Phi | \mathbf{O}_1 | \Phi \rangle = \sum_m \sum_c \langle mc || mc \rangle \quad (2.83)$$

Ressaltando que m pode ser tanto um spin-orbital ocupado quanto um spin-orbital virtual, enquanto c é necessariamente um spin-orbital ocupado. Depois de alguma matemática, onde m é um spin-orbital ocupado em Φ_0 que vamos trocar por a , temos:

$$\langle \Phi_0 | \mathbf{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (2.84)$$

O elemento $\langle \Phi | \mathbf{O}_2 | \Phi \rangle$ é dado por:

$$\langle \Phi | \mathbf{O}_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \langle mn || mn \rangle \quad (2.85)$$

Onde m e n são spin-orbitais ocupado em Φ_0 . Reescrevendo como a e c , temos:

$$\langle \Phi_0 | \mathbf{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (2.86)$$

Portanto definido isto, podemos definir o elemento de matriz V :

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \mathbf{O}_2 - \mathbf{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (2.87)$$

Podemos escrever:

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_a^r \rangle = \langle \Phi_0 | \mathbf{O}_2 - \mathbf{O}_1 | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (2.88)$$

Utilizando o *Teorema de Brillouin* que afirma:

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (2.89)$$

Podemos concluir:

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle = \langle \Phi_0 | H^{(0)} | \Phi_a^r \rangle + \langle \Phi_0 | V | \Phi_a^r \rangle \quad (2.90)$$

Podemos considerar então o cálculo do elemento de matriz de V entre o determinante HF e um determinante duplamente substituído Φ_{ab}^{rs} :

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle \Phi_0 | \mathbf{O}_2 | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab || rs \rangle \quad (2.91)$$

As primeiras correções na energia de um sistema de muitos elétrons em MP foram dadas pela **equação 2.87** de forma que a energia corrigida até primeira ordem é dada por:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_c \epsilon_c - \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (2.92)$$

A correção de segunda ordem é dada por:

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.93)$$

Como só os determinantes duplamente substituídos interagem com o determinante Φ_0 podemos escrever:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \quad (2.94)$$

O **MP2** é definido através da expressão:

$$E_{MBPT(2)} = E_{HF} + E_0^{(2)} \quad (2.95)$$

E inclui somente substituições duplas. Uma vez que a correção de primeira ordem recupera apenas energia HF, é o tratamento de mais baixa ordem em MBPT. Como $E_0^{(2)}$ tem sinal negativo, $E_{MBPT(2)} < E_{HF}$. Sendo a energia molecular:

$$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E_0^{(2)} \quad (2.96)$$

O método é chamado MP2, porque o 2 representa a inclusão de correção de energia em segunda ordem, através das excitações duplas de elétrons. Também foi desenvolvido fórmulas para correções de energia de terceira, MP3, quarta MP4, e ordens superiores.

2.3.7 Método Multireferência MRAQCC (multireference averaged quadratic coupled cluster)

O método Hartree-Fock pode ser obtido da aplicação dos princípios variacionais a um determinante de Slater (DS), minimizando a energia dos orbitais moleculares. Para a configuração de camada aberta, elétrons desemparelhados, a função de onda é expressa como

uma combinação linear de determinantes de Slaters. O caso de adicionar mais determinantes faz com que seja necessário determinar o spin do estado em questão, porque a função de onda deve ser simultaneamente auto-função do operador de spin \hat{S}^2 (e \hat{S}_Z) e do Hamiltoniano. A essas combinações lineares de determinantes de Slaters, chamamos de funções de configurações de estado. O *Multireference Averaged Quadratic Coupled Cluster* (MR-AQCC) tem como ideia central dividir em partes o conjunto das funções de configurações de estado utilizadas na expansão MR-CISD, no intuito de se aproximar do funcional exato para a energia de correlação, que é definida como a diferença entre a energia do *full CI* e a energia do MR-CISD correspondente.

Considere que o espaço FCI (Ψ_{FCI}) é particionado como $\Psi_{\text{FCI}} = \Psi_0 + \Psi_c$, onde Ψ_0 corresponde ao espaço das funções de referência, e Ψ_c é o complemento de Ψ_0 para obter o FCI. Assumindo que Ψ_c corresponde ao complemento ortogonal de Ψ_0 , e que Ψ_0 é normalizada, temos que o funcional da energia de correlação ($F[\Psi_c]$) é dado por:

$$F[\Psi_c] = \frac{\langle \Psi_{\text{FCI}} | \hat{H}_{el} - E_0 | \Psi_{\text{FCI}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{FCL}} | \Psi_{\text{FCL}} \rangle} \quad (2.97)$$

Substituindo Ψ_{FCI} por $\Psi_0 + \Psi_c$ chegamos a:

$$F[\Psi_c] = \frac{\langle \Psi_0 + \Psi_c | \hat{H}_{el} - E_0 | \Psi_0 + \Psi_c \rangle}{[1 + \langle \Psi_c | \Psi_c \rangle]} \quad (2.98)$$

Usamos o método MR-AQCC com o intuito de aproximar Ψ_0 e Ψ_c por dois subespaços complementares da expansão CI total e minimizar o funcional obtido. Logo a expansão é subdividida como um espaço interno e o espaço das funções de configurações de estado restantes ortogonais ao espaço interno. O espaço interno reúne o conjunto das funções de configurações de estado (CSFs) que possuam a mesma ocupação que pelo menos uma das CSFs de referências. No caso do espaço de referência ser do tipo CAS, todas as excitações de referência já estão incluídas no espaço interno. O espaço não-interno contém as CSFs restantes (ortogonalizadas em relação ao espaço de referência) do MR-CISD. Assim o funcional (específico para cada estado α) se torna:

$$F_\alpha(c^\alpha) = \frac{\langle \sum_i c_i^\alpha \phi_i | (\hat{H}_{el} - E_0^\alpha) | \sum_i c_i^\alpha \phi_i \rangle}{1 + G \sum_{i \notin \text{int}} c_i^\alpha \phi_i} \quad (2.99)$$

Onde E_0^α corresponde à energia do α -ésimo estado, proveniente do espaço interno e

$$G = \frac{1 - (n_{el} - 3)(n_{el} - 2)}{n_{el}(n_{el} - 1)}, \text{ onde } n_{el} \text{ é o número de elétrons correlacionados.}$$

A justificativa teórica para o uso deste fator é bastante elaborada e provém do método Coupled Cluster, nesta expressão o espaço de referência é normalizado, e o fator G representa uma correção feita no espaço não-interno, de modo a se aproximar do funcional exato. O método MR-AQCC é bastante superior ao método de Davidson, no que se refere à correção para a falta de extensividade no método MR-CISD, mas possui eficiência similar ao ACPF. As contribuições das CSFs mudam, em relação ao cálculo CI. Isso leva, em algumas situações, ao chamado problema dos estados intrusos (*intruder states*), caracterizado por contribuições significativas das CSFs que estão fora do espaço de referência. Em outras palavras, as CSFs de referência podem deixar de representar tão bem a função de onda final, como no caso do cálculo MR-CISD puro. Outra limitação consiste no fato de o MR-AQCC não mais ser variacional, ao contrário do MR-CISD.

3 Detalhes Computacionais

Cálculos de otimização de geometria foram realizados com os métodos mono-configuracionais Couplet Cluster (CCSD(T)) e Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP2) seguidos de cálculos de frequência vibracional harmônica e conseqüentemente as energias do ponto zero (ZPE). Os cálculos foram realizados com funções de onda nas formulações restrita (R) e não-restrita (U) tanto para o método de Hartree-Fock, como para os métodos de correlação eletrônica. Como exemplo de notação de cálculos restrito Hartree Fock e Coupled Cluster teremos RHF-RCCSD(T), ou restrito Hartree Fock e não restrito *Coupled Cluster*, RHF-UCCSD(T).

Para os métodos multiconfiguracionais CASSCF, MRCI, CASPT2, MR-AQCC foram realizados cálculos pontais em várias distâncias, desde aquelas perto do equilíbrio, como também à distância maiores para procurar descrever a dissociação. Nestes casos as constantes espectroscópicas foram calculadas numericamente fazendo um ajuste por uma função polinomial dos pontos calculados, seguido por análise de Dunham. Este trabalho, utilizando os métodos multiconfiguracionais, apresenta as curvas de energia potencial das moléculas NO, NS, PO, e PS os e seus respectivos cátions e ânions, para os estados fundamentais. O espaço ativo utilizado, foi o espaço de valência (11 elétrons distribuídos em 8 orbitais). Nas **Figura 2 – 4** estão apresentados os orbitais moleculares CASSCF da molécula NO.

NO

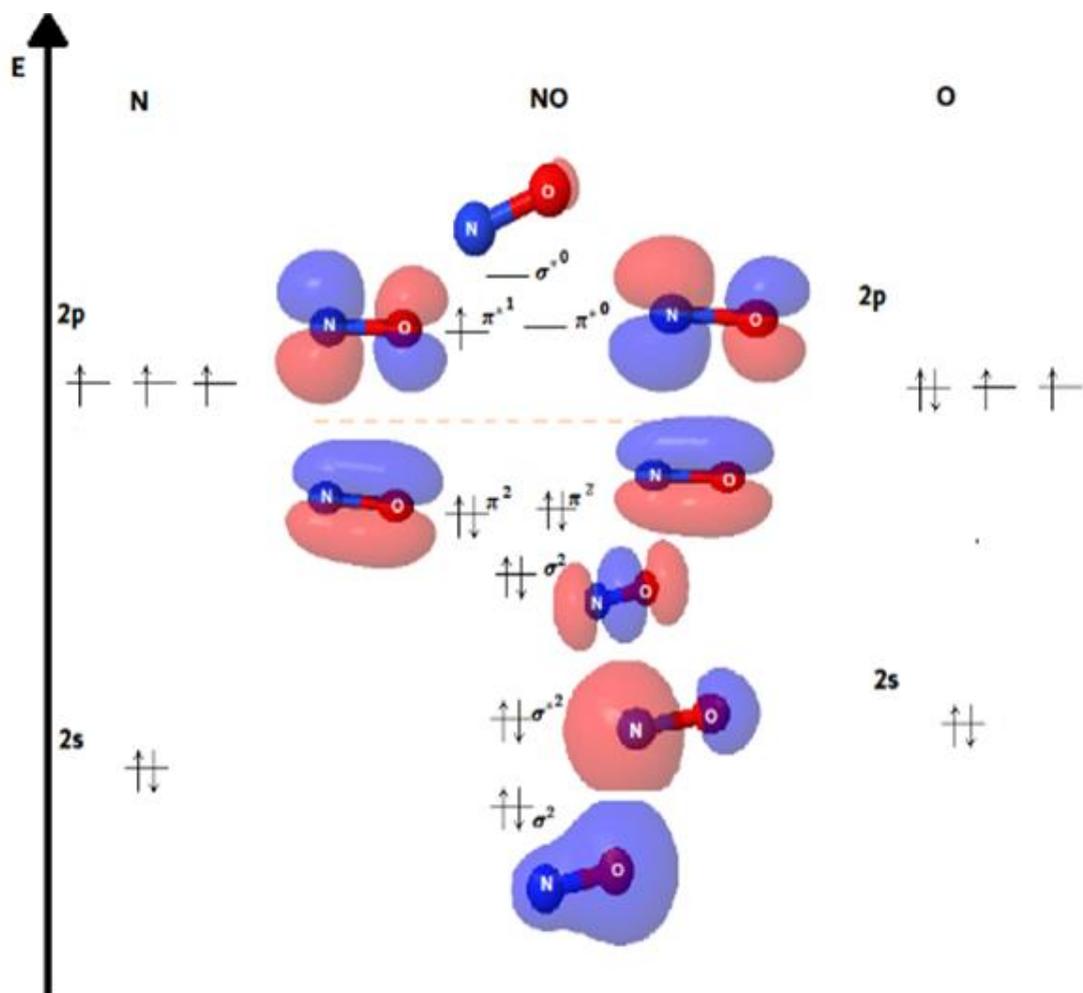


Figura 2. Orbitais moleculares do espaço ativo da molécula NO calculados pelo método CASSCF/aug-cc-pVQZ

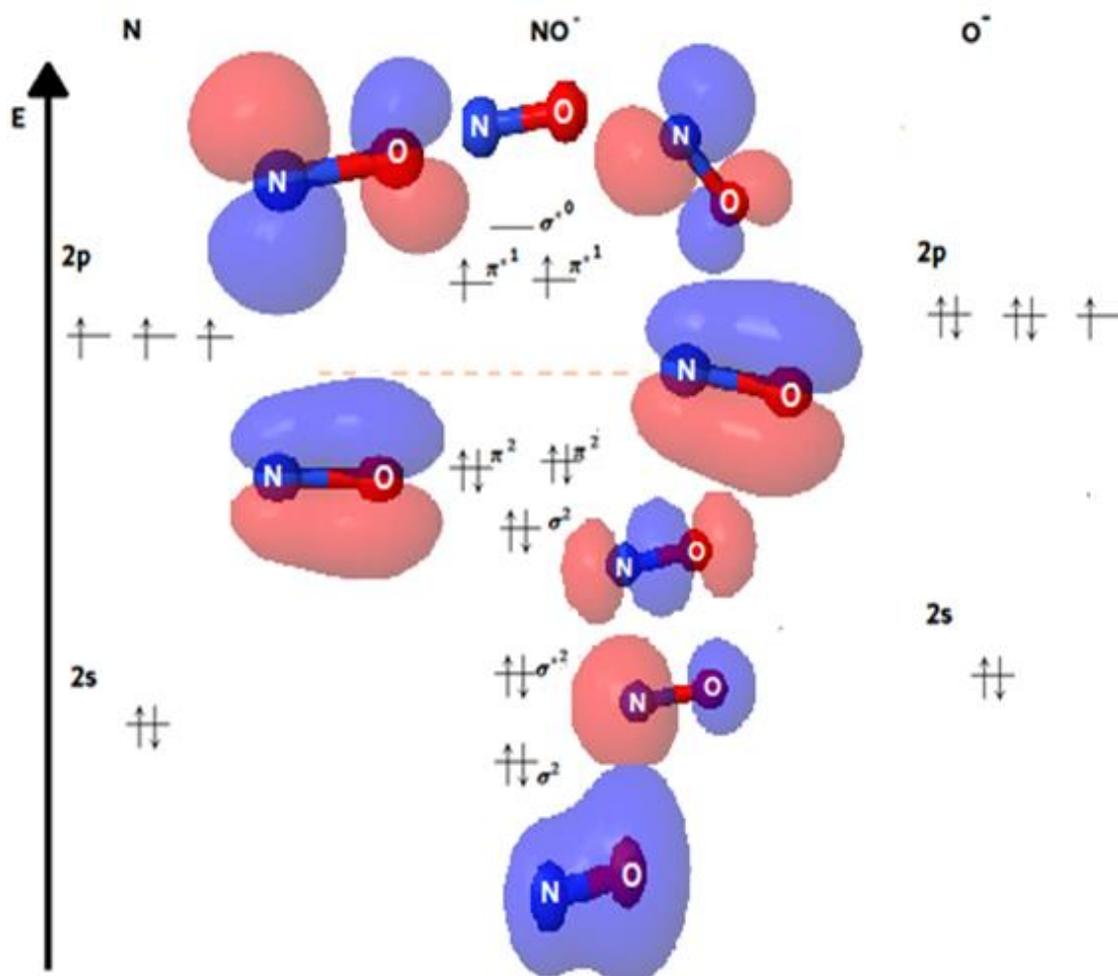
NO⁻

Figura 3. Orbitais moleculares do espaço ativo da molécula NO⁻ calculados pelo método CASSCF/aug-cc-pVQZ

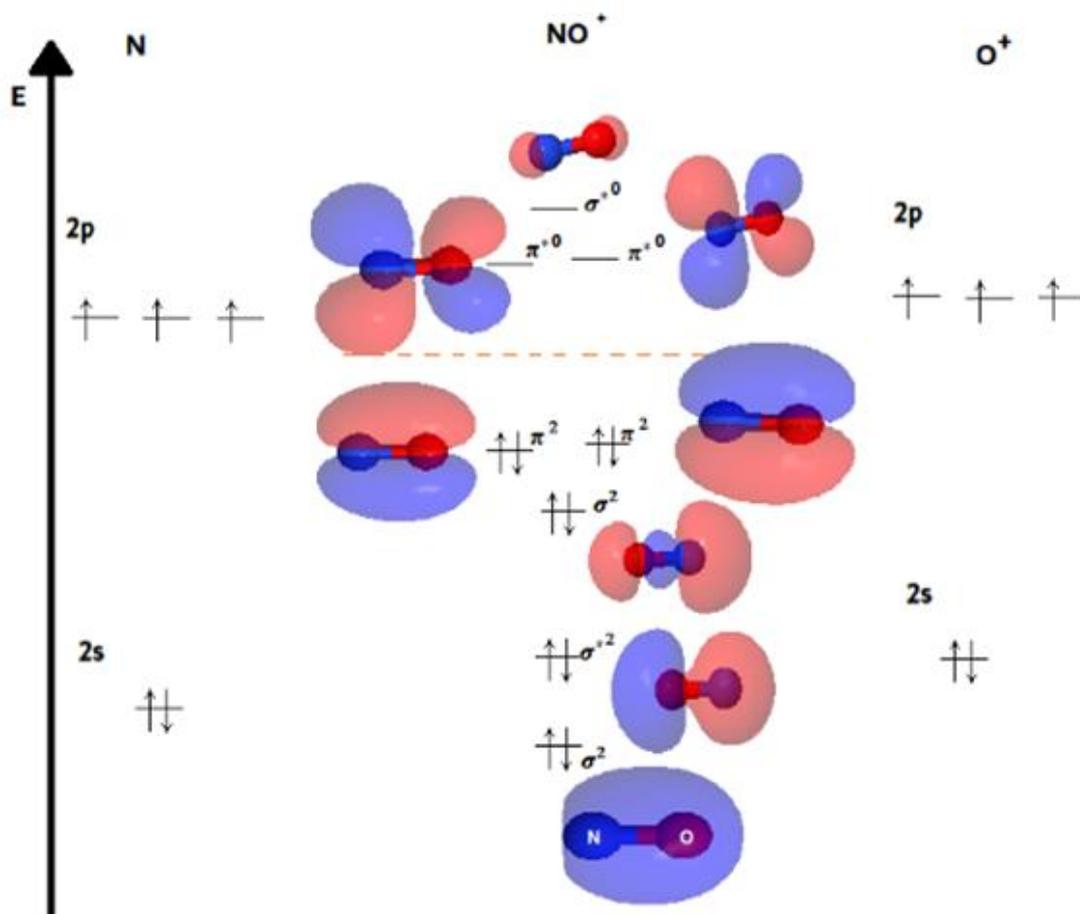
NO⁺

Figura 4. Orbitais moleculares do espaço ativo da molécula NO⁺ calculados pelo método CASSCF/aug-cc-pVQZ

Na construção das curvas de energia potencial (PECs) do estado fundamental, cálculos pontuais foram realizados primeiramente utilizando o método CASSCF e, em seguida pela abordagem MRCI(WERNER; KNOWLES, 1988) com correção de Davidson (MRCI+Q) e pelo método MR-AQCC(SZALAY, 2008).

Os cálculos foram realizados utilizando os conjuntos base de Dunning aug-cc-pVnZ ($n = 4 - 6$) (DUNNING, 1989). A seguir, os resultados foram extrapolados para o limite do conjunto base completo (*complete basis set*, CBS) usando a expressão proposta por Halkier et al (HALKIER et al., 1998), dada por:

$$E_{\text{CBS}} = \frac{n^3 E(n) - (n-1)^3 E(n-1)}{n^3 - (n-1)^3} \quad (3.1)$$

Para os métodos com correlação eletrônica, também foram realizados cálculos para inclusão das correções relativísticas, utilizando o Hamiltoniano Douglas–Kroll–Hess (DKH) (NAKAJIMA; HIRAO, 2012) com o conjunto de base aug-cc-pV5Z-DK (DE JONG; HARRISON; DIXON, 2001). Também, foram realizados cálculos para inclusão dos efeitos de spin-órbita (SO) com o conjunto base aug-cc-pV5Z, e cálculos para estimar a correção caroço-valência (CV) com a base aug-cc-pwCV5Z. Desta forma, várias propriedades espectroscópicas das moléculas de estudo foram calculadas, como a distância de equilíbrio, constante vibracional, afinidade eletrônica, potencial de ionização. Estas correções são obtidas fazendo a diferença das energias calculadas no mesmo conjunto base, com e sem a contribuição.

Para os cálculos da afinidade eletrônica e o potencial de ionização, as correções CV, DKH e SO, foram incluídas de forma aditiva, ou seja:

$$AE = AE_0 + CV + DKH + SO \quad (3.2)$$

$$PI = PI_0 + CV + DKH + SO \quad (3.3)$$

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com os códigos computacionais Gaussian G09 (M. J. FRISCH, et al., 2009), Molpro (WERNER et al., 2012) e COLUMBUS (LISCHKA et al., 2011) (SZALAY; MÜLLER; LISCHKA, 2000)(LISCHKA, et al., 2017).

4 Resultados e Discussões

Dividimos a apresentação de resultados em partes, primeira parte tratará da Afinidade Eletrônica (AE) e o Potencial de Ionização (PI) de todas as moléculas estudadas com correção da energia do ponto zero (ZPE) para os métodos CCSD(T), MRCI com correção de Davidson, MP2, CASPT2, e MRAQCC seguindo das correções relativísticas via Hamiltoniano Douglas–Kroll–Hess (DKH), spin-órbita, e caroço-valência. Em todo o texto, utilizamos as seguintes siglas para representar as várias formas de cálculos da afinidade eletrônica. AE_e representa a afinidade eletrônica calculada pela diferença de energias na distância de equilíbrio das espécies, AE_0 representa a afinidade eletrônica calculada pela diferença de energia das espécies no nível vibracional zero, e AE representa a diferença de energia das espécies com as correções calculadas conforme a **equação 3.2**. Na sequência apresentaremos as propriedades espectroscópicas, distância de equilíbrio (r_e), constante vibracional harmônica (ω_e), usando os conjuntos bases quadrupla quártupla e sêxtupla-zeta. Dando continuidade, apresentaremos as curvas de potencial, para descrevermos a quebra de ligação das moléculas. Como já exposto, este trabalho buscou entender a performance dos métodos de estrutura eletrônica atuais para as propriedades espectroscópicas das moléculas isovalentes em estudo. Ou seja, baseando-se nos dados experimentais disponíveis na literatura, qual a concordância? Essa concordância é similar para todas as moléculas? Para a AE e o PI, após a realização dos cálculos com correlação dos elétrons de valência usando o operador não relativístico e extrapolação para o conjunto base infinito, foram propostas algumas correções, como a correlação dos elétrons do caroço, energia do ponto zero, de spin-orbita e efeitos relativísticos. Quais correções são mais importantes para cada sistema molecular? Ao longo da discussão deste capítulo abordaremos estes pontos.

4.1 Afinidade Eletrônica (AE)

Afinidade eletrônica (AE) é a definida como a quantidade de energia liberada ou gasta quando um elétron é adicionado a um átomo neutro ou molécula no estado gasoso para formar um íon negativo. Sua grandeza é dada pela diferença de energia dos estados fundamentais da espécie neutra e do seu ânion ($AE = E_{\text{neutra}} - E_{\text{ânion}}$). Como sabemos, teoricamente, calculamos a energia eletrônica na distância de equilíbrio (E_e). Contudo, a molécula não vive no mínimo de energia em r_e , pois ela possui vibração e assim, o mínimo de energia deve ser em referência

ao primeiro estado vibracional que é conhecido como de energia do ponto zero (*zero-point energy*, ZPE), que denotaremos como $E_0 = E_e + \text{ZPE}$. Assim, podemos obter a afinidade eletrônica em relação às duas grandezas. Na **Figura 5**, ilustra-se esquematicamente as duas grandezas, onde no decorrer do texto usaremos a notação AE_e e AE_0 para a medida em relação a energia eletrônica e a energia do ponto zero, respectivamente. Ainda na Figura 6, está ilustrado o PI, que trataremos no tópico seguinte.

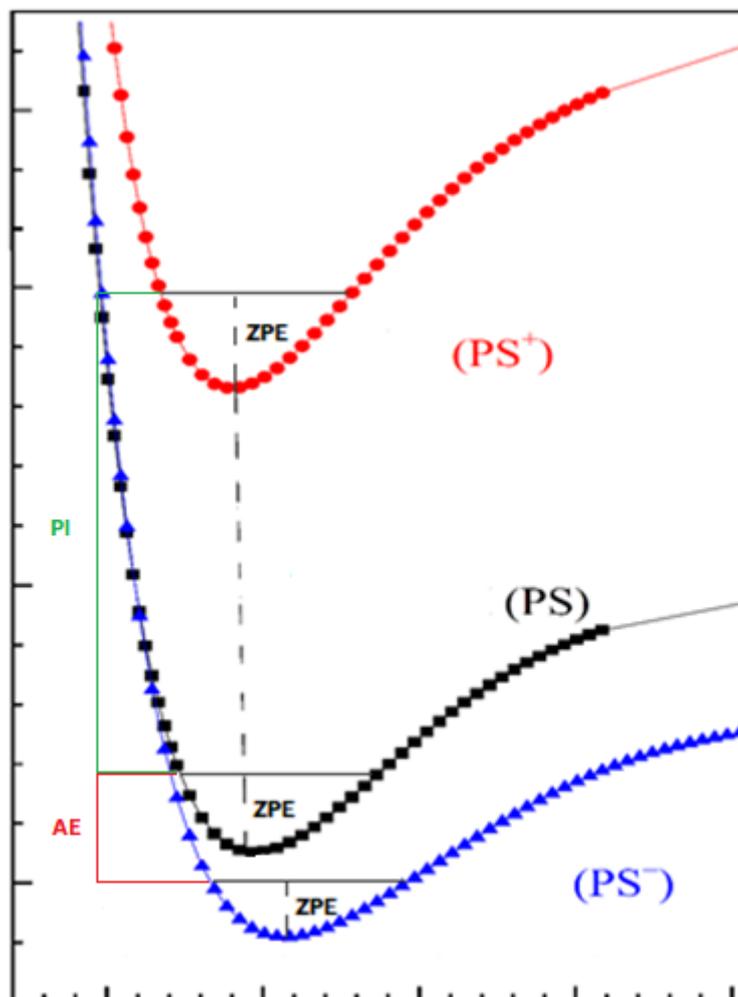
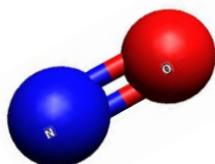
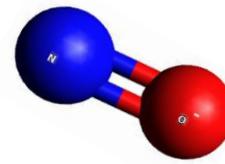


Figura 5. Ilustração da Afinidade Eletrônica e do Potencial de Ionização



4.1.1 Afinidade Eletrônica do Monóxido de Nitrogênio - NO



Como já mencionado na Introdução, a afinidade eletrônica, é uma grandeza bastante sensível para o cálculo de estrutura eletrônica de algumas moléculas. No caso da molécula NO, ela é muito pequena, igual a $0,026 \pm 0,005$ eV ($0,6 \pm 0,1$ kcal/mol; 210 ± 40 cm⁻¹) (TRAVERS; COWLES; ELLISON, 1989), ou seja, $0,017$ eV ($0,4$ kcal/mol; 137 cm⁻¹) menor que o valor da precisão química, que é de 1 kcal/mol ($0,043$ kcal/mol; 347 cm⁻¹). Ou seja, o ânion e a espécie neutra são quase-degenerados.

As AE_e e AE_0 calculadas com os métodos CCSD(T), MP2, CASSCF MRCI, MRCI+Q, CASPT2 e MRAQCC com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ ($n = 4 - 6$) e extrapolados para o limite CBS encontram-se apresentadas na **Tabela 1**. A diferença com o valor experimental (Δ_{exp}) e a diferença entre as energias do ponto zero (Δ_{ZPE}) (contribuição da energia do ponto zero) também estão apresentadas na Tabela 1.

Vale salientar que pelos resultados obtidos, a contribuição das energias do ponto zero, dado por Δ_{ZPE} , é da ordem da grandeza da própria afinidade eletrônica, dependendo do método ela varia de $0,023$ eV ($0,5$ kcal/mol; 186 cm⁻¹) a $0,044$ eV (1 kcal/mol; 355 cm⁻¹). Os resultados UHF-UMP2 nos parecem muito alto, aproximadamente $0,11$ eV ($2,5$ kcal/mol; 887 cm⁻¹). Considerando só a AE_e a maioria dos métodos utilizados deixam o ânion menos estável que a espécie neutra, com exceção dos métodos RHF-UCCSD(T), UHF-UCCSD(T) e RHF-CASPT2, mas conforme já discutido a AE é muito baixa e os estados são quase degenerados.

O método multiconfiguracional CASPT2 superestima o ânion com valores de AE_e igual a $0,2$ eV ($4,6$ kcal/mol; 1613 cm⁻¹). Resultado oposto ao método MP2 que subestima a energia do ânion com valores de AE_e entre $-0,07$ eV ($-1,6$ kcal/mol; -565 cm⁻¹) a $-0,09$ eV ($-2,1$ kcal/mol; -726 cm⁻¹). O método que inclui a correlação dinâmica, o MRCI com valor igual a $-0,48$ eV ($-11,1$ kcal/mol; -3871 cm⁻¹), embora a correção de Davidson, que corrige a consistência no tamanho, leva a um valor de $-0,28$ eV ($-6,5$ kcal/mol; -2258 cm⁻¹). Note que o resultado MRAQCC, que é um método consistente no tamanho, é igual a $-0,19$ eV ($-4,4$ kcal/mol; -1532 cm⁻¹). Estes resultados indicam que o conjunto de referência é pequeno, como já reportados na literatura, onde resultados incluindo um espaço ativo maior levaram a

resultados mais próximos dos esperados (STAMPFUSS; WENZEL, 2003), ou seja, valores quase degenerados. Neste sentido, utilizando o conjunto base aug-cc-pV5Z, realizamos cálculos MRCI+Q e CASPT2, somente nas distâncias de equilíbrio obtidas com o espaço ativo de valência, e incluindo os orbitais moleculares provenientes dos orbitais 3s e 3p, com exceção do último orbital sigma, por restrição computacional. Ou seja, um espaço ativo com 11 elétrons e 15 orbitais, CAS (11,15). Os resultados obtidos para a AE_e são iguais a -0,037 eV (-0,9 kcal/mol; -298 cm^{-1}) e 0,022 eV (0,5 kcal/mol; 177 cm^{-1}), respectivamente. Estes resultados levam a valores na ordem de grandeza dos obtidos com o método CCSD(T)/CBS e assim, mostra a necessidade de incluir mais orbitais no espaço ativo que deve ser adequadamente escolhido levando em consideração a acuraria e o custo computacional. Observe que a necessidade de maior correlação dinâmica é demonstrada pelos resultados obtidos com o método monoconfiguracional CCSD(T), como também já reportado anteriormente (MCCARTHY; ALLINGTON; GRIFFITH, 1998) e (ARRINGTON; DUNNING; WOON, 2007). Veja também que como estamos comparando resultados abaixo do valor da precisão química, os resultados CCSD(T) dependem tanto da utilização da versão restrita ou não-restrita, como dos orbitais moleculares.

Como sabemos, o valor da afinidade eletrônica obtida com a energia do ponto zero é a mais adequada para ser comparado ao resultado experimental. Desta forma, toda a análise realizada para AE_e muda somente para os resultados onde seus valores são mais próximos do experimental, pois como afirmado acima, a contribuição ZPE é da ordem de grandeza do valor experimental da AE. Assim, os nossos melhores resultados para AE_0 são aqueles obtidos com os métodos RHF-RCCSD(T)/CBS_{5,6} (0,0227 eV; 0,5 kcal/mol; 183 cm^{-1}) e RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6} (0,0453 eV; 1,0 kcal/mol; 365 cm^{-1}) que diferem do valor experimental (0,026±0,005 eV; 0,6±0,1 kcal/mol; 210±40 cm^{-1}) por 0,0033eV (0,1 kcal/mol; 27 cm^{-1}) e 0,019 eV (0,4 kcal/mol; 153 cm^{-1}), respectivamente. Veja que os dois resultados estão dentro da precisão química. O resultado UHF-UMP2 difere do experimental por apenas 0,005 eV(0,1 kcal/mol; 40 cm^{-1}) e como suas energias do ponto zero estão superestimadas, devemos ter alguns cancelamentos de erros. Desta forma, além dos resultados numéricos obtidos com a energia eletrônica e a contribuição da energia do ponto zero, é importante analisar outras contribuições para fazermos uma análise mais apropriada. Usando um jargão da literatura, deve-se buscar o “resultado exato pela razão exata”. Desta forma, como realizado por Arrington et al.(ARRINGTON; DUNNING; WOON, 2007) as contribuições caroço-valência, relativística e de spin-orbita foram analisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 1. Afinidade Eletrônica do NO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	AE _e	Δ _{expe}	AE ₀	Δ _{exp0}	Δ _{ZPE}
RHF-UCCSD(T)	4	-0,0018	0,0278	0,0301	-0,0041	0,0319
	5	0,0044	0,0216	0,0365	-0,0105	0,0321
	6	0,0080	0,0180	0,0402	-0,0142	0,0322
	CBS _{4,5}	0,0110	0,0150	0,0432	-0,0172	0,0322
	CBS _{5,6}	0,0130	0,0130	0,0453	-0,0193	0,0323
RHF-RCCSD(T)	4	-0,0236	0,0496	0,0078	0,0182	0,0314
	5	-0,0176	0,0436	0,0138	0,0122	0,0314
	6	-0,0140	0,0400	0,0176	0,0084	0,0316
	CBS _{4,5}	-0,0113	0,0373	0,0202	0,0058	0,0315
	CBS _{5,6}	-0,0092	0,0352	0,0227	0,0033	0,0319
UHF-UCCSD(T)	4	-0,0003	0,0263	0,0438	-0,0178	0,0441
	5	0,0056	0,0204	0,0496	-0,0236	0,0440
	6	0,0091	0,0169	0,0530	-0,0270	0,0439
	CBS _{4,5}	0,0118	0,0142	0,0556	-0,0296	0,0438
	CBS _{5,6}	0,0138	0,0122	0,0577	-0,0317	0,0439
RHF-MRCI + D	4	-0,1800	0,2060	-0,1484	0,1744	0,0316
	5	-0,1786	0,2046	-0,1470	0,1730	0,0316
	6	-0,1753	0,2013	-0,2020	0,2280	-0,0267
	CBS _{4,5}	-0,1771	0,2031	-0,1455	0,1715	0,0316
	CBS _{5,6}	-0,1708	0,1968	-0,2777	0,3037	-0,1069
RHF-MRCI	4	-0,4900	0,5160	-0,4588	0,4848	0,0312
	5	-0,4897	0,5157	-0,4584	0,4844	0,0313
	6	-0,4867	0,5127	-0,5111	0,5371	-0,0244
	CBS _{4,5}	-0,4893	0,5153	-0,4580	0,4840	0,0313
	CBS _{5,6}	-0,4826	0,5086	-0,5834	0,6094	-0,1008
RHF-CASPT2	4	0,0886	-0,0626	0,1206	-0,0946	0,0320
	5	0,1045	-0,0785	0,1364	-0,1104	0,0319
	6	0,1442	-0,1182	0,1764	-0,1504	0,0322
	CBS _{4,5}	0,1211	-0,0951	0,1531	-0,1271	0,0320
	CBS _{5,6}	0,1989	-0,1729	0,2313	-0,2053	0,0324
RHF-MRAQCC	4	-0,2276	0,2536	-0,1959	0,2219	0,0317
	5	-0,2256	0,2516	-0,1939	0,2199	0,0317
	6	-0,2237	0,2497	-0,1926	0,2186	0,0311
	CBS _{4,5}	-0,2236	0,2496	-0,1918	0,2178	0,0318
	CBS _{5,6}	-0,2210	0,2470	-0,1908	0,2168	0,0302

Continuação da Tabela 1. Afinidade Eletrônica do NO

Métodos	n	AEe	Δ_{expe}	AE0	Δ_{exp0}	Δ_{ZPE}
RHF-RMP2	4	-0,1036	0,1296	-0,0809	0,1069	0,0227
	5	-0,0909	0,1169	-0,0678	0,0938	0,0231
	6	-0,0835	0,1095	-0,0603	0,0863	0,0232
*	CBS _{4,5}	-0,0777	0,1037	-0,0542	0,0802	0,0235
	CBS _{5,6}	-0,0733	0,0993	-0,0500	0,0760	0,0233
UHF-UMP2	4	-0,1094	0,1354	0,0030	0,0230	0,1124
	5	-0,1012	0,1272	0,0098	0,0162	0,1110
	6	-0,0959	0,1219	0,0146	0,0114	0,1105
	CBS _{4,5}	-0,0927	0,1187	0,0169	0,0091	0,1096
	CBS _{5,6}	-0,0885	0,1145	0,0212	0,0048	0,1097
CCSD/AV5Z				0,024 ^a		
CCSD(T)/aug-cc- pVTZ				0,032 ^b		
MRCI(TQ)-DAV				0,034 ^c		
CCSD(T)/aV6Z		0,008 ^d				
CCSD(T)/daV6Z		0,010 ^d				
(TRAVERS; COWLES; ELLISON, 1989)				Exp.	0,026	$\pm 0,005$

^a(KALCHER, 2002) ^b(MCCARTHY; ALLINGTON; GRIFFITH, 1998) ^c(STAMPFUSS; WENZEL, 2003)

^d(ARRINGTON; DUNNING; WOON, 2007)

* Δ_{expe} e Δ_{exp0} são as diferenças da AEe com o valor experimental, Δ_{ZPE} é a diferença das energias do ponto zero. Todas as variáveis estão em eV.

Na **Tabela 2** encontram-se apresentadas as correções de caroço-valência (CV), relativística e de spin-orbita calculadas para a afinidade eletrônica do NO. As correções da correlação do caroço-valência (CV) foram calculadas com os métodos RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), UHF-UCCSD(T), com a base aug-cc-pwCV5Z. A contribuição relativística foi calculada usando o Hamiltoniano de Douglas-Kroll (DKH) com os métodos MRCI, RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T) e CASPT2, com a base aug-cc-pV5Z-DK. E a contribuição de spin-órbita (SO), com o método MRCI com a base aug-cc-pV5Z.

Tabela 2. Correções: caroço-valência - CV, efeito relativístico – DKH, Spin-orbita - SO, com os métodos UHF-UCCSD(T), RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), UHF-UMP2, RHF-RMP2, RHF-CASPT2, RHF-MRCI. Todas as grandezas estão em eV.

Spin-orbita	SO_EA_ RHF_MRCI	-0,0076
Caroço-Valência	CV_EA_ RHF_RCCSD(T)	-0,0002
	CV_EA_ RHF_UCCSD(T)	0,0001
	CV_EA_UHF_UCCSD(T)	0,0015
Efeito relativístico	DKH_EA_ RHF_MRCI	-0,0063
Douglas-Kroll	DKH_EA_ RHF_MRCI+D	-0,0060
	DKH_EA_ RHF_ RCCSD(T)	-0,0061
	DKH_EA_ RHF_ UCCSD(T)	-0,0058
	DKH_EA_ RHF_ CASPT2	0,0005

A contribuição da correção da correlação do caroço-valência calculada pelas três versões do método CCSD(T) são muito pequenas e praticamente iguais. Veja também que a correção relativística calculadas pelos vários métodos também são praticamente iguais. Desta forma, utilizaremos as correções DKH e CV calculadas pelo método RHF-UCCSD(T), e a correção de SO calculada pelo método MRCI para serem consideradas como as contribuições junto aos valores de AE_0 de todos os métodos, para todas as moléculas seguintes, usando a seguinte fórmula de aditividade:

$$AE = AE_0 + CV (0,001) + DKH (-0,0058) + SO (-0,0076) \quad (4.5)$$

A notação da afinidade eletrônica (AE) é a afinidade eletrônica, com com as correções estão apresentadas na **Tabela 3**. As contribuições das correções são pequenas, mas como o valor da afinidade eletrônica é bem pequeno, estas contribuições devem representar valores calculados mais acurados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 3. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula NO (em eV).

Métodos	n	AE_0	$AE_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-UCCSD(T)	4	0,0301	0,0168	0,0092
	5	0,0365	0,0232	0,0028
	6	0,0402	0,0269	-0,0009
	CBS _{4,5}	0,0432	0,0299	-0,0039
	CBS _{5,6}	0,0453	0,0320	-0,0060
RHF-RCCSD(T)	4	0,0078	-0,0055	0,0315
	5	0,0138	0,0005	0,0255
	6	0,0176	0,0043	0,0217
	CBS _{4,5}	0,0202	0,0069	0,0191
	CBS _{5,6}	0,0227	0,0094	0,0166
UHF-UCCSD(T)	4	0,0438	0,0305	-0,0045
	5	0,0496	0,0363	-0,0103
	6	0,0530	0,0397	-0,0137
	CBS _{4,5}	0,0556	0,0423	-0,0163
	CBS _{5,6}	0,0577	0,0444	-0,0184
RHF-MRCI + D	4	-0,1484	-0,1617	0,1877
	5	-0,1470	-0,1603	0,1863
	6	-0,2020	-0,2153	0,2413
	CBS _{4,5}	-0,1455	-0,1588	0,1848
	CBS _{5,6}	-0,2777	-0,2910	0,3170
RHF-MRCI	4	-0,4588	-0,4721	0,4981
	5	-0,4584	-0,4717	0,4977
	6	-0,5111	-0,5244	0,5504
	CBS _{4,5}	-0,4580	-0,4713	0,4973
	CBS _{5,6}	-0,5834	-0,5967	0,6227
RHF-CASPT2	4	0,1206	0,1073	-0,0813
	5	0,1364	0,1231	-0,0971
	6	0,1764	0,1631	-0,1371
	CBS _{4,5}	0,1531	0,1398	-0,1138
	CBS _{5,6}	0,2313	0,2180	-0,1920
RHF-MRAQCC	4	-0,1959	-0,2092	0,2352
	5	-0,1939	-0,2072	0,2332
	6	-0,1926	-0,2059	0,2319
	CBS _{4,5}	-0,1918	-0,2051	0,2311
	CBS _{5,6}	-0,1908	-0,2041	0,2301

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 3. Afinidade Eletrônica, AE = AE₀+SO+CV+DKH

Métodos	n	AE ₀	AE ₀ +SO+CV+DKH	Δ _{exp}
RHF-RMP2	4	-0,0809	-0,0942	0,1202
	5	-0,0678	-0,0811	0,1071
	6	-0,0603	-0,0736	0,0996
	CBS _{4,5}	-0,0542	-0,0675	0,0935
	CBS _{5,6}	-0,0500	-0,0633	0,0893
UHF-UMP2	4	0,0030	-0,0103	0,0363
	5	0,0098	-0,0035	0,0295
	6	0,0146	0,0013	0,0247
	CBS _{4,5}	0,0169	0,0036	0,0224
	CBS _{5,6}	0,0212	0,0079	0,0181
CAS-ACPF			0,016 ^a	
CCSD(T)/d-aug-cc-pV6Z			0,028 ^b	
(TRAVERS; COWLES; ELLISON, 1989) Exp.			0,026	± 0,005

^a(KALCHER, 2002) ^b(ARRINGTON; DUNNING; WOON, 2007)

Embora o método MRCI leve a esta diferença na AE, como sabemos ele é a metodologia adequada para descrever a quebra da ligação química, e será utilizado nos cálculos das curvas de potencial para as moléculas de estudo, conforme discutido em seção posterior.

Como já discutido, os nossos melhores resultados obtidos com o método CCSD(T) nas versões RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6} (0,032 eV; 0,7 kcal/mol; 258 cm⁻¹) e RHF-RCCSD(T)/CBS_{5,6} (0,009 eV; 0,2 kcal/mol; 73 cm⁻¹) apresentam valores que diferem do valor experimental (0,026±0,005 eV; 0,6±0,1 kcal/mol; 210±40 cm⁻¹) por -0,006 eV (0,1 kcal/mol; 48 cm⁻¹) e 0,017 eV (0,4 kcal/mol; 137 cm⁻¹). Como já mencionado, Arrington et al. (ARRINGTON; DUNNING; WOON, 2007) usando a mesma metodologia, mas com um conjunto base com a adição de mais funções difusas (d-aug-cc-pVnZ) obteve um valor igual a 0,0284 eV (0,7 kcal/mol; 229 cm⁻¹). Observe que o nosso resultado RHF-UCCSD(T) com a base aug-cc-pV6Z é igual a 0,0269 eV (0,6 kcal/mol; 217 cm⁻¹). A correção de Davidson no cálculo RHF-MRCI melhora o resultado CBS_{5,6} de -0,5967 eV (-13,8 kcal/mol; -4813 cm⁻¹) para -0,2910 eV (-6,7 kcal/mol; -2347 cm⁻¹). Observe também que o resultado com o método RHF-CASPT2/CBS_{5,6}, igual a 0,218 eV (5,0 kcal/mol; 1758 cm⁻¹), superestima o valor da AE da mesma ordem de grandeza que os métodos MRCI-D e MRAQCC subestimam. Como também já exposto, os resultados com o método MP2 são bem próximos do valor experimental que é atribuído a cancelamentos de erros. Na **Figura 6** apresentamos a contribuição das correções no cálculo da AE final, ou seja, AE₀+SO+CV+DK. Perceba que a contribuição mais expressiva é a correção ZPE, segunda coluna AE₀, e a menor contribuição é o SO, terceira coluna. O CBS apresentou

um resultado maior que o cálculo 6Z, que foi o que melhor se aproximou do experimental, com uma diferença de 0,0009 eV (0,0 kcal/mol; 7 cm⁻¹), talvez a base 6Z já seja o limite do método.

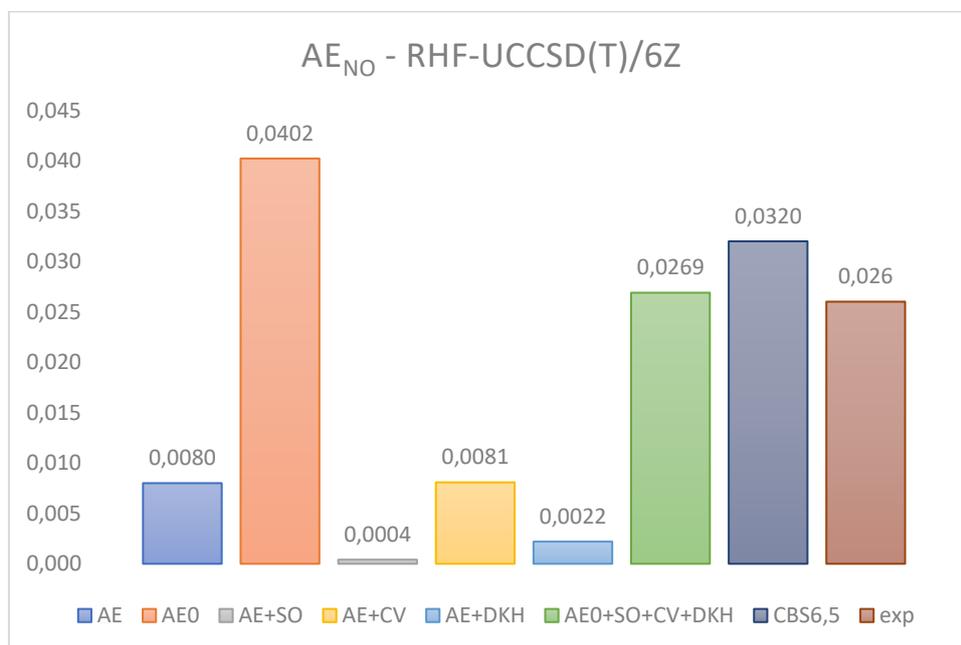
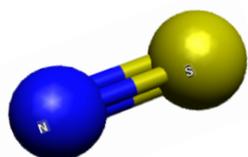
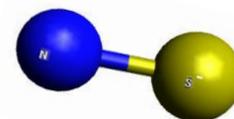


Figura 6. Representação das correções na afinidade eletrônica do NO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z



4.1.2 Afinidade Eletrônica do Monossulfito de Nitrogênio - NS



De forma sistemática, todas as moléculas estudadas neste trabalho, tiveram seus cálculos reproduzidos com os mesmos métodos e as mesmas bases atômicas, logo a descrição será muito semelhante ao apresentado na molécula NO, e assim será para as próximas moléculas. Os resultados para a AE da molécula NS encontram-se representados na **Tabela 4**. Como esperado, a AE_e, ou seja, sem atribuímos a ZPE, o método CCSD(T) mostrou ser o nosso melhor resultado, em que difere na ordem de 0,01 eV (0,2 kcal/mol; 81 cm⁻¹) a 0,05 eV (1,2 kcal/mol; 403 cm⁻¹) no limite CBS₅₋₆ do experimental. Neste caso o CASPT2 a AE_e difere do experimental -0,0212 eV (-0,5 kcal/mol; -171 cm⁻¹). Já o resultado MRCI, mesmo com a correção de Davidson subestima a AE_e em 0,1679 eV (3,9 kcal/mol; 1354 cm⁻¹). E os demais métodos, o MRAQCC são semelhante aos resultados MP2 subestimando em aproximadamente 0,2 eV (4,6 kcal/mol; 1613 cm⁻¹). O efeito da contribuição da energia do ponto zero (ZPE) é numericamente

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

menor que para a molécula NO, aproximadamente igual a 0,02 eV (0,5 kcal/mol; 161 cm^{-1}). No caso da molécula de NO o ZPE (0,032 eV; 0,7 kcal/mol; 258 cm^{-1}) era da ordem da AE (0,026 eV; 0,6 kcal/mol; 210 cm^{-1}), e na molécula NS essa relação de proporção não se mantém, sendo a AE_{exp} do NS é 1,193 eV (27,5 kcal/mol; 9622 cm^{-1}), e o ZPE (0,018 eV; 0,4 kcal/mol; 145 cm^{-1}), o nosso melhor resultado para AE_0 com o método RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6}, é igual a 1,224 eV (28,2 kcal/mol; 9872 cm^{-1}), diferindo do experimental por 0,03 eV (0,7 kcal/mol; 242 cm^{-1}). O RHF-MRCI/CBS_{5,6} a AE_0 é 0,7808 eV (18 kcal/mol; 6298 cm^{-1}), acima do experimental por 0,4132eV (9,5 kcal/mol; 3333 cm^{-1}), com a correção de Davidson a AE_0 fica 1,0431eV (24,1 kcal/mol; 8413 cm^{-1}), caindo a diferença com o experimental para 0,1509 eV (3,5 kcal/mol; 1217 cm^{-1}). O CASPT2 difere 0,02 eV (0,5 kcal/mol; 161 cm^{-1}), mantendo o cancelamento de erro.

Tabela 4. Afinidade Eletrônica do NS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	AE_e	Δ_{exp_e}	AE_0	Δ_{exp_0}	Δ_{ZPE}
RHF-UCCSD(T)	4	1,2036	-0,0096	1,2213	-0,0273	0,0177
	5	1,2015	-0,0075	1,2192	-0,0252	0,0177
	6	1,2035	-0,0095	1,2212	-0,0272	0,0177
	CBS _{4,5}	1,1993	-0,0053	1,2171	-0,0231	0,0178
	CBS _{5,6}	1,2063	-0,0123	1,2240	-0,0300	0,0177
RHF-RCCSD(T)	4	1,1758	0,0182	1,1941	-0,0001	0,0183
	5	1,1731	0,0209	1,1915	0,0025	0,0184
	6	1,1749	0,0191	1,1935	0,0005	0,0186
	CBS _{4,5}	1,1703	0,0237	1,1888	0,0052	0,0185
	CBS _{5,6}	1,1774	0,0166	1,1962	-0,0022	0,0188
UHF-UCCSD(T)	4	1,2454	-0,0514	1,2641	-0,0701	0,0187
	5	1,2419	-0,0479	1,2607	-0,0667	0,0188
	6	1,2012	-0,0072	1,2195	-0,0255	0,0183
	CBS _{4,5}	1,2382	-0,0442	1,2570	-0,0630	0,0188
	CBS _{5,6}	1,1454	0,0486	1,1629	0,0311	0,0175
RHF-MRCI + D	4	1,0322	0,1618	1,0490	0,1450	0,0168
	5	1,0254	0,1686	1,0424	0,1516	0,0170
	6	1,0257	0,1683	1,0427	0,1513	0,0170
	CBS _{4,5}	1,0183	0,1757	1,0354	0,1586	0,0171
	CBS _{5,6}	1,0261	0,1679	1,0431	0,1509	0,0170

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 4. Afinida de Eletrônica do NS

Métodos	n	AE _e	Δexp _e	AE ₀	Δexp ₀	ΔZPE
RHF-MRCI	4	0,7708	0,4232	0,7882	0,4058	0,0174
	5	0,7629	0,4311	0,7804	0,4136	0,0175
	6	0,7631	0,4309	0,7806	0,4134	0,0175
	CBS _{4,5}	0,7546	0,4394	0,7722	0,4218	0,0176
	CBS _{5,6}	0,7633	0,4307	0,7808	0,4132	0,0175
RHF-CASPT2	4	1,1832	0,0108	1,1979	-0,0039	0,0147
	5	1,1940	0,0000	1,2088	-0,0148	0,0148
	6	1,2029	-0,0089	1,2177	-0,0237	0,0148
	CBS _{4,5}	1,2054	-0,0114	1,2202	-0,0262	0,0148
	CBS _{5,6}	1,2152	-0,0212	1,2299	-0,0359	0,0147
RHF-MRAQCC	4	1,0002	0,1938	1,0172	0,1768	0,017
	5	0,9942	0,1998	1,0113	0,1827	0,0171
	6	0,9949	0,1991	1,0120	0,1820	0,0171
	CBS _{4,5}	0,9879	0,2061	1,0051	0,1889	0,0172
	CBS _{5,6}	0,9958	0,1982	1,0129	0,1811	0,0171
RHF-RMP2	4	0,9202	0,2738	0,9444	0,2496	0,0242
	5	0,9324	0,2616	0,9574	0,2366	0,0250
	6	0,9404	0,2536	0,9644	0,2296	0,0240
	CBS _{4,5}	0,9453	0,2487	0,9711	0,2229	0,0258
	CBS _{5,6}	0,9514	0,2426	0,9739	0,2201	0,0225
UHF-UMP2	4	0,9841	0,2099	1,0172	0,1768	0,0331
	5	0,9915	0,2025	1,0270	0,1670	0,0355
	6	0,9977	0,1963	1,0337	0,1603	0,036
	CBS _{4,5}	0,9994	0,1946	1,0372	0,1568	0,0378
	CBS _{5,6}	1,0061	0,1879	1,0429	0,1511	0,0368
CCSD(T)/cc-pVQZ		1,1276 ^a				
(BURNETT et al., 1982)				Exp	1,194	±0,011

^a(CZERNEK; ŽIVNÝ, 2004)

Na **Tabela 5** estão apresentadas as correções de caroço-valência (CV), relativística e de spin-orbita calculadas para a afinidade eletrônica do NS. As correções da correlação do caroço-valência (CV) foram calculadas com os métodos RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), UHF-UCCSD(T), com a base aug-cc-pwCV5Z. A contribuição relativística foi calculada usando o Hamiltoniano de Douglas-Kroll (DKH) com os métodos MRCI, RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T) e CASPT2, com a base aug-cc-pV5Z-DK. E a contribuição de spin-órbita (SO), com o método MRCI com a base aug-cc-pV5Z.

Tabela 5. Contribuições para a Afinidade Eletrônica (em eV) calculadas para a molécula NS

Spin-órbita	SO_EA_RHF_MRCI	-0,0128
Caroço-valência	CV_EA_RHF_UCCSD(T)	-0,0044
Efeito relativístico	DKH_EA_RHF_MRCI	0,0020
Douglas-Kroll	DKH_EA_RHF_MRCI+D	0,0021
	DKH_EA_RHF_RCCSD(T)	0,0020
	DKH_EA_RHF_UCCSD(T)	0,0022
	DKH_EA_RHF_CASPT2	0,0010

Aplicando as correções da Tabela 5 aos valores de AE_0 obtém-se os resultados apresentados na **Tabela 6**. Os resultados CCSD(T) a correção CBS_{5,6} divergem do experimental entre -0,015 eV (-0,3 kcal/mol; -121 cm⁻¹) a 0,046 eV (1,1 kcal/mol; 371 cm⁻¹). Em 2004, Czernek e Zivny (CZERNEK; ŽIVNÝ, 2004) já obtiveram excelente resultado usando o método CCSD(T), correlacionando todos os elétrons e usando a extrapolação CBS com o conjunto base cc-pwCVXZ (X = 2, 3, 4), igual a 1,128 eV (26 kcal/mol; 9098 cm⁻¹) e diferindo do experimental por 0,066 eV (1,5 kcal/mol; 532 cm⁻¹). Como obtido para o NO, usando o espaço ativo de valência, os métodos multiconfiguracionais MRCI e MR-AQCC subestimam a afinidade eletrônica em 0,166 eV (3,8 kcal/mol; 1339 cm⁻¹) e 0,196 eV (4,5 kcal/mol; 1581 cm⁻¹) respectivamente. Anteriormente, Kalcher (KALCHER, 2002) utilizando o método CAS-ACPF/CBS, obteve um resultado (1,047 eV; 24,1 kcal/mol; 8445 cm⁻¹) que é 0,147 eV (3,4 kcal/mol; 1186 cm⁻¹) menor que o valor experimental.

Tabela 6. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculadas para a molécula NS (em eV).

Métodos	n	AE_0	$AE_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-UCCSD(T)	4	1,2213	1,2063	-0,0123
	5	1,2192	1,2042	-0,0102
	6	1,2212	1,2062	-0,0122
	CBS _{4,5}	1,2171	1,2021	-0,0081
	CBS _{5,6}	1,2240	1,2090	-0,0150
RHF-RCCSD(T)	4	1,1941	1,1791	0,0149
	5	1,1915	1,1765	0,0175
	6	1,1935	1,1785	0,0155
	CBS _{4,5}	1,1888	1,1738	0,0202
	CBS _{5,6}	1,1962	1,1812	0,0128

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 6. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculadas para a molécula NS

Métodos	n	AE_0	$AE_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
UHF-UCCSD(T)	4	1,2641	1,2491	-0,0551
	5	1,2607	1,2457	-0,0517
	6	1,2195	1,2045	-0,0105
	CBS _{4,5}	1,2570	1,2420	-0,0480
	CBS _{5,6}	1,1629	1,1479	0,0461
RHF-MRCI + D	4	1,0490	1,0340	0,1600
	5	1,0424	1,0274	0,1666
	6	1,0427	1,0277	0,1663
	CBS _{4,5}	1,0354	1,0204	0,1736
	CBS _{5,6}	1,0431	1,0281	0,1659
RHF-MRCI	4	0,7882	0,7732	0,4208
	5	0,7804	0,7654	0,4286
	6	0,7806	0,7656	0,4284
	CBS _{4,5}	0,7722	0,7572	0,4368
	CBS _{5,6}	0,7808	0,7658	0,4282
RHF-CASPT2	4	1,1979	1,1829	0,0111
	5	1,2088	1,1938	0,0002
	6	1,2177	1,2027	-0,0087
	CBS _{4,5}	1,2202	1,2052	-0,0112
	CBS _{5,6}	1,2299	1,2149	-0,0209
RHF-MRAQCC	4	1,0172	1,0022	0,1918
	5	1,0113	0,9963	0,1977
	6	1,0120	0,9970	0,1970
	CBS _{4,5}	1,0051	0,9901	0,2039
	CBS _{5,6}	1,0129	0,9979	0,1961
RHF-RMP2	4	0,9444	0,9294	0,2646
	5	0,9574	0,9424	0,2516
	6	0,9644	0,9494	0,2446
	CBS _{4,5}	0,9711	0,9561	0,2379
	CBS _{5,6}	0,9739	0,9589	0,2351
UHF-UMP2	4	1,0172	1,0022	0,1918
	5	1,0270	1,0120	0,1820
	6	1,0337	1,0187	0,1753
	CBS _{4,5}	1,0372	1,0222	0,1718
	CBS _{5,6}	1,0429	1,0279	0,1661
CCSD/AV5Z			1,047 ^a	
(BURNETT et al., 1982)		Exp.	1,194	$\pm 0,011$

^a(KALCHER, 2002)

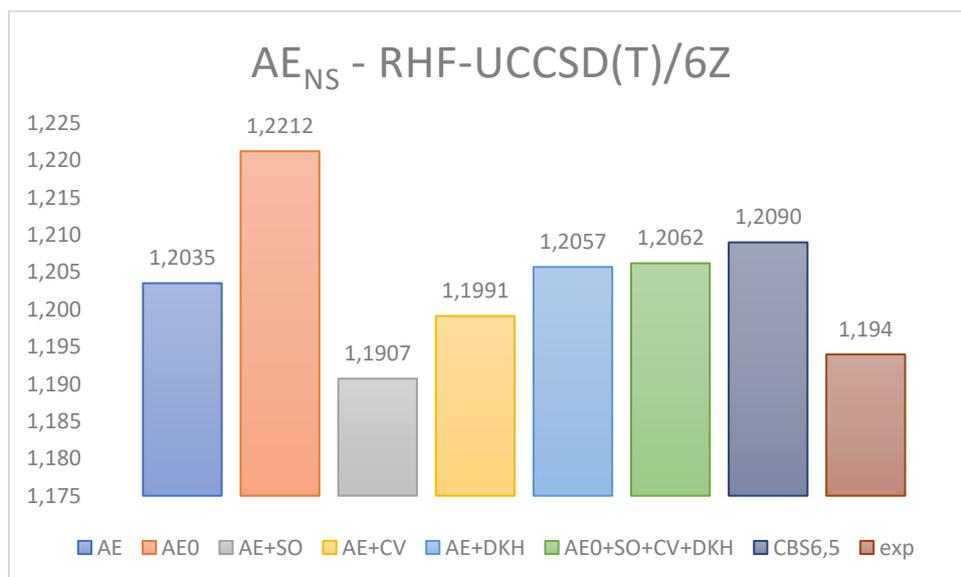
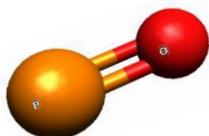
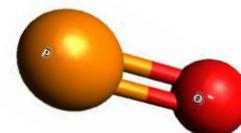


Figura 7. Representação das correções na afinidade eletrônica do NS com o método RHF-UCCSD(T)/6Z

A **Figura 7** apresenta a proporção das correções no cálculo final da AE, o CBS não melhorou o nosso resultado, em relação ao experimental, percebe-se que numericamente o CV é maior que o CV no NO.



4.1.3 Afinidade Eletrônica



do Monóxido de Fósforo - PO

A afinidade eletrônica da molécula PO tem seu valor medido experimentalmente por Zittel e Lineberger (ZITTEL; LINEBERGER, 1976) com valor igual a $1,092 \pm 0,010$ eV ($25,2 \pm 0,2$ kcal/mol; 8808 ± 81 cm^{-1}). Os nossos resultados para a AE_e calculados pelas várias metodologias estão apresentados na **Tabela 7**. A AE sem a correção do ZPE já difere do experimental, dentro da precisão química. No método RHF-RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z ($1,0953$ eV; $25,3$ kcal/mol; 8834 cm^{-1}), quando aplicamos a extrapolação CBS obtivemos RHF-RCCSD(T)/CBS_{5,6} ($1,102$ eV; $25,4$ kcal/mol; 8888 cm^{-1}) diferindo $-0,01$ eV ($-0,2$ kcal/mol; -81 cm^{-1}) do experimental. O cálculo RHF-RMP2/ também aparenta ter cancelamento de erros, divergindo $0,009$ eV do experimental.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 7. Afinidade Eletrônica do PO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	AE _e	Δexp _e	AE ₀	Δexp ₀	ΔZPE
RHF-UCCSD(T)	4	1,1060	-0,0140	1,1180	-0,0260	0,0120
	5	1,1048	-0,0128	1,1169	-0,0249	0,0121
	6	1,1075	-0,0155	1,1196	-0,0276	0,0121
	CBS _{4,5}	1,1035	-0,0115	1,1156	-0,0236	0,0121
	CBS _{5,6}	1,1113	-0,0193	1,1234	-0,0314	0,0121
RHF-RCCSD(T)	4	1,0963	-0,0043	1,1081	-0,0161	0,0118
	5	1,0953	-0,0033	1,1072	-0,0152	0,0119
	6	1,0981	-0,0061	1,1100	-0,0180	0,0119
	CBS _{4,5}	1,0943	-0,0023	1,1062	-0,0142	0,0119
	CBS _{5,6}	1,1020	-0,0100	1,1139	-0,0219	0,0119
UHF-UCCSD(T)	4	1,1026	-0,0106	1,1148	-0,0228	0,0122
	5	1,1016	-0,0096	1,1137	-0,0217	0,0121
	6	1,1044	-0,0124	1,1165	-0,0245	0,0121
	CBS _{4,5}	1,1006	-0,0086	1,1126	-0,0206	0,0120
	CBS _{5,6}	1,1082	-0,0162	1,1204	-0,0284	0,0122
RHF-MRCI + D	4	0,9437	0,1483	0,9549	0,1371	0,0112
	5	0,9393	0,1527	0,9504	0,1416	0,0111
	6	0,9407	0,1513	0,9514	0,1406	0,0107
	CBS _{4,5}	0,9347	0,1573	0,9457	0,1463	0,0110
	CBS _{5,6}	0,9426	0,1494	0,9527	0,1393	0,0101
RHF-MRCI	4	0,7230	0,3690	0,7335	0,3585	0,0105
	5	0,7200	0,3720	0,7306	0,3614	0,0106
	6	0,7217	0,3703	0,7319	0,3601	0,0102
	CBS _{4,5}	0,7169	0,3751	0,7276	0,3644	0,0107
	CBS _{5,6}	0,7240	0,3680	0,7337	0,3583	0,0097
RHF-CASPT2	4	1,1456	-0,0536	1,1557	-0,0637	0,0101
	5	1,1543	-0,0623	1,1627	-0,0707	0,0084
	6	1,1619	-0,0699	1,1719	-0,0799	0,0100
	CBS _{4,5}	1,1635	-0,0715	1,1702	-0,0782	0,0067
	CBS _{5,6}	1,1723	-0,0803	1,1846	-0,0926	0,0123
RHF-MRAQCC	4	0,9742	0,1178	0,8818	0,2102	-0,0924
	5	0,8653	0,2267	0,7700	0,3220	-0,0953
	6	0,9431	0,1489	0,9113	0,1807	-0,0318
	CBS _{4,5}	0,7511	0,3409	0,6527	0,4393	-0,0984
	CBS _{5,6}	1,0499	0,0421	1,1053	-0,0133	0,0554

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 7. Afinidade Eletrônica do PO

Métodos	n	AE _e	Δexp _e	AE ₀	Δexp ₀	ΔZPE
RHF-RMP2	4	1,0836	0,0084	1,0935	-0,0015	0,0099
	5	1,0881	0,0039	1,0982	-0,0062	0,0101
	6	1,0939	-0,0019	1,1040	-0,0120	0,0101
	CBS _{4,5}	1,0928	-0,0008	1,1031	-0,0111	0,0103
	CBS _{5,6}	1,1019	-0,0099	1,1120	-0,0200	0,0101
UHF-UMP2	4	1,0345	0,0575	1,0508	0,0412	0,0163
	5	1,0390	0,0530	1,0527	0,0393	0,0137
	6	1,0445	0,0475	1,0579	0,0341	0,0134
	CBS _{4,5}	1,0436	0,0484	1,0548	0,0372	0,0112
	CBS _{5,6}	1,0521	0,0399	1,0650	0,0270	0,0129
MRCI/aug-cc-pV6Z		0,722 ^a				
CCSD(T)/aug-cc-pV6Z		1,102 ^a				
(ZITTEL; LINEBERGER, 1976)				Exp.	1,092	± 0,010

^a(METROPOULOS; PAPAONDYLIS; MAVRIDIS, 2003)

Acrescentamos as correções calculadas para a molécula PO, que estão apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8. Contribuições para a Afinidade Eletrônica (em eV) calculadas para a molécula PO

Spin-órbita	SO_EA_RHF_MRCI	-0,0127
Caroço-valência	CV_EA_RHF_RCCSD(T)	-0,0093
	CV_EA_RHF_UCCSD(T)	-0,0094
Efeito relativístico Douglas-Kroll	DKH_EA_RHF_MRCI	-0,0042
	DKH_EA_RHF_MRCI+D	-0,0035
	DKH_EA_RHF_RCCSD(T)	-0,0036
	DKH_EA_RHF_UCCSD(T)	-0,0035
	DKH_EA_RHF_CASPT2	-0,0026

Foram aplicadas as correções CV, DKH calculadas pelo método RHF-UCCSD(T), e o SO pelo método MRCI, assim como na molécula de NO. Aplicamos essas correções na AE_{PO} e estão apresentados na **Tabela 9**. Nesta tabela é possível observar o nosso melhor cálculo é RHF-UCCSD(T)/6Z que difere do experimental 0,002 eV (0,0 kcal/mol; 16 cm⁻¹), em módulo. RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6} (1,098 eV; 25,3 kcal/mol; 8856 cm⁻¹) difere do experimental em 0,0058 eV (0,1 kcal/mol; 47 cm⁻¹), em módulo.

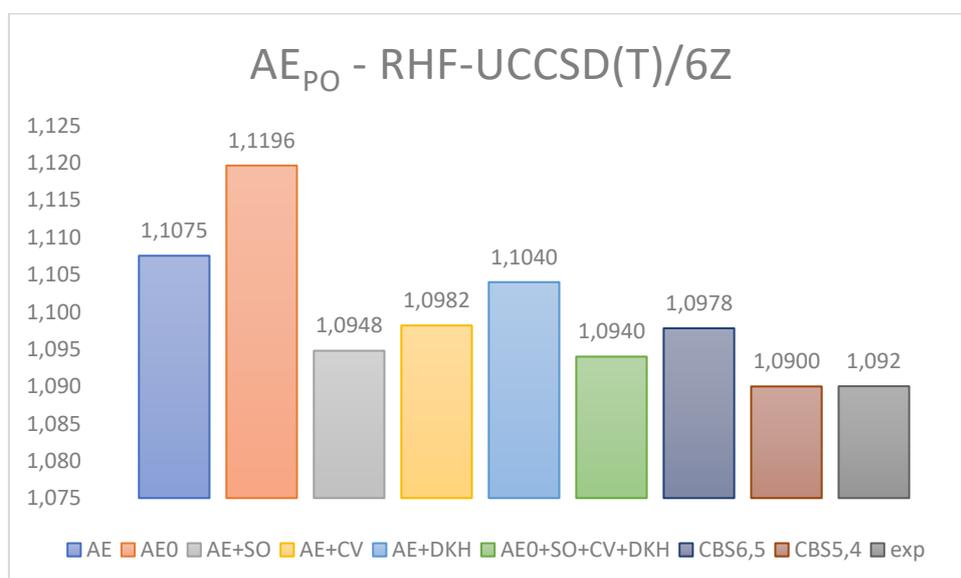
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 9. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculadas para a molécula PO (em eV)

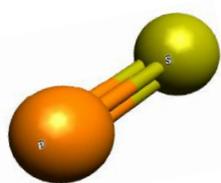
Métodos	n	AE_0	$AE_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-UCCSD(T)	4	1,1180	1,0924	-0,0004
	5	1,1169	1,0913	0,0007
	6	1,1196	1,0940	-0,0020
	CBS _{4,5}	1,1156	1,0900	0,0020
	CBS _{5,6}	1,1234	1,0978	-0,0058
RHF-RCCSD(T)	4	1,1081	1,0825	0,0095
	5	1,1072	1,0816	0,0104
	6	1,1100	1,0844	0,0076
	CBS _{4,5}	1,1062	1,0806	0,0114
	CBS _{5,6}	1,1139	1,0883	0,0037
UHF-UCCSD(T)	4	1,1148	1,0892	0,0028
	5	1,1137	1,0881	0,0039
	6	1,1165	1,0909	0,0011
	CBS _{4,5}	1,1126	1,0870	0,0050
	CBS _{5,6}	1,1204	1,0948	-0,0028
RHF-MRCI + D	4	0,9549	0,9293	0,1627
	5	0,9504	0,9248	0,1672
	6	0,9514	0,9258	0,1662
	CBS _{4,5}	0,9457	0,9201	0,1719
	CBS _{5,6}	0,9527	0,9271	0,1649
RHF-MRCI	4	0,7335	0,7079	0,3841
	5	0,7306	0,7050	0,3870
	6	0,7319	0,7063	0,3857
	CBS _{4,5}	0,7276	0,7020	0,3900
	CBS _{5,6}	0,7337	0,7081	0,3839
RHF-CASPT2	4	1,1557	1,1301	-0,0381
	5	1,1627	1,1371	-0,0451
	6	1,1719	1,1463	-0,0543
	CBS _{4,5}	1,1702	1,1446	-0,0526
	CBS _{5,6}	1,1846	1,1590	-0,0670
RHF-MRAQCC	4	0,8818	0,8562	0,2358
	5	0,7700	0,7444	0,3476
	6	0,9113	0,8857	0,2063
	CBS _{4,5}	0,6527	0,6271	0,4649
	CBS _{5,6}	1,1053	1,0797	0,0123
RHF-RMP2	4	1,0935	1,0679	0,0241
	5	1,0982	1,0726	0,0194
	6	1,1040	1,0784	0,0136
	CBS _{4,5}	1,1031	1,0775	0,0145
	CBS _{5,6}	1,1120	1,0864	0,0056

Continuação da Tabela 9. Afinidade Eletrônica do PO, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$

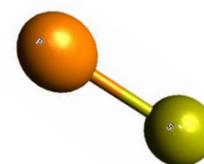
Métodos	n	AE_0	$AE_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
UHF-UMP2	4	1,0508	1,0252	0,0668
	5	1,0527	1,0271	0,0649
	6	1,0579	1,0323	0,0597
	CBS _{4,5}	1,0548	1,0292	0,0628
	CBS _{5,6}	1,0650	1,0394	0,0526
CCSD/AV5Z			0,953 ^a	
(ZITTEL; LINEBERGER, 1976)		Exp.	1,092	$\pm 0,010$

^a(KALCHER, 2002)**Figura 8.** Representação das correções na afinidade eletrônica do PO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z

Observando a **Figura 8** é possível constatar que a correção CV é maior que nas duas moléculas anteriores.



4.1.4 Afinidade Eletrônica do Monossulfeto de Fósforo - PS



Muitos artigos da literatura da molécula de PS não citam experimental para AE, contudo na década de 80 um grupo (KARNA; BRUNA; GREIN, 1988) forneceram dados para várias propriedades espectroscópicas, e a AE do PS foi estimada como $1,60 \pm 0,10$ eV (36,9 kcal/mol; 12905 cm^{-1}). Este trabalho, adotou essa informação como um valor da bibliografia, e mantemos

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

nossos resultados sem comparação com o experimental. Calculamos as AE do PS com os mesmos métodos das moléculas anteriores, os resultados foram apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Afinidade Eletrônica do PS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	AE _e	AE ₀	Δ _{ZPE}
RHF-UCCSD(T)	4	1,5690	1,5771	0,0081
	5	1,5673	1,5754	0,0081
	6	1,5679	1,5760	0,0081
	CBS _{4,5}	1,5655	1,5736	0,0081
	CBS _{5,6}	1,5687	1,5768	0,0081
RHF-RCCSD(T)	4	1,5573	1,5653	0,0080
	5	1,5556	1,5636	0,0080
	6	1,5562	1,5642	0,0080
	CBS _{4,5}	1,5538	1,5618	0,0080
	CBS _{5,6}	1,5570	1,5651	0,0081
UHF-UCCSD(T)	4	1,5941	1,6035	0,0094
	5	1,5906	1,6001	0,0095
	6	1,5906	1,6001	0,0095
	CBS _{4,5}	1,5870	1,5965	0,0095
	CBS _{5,6}	1,5906	1,6001	0,0095
RHF-MRCI + D	4	1,4281	1,4360	0,0079
	5	1,4229	1,4308	0,0079
	6	1,4223	1,4302	0,0079
	CBS _{4,5}	1,4173	1,4253	0,0080
	CBS _{5,6}	1,4214	1,4294	0,0080
RHF-MRCI	4	1,2210	1,2288	0,0078
	5	1,2153	1,2232	0,0079
	6	1,2149	1,2227	0,0078
	CBS _{4,5}	1,2094	1,2173	0,0079
	CBS _{5,6}	1,2142	1,2221	0,0079
RHF-CASPT2	4	1,5904	1,5976	0,0072
	5	1,5997	1,6076	0,0079
	6	1,6067	1,6140	0,0073
	CBS _{4,5}	1,6096	1,6169	0,0073
	CBS _{5,6}	1,6163	1,6237	0,0074

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 10. Afinidade Eletrônica do PS

Métodos	n	AE _e	AE ₀	Δ_{ZPE}
RHF-AQCC	4	1,4088	1,4167	0,0079
	5	1,4046	1,4125	0,0079
	6	1,4045	1,4124	0,0079
	CBS _{4,5}	1,4002	1,4082	0,0080
	CBS _{5,6}	1,4043	1,4122	0,0079
RHF-RMP2	4	1,5351	1,5420	0,0069
	5	1,5390	1,5460	0,0070
	6	1,5430	1,5503	0,0073
	CBS _{4,5}	1,5431	1,5502	0,0071
	CBS _{5,6}	1,5484	1,5561	0,0077
UHF-UMP2	4	1,7082	1,7726	0,0644
	5	1,6939	1,7588	0,0649
	6	1,6932	1,7583	0,0651
	CBS _{4,5}	1,6790	1,7444	0,0654
	CBS _{5,6}	1,6922	1,7575	0,0653

Assim como nas moléculas anteriores, as mesmas correções foram calculadas, e estão apresentadas na **Tabela 11**, como as correções. caroço-valência (CV), Douglas-Kroll (DKH) e o spin-órbita (SO).

Tabela 11. Contribuições para a Afinidade Eletrônica (em eV) calculadas para a molécula PS

Spin-órbita	SO_EA_RHF_MRCI	-0,0180
Caroço-valência	CV_EA_RHF_RCCSD(T)	-0,0108
	CV_EA_RHF_UCCSD(T)	-0,0103
Efeito relativístico Douglas-Kroll	DKH_EA_RHF_MRCI	0,0115
	DKH_EA_RHF_MRCI+D	0,0120
	DKH_EA_RHF_RCCSD(T)	0,0118
	DKH_EA_RHF_UCCSD(T)	0,0120

Temos, na **Tabela 12**, que em RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6} a AE é 1,56 eV (36 kcal/mol; 12582 cm⁻¹), RHF-RCCSD(T)/CBS_{5,6} a AE é 1,55 eV (35,7 kcal/mol; 12502 cm⁻¹), embora não haja experimental, tomando como base os nossos melhores valores das moléculas anteriormente apresentadas, com o método RHF-UCCSD(T) e RHF-RCCSD(T), e confiando no critério da metodologia citada acima, estima-se que a AE, está ente 1,55 eV e 1,56 eV.

Tabela 12. Afinidade Eletrônica, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$, calculadas para a molécula PS (em eV)

Métodos	n	AE_0	$AE_0 + SO + CV + DKH$
RHF-UCCSD(T)	4	1,5771	1,56082
	5	1,5754	1,55912
	6	1,5760	1,55972
	CBS _{4,5}	1,5736	1,55732
	CBS _{5,6}	1,5768	1,56052
RHF-RCCSD(T)	4	1,5653	1,54902
	5	1,5636	1,54732
	6	1,5642	1,54792
	CBS _{4,5}	1,5618	1,54552
	CBS _{5,6}	1,5651	1,54882
UHF-UCCSD(T)	4	1,6035	1,58722
	5	1,6001	1,58382
	6	1,6001	1,58382
	CBS _{4,5}	1,5965	1,58022
	CBS _{5,6}	1,6001	1,58382
RHF-MRCI + D	4	1,4360	1,41972
	5	1,4308	1,41452
	6	1,4302	1,41392
	CBS _{4,5}	1,4253	1,40902
	CBS _{5,6}	1,4294	1,41312
RHF-MRCI	4	1,2288	1,21252
	5	1,2232	1,20692
	6	1,2227	1,20642
	CBS _{4,5}	1,2173	1,20102
	CBS _{5,6}	1,2221	1,20582
RHF-CASPT2	4	1,5976	1,58132
	5	1,6076	1,59132
	6	1,6140	1,59772
	CBS _{4,5}	1,6169	1,60062
	CBS _{5,6}	1,6237	1,60742
RHF-AQCC	4	1,4167	1,40042
	5	1,4125	1,39622
	6	1,4124	1,39612
	CBS _{4,5}	1,4082	1,39192
	CBS _{5,6}	1,4122	1,39592
RHF-RMP2	4	1,5420	1,52572
	5	1,5460	1,52972
	6	1,5503	1,53402
	CBS _{4,5}	1,5502	1,53392
	CBS _{5,6}	1,5561	1,53982

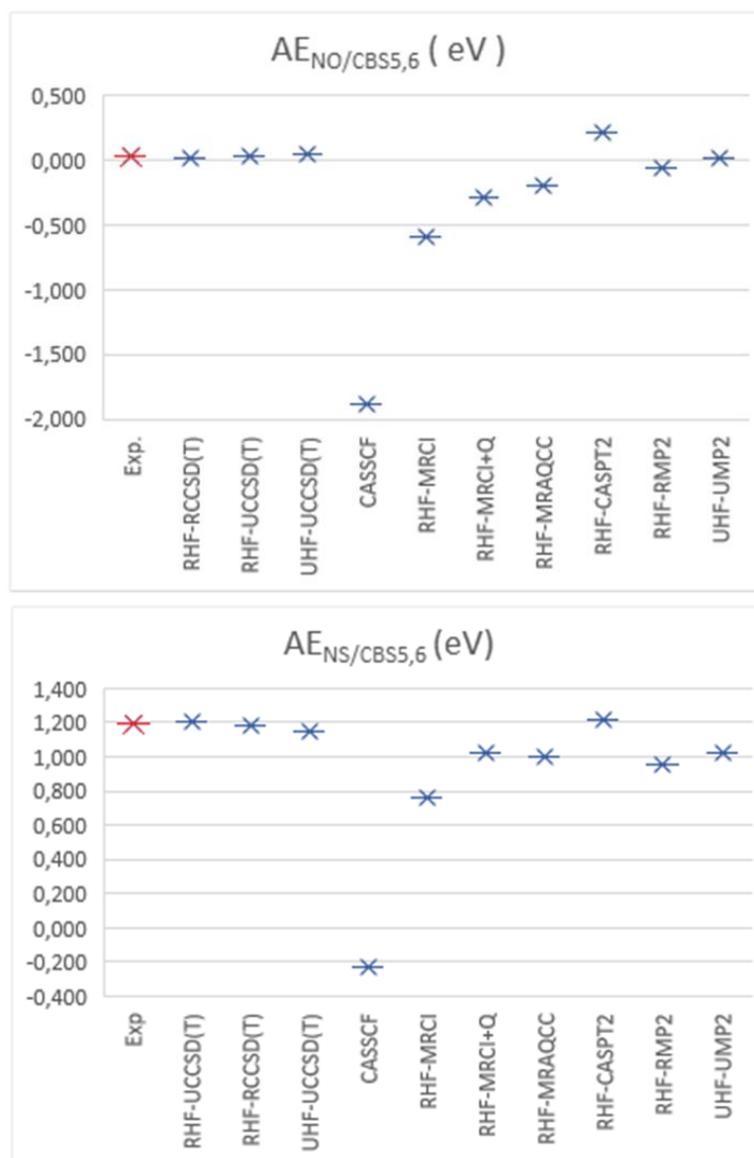
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 12. Afinidade Eletrônica do PS, $AE = AE_0 + SO + CV + DKH$

Métodos	n	AE_0	$AE_0 + SO + CV + DKH$
UHF-UMP2	4	1,7726	1,75632
	5	1,7588	1,74252
	6	1,7583	1,74202
	CBS _{4,5}	1,7444	1,72812
	CBS _{5,6}	1,7575	1,74122
CCSD/AV5Z			1,423 ^a
MRD-CI			1,6 ± 0,10 ^b
MRD-CI			1,18 ^c

^a(KALCHER, 2002) ^b(KARNA; BRUNA; GREIN, 1988b) ^c(MOUSSAOUI; OUAMERALI; DE MARÉ, 1998)

Segue abaixo, na **Figura 9** os gráficos da AE, apresentando todas as metodologias estudadas em relação ao experimental.



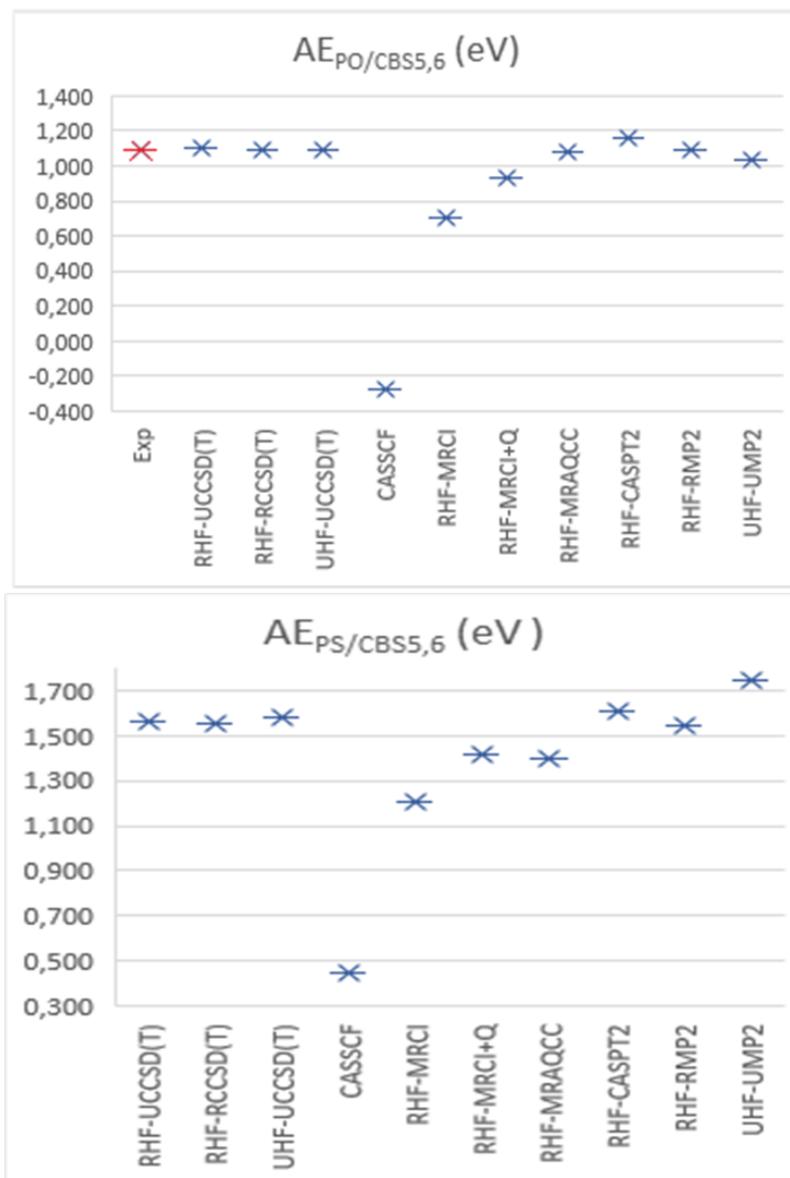
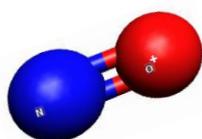


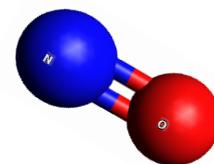
Figura 9. Afinidade Eletrônica do AE_{NO} , AE_{NS} , AE_{PO} , AE_{PS}

4.2 Potencial de Ionização (PI)

Potencial de Ionização (PI) é definido como a energia necessária para retirar um elétron da camada de valência. Sua grandeza é dada pela diferença de energia dos estados fundamentais da espécie cátion com a molécula neutra. ($PI = E_{\text{cátion}} - E_{\text{neutra}}$) Como já calculamos a energia eletrônica na distância de equilíbrio (E_e), mas a molécula não vive no mínimo de energia em R_e , pois ela possui vibração e assim, o mínimo energia é conhecido como de energia do ponto zero (*zero-point energy*, ZPE), que denotaremos como $E_0 = E_e + ZPE$. Assim, podemos obter o potencial de ionização em relação às duas grandezas.



4.2.1 Potencial de Ionização do NO



A **Tabela 13** apresenta o PI, calculado com os métodos CCSD(T), MP2, CASPT2, MRCI e MRAQCC, calculados com o conjunto base aug-cc-pVnZ, com n variando de 4 a 6 e extrapolados pela correção CBS usando a equação proposta por Halkier. (HALKIER et al., 1998). Os resultados do PI_e já são da ordem da precisão química. O PI experimental do NO é $9,26 \pm 0,05$ eV (213,5 kcal/mol; 74687 cm^{-1}) (HUBER; HERZBERG, 1979) os nossos melhores resultados para o PI_e foram RHF-UCCSD(T), 9,2238 eV (212,7 kcal/mol; 74395 cm^{-1}), diferindo 0,036 eV (0,8 kcal/mol; 290 cm^{-1}) do experimental, que com a correção do ZPE 0,007 eV (0,2 kcal/mol; 56 cm^{-1}) do experimental. O método RHF-RCCSD(T) com PI de 9,2130 eV (212,5 kcal/mol; 74308 cm^{-1}), com a correção do ZPE chega a diferir 0,02 eV (0,5 kcal/mol; 161 cm^{-1}). No entanto o método RHF-CASPT2 (9,2656 eV; 213,7 kcal/mol; 74732 cm^{-1}) com a correção ZPE difere 0,03 eV (0,7 kcal/mol; 242 cm^{-1}), mas isso também se dá por cancelamento de erros. Os resultados obtidos com os métodos MRCI, MRAQCC, e MP2 divergiram do experimental entre 0,2 eV (4,6 kcal/mol; 1613 cm^{-1}) a 0,4 eV (9,2 kcal/mol; 3226 cm^{-1}).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 13. Potencial de Ionização do NO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	PI _e	Δexp _e	PI ₀	Δexp ₀	ΔZPE
RHF-UCCSD(T)	4	9,1974	0,0626	9,2264	0,0336	0,0290
	5	9,2094	0,0506	9,2385	0,0215	0,0291
	6	9,2155	0,0445	9,2445	0,0155	0,0290
	CBS _{4,5}	9,2221	0,0379	9,2512	0,0088	0,0291
	CBS _{5,6}	9,2238	0,0362	9,2528	0,0072	0,0290
RHF-RCCSD(T)	4	9,1868	0,0732	9,2155	0,0445	0,0287
	5	9,1987	0,0613	9,2275	0,0325	0,0288
	6	9,2048	0,0552	9,2335	0,0265	0,0287
	CBS _{4,5}	9,2113	0,0487	9,2401	0,0199	0,0288
	CBS _{5,6}	9,2130	0,0470	9,2418	0,0182	0,0288
UHF-UCCSD(T)	4	9,1918	0,0682	9,2087	0,0513	0,0169
	5	9,2041	0,0559	9,2213	0,0387	0,0172
	6	9,2103	0,0497	9,2276	0,0324	0,0173
	CBS _{4,5}	9,2171	0,0429	9,2345	0,0255	0,0174
	CBS _{5,6}	9,2187	0,0413	9,2362	0,0238	0,0175
RHF-MRCI + D	4	9,1403	0,1197	9,1693	0,0907	0,0290
	5	9,1494	0,1106	9,1785	0,0815	0,0291
	6	9,1544	0,1056	9,1834	0,0766	0,0290
	CBS _{4,5}	9,1590	0,1010	9,1881	0,0719	0,0291
	CBS _{5,6}	9,1612	0,0988	9,1902	0,0698	0,0290
RHF-MRCI	4	8,8723	0,3877	8,9013	0,3587	0,0290
	5	8,8791	0,3809	8,9083	0,3517	0,0292
	6	8,8834	0,3766	8,9125	0,3475	0,0291
	CBS _{4,5}	8,8864	0,3736	8,9156	0,3444	0,0292
	CBS _{5,6}	8,8891	0,3709	8,9182	0,3418	0,0291
RHF-CASPT2	4	9,2832	-0,0232	9,3124	-0,0524	0,0292
	5	9,3079	-0,0479	9,3372	-0,0772	0,0293
	6	9,2901	-0,0301	9,3191	-0,0591	0,0290
	CBS _{4,5}	9,3338	-0,0738	9,3631	-0,1031	0,0293
	CBS _{5,6}	9,2656	-0,0056	9,2944	-0,0344	0,0288
RHF-MRAQCC	4	9,0734	0,1866	9,0734	0,1866	0,0000
	5	9,0824	0,1776	9,1116	0,1484	0,0292
	6	9,0874	0,1726	9,1165	0,1435	0,0291
	CBS _{4,5}	9,0920	0,1680	9,1517	0,1083	0,0597
	CBS _{5,6}	9,0943	0,1657	9,1233	0,1367	0,0290

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 13. Potencial de Ionização do NO.

Métodos	n	PI _e	Δ _{exp_e}	PI ₀	Δ _{exp₀}	Δ _{ZPE}	
RHF-RMP2	4	9,0370	0,2230	9,0535	0,2065	0,0165	
	5	9,0556	0,2044	9,0718	0,1882	0,0162	
	6	9,0655	0,1945	9,0818	0,1782	0,0163	
	CBS _{4,5}	9,0750	0,1850	9,0910	0,1690	0,0160	
	CBS _{5,6}	9,0793	0,1807	9,0957	0,1643	0,0164	
	UHF-UMP2	4	8,8826	0,3774	8,8160	0,4440	-0,0666
UHF-UMP2	5	8,9009	0,3591	8,8359	0,4241	-0,0650	
	6	8,9106	0,3494	8,8461	0,4139	-0,0645	
	CBS _{4,5}	8,9201	0,3399	8,8567	0,4033	-0,0634	
	CBS _{5,6}	8,9238	0,3362	8,8602	0,3998	-0,0636	
	CCSD(t)/aug-cc- pVQZ		9,1930 ^a				
	(HUBER; HERZBERG, 1979)				Exp.	9,26	± 0,05

^a(POLÁK; FIŠER, 2004)

Calculamos as mesmas correções da AE, correções de caroço-valência (CV), nos métodos RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), UHF-UCCSD(T), com a base aug-cc-pwCV5Z, e correções DKH nos métodos MRCI, RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), CASPT2, com a base aug-cc-pV5Z-DK, e o spin-órbita com o método MRCI om a base aug-cc-pV5Z, os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14. Contribuições para o Potencial de ionização (em eV) calculadas para a molécula NO.

Spin-órbita	SO_PI_RHF_MRCI	-0,0076
Caroço-valência	CV_PI_RHF_RCCSD(T)	0,0133
	CV_PI_RHF_UCCSD(T)	0,0134
	CV_PI_UHF_UCCSD(T)	-0,0127
Efeito relativístico Douglas-Kroll	DKH_PI_RHF_MRCI	-0,0085
	DKH_PI_RHF_MRCI+D	-0,0082
	DKH_PI_RHF_RCCSD(T)	-0,0080
	DKH_PI_RHF_UCCSD(T)	-0,0082
	DKH_PI_RHF_CASPT2	-0,0080

A AE com as correções, estão apresentadas na **Tabela 15**. O nosso melhor resultado RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6} diferindo 0,009 eV do experimental. CASPT2/CBS difere 0,03 eV (0,7 kcal/mol; 242 cm⁻¹) do experimental por cancelamento de erros, e os métodos MRCI, MRAQCC e MP2 diferem na ordem de 0,2 eV (4,6 kcal/mol; 1613 cm⁻¹) a 0,4 eV (9,2 kcal/mol; 3226 cm⁻¹).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 15. Potencial de Ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula NO (em eV)

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-UCCSD(T)	4	9,2264	9,2240	0,0360
	5	9,2385	9,2361	0,0239
	6	9,2445	9,2421	0,0179
	CBS _{4,5}	9,2512	9,2488	0,0112
	CBS _{5,6}	9,2528	9,2504	0,0096
RHF-RCCSD(T)	4	9,2155	9,2131	0,0469
	5	9,2275	9,2251	0,0349
	6	9,2335	9,2311	0,0289
	CBS _{4,5}	9,2401	9,2377	0,0223
	CBS _{5,6}	9,2418	9,2394	0,0206
UHF-UCCSD(T)	4	9,2087	9,2063	0,0537
	5	9,2213	9,2189	0,0411
	6	9,2276	9,2252	0,0348
	CBS _{4,5}	9,2345	9,2321	0,0279
	CBS _{5,6}	9,2362	9,2338	0,0262
RHF-MRCI + D	4	9,1693	9,1669	0,0931
	5	9,1785	9,1761	0,0839
	6	9,1834	9,1810	0,0790
	CBS _{4,5}	9,1881	9,1857	0,0743
	CBS _{5,6}	9,1902	9,1878	0,0722
RHF-MRCI	4	8,9013	8,8989	0,3611
	5	8,9083	8,9059	0,3541
	6	8,9125	8,9101	0,3499
	CBS _{4,5}	8,9156	8,9132	0,3468
	CBS _{5,6}	8,9182	8,9158	0,3442
RHF-CASPT2	4	9,3124	9,3100	-0,0500
	5	9,3372	9,3348	-0,0748
	6	9,3191	9,3167	-0,0567
	CBS _{4,5}	9,3631	9,3607	-0,1007
	CBS _{5,6}	9,2944	9,2920	-0,0320
RHF-MRAQCC	4	9,0734	9,0710	0,1890
	5	9,1116	9,1092	0,1508
	6	9,1165	9,1141	0,1459
	CBS _{4,5}	9,1517	9,1493	0,1107
	CBS _{5,6}	9,1233	9,1209	0,1391
RHF-RMP2	4	9,0535	9,0511	0,2089
	5	9,0718	9,0694	0,1906
	6	9,0818	9,0794	0,1806
	CBS _{4,5}	9,0910	9,0886	0,1714
	CBS _{5,6}	9,0957	9,0933	0,1667

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 15. Potencial de Ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$.

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
UHF-UMP2	4	8,8160	8,8136	0,4464
	5	8,8359	8,8335	0,4265
	6	8,8461	8,8437	0,4163
	CBS _{4,5}	8,8567	8,8543	0,4057
	CBS _{5,6}	8,8602	8,8578	0,4022
(HUBER; HERZBERG, 1979)		Exp.	9,26	$\pm 0,05$

O resultado RHF-UCCSD(T) está apresentado na forma gráfica, **Figura 10**, mostrando o comportamento das correções no cálculo do Potencial de Ionização, onde a maior contribuição foi do ZPE, e a menor foi do SO e DKH.

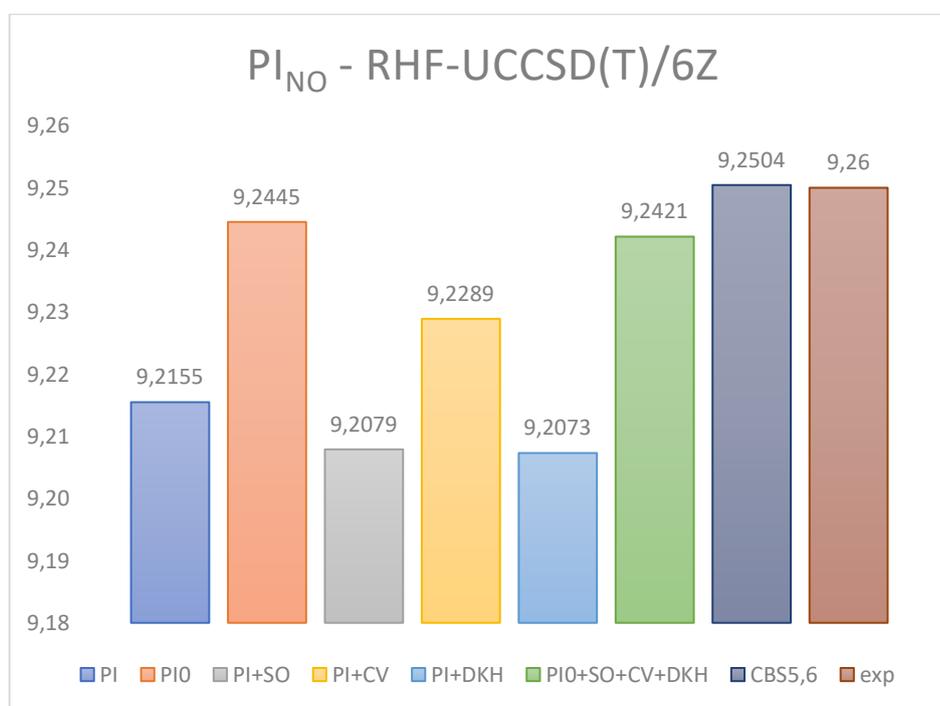
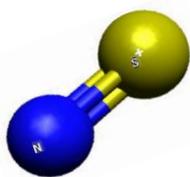
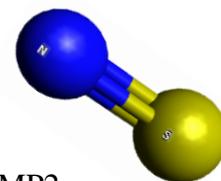


Figura 10. Representação das correções no Potencial de Ionização do NO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z



4.2.2 Potencial de Ionização do NS



A **Tabela 16** apresenta o PI calculado com os métodos CCSD(T), MP2, CASPT2, MRCI e MRAQCC. Os resultados que mais se aproximaram do valor experimental foram RHF-UCCSD(T) (8,8454 eV; 204,0 kcal/mol; 71343 cm⁻¹), diferindo 0,02 eV (0,5 kcal/mol; 161 cm⁻¹) do experimental. RHF-RCCSD(T) (8,83 eV; 203,6 kcal/mol; 71219 cm⁻¹), 0,04 eV (0,9 kcal/mol; 323 cm⁻¹), UHF-UCCSD(T) (8,9028 eV; 205,3 kcal/mol; 71806 cm⁻¹), difere 0,03 eV (0,7 kcal/mol; 242 cm⁻¹) e RHF-CASPT2 (8,8760 eV; 204,7 kcal/mol; 71590 cm⁻¹) difere 0,006 eV (0,1 kcal/mol; 48 cm⁻¹), certamente há cancelamento de erros. Os demais métodos, como já discutido, apresentam valores que divergem de 0,1 eV (2,3 kcal/mol; 807 cm⁻¹) a 0,4 eV (9,2 kcal/mol; 3226 cm⁻¹) do experimental que é 8,87±0,01 eV (204,5±0,2 kcal/mol; 71541±81 cm⁻¹) (DYKE; MORRIS; TRICKLE, 1977).

Tabela 16. Potencial de Ionização do NS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	PI _e	Δ _{exp_e}	PI ₀	Δ _{exp₀}	Δ _{ZPE}
RHF-UCCSD(T)	4	8,8141	0,0559	8,8263	0,0437	0,0122
	5	8,8295	0,0405	8,8417	0,0283	0,0122
	6	8,8362	0,0338	8,8485	0,0215	0,0123
	CBS _{4,5}	8,8457	0,0243	8,8579	0,0121	0,0122
	CBS _{5,6}	8,8454	0,0246	8,8577	0,0123	0,0123
RHF-RCCSD(T)	4	8,7982	0,0718	8,8095	0,0605	0,0113
	5	8,8140	0,0560	8,8252	0,0448	0,0112
	6	8,8207	0,0493	8,8318	0,0382	0,0111
	CBS _{4,5}	8,8305	0,0395	8,8416	0,0284	0,0111
	CBS _{5,6}	8,8300	0,0400	8,8409	0,0291	0,0109
UHF-UCCSD(T)	4	8,7688	0,1012	8,7799	0,0901	0,0111
	5	8,7857	0,0843	8,7967	0,0733	0,0110
	6	8,8350	0,0350	8,8466	0,0234	0,0116
	CBS _{4,5}	8,8033	0,0667	8,8144	0,0556	0,0111
	CBS _{5,6}	8,9028	-0,0328	8,9152	-0,0452	0,0124
RHF-MRCI + D	4	8,7303	0,1397	8,7427	0,1273	0,0124
	5	8,7414	0,1286	8,7538	0,1162	0,0124
	6	8,7463	0,1237	8,7587	0,1113	0,0124
	CBS _{4,5}	8,7530	0,1170	8,7653	0,1047	0,0123
	CBS _{5,6}	8,7531	0,1169	8,7655	0,1045	0,0124

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 16. Potencial de Ionização do NS.

Métodos	n	PI _e	Δexp _e	PI ₀	Δexp ₀	Δ _{ZPE}
RHF-MRCI	4	8,4367	0,4333	8,4498	0,4202	0,0131
	5	8,4429	0,4271	8,4561	0,4139	0,0132
	6	8,4468	0,4232	8,4599	0,4101	0,0131
	CBS _{4,5}	8,4495	0,4205	8,4627	0,4073	0,0132
	CBS _{5,6}	8,4521	0,4179	8,4652	0,4048	0,0131
RHF-CASPT2	4	8,8134	0,0566	8,8253	0,0447	0,0119
	5	8,8420	0,0280	8,8539	0,0161	0,0119
	6	8,8563	0,0137	8,8682	0,0018	0,0119
	CBS _{4,5}	8,8719	-0,0019	8,8838	-0,0138	0,0119
	CBS _{5,6}	8,876	-0,0060	8,8879	-0,0179	0,0119
RHF-MRAQCC	4	8,6665	0,2035	8,6791	0,1909	0,0126
	5	8,6775	0,1925	8,6901	0,1799	0,0126
	6	8,6825	0,1875	8,6951	0,1749	0,0126
	CBS _{4,5}	8,6890	0,1810	8,7016	0,1684	0,0126
	CBS _{5,6}	8,6895	0,1805	8,7021	0,1679	0,0126
RHF-RMP2	4	8,5852	0,2848	8,5716	0,2984	-0,0136
	5	8,6269	0,2431	8,6114	0,2586	-0,0155
	6	8,6418	0,2282	8,6270	0,2430	-0,0148
	CBS _{4,5}	8,6708	0,1992	8,6531	0,2169	-0,0177
	CBS _{5,6}	8,6621	0,2079	8,6484	0,2216	-0,0137
UHF-UMP2	4	8,3545	0,5155	8,3372	0,5328	-0,0173
	5	8,3820	0,4880	8,3625	0,5075	-0,0195
	6	8,3931	0,4769	8,3731	0,4969	-0,0200
	CBS _{4,5}	8,4108	0,4592	8,3891	0,4809	-0,0217
	CBS _{5,6}	8,4085	0,4615	8,3877	0,4823	-0,0208
CCSD(T)/cc-pVQZ		8,861 ^a				
(DYKE; MORRIS; TRICKLE, 1977)				Exp.	8,87	±0,01

^a(CZERNEK; ŽIVNÝ, 2004)

As contribuições do caroço-valência (CV), relativística (DKH), e de spin-órbita estão apresentadas na **Tabela 17**. O PI do NS sofre expressiva correção com o ZPE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 17. Contribuições para o Potencial de Ionização (em eV) calculadas para a molécula NS.

Spin-órbita	SO_PI_RHF_MRCI	-0,0128
Caroço-valência	CV_PI_RHF_RCCSD(T)	0,0103
	CV_PI_RHF_UCCSD(T)	0,0110
Efeito relativístico Douglas-Kroll	DKH_PI_RHF_MRCI	-0,0015
	DKH_PI_RHF_MRCI+D	-0,0019
	DKH_PI_RHF_RCCSD(T)	-0,0024
	DKH_PI_RHF_UCCSD(T)	-0,0020
	DKH_PI_RHF_CASPT2	-0,0025

Adicionado todas as contribuições ao PI_e , novamente, o método que apresenta resultado mais próximo do experimental foi o RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6}, com valor igual a 8,8539 eV (204,2 kcal/mol; 71411 cm⁻¹) que difere por 0,0161 eV (0,4 kcal/mol; 130 cm⁻¹). O método RHF-CASPT2 diferindo de 0,01 eV (0,2 kcal/mol; 81 cm⁻¹) apresenta cancelamento de erros. Esses valores estão apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18. Potencial de ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula NS (em eV)

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-UCCSD(T)	4	8,8263	8,8225	0,0475
	5	8,8417	8,8379	0,0321
	6	8,8485	8,8447	0,0253
	CBS _{4,5}	8,8579	8,8541	0,0159
	CBS _{5,6}	8,8577	8,8539	0,0161
RHF-RCCSD(T)	4	8,8095	8,8057	0,0643
	5	8,8252	8,8214	0,0486
	6	8,8318	8,8280	0,0420
	CBS _{4,5}	8,8416	8,8378	0,0322
	CBS _{5,6}	8,8409	8,8371	0,0329
UHF-UCCSD(T)	4	8,7799	8,7761	0,0939
	5	8,7967	8,7929	0,0771
	6	8,8466	8,8428	0,0272
	CBS _{4,5}	8,8144	8,8106	0,0594
	CBS _{5,6}	8,9152	8,9114	-0,0414
RHF-MRCI + D	4	8,7427	8,7389	0,1311
	5	8,7538	8,7500	0,1200
	6	8,7587	8,7549	0,1151
	CBS _{4,5}	8,7653	8,7615	0,1085
	CBS _{5,6}	8,7655	8,7617	0,1083

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 18. Potencial de ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-MRCI	4	8,4498	8,4460	0,4240
	5	8,4561	8,4523	0,4177
	6	8,4599	8,4561	0,4139
	CBS _{4,5}	8,4627	8,4589	0,4111
	CBS _{5,6}	8,4652	8,4614	0,4086
RHF-CASPT2	4	8,8253	8,8215	0,0485
	5	8,8539	8,8501	0,0199
	6	8,8682	8,8644	0,0056
	CBS _{4,5}	8,8838	8,8800	-0,0100
	CBS _{5,6}	8,8879	8,8841	-0,0141
RHF-MRAQCC	4	8,6791	8,6753	0,1947
	5	8,6901	8,6863	0,1837
	6	8,6951	8,6913	0,1787
	CBS _{4,5}	8,7016	8,6978	0,1722
	CBS _{5,6}	8,7021	8,6983	0,1717
RHF-RMP2	4	8,5716	8,5678	0,3022
	5	8,6114	8,6076	0,2624
	6	8,6270	8,6232	0,2468
	CBS _{4,5}	8,6531	8,6493	0,2207
	CBS _{5,6}	8,6484	8,6446	0,2254
UHF-UMP2	4	8,3372	8,3334	0,5366
	5	8,3625	8,3587	0,5113
	6	8,3731	8,3693	0,5007
	CBS _{4,5}	8,3891	8,3853	0,4847
	CBS _{5,6}	8,3877	8,3839	0,4861
(DYKE; MORRIS; TRICKLE, 1977) Exp.			8,87	$\pm 0,01$

Os valores calculados com o método RHF-UCCSD(T) foi representado na forma gráfica, na **Figura 11**, é possível ver que a melhor contribuição foi o ZPE, neste caso a correção CBS melhorou o nosso resultado.

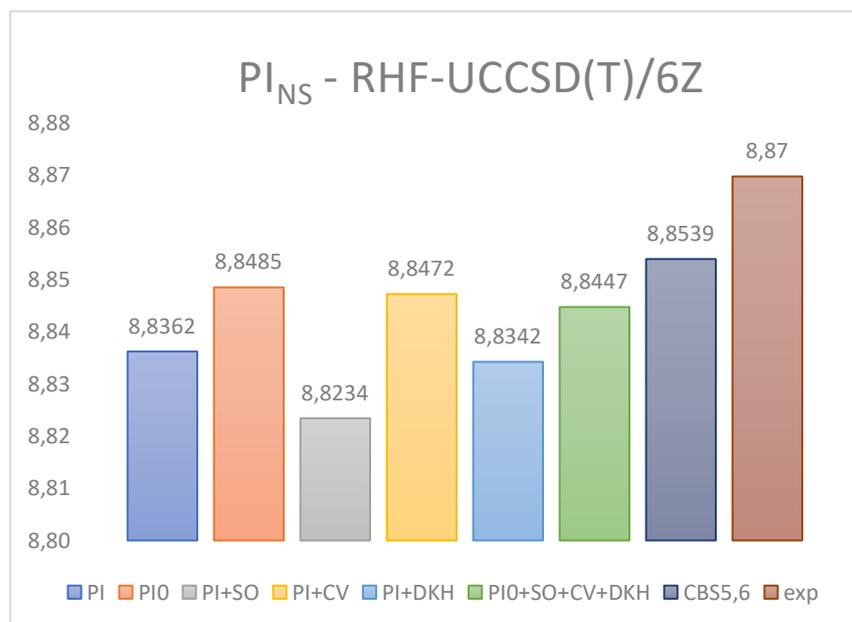
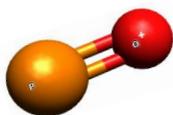
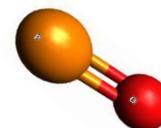


Figura 11. Representação das correções no Potencial de Ionização do NS com o método RHF-UCCSD(T)/6Z



4.2.3 Potencial de Ionização do PO



A **Tabela 19** apresenta os resultados do PI_e e PI_0 , calculados com os mesmos métodos e bases das outras moléculas isovalentes. Encontramos com RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6}, que PI_e é igual a 8,37 eV (193 kcal/mol; 67509 cm⁻¹) diferindo 0,01 eV (0,2 kcal/mol; 81 cm⁻¹), com a correção ZPE essa diferença cai para 0,005 eV (0,1 kcal/mol; 40 cm⁻¹) do experimental. Todos os demais métodos diferem do experimental de 0,2 eV (4,6 kcal/mol; 1613 cm⁻¹) a 0,4 eV (9,2 kcal/mol; 3226 cm⁻¹).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 19. Potencial de Ionização do PO, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	PI _e	Δexp _e	PI ₀	Δexp ₀	ΔZPE
RHF-UCCSD(T)	4	8,3610	0,0290	8,3718	0,0182	0,0108
	5	8,3651	0,0249	8,376	0,0140	0,0109
	6	8,3688	0,0212	8,3797	0,0103	0,0109
	CBS _{4,5}	8,3694	0,0206	8,3803	0,0097	0,0109
	CBS _{5,6}	8,3740	0,0160	8,3848	0,0052	0,0108
	RHF-RCCSD(T)	4	8,3498	0,0402	8,3604	0,0296
5		8,3539	0,0361	8,3646	0,0254	0,0107
6		8,3577	0,0323	8,3684	0,0216	0,0107
CBS _{4,5}		8,3582	0,0318	8,369	0,0210	0,0108
CBS _{5,6}		8,3628	0,0272	8,3736	0,0164	0,0108
UHF-UCCSD(T)		4	8,3582	0,0318	8,3688	0,0212
	5	8,3626	0,0274	8,3734	0,0166	0,0108
	6	8,3664	0,0236	8,3771	0,0129	0,0107
	CBS _{4,5}	8,3672	0,0228	8,3782	0,0118	0,0110
	CBS _{5,6}	8,3715	0,0185	8,3822	0,0078	0,0107
	RHF-MRCI + D	4	8,2763	0,1137	8,2870	0,1030
5		8,2766	0,1134	8,2875	0,1025	0,0109
6		8,2785	0,1115	8,2894	0,1006	0,0109
CBS _{4,5}		8,2769	0,1131	8,2879	0,1021	0,0110
CBS _{5,6}		8,2812	0,1088	8,2920	0,0980	0,0108
RHF-MRCI		4	7,9359	0,4541	7,9473	0,4427
	5	7,9320	0,4580	7,9434	0,4466	0,0114
	6	7,9330	0,4570	7,9444	0,4456	0,0114
	CBS _{4,5}	7,9279	0,4621	7,9393	0,4507	0,0114
	CBS _{5,6}	7,9345	0,4555	7,9459	0,4441	0,0114
	RHF-CASPT2	4	8,5120	-0,1220	8,5226	-0,1326
5		8,5315	-0,1415	8,5421	-0,1521	0,0106
6		8,5431	-0,1531	8,5538	-0,1638	0,0107
CBS _{4,5}		8,5519	-0,1619	8,5626	-0,1726	0,0107
CBS _{5,6}		8,5591	-0,1691	8,5698	-0,1798	0,0107
RHF-MRAQCC		4	8,2016	0,1884	8,2126	0,1774
	5	8,2018	0,1882	8,2128	0,1772	0,0110
	6	8,2039	0,1861	8,2149	0,1751	0,0110
	CBS _{4,5}	8,2020	0,1880	8,2131	0,1769	0,0111
	CBS _{5,6}	8,2068	0,1832	8,2178	0,1722	0,0110

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 19. Potencial de Ionização do PO.

Métodos	n	PI _e	Δexp _e	PI ₀	Δexp ₀	Δ _{ZPE}
RHF-RMP2	4	8,2298	0,1602	8,2364	0,1536	0,0066
	5	8,2430	0,1470	8,2497	0,1403	0,0067
	6	8,2509	0,1391	8,2577	0,1323	0,0068
	CBS _{4,5}	8,2568	0,1332	8,2636	0,1264	0,0068
	CBS _{5,6}	8,2618	0,1282	8,2688	0,1212	0,0070
UHF-UMP2	4	8,1680	0,2220	8,1689	0,2211	0,0009
	5	8,1802	0,2098	8,1838	0,2062	0,0036
	6	8,1874	0,2026	8,1914	0,1986	0,0040
	CBS _{4,5}	8,1930	0,1970	8,1993	0,1907	0,0063
	CBS _{5,6}	8,1973	0,1927	8,2018	0,1882	0,0045
MRCI/aug-cc-pV6Z		7,9330 ^a				
RCCSD(T)/aug-cc-pV6Z		8,3582 ^a				
(DYKE; MORRIS; RIDHA, 1982)				Exp.	8,39	±0,01

^a(METROPOULOS; PAPAKONDYLIS; MAVRIDIS, 2003)

Os valores correspondentes às contribuições do caroço-valência (CV), relativística (DKH) e de spin-órbita estão apresentados na **Tabela 20**. Como para as outras moléculas no PI, a melhor contribuição foi do ZPE.

Tabela 20. Contribuições para o Potencial de ionização (em eV) calculadas para a molécula PO.

Spin-órbita	SO_PI_RHF_MRCI	-0,0127
Caroço-valência	CV_PI_RHF_RCCSD(T)	0,0062
	CV_PI_RHF_UCCSD(T)	0,0068
Efeito relativístico Douglas-Kroll	DKH_PI_RHF_MRCI	-0,0053
	DKH_PI_RHF_MRCI+D	-0,0050
	DKH_PI_RHF_RCCSD(T)	-0,0044
	DKH_PI_RHF_UCCSD(T)	-0,0044
	DKH_PI_RHF_CASPT2	-0,0062

Novamente, ao incluirmos os valores das contribuições CV, DKH e SO, Tabela 20, para o PI₀ o resultado RHF-UCCSD(T)/CBS_{5,6} que diferia de 0,0052 eV (0,1 kcal/mol; 42 cm⁻¹) do valor experimental aumenta a diferença passando a 0,0155 eV (0,4 kcal/mol; 125 cm⁻¹), diferença essa igual a obtida para com a mesma metodologia do PI_e, igual a 0,016 eV (0,4 kcal/mol; 129 cm⁻¹). Ou seja, as contribuições CV, DKH e SO se anulam para a molécula PO. Na **Tabela 21** estão apresentados os resultados com as contribuições CV, DKH e SO para os outros métodos. Mais uma vez, os resultados com os métodos multiconfiguracionais diferem para mais ou para

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

menos (em módulo) de aproximadamente 0,1 eV (2,3 kcal/mol; 807 cm^{-1}) a 0,2 eV (4,6 kcal/mol; 1613 cm^{-1}).

Tabela 21. Potencial de Ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula PO (em eV)

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-UCCSD(T)	4	8,3718	8,3615	0,0285
	5	8,376	8,3657	0,0243
	6	8,3797	8,3694	0,0206
	CBS _{4,5}	8,3803	8,3700	0,0200
	CBS _{5,6}	8,3848	8,3745	0,0155
RHF-RCCSD(T)	4	8,3604	8,3501	0,0399
	5	8,3646	8,3543	0,0357
	6	8,3684	8,3581	0,0319
	CBS _{4,5}	8,369	8,3587	0,0313
	CBS _{5,6}	8,3736	8,3633	0,0267
UHF-UCCSD(T)	4	8,3688	8,3585	0,0315
	5	8,3734	8,3631	0,0269
	6	8,3771	8,3668	0,0232
	CBS _{4,5}	8,3782	8,3679	0,0221
	CBS _{5,6}	8,3822	8,3719	0,0181
RHF-MRCI + D	4	8,2870	8,2767	0,1133
	5	8,2875	8,2772	0,1128
	6	8,2894	8,2791	0,1109
	CBS _{4,5}	8,2879	8,2776	0,1124
	CBS _{5,6}	8,2920	8,2817	0,1083
RHF-MRCI	4	7,9473	7,9370	0,4530
	5	7,9434	7,9331	0,4569
	6	7,9444	7,9341	0,4559
	CBS _{4,5}	7,9393	7,9290	0,4610
	CBS _{5,6}	7,9459	7,9356	0,4544
RHF-CASPT2	4	8,5226	8,5123	-0,1223
	5	8,5421	8,5318	-0,1418
	6	8,5538	8,5435	-0,1535
	CBS _{4,5}	8,5626	8,5523	-0,1623
	CBS _{5,6}	8,5698	8,5595	-0,1695
RHF-MRAQCC	4	8,2126	8,2023	0,1877
	5	8,2128	8,2025	0,1875
	6	8,2149	8,2046	0,1854
	CBS _{4,5}	8,2131	8,2028	0,1872
	CBS _{5,6}	8,2178	8,2075	0,1825

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 21. Potencial de Ionização do PO, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DKH$	Δ_{exp}
RHF-RMP2	4	8,2364	8,2261	0,1639
	5	8,2497	8,2394	0,1506
	6	8,2577	8,2474	0,1426
	CBS _{4,5}	8,2636	8,2533	0,1367
	CBS _{5,6}	8,2688	8,2585	0,1315
	UHF-UMP2	4	8,1689	8,1586
5		8,1838	8,1735	0,2165
6		8,1914	8,1811	0,2089
CBS _{4,5}		8,1993	8,1890	0,2010
CBS _{5,6}		8,2018	8,1915	0,1985
(DYKE; MORRIS; RIDHA, 1982)		Exp.		8,39

Na **Figura 12** apresenta-se graficamente as contribuições CV, DKH e SO através dos resultados obtidos com a metodologia RHF-UCCSD(T)/ aug-cc-pV6Z. De maneira geral, as contribuições se anulam.

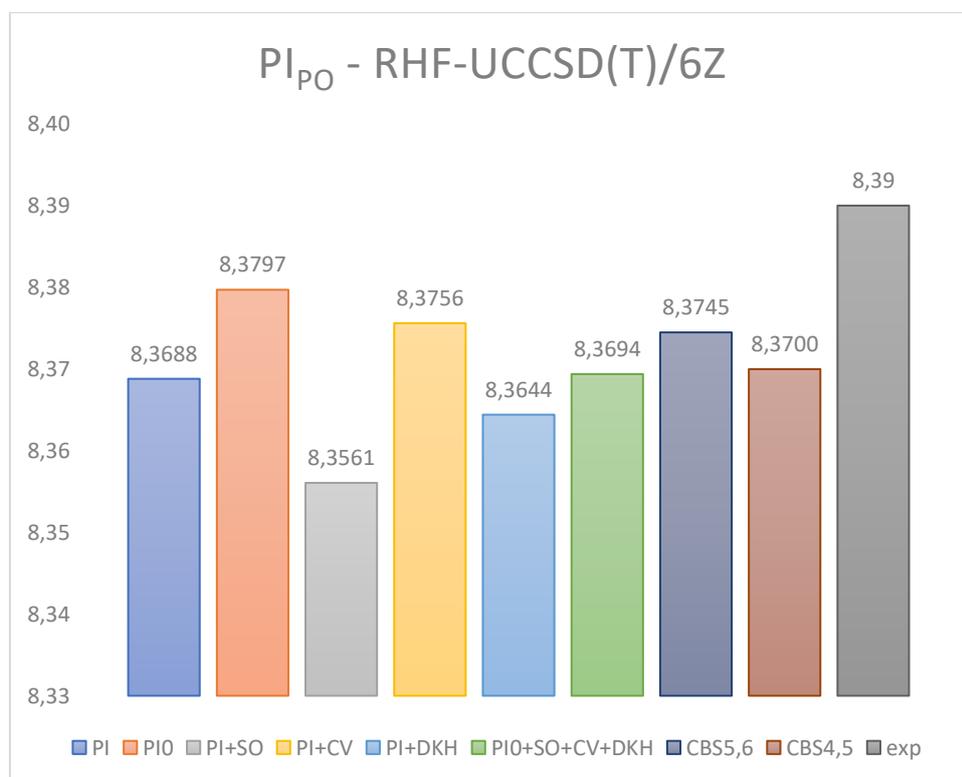
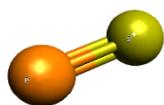
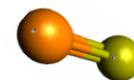


Figura 12. Representação das correções no Potencial de Ionização do PO com o método RHF-UCCSD(T)/6Z



4.2.4 Potencial de Ionização do PS



E finalmente o PI do PS, na **Tabela 22**, apresenta o PI, que de forma geral, divergem igualmente do experimental entre 1,1 eV (25,4 kcal/mol; 8872 cm⁻¹) e 1,4 eV (32,3 kcal/mol; 11292 cm⁻¹). Mesmo no método CCSD(T), que apresentou um bom comportamento nas moléculas apresentadas acima, de maneira que este trabalho sugere que o experimental cabe uma revisão.

Tabela 22. Potencial de Ionização do PS, calculada com vários métodos de estrutura eletrônica e com os conjuntos bases aug-cc-pVnZ (n = 4 a 6).

Métodos	n	PI _e	Δ _{exp_e}	PI ₀	Δ _{exp₀}	Δ _{ZPE}
RHF-UCCSD(T)	4	7,8929	1,1071	7,8993	1,1007	0,0064
	5	7,8969	1,1031	7,9033	1,0967	0,0064
	6	7,8998	1,1002	7,9062	1,0938	0,0064
	CBS _{4,5}	7,9011	1,0989	7,9076	1,0924	0,0065
	CBS _{5,6}	7,9037	1,0963	7,9102	1,0898	0,0065
RHF-RCCSD(T)	4	7,8795	1,1205	7,8857	1,1143	0,0062
	5	7,8834	1,1166	7,8897	1,1103	0,0063
	6	7,8862	1,1138	7,8925	1,1075	0,0063
	CBS _{4,5}	7,8875	1,1125	7,8938	1,1062	0,0063
	CBS _{5,6}	7,8901	1,1099	7,8964	1,1036	0,0063
UHF-UCCSD(T)	4	7,8643	1,1357	7,8693	1,1307	0,0050
	5	7,8705	1,1295	7,8756	1,1244	0,0051
	6	7,8739	1,1261	7,8790	1,1210	0,0051
	CBS _{4,5}	7,8770	1,1230	7,8821	1,1179	0,0051
	CBS _{5,6}	7,8787	1,1213	7,8838	1,1162	0,0051
RHF-MRCI + D	4	7,8099	1,1901	7,8162	1,1838	0,0063
	5	7,8093	1,1907	7,8156	1,1844	0,0063
	6	7,8102	1,1898	7,8166	1,1834	0,0064
	CBS _{4,5}	7,8087	1,1913	7,8151	1,1849	0,0064
	CBS _{5,6}	7,8115	1,1885	7,8179	1,1821	0,0064
RHF-MRCI	4	7,5425	1,4575	7,5492	1,4508	0,0067
	5	7,5382	1,4618	7,5449	1,4551	0,0067
	6	7,5385	1,4615	7,5452	1,4548	0,0067
	CBS _{4,5}	7,5338	1,4662	7,5405	1,4595	0,0067
	CBS _{5,6}	7,5388	1,4612	7,5456	1,4544	0,0068

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 22. Potencial de Ionização do PS

Métodos	n	PI _e	Δexp _e	PI ₀	Δexp ₀	ΔZPE
RHF-CASPT2	4	7,9049	1,0951	7,9109	1,0891	0,0060
	5	7,9225	1,0775	7,9286	1,0714	0,0061
	6	7,9331	1,0669	7,9392	1,0608	0,0061
	CBS _{4,5}	7,9411	1,0589	7,9472	1,0528	0,0061
	CBS _{5,6}	7,9476	1,0524	7,9537	1,0463	0,0061
RHF-MRAQCC	4	7,7573	1,2427	7,7637	1,2363	0,0064
	5	7,7570	1,2430	7,7635	1,2365	0,0065
	6	7,7583	1,2417	7,7648	1,2352	0,0065
	CBS _{4,5}	7,7568	1,2432	7,7633	1,2367	0,0065
	CBS _{5,6}	7,7600	1,2400	7,7665	1,2335	0,0065
RHF-RMP2	4	7,7921	1,2079	7,7949	1,2051	0,0028
	5	7,8057	1,1943	7,8086	1,1914	0,0029
	6	7,8134	1,1866	7,8161	1,1839	0,0027
	CBS _{4,5}	7,8200	1,1800	7,8230	1,1770	0,0030
	CBS _{5,6}	7,8238	1,1762	7,8264	1,1736	0,0026
UHF-UMP2	4	7,5380	1,4620	7,4842	1,5158	-0,0538
	5	7,5662	1,4338	7,5121	1,4879	-0,0541
	6	7,5768	1,4232	7,5226	1,4774	-0,0542
	CBS _{4,5}	7,5958	1,4042	7,5414	1,4586	-0,0544
	CBS _{5,6}	7,5914	1,4086	7,5371	1,4629	-0,0543
MRD-CI		7,66 ^a				
(DROWART, J.; MEYERS, C. E.; SZWARC, 1973)			Exp.	9,00		± 0,05

^a(MOUSSAOUI; OUAMERALI; DE MARÉ, 1998)

Foram calculadas correções, como caroço-valência (CV), nos métodos RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), UHF-UCCSD(T), com a base aug-cc-pwCV5Z, e correções DKroll (DK) nos métodos MRCI, com e sem correção de Davidson, RHF-RCCSD(T), RHF-UCCSD(T), CASPT2, com a base aug-cc-pV5Z-DK, e o spin-órbita com o método MRCI na base aug-cc-pV5Z, apresentados na **Tabela 23**

Tabela 23. Contribuições para o Potencial de ionização (em eV) calculadas para a molécula PS.

Spin-órbita	SO_PI_RHF_MRCI	-0,0180
Caroço-valência	CV_PI_RHF_RCCSD(T)	0,0040
	CV_PI_RHF_UCCSD(T)	0,0048
Efeito relativístico	DKH_PI_RHF_MRCI	0,0071
Douglas-Kroll	DKH_PI_RHF_MRCI+D	0,0066
	DKH_PI_RHF_RCCSD(T)	0,0065
	DKH_PI_RHF_UCCSD(T)	0,0066

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aplicamos essas correções, que são correções pequenas, e não corrigiu o PI para o valor experimental conhecido na literatura de 9,0 eV. As correções foram apresentadas na **Tabela 24**.

Tabela 24. Potencial de Ionização, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$, calculada para a molécula PS (em eV)

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DK$	Δ_{exp}
RHF-UCCSD(T)	4	7,8993	7,8927	1,1073
	5	7,9033	7,8967	1,1033
	6	7,9062	7,8996	1,1004
	CBS _{4,5}	7,9076	7,9010	1,0990
	CBS _{5,6}	7,9102	7,9036	1,0964
RHF-RCCSD(T)	4	7,8857	7,8791	1,1209
	5	7,8897	7,8831	1,1169
	6	7,8925	7,8859	1,1141
	CBS _{4,5}	7,8938	7,8872	1,1128
	CBS _{5,6}	7,8964	7,8898	1,1102
UHF-UCCSD(T)	4	7,8693	7,8627	1,1373
	5	7,8756	7,8690	1,1310
	6	7,8790	7,8724	1,1276
	CBS _{4,5}	7,8821	7,8755	1,1245
	CBS _{5,6}	7,8838	7,8772	1,1228
RHF-MRCI + D	4	7,8162	7,8096	1,1904
	5	7,8156	7,8090	1,1910
	6	7,8166	7,8100	1,1900
	CBS _{4,5}	7,8151	7,8085	1,1915
	CBS _{5,6}	7,8179	7,8113	1,1887
RHF-MRCI	4	7,5492	7,5426	1,4574
	5	7,5449	7,5383	1,4617
	6	7,5452	7,5386	1,4614
	CBS _{4,5}	7,5405	7,5339	1,4661
	CBS _{5,6}	7,5456	7,5390	1,4610
RHF-CASPT2	4	7,9109	7,9043	1,0957
	5	7,9286	7,9220	1,0780
	6	7,9392	7,9326	1,0674
	CBS _{4,5}	7,9472	7,9406	1,0594
	CBS _{5,6}	7,9537	7,9471	1,0529

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 24. Potencial de Ionização do PS, $PI = PI_0 + SO + CV + DKH$.

Métodos	n	PI_0	$PI_0 + SO + CV + DK$	Δ_{exp}
RHF-MRAQCC	4	7,7637	7,7571	1,2429
	5	7,7635	7,7569	1,2431
	6	7,7648	7,7582	1,2418
	CBS _{4,5}	7,7633	7,7567	1,2433
	CBS _{5,6}	7,7665	7,7599	1,2401
	RHF-RMP2	4	7,7949	7,7883
5		7,8086	7,8020	1,1980
6		7,8161	7,8095	1,1905
CBS _{4,5}		7,8230	7,8164	1,1836
CBS _{5,6}		7,8264	7,8198	1,1802
UHF-UMP2		4	7,4842	7,4776
	5	7,5121	7,5055	1,4945
	6	7,5226	7,5160	1,4840
	CBS _{4,5}	7,5414	7,5348	1,4652
	CBS _{5,6}	7,5371	7,5305	1,4695
	(DROWART, J.; MEYERS, C. E.; SZWARC, 1973)	Exp.		9,00

Representamos o método RHF-UCCSD(T) na **Figura 13**. Assim como os cálculos das energias, as correções também não são expressivas para melhorar o valor até o experimental.

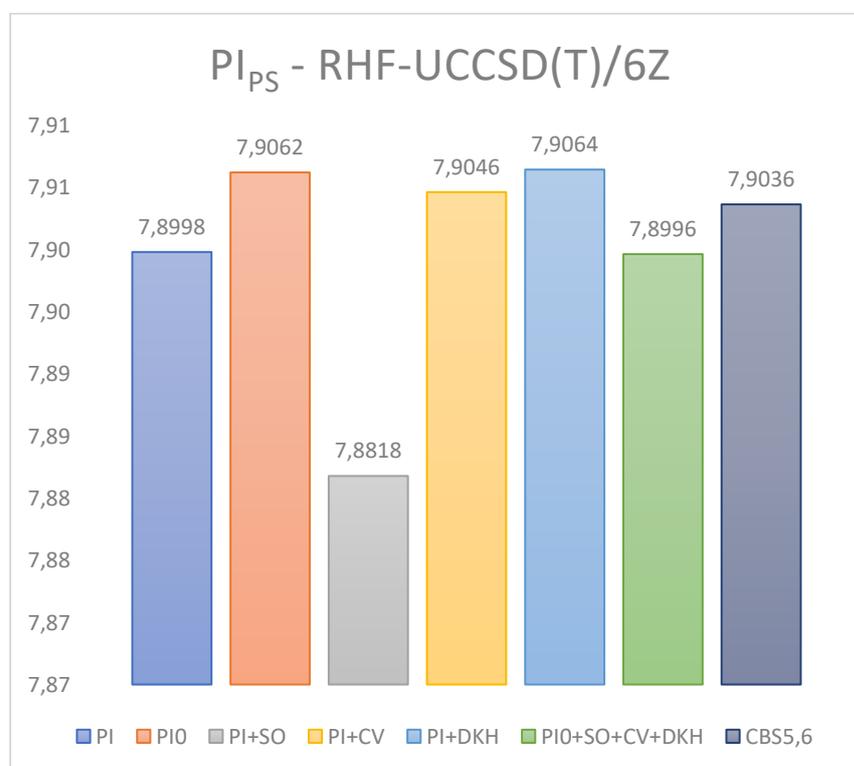
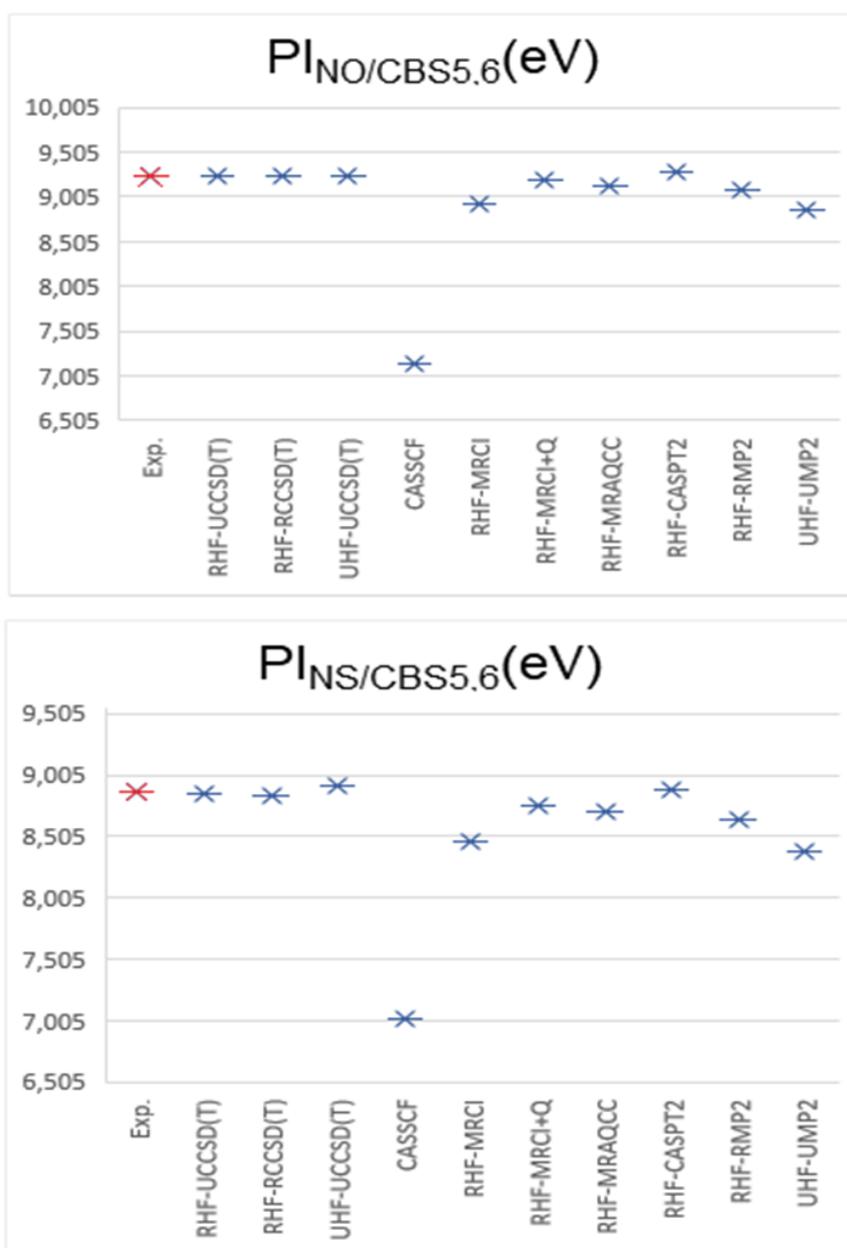


Figura 13. Representação das correções no Potencial de Ionização do PS com o método RHF-UCCSD(T)/6Z

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Não foi determinado no gráfico o experimental para se comparar na **Figura 13**, pois o experimental diverge muito de todos os métodos, e não seria possível ver a proporção entre as correções. Desta maneira é possível ver que o CV é maior que o CV das moléculas anteriores, que tem menos elétrons. Conforme eu aumento o número de elétrons do sistema, a correção CV também aumenta. Abaixo a **Figura 14** mostra a sequência de concordância dos métodos no cálculo do Potencial de Ionização com o experimental. Para todas as moléculas estudadas, os métodos que melhor se comportaram foram o RHF-RCCSD(T) e RHF-UCCSD(T).



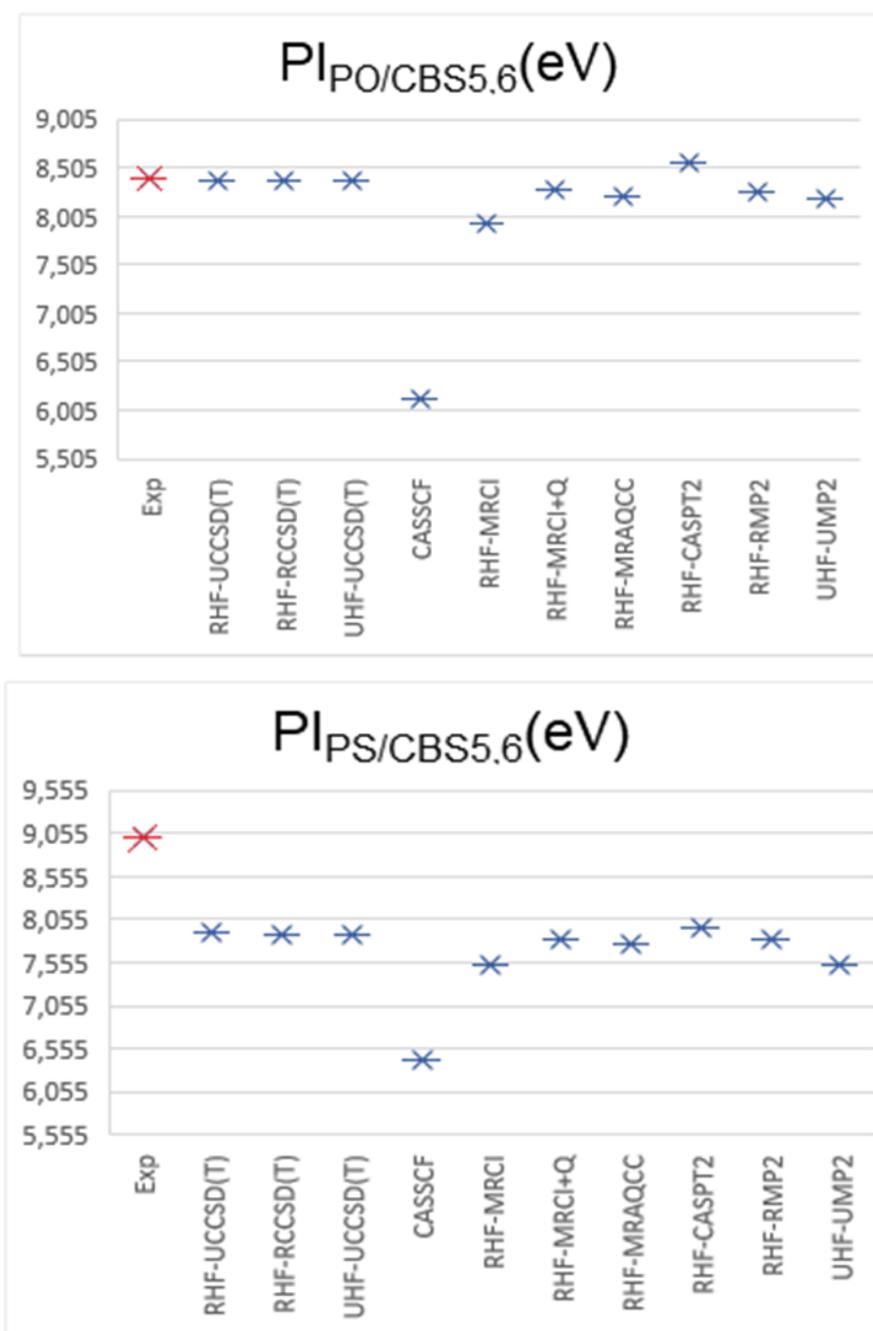


Figura 14. Potencial de Ionização do PINO, PINS, PIPO, PIPS

4.3 Curvas de Energia Potencial

Calculamos as curvas de energia potencial com o método MRCI, incluindo as correções de Davidson, na base aug-cc-pV6Z, para os estados fundamentais das moléculas NO ($X^2\Pi$), NO^+ ($X^1\Sigma^+$), NO^- ($X^3\Sigma^-$), NS ($X^2\Pi$), NS^+ ($X^1\Sigma^+$), NS^- ($X^3\Sigma^-$), PO ($X^2\Pi$), PO^+ ($X^1\Sigma^+$), PO^- ($X^3\Sigma^-$), PS ($X^2\Pi$), PS^+ ($X^1\Sigma^+$), PS^- ($X^3\Sigma^-$). As figuras irão apresentar a molécula neutra, seu ânion, e seu cátion. Foram plotadas as curvas no método MRCI e no método MRAQCC. Tivemos um problema de convergência do cálculo até o ponto de dissociação, por conta da limitação do nosso CAS, para tentar solucionar o problema de convergência o cálculo usou os orbitais da distância anterior, que deveria convergir para a curva desejada, mas isso não foi suficiente, devido a necessidade de um CAS maior. É possível observar pelas **Figuras 15 – 22**, como a energia do NO é quase degenerada com a do NO^- , existindo até uma inversão na ordem de qual mínimo entre as duas seria mais baixo, se eu adicionar ou não a energia de ZPE. Essas características não existem nas outras moléculas, trazendo bem estabelecido as diferenças de energias.

4.3.1 NO

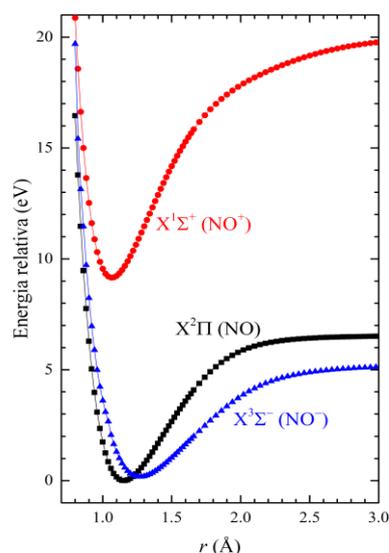


Figura 15. Curva de Energia Potencial NO MRCI/aug-cc-pV6Z

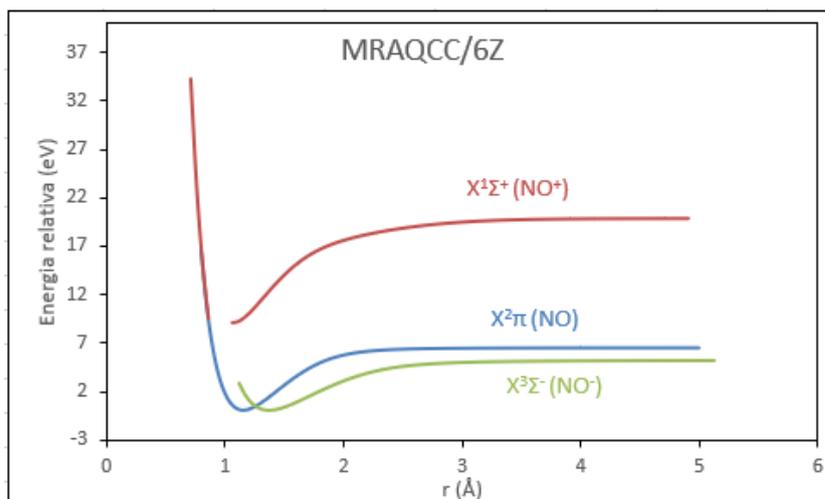


Figura 16. Curva de Energia Potencial NO MRAQCC/aug-cc-pV6Z

4.3.2 NS

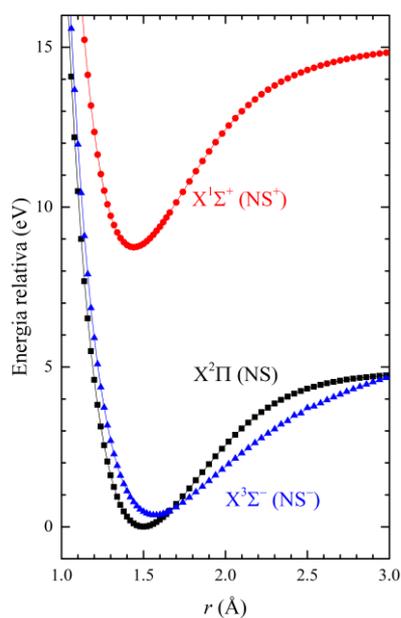


Figura 17. Curva de Energia Potencial NS MRCI/aug-cc-pV6Z

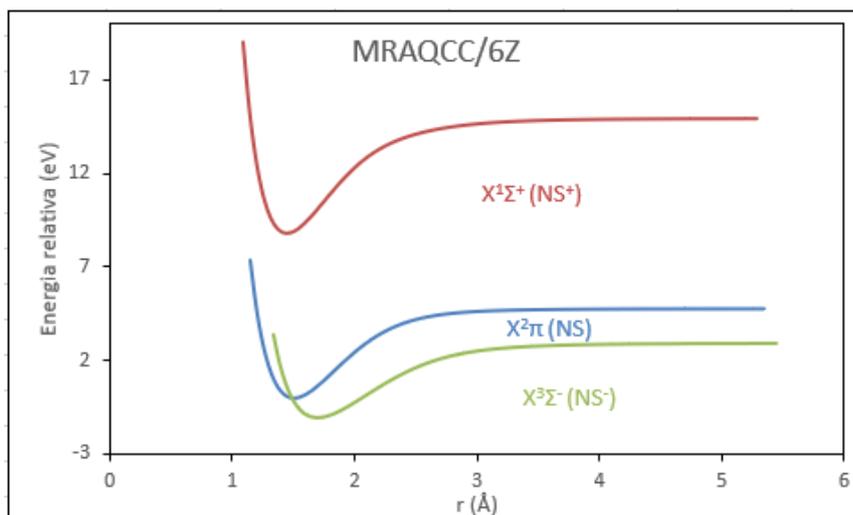


Figura 18. Curva de Energia Potencial NS MRAQCC/aug-cc-pV6Z

4.3.3 PO

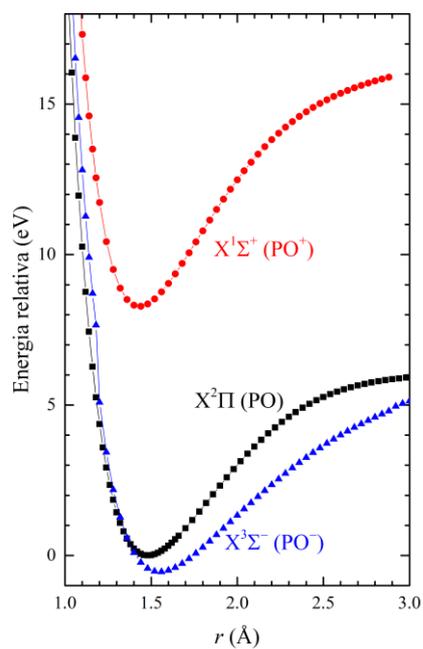


Figura 19. Curva de Energia Potencial PO MRCI/aug-cc-pV6Z

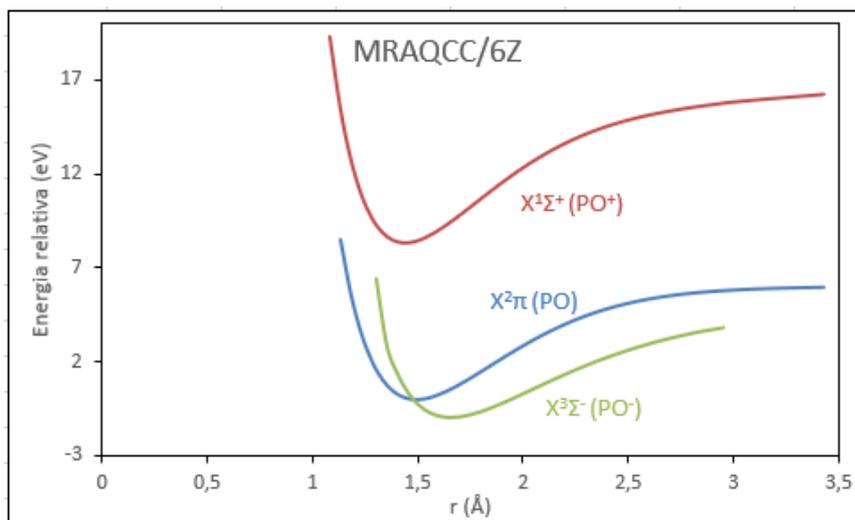


Figura 20. Curva de Energia Potencial PO MRAQCC/aug-cc-pV6Z

4.3.4 PS

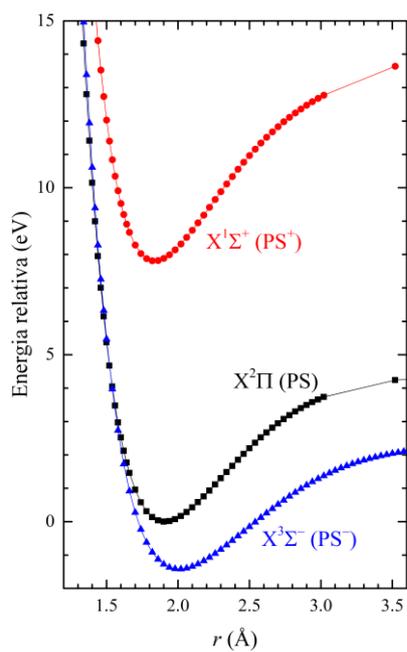


Figura 21. Curva de Energia Potencial PS MRCI/aug-cc-pV6Z

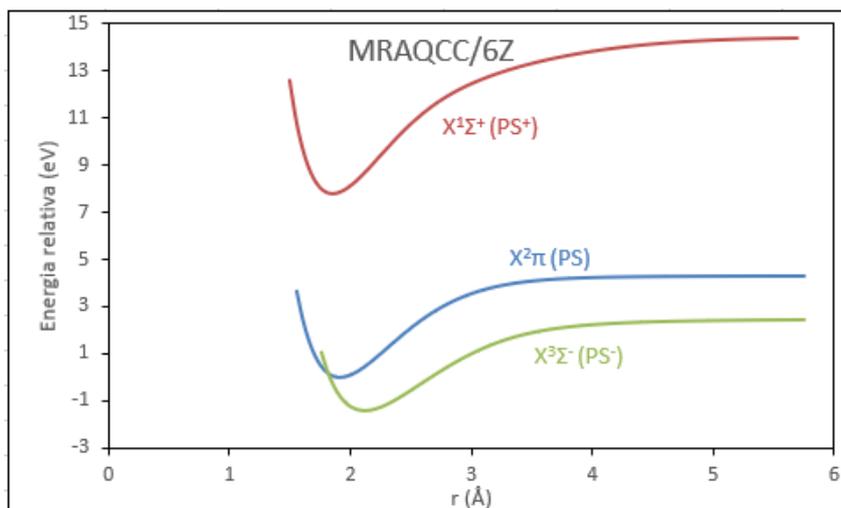


Figura 22. Curva de Energia Potencial PS MRAQCC/aug-cc-pV6Z

4.4 Constantes espectroscópicas

As propriedades espectroscópicas das diatômicas de estudo deste trabalho, NO, NS, PO e PS, foram calculadas com os mesmos métodos que foram calculadas as energias, MRCl, CASPT2, MRAQCC, CCSD(T), MP2, e a confiabilidade dos seus resultados são variáveis. Podemos perceber pela **Tabela 25**, que o mesmo método, consegue se aproximar muito do experimental para uma constante espectroscópica e divergir muito para outra. Este comportamento também foi observado por (MOUSSAOUI; OUAMERALI; DE MARÉ, 1998) onde o cálculo da frequência vibracional da molécula PS com o método MP2/6-31G* diverge 42% para molécula neutra, e 6% para o cátion em relação ao experimental. A melhora no conjunto base, de quádrupla para sêxtupla-zeta, de forma geral melhora o cálculo de r_e , mas esse aumento não necessariamente melhora o cálculo da frequência, w_e . A energia de Dissociação não foi apresentada, pois não foram calculadas para todas as moléculas, pois o nosso CAS é pequeno, e o cálculo não conseguiu chegar até o ponto de dissociação. Para passos futuros, vamos aumentar o CAS para melhor flexibilizar o sistema, e chegarmos à energia de dissociação das moléculas do estado fundamental, e dos estados excitados de cada uma delas, e enfim descrever os canais de dissociação. (KALCHER, 2002) calculou com CAS-ACPF as constantes espectroscópicas de um grupo de 16 diatômicas, dentre elas $r_{eNO} = 1,1517\text{Å}$, $r_{eNO^-} = 1,2629\text{Å}$, $w_{eNO} = 1915\text{cm}^{-1}$, $w_{eNO^-} = 1405\text{cm}^{-1}$, $r_{eNS} = 1,5058\text{Å}$, $r_{eNS^-} = 1,5971\text{Å}$, $w_{eNS} = 1202\text{cm}^{-1}$, $w_{eNS^-} = 929\text{cm}^{-1}$, $r_{ePO} = 1,4886\text{Å}$, $r_{ePO^-} = 1,5496\text{Å}$, $w_{ePO} = 1215\text{cm}^{-1}$, $w_{ePO^-} = 1038\text{cm}^{-1}$, $r_{ePS} = 1,9148\text{Å}$, $r_{ePS^-} = 2,0156\text{Å}$, $w_{ePS} = 728\text{cm}^{-1}$, $w_{ePS^-} = 601\text{cm}^{-1}$. Observando os experimentais que estão

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

apresentados na **Tabela 25**, nosso resultado apresentam uma boa concordância com o experimental.

Tabela 25. Constantes espectroscópicas, distância de equilíbrio (r_e), e frequência vibracional (ω_e) do NO, NS, PO, OS e seus íons.

		$r_e(\text{Å})$				$\omega_e(\text{cm}^{-1})$			
		QZ	5Z	6Z	Exp	QZ	5Z	6Z	Exp
	NO	1,155	1,154	1,153	1,151 ^a	1891	1895	1897	1904 ^a
MRCI	NO ⁺	1,067	1,066	1,066	1,063 ^p	2360	2364	2366	2376 ^p
	NO ⁻	1,271	1,270	1,270	1,258 ^a	1381	1385	2328	1363 ^a
		NO	1,155	1,155	1,154		1876	1879	1884
CASPT2	NO ⁺	1,068	1,067	1,067		2347	2351	2353	
	NO ⁻	1,272	1,271	1,270		1361	1363	1365	
		NO	1,154	1,153	1,153		1893	1897	1899
MRAQCC	NO ⁺	1,067	1,066	1,066		2362	2367	2369	
	NO ⁻	1,271	1,269	1,269		1382	1386	1398	
		NO	1,15	1,149	1,149		2103	2102	2102
UHF-UCCSD(T)	NO ⁺	1,066	1,065	1,064		2375	2379	2381	
	NO ⁻	1,233	1,265	1,264		1391	1393	1393	
		NO	1,153	1,152	1,151	1,151 ^a	1907	1910	1912
RHF-UCCSD(T)	NO ⁺	1,066	1,065	1,065	1,063 ^p	2370	2379	2380	2376 ^p
	NO ⁻	1,266	1,265	1,264	1,258 ^a	1391	1393	1394	1363 ^a
		NO	1,153	1,152	1,151		1911	1914	1916
RHF-RCCSD(T)	NO ⁺	1,066	1,065	1,064		2374	2378	2380	
	NO ⁻	1,264	1,263	1,262		1404	1407	1406	
		NO	1,135	1,135	1,135		3248	3228	3220
UMP2	NO ⁺	1,079	1,078	1,078		2175	2179	2181	
	NO ⁻	1,26	1,259	1,258		1435	1437	1435	
		NO	1,156	1,155	1,155		1910	1918	1918
RMP2	NO ⁺	1,079	1,078	1,078		2174	2179	2181	
	NO ⁻	1,251	1,250	1,250		1544	1545	1544	
		CCSD/AV5Z		1,152 ^e				1915 ^e	
	CCSD/AV5Z	NO ⁻		1,263 ^e			1405 ^e		
	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	NO		1,153 ^f			1923 ^f		
	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	NO ⁻		1,271 ^f			1297 ^f		
	MR-ACPF/aug-cc-pVTZ	NO		1,158 ^h			1875 ^h		
	MR-ACPF/aug-cc-pVTZ	NO ⁻		1,277 ^h			1347 ^h		
	CCSD(T)d-aug-cc-pV6Z	NO		1,152 ⁱ			1912 ⁱ		

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 25. Constantes espectroscópicas

CCSD(T)d- aug-cc-pV6Z	NO ⁻		1,264 ⁱ			1390 ^j			
CCSD(T)/aug- cc-pVQZ	NO ⁺		1,096 ^o			2262 ^o			
^a (TRAVERS; COWLES; ELLISON, 1989). ^c (KALCHER, 2002) ^f (MCCARTHY; ALLINGTON; GRIFFITH, 1998) ^h (STAMPFUSS; WENZEL, 2003b) ⁱ (ARRINGTON; DUNNING; WOON, 2007) ^o (POLÁK; FIŠER, 2004) ^p (HUBER; HERZBERG, 1979)									
		QZ	5Z	6Z	Exp	QZ	5Z	6Z	Exp
	NS	1,506	1,502	1,499	1,494 ^b	1200	1211	1214	1219 ^b
MRCI	NS ⁺	1,447	1,443	1,442	1,144 ^b	1400	1410	1413	1415 ^b
	NS ⁻	1,598	1,596	1,573	1,589 ^b	929	938	1028	880 ^b
	NS	1,506	1,502	1,499		1190	1200	1202	
CASPT2	NS ⁺	1,446	1,446	1,445		1392	1392	1395	
	NS ⁻	1,586	1,578	1,576		952	962	964	
	NS	1,506	1,500	1,499		1201	1210	1213	
MRAQCC	NS ⁺	1,447	1,442	1,441		1403	1413	1416	
	NS ⁻	1,598	1,59	1,589		926	935	937	
	NS	1,498	1,492	1,497		1240	1249	1243	
UHF- UCCSD(T)	NS ⁺	1,445	1,44	1,439		1419	1428	1431	
	NS ⁻	1,594	1,586	1,584		938	946	949	
	NS	1,503	1,497	1,496		1220	1230	1233	
RHF- UCCSD(T)	NS ⁺	1,445	1,440	1,439		1418	1428	1430	
	NS ⁻	1,594	1,586	1,584		936	944	947	
	NS	1,501	1,495	1,494	1,494 ^b	1236	1247	1251	1219 ^b
RHF- RCCSD(T)	NS ⁺	1,445	1,440	1,439	1,144 ^b	1418	1427	1430	1415 ^b
	NS ⁻	1,590	1,582	1,580	1,589 ^b	940	950	952	880 ^b
	NS	1,507	1,504	1,503		1551	1597	1608	
UMP2	NS ⁺	1,465	1,46	1,459		1271	1283	1286	
	NS ⁻	1,562	1,555	1,553		1017	1025	1028	
	NS	1,477	1,473	1,472		1489	1533	1524	
RMP2	NS ⁺	1,465	1,460	1,459		1271	1283	1286	
	NS ⁻	1,524	1,516	1,514		1100	1130	1137	
CCSD/AV5Z	NS		1,506 ^e				1202 ^e		
CCSD/AV5Z	NS ⁻		1,597 ^e				929 ^e		
CI-SD	NS ⁺		1,421 ^g				1558 ^g		
CI-SD(s)	NS ⁺		1,438 ^g				1453 ^g		
MRCI+Q	NS		1,501 ^j				1203 ^j		
CCSD(T)/cc- pVQZ	NS		1,502 ^k				1229 ^k		
CCSD(T)/cc- pVQZ	NS ⁻		1,597 ^k				939 ^k		

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 25. Constantes espectroscópicas

CCSD(T)/cc- pVQZ	NS ⁺	1,442 ^k				1424 ^k			
^b (BURNETT et al., 1982) ^c (KALCHER, 2002) ^e (PETERSON; WOODS, 1990) ^j (BEN YAGHLANE et al., 2005) ^k (CZERNEK; ŽIVNÝ, 2004)									
		QZ	5Z	6Z	Exp	QZ	5Z	6Z	Exp
MRCI	PO	1,488	1,483	1,482	1,476 ^c	1217	1225	1228	1233 ^c
	PO ⁺	1,438	1,433	1,432	1,419 ^c	1391	1400	1403	1410 ^c
	PO ⁻	1,549	1,543	1,541	1,548 ^c	1037	1046	1056	1025 ^c
CASPT2	PO	1,488	1,483	1,482		1205	1215	1217	
	PO ⁺	1,439	1,435	1,434		1377	1387	1390	
	PO ⁻	1,550	1,545	1,542		1043	1079	1055	
MRAQCC	PO	1,488	1,483	1,481		1216	1225	1227	
	PO ⁺	1,437	1,432	1,431		1393	1403	1405	
	PO ⁻	1,551	1,548	1,553		2706	2763	1741	
UHF- UCCSD(T)	PO	1,486	1,481	1,48		1230	1236	1239	
	PO ⁺	1,435	1,430	1,429		1400	1410	1412	
	PO ⁻	1,546	1,540	1,538		1034	1042	1044	
RHF- UCCSD(T)	PO	1,487	1,481	1,480		1226	1235	1237	
	PO ⁺	1,435	1,43	1,429		1401	1410	1412	
	PO ⁻	1,546	1,54	1,539		1032	1040	1042	
RHF- RCCSD(T)	PO	1,486	1,481	1,480		1228	1236	1239	
	PO ⁺	1,435	1,43	1,429		1400	1409	1412	
	PO ⁻	1,545	1,539	1,538		1037	1045	1047	
UMP2	PO	1,492	1,487	1,486	1,476 ^c	1289	1257	1253	1233 ^c
	PO ⁺	1,449	1,444	1,443	1,419 ^c	1304	1314	1317	1410 ^c
	PO ⁻	1,548	1,542	1,540	1,548 ^c	1026	1034	1036	1025 ^c
RMP2	PO	1,494	1,489	1,488		1196	1205	1207	
	PO ⁺	1,449	1,444	1,443		1303	1314	1317	
	PO ⁻	1,550	1,544	1,543		1036	1042	1044	
CCSD/AV5Z	PO		1,489 ^e				1215 ^e		
CCSD/AV5Z	PO ⁻		1,550 ^e				1038 ^e		
CI-SD	PO ⁺		1,417 ^g				1518 ^g		
CI-SD(s)	PO ⁺		1,430 ^g				1440 ^g		
CMRCI/cc- pV5Z	PO		1,481 ^l				1225 ^l		
MRCI/aug-cc- pV6Z	PO		1,480 ^m				1227 ^m		
RCCSD(T)/aug- -cc-pV6Z	PO		1,480 ^m				1238 ^m		
MRCI/aug-cc- pV6Z	PO ⁺		1,430 ^m				1411 ^m		
RCCSD(T)/aug- cc-pV6Z	PO ⁺		1,428 ^m				1413 ^m		

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Continuação da Tabela 25. Constantes espectroscópicas

MRCI/aug-cc-pV6Z	PO ⁻		1,535 ^m					1058 ^m	
RCCSD(T)/aug-cc-pV6Z	PO ⁻		1,534 ^m					1059 ^m	
^c (RAO; REDDY; RAO, 1981) ^e (KALCHER, 2002) ^g (PETERSON; WOODS, 1990) ^l (WOON; DUNNING, 1994) ^m (METROPOULOS; PAPAONDYLIS; MAVRIDIS, 2003)									
		QZ	5Z	6Z	Exp	QZ	5Z	6Z	Exp
	PS	1,915	1,908	1,907	1,898 ^d	728	733	735	738 ^d
MRCI	PS ⁺	1,843	1,837	1,836	1,840 ^d	830	836	838	845 ^d
	PS ⁻	2,015	2,009	2,007	2,040 ^d	601	605	607	600 ^d
	PS	1,918	1,911	1,910		719	724	726	
CASPT2	PS ⁺	1,848	1,843	1,841		817	823	825	
	PS ⁻	2,012	2,005	2,003		603	607	609	
	PS	1,915	1,909	1,907		727	732	734	
MRAQCC	PS ⁺	1,843	1,837	1,835		831	837	839	
	PS ⁻	2,016	2,009	2,007		600	605	606	
	PS	1,901	1,895	1,893		759	764	766	
UHF-UCCSD(T)	PS ⁺	1,839	1,833	1,832		840	846	848	
	PS ⁻	2,010	2,004	2,002		6047	611	613	
	PS	1,910	1,904	1,902		737	742	744	
RHF-UCCSD(T)	PS ⁺	1,839	1,833	1,832		840	846	848	
	PS ⁻	2,010	2,004	2,002		607	612	613	
	PS	1,910	1,904	1,902		739	744	746	
RHF-RCCSD(T)	PS ⁺	1,839	1,833	1,832		839	845	847	
	PS ⁻	2,009	2,002	2,001		610	615	616	
	PS	1,825	1,824	1,824		1676	1687	1691	
UMP2	PS ⁺	1,847	1,841	1,84		808	814	817	
	PS ⁻	1,995	1,989	1,987		637	640	641	
	PS	1,902	1,896	1,894		762	768	772	
RMP2	PS ⁺	1,847	1,841	1,840		807	814	816	
	PS ⁻	1,988	1,981	1,980		651	655	654	
CCSD/AV5Z	PS		1,915 ^e				728 ^e		
CCSD/AV5Z	PS ⁻		2,016 ^e				601 ^e		
CMRCI/cc-pV5Z	PS		1,909 ^l				732 ^l		
MRD-CI	PS		1,944 ⁿ				736 ⁿ		
MRD-CI	PS ⁺		1,872 ⁿ				838 ⁿ		
MRD-CI	PS ⁻		2,053 ⁿ				570 ⁿ		
^d (HUBER; HERZBERG, 1979) ^e (KALCHER, 2002) ^l (WOON; DUNNING, 1994) ⁿ (MOUSSAOUI; OUMERALI; DE MARÉ, 1998)									

A **Figura 23** nos mostra a performance da distância de equilíbrio para o método MRCI/aug-cc-pV6Z para as moléculas neutras e ionizadas, que apresentam um comportamento muito parecido, a distância de ligação aumenta conforme aumenta o número de elétrons. Em relação a molécula NO, a distância de ligação aumenta para as moléculas NS e PO, que tem o mesmo número de elétrons, e tem distancias muito próximas, e aumenta muito para o átomo PS, 16 elétrons a mais que a molécula NO, que tem 15 elétrons.

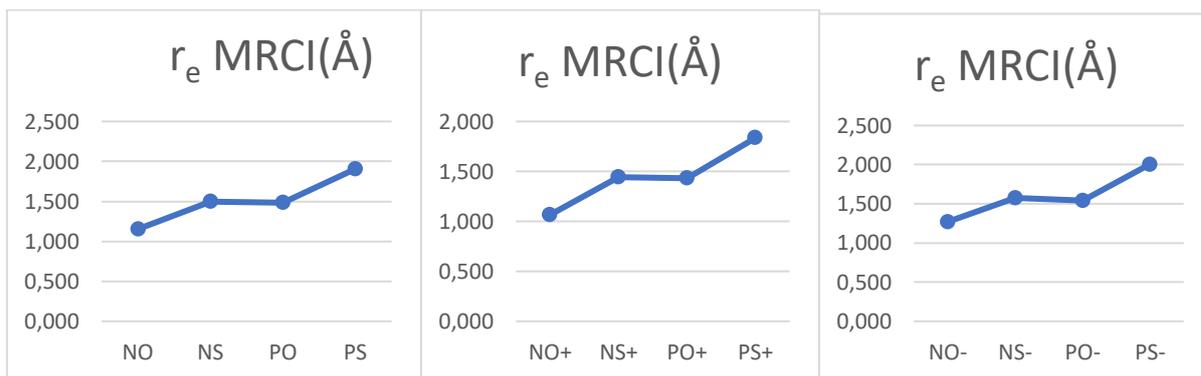


Figura 23. Distância de equilíbrio no método MRCI/aug-cc-pV6Z entre as moléculas neutra, e seus íons.

Um comportamento inverso acontece com a frequência, como é possível observar na **Figura 24** onde a frequência diminui conforme se aumenta o número de elétrons.

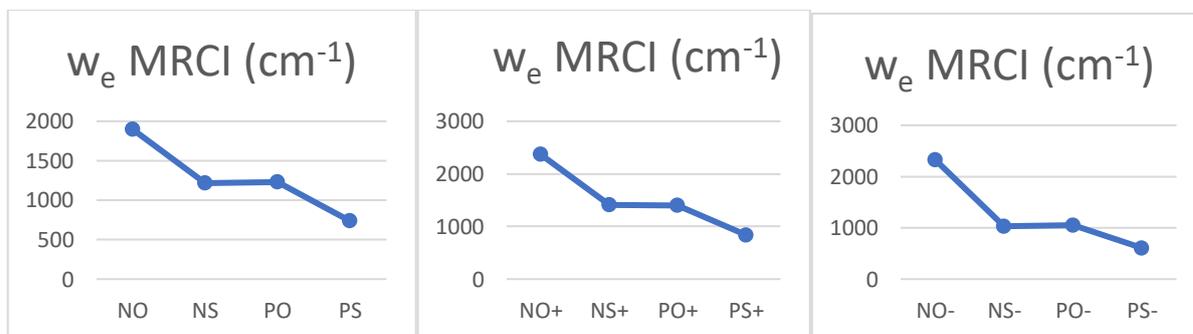


Figura 24. Frequência das moléculas de estudo com o método MRCI/aug-cc-pV6Z

As **Figuras 25-28** mapeia o comportamento das constantes espectroscópicas em relação a metodologia adotada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

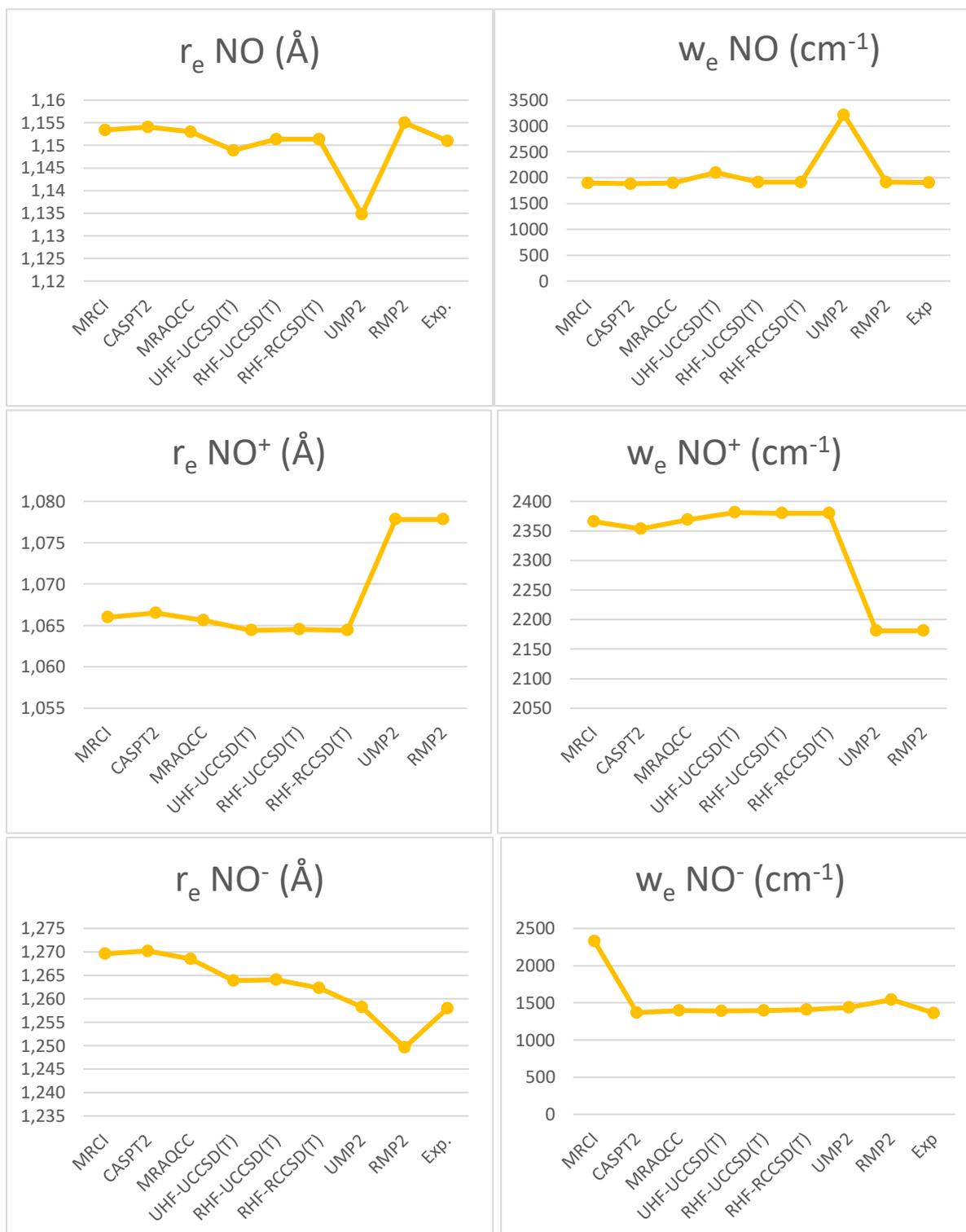


Figura 25. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas NO, NO⁺, e NO⁻ para os métodos apresentados em relação ao experimental

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

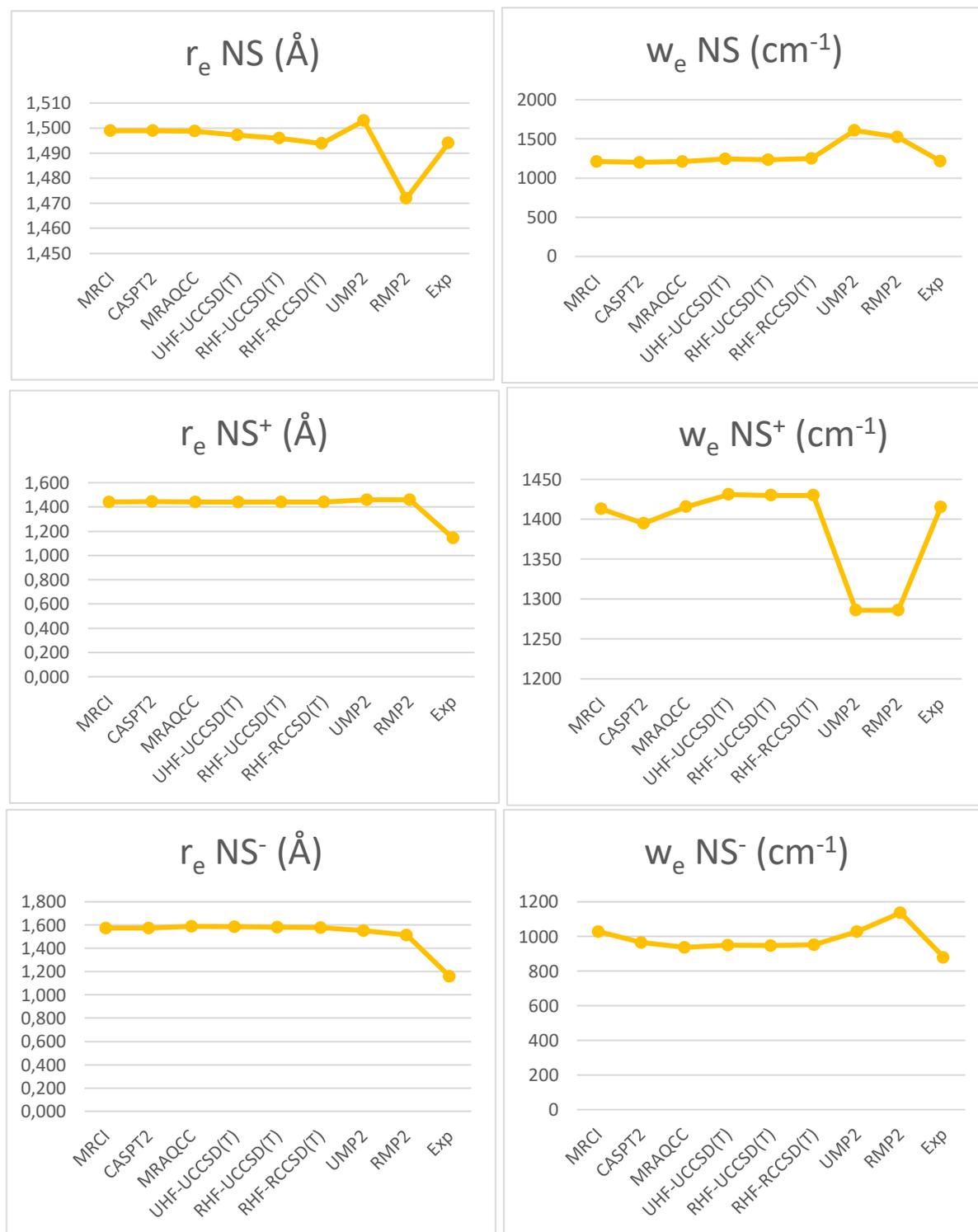


Figura 26. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas NS, NS⁺, e NS⁻ para os métodos apresentados em relação ao experimental

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

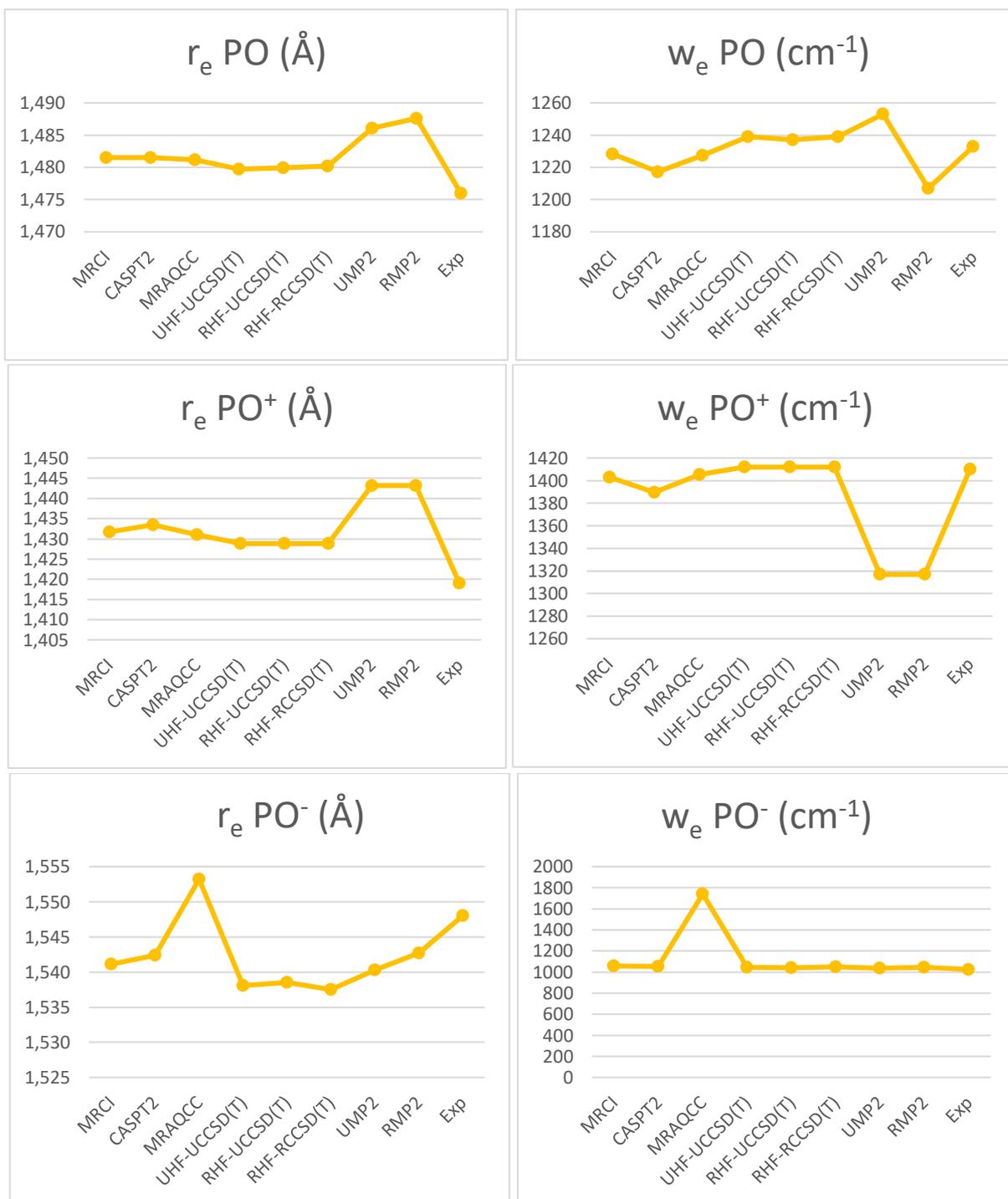


Figura 27. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas PO, PO⁺, e PO⁻ para os métodos apresentados em relação ao experimental

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

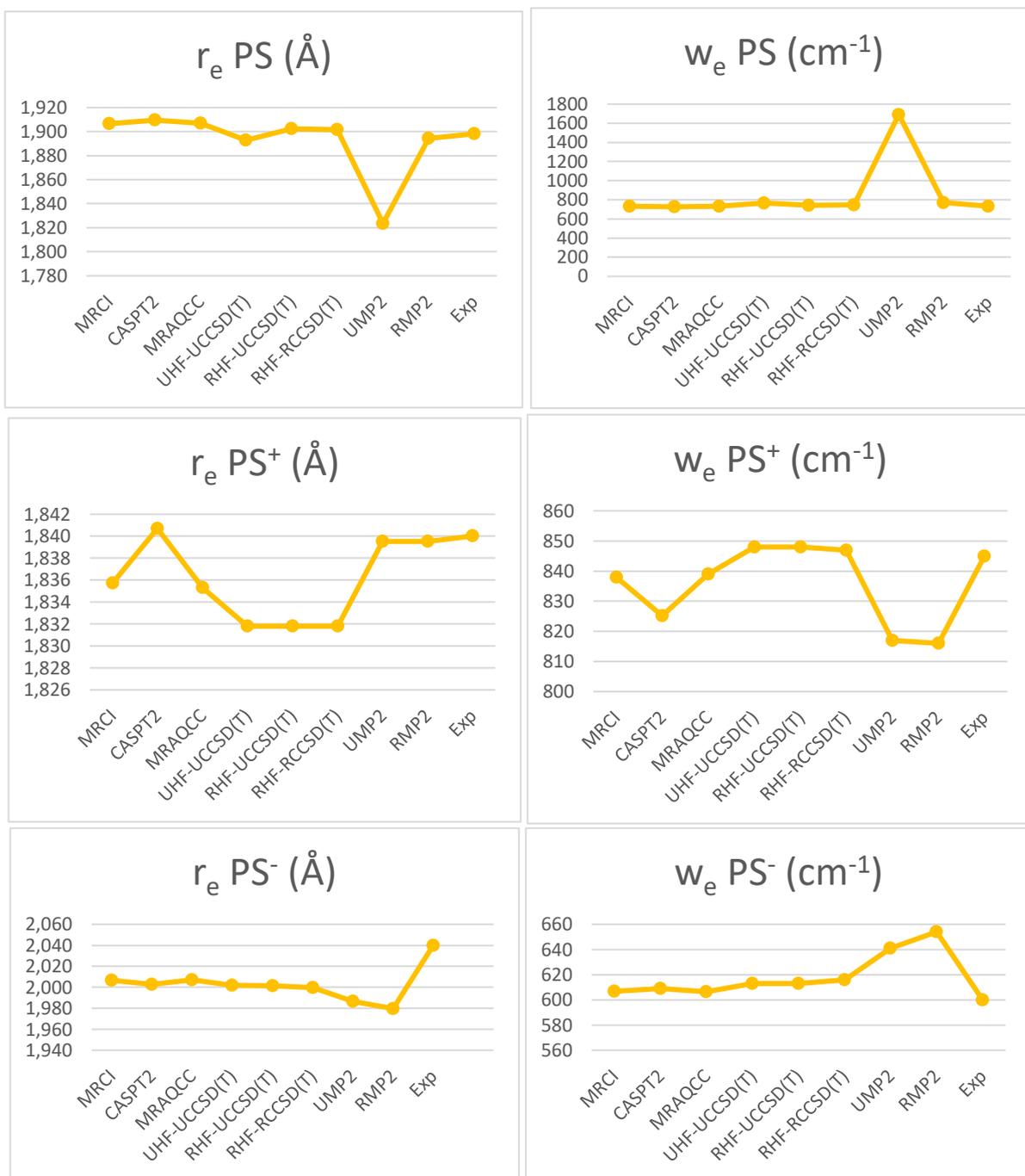


Figura 28. Distância de equilíbrio e Frequência vibracional das moléculas PS, PS⁺, e PS⁻ para os métodos apresentados em relação ao experimental

5 Conclusão

O cerne desta dissertação foi o estudo comparativo das propriedades espectroscópicas, em especial a Afinidade Eletrônica e o Potencial de Ionização do grupo de moléculas isovalentes NO, NS, PO, e PS, utilizando métodos da química quântica molecular para caracterizar a estrutura eletrônica do estado fundamental. Para tal, utilizamos métodos altamente correlacionados monoconfiguracionais e multiconfiguracionais. No caso da espécie NO a afinidade eletrônica tem um valor experimental muito pequeno, igual a $0,026 \pm 0,005$ eV ($0,6 \pm 0,1$ kcal/mol; 210 ± 40 cm⁻¹) que é 60% do valor da precisão química aceita (1 kcal/mol; 0,043 eV; 347 cm⁻¹). Assim, a caracterização acurada desta propriedade é, ainda hoje, um desafio para métodos de estrutura eletrônica. Utilizando um conjunto de funções base extensa e sua extrapolação para o conjunto base completo (CBS) e incluindo, além da energia do ponto zero, as correções de caroço-valência, spin-orbita, e relativística, com o método monoconfiguracional CCSD(T) que inclui a correlação eletrônica dinâmica, chegou-se a um valor da AE que difere do valor experimental em apenas 0,0009 eV (0,0 kcal/mol; 7 cm⁻¹). Para todos os outros sistemas moleculares estudados, resultados com precisão e acurácia semelhantes, também foram obtidos para todas as propriedades espectroscópica que só dependem da descrição acurada em volta da região de equilíbrio com a mesma metodologia. Uma análise detalhada de outros métodos também foi realizada e suas performances discutidas.

Vale salientar que todos os métodos multiconfiguracionais utilizados, CASSCF, MRAQCC, CCSD(T), e CASPT2 usando como o espaço ativo de valência, em geral, produziram resultados da AE e PI que diferem, em módulo, dos resultados experimentais existente por volta de 0,2 eV (4,6 kcal/mol; 1613 cm⁻¹) a 0,3 eV (6,9 kcal/mol; 2420 cm⁻¹). Como exposto, estas diferenças ocorrem porque há necessidade de incluir a correlação dos orbitais 3s e 3p, que exige uma grande demanda computacional. Estas diferenças devem ser corrigidas pela utilização de um espaço ativo mais flexível a ser escolhido levando em consideração o custo/benefício, pois estes cálculos demandam um custo computacional bem elevado com os conjuntos bases utilizados. Certamente, estes métodos são os mais adequados para a descrição correta de toda a superfície de potencial e para a caracterização de estados excitados. As curvas de energia potencial do estado fundamental foram calculadas com o método MRCI, onde também deixam evidente a necessidade de se aumentar o espaço ativo, principalmente para os cátions que têm seus estados fundamentais com simetria de spin singlete

e se dissociam para estados atômicos com um total de seis elétrons com camada aberta (*6 open shells*).

Os próximos passos apontados por estes estudos consistem em resolver a equação radial para calcular os níveis vibracionais e assim construir teoricamente os espectros fotoeletrônicos de ionização de afinidade eletrônico, mostrando as intensidades das transições em função dos níveis vibracionais. Para tal, deve-se refinar os cálculos das superfícies de potencial com espaço ativo maior e mais adequado, além da caracterização de estados excitados das moléculas estudadas. Devemos ainda copilar os principais resultados apresentados para serem colocados em formato de artigo a ser submetido para publicação em revista indexada.

6 Referências

- AKABERI, D. *et al.* Mitigation of the replication of SARS-CoV-2 by nitric oxide in vitro. **Redox Biology**, v. 37, p. 101734, Oct. 2020.
- ALBRITTON, D. L.; SCHMELTEKOPF, A. L.; ZARE, R. N. Potential energy curves for NO +. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, n. 8, p. 3271–3279, Oct. 1979.
- ARRINGTON, C. A.; DUNNING, T. H.; WOON, D. E. Electron Affinity of NO. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 44, p. 11185–11188, Nov. 2007.
- BARTLETT, R. J. Many-Body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 359–401, Oct. 1981.
- BORIN, A. C.; ARAÚJO, A. V. S. de. Dicas sobre a construção do espaço ativo em cálculos multiconfiguracionais: um estudo de casos. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 738–748, Jun. 2015.
- BRUNA, P. J.; GREIN, F. The low-lying electronic states $X\ 3\ \Sigma^-$, $a\ 1\ \Delta$ and $b\ 1\ \Sigma^+$ of PO^- , NS^- and PS^- according to MRD-CI calculations. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 20, n. 22, p. 5967–5986, Nov. 1987.
- BURNETT, S. M. *et al.* Photoelectron spectroscopy of CS^- and NS^- . **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 23, p. 4486–4488, Nov. 1982.
- CHENG, J.; ZHANG, H.; CHENG, X. Theoretical study of the structure and spectra for the γ and β systems of NO. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1114, p. 165–171, Aug. 2017.
- CULOTTA, E.; KOSHLAND, D. E. NO news is good news. **Science**, v. 258, n. 5090, p. 1862–1865, Dec. 1992.
- CUSTODIO, R.; CUSTODIO, M. R.; CREATTO, E. J. Resolvendo a equação de Schrödinger utilizando procedimentos numéricos fundamentais. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2076–2082, 2012.
- CZERNEK, J.; ŽIVNÝ, O. CCSD(T) calculations of equilibrium geometries and spectroscopic constants for the diatomics S_2 , NF , NS , and their ions. **Chemical Physics**, v. 303, n. 1–2, p. 137–142, 2004.
- DE JONG, W. A.; HARRISON, R. J.; DIXON, D. A. Parallel Douglas–Kroll energy and gradients in NWChem: Estimating scalar relativistic effects using Douglas–Kroll contracted basis sets. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 1, p. 48, 2001.
- DRESSIER, K. Ultraviolete- und Schumannspektren der neutralen und ionisierten, molekulen, PO , PS , N , P_2 . **Helvetica Physica Acta**, v. 28, p. 563–590 1955.
- DRESSLER, K.; MIESCHER, E. Spectroscopic identification of diatomic ps and new band systems PO and P_2 . **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 68, n. 6, p. 542–544, Jun. 1955.
- DROWART, J. *et al.* The dissociation energies of the molecules PS , PS_e , and PTe . **High Temperature Science**, v. 5, p. 482–488, 1973.
- DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, Jan. 1989.

- DYKE, J. M.; MORRIS, A.; RIDHA, A. Study of the ground state of PO⁺ using photoelectron spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 78, n. 12, p. 2077–2082, 1982
- DYKE, J. M.; MORRIS, A.; TRICKLE, I. R. Characterization of the ground ionic state of the NS molecule using photoelectron spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 73, n. 1, p. 147–151, 1977
- ESSÉN, H. The physics of the Born–Oppenheimer approximation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 721–735, Oct. 1977.
- FARIA JUNIOR, U. J. **Estudo multiconfiguracional de estados eletrônicos de moléculas diatômicas com caráter iônico e covalente**. 2017. 57 f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2017.
- FERRÃO, L. F. A. **Caracterização de propriedades espectroscópicas do estado fundamental das espécies CuX_y (X= B, C, N, O, F; y = 0; ±1)**. 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.
- FERRÃO, L. F. A. **Estudo teórico de reações de moléculas combustíveis na presença de aglomerados metálicos**. 2012. 156 f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- FRISCH, M. J. *et al.* **G09**. Wallingford, CT: Gaussian Inc. [2017]. Disponível em: <https://gaussian.com/glossary/g09/>. Acesso em: 23 Mar. 2021.
- GOBBO, J. P. **Estudo teórico de diatômica homo e heteronucleares de metais de transição**. 2009. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- HALKIER, A. *et al.* Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O. **Chemical Physics Letters**, v. 286, n. 3–4, p. 243–252, Apr. 1998.
- HARRISON, J. F. Electronic structure of diatomic molecules composed of a first-row transition metal and main-group element (H-F) chemical reviews. **Chemical Reviews**, v. 100, n.2, p.679-716, Jan. 2000. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr980411m>
- HINDE, R. J. Quantum chemistry, 5th edition (by Ira N. Levine). **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 12, p. 1564, 1 Dec. 2000.
- HUBER, K. P.; HERZBERG, G. Constants of diatomic molecules. *In*: HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure**. Boston, MA: Springer, 1979. p. 8–689.
- HUNTER, G.; PRITCHARD, H. O. Born-Oppenheimer separation for three-particle systems. II. Two-center wavefunctions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 46, n. 6, p. 2146–2152, 15 Mar. 1967.
- JACOX, M. E.; THOMPSON, W. E. The vibrational spectra of molecular ions isolated in solid neon. IV. NO⁺, NO⁻, ONNO⁺, and ONNO⁻. **Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 11, p. 7609–7621, Dec. 1990.
- KALCHER, J. Trends in ground and excited state electron affinities of group 14, 15, and 16 mixed diatomic anions: a computational study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 14, p. 3311–3317, 1 Jul. 2002.
- KARNA, S. P.; BRUNA, P. J.; GREIN, F. Configuration interaction studies on the electronic state and structure of PS. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.

21, n. 8, p. 1303–1313, Apr. 1988.

KARNA, S. P.; GREIN, F. Electronic states of NS^+ . A configuration-interaction study. **Chemical Physics**, v. 109, n. 1, p. 35–38, Nov. 1986.

KHALIL, A. A. I. *et al.* Factors affecting improvement of fluorescence intensity of quartet and doublet state of NO diatomic molecule excited by glow discharge. **Chinese Physics B**, v. 27, n. 8, p. 085202, Aug. 2018.

KOVAC, J. D. Physical Chemistry: A Molecular Approach (McQuarrie, Donald A.; Simon, John D.). **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 5, p. 545, May. 1998.

LIMA, R. O. **Estudo de estados excitados e do caráter radicalar de protótipos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) bidimensionais**. 2018.103 f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2018.

LINHARES QUEIROZ, S.; AZEVEDO BATISTA, A. Biological functions of nitric oxide. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 584–590, Jul. 1999.

LISCHKA, R. *et al.* **COLUMBUS, an AB initio electronic structure program, release 7.0**. [Columbus, OH: Columbus, Ohio State University], 2017. Software.

LISCHKA, H. *et al.* Columbus: a program system for advanced multireference theory calculations. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 191–199, Mar. 2011.

LISCHKA, H. *et al.* Multireference Approaches for Excited States of Molecules. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 15, p. 7293–7361, Aug. 2018.

LÖWDIN, P.-O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics I. Review of different approaches and discussion of some current ideas. *In*: PRIGOGINE, H. **Advances in chemical physics**. New York: Wiley, v. 2, p. 207–322, 1958.

MACHADO, F. B. C. **Estudos teóricos da molécula íon CH^+ pelo método interação de configurações e suas propriedades espectroscópicas**. 1985. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.

MARTIN, J. M. L. Ab initio total atomization energies of small molecules-towards the basis set limit. **Chemical Physics Letters**, v. 259, n. 5–6, p. 669–678, Sept. 1996.

MCCARTHY, M. C.; ALLINGTON, J. W. R.; GRIFFITH, K. . An accurate ab initio calculation of the electron affinity of NO. **Chemical Physics Letters**, v. 289, n. 1–2, p. 156–159, Jun. 1998.

METROPOULOS, A.; PAPAKONDYLIS, A.; MAVRIDIS, A. Ab initio investigation of the ground state properties of PO, PO^+ and PO^- . **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 12, p. 5981–5987, Sept. 2003.

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, v. 46, n. 7, p. 618–622, Oct. 1934.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física 2007.

MOUSSAOUI, Y.; OUAMERALI, O.; DE MARÉ, G. R. Theoretical study of the properties of the radical PS, its anion and cation. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 425, n. 3, p. 237–247, Feb. 1998.

MOUSSAOUI, Y.; OUAMERALI, O.; DE MARÉ, G. R. Properties of the phosphorus oxide radical, PO, its cation and anion in their ground electronic states: comparison of theoretical

- and experimental data. **International Reviews in Physical Chemistry** v. 22, n.4, p. 641-675, Oct. 2003.
- NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. The Douglas-Kroll-Hess approach. **Chemical Reviews**, v. 112, n.1 p. 385-402, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr200040s>. Acesso em: 23 Mar. 2021
- NOGA, J.; BARTLETT, R. J. The full CCSDT model for molecular electronic structure. **Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 12, p. 7041-7050, Jun. 1986.
- PELEGRINI, M. **Caracterização do estado fundamental de moléculas diatômicas**. 2003. 200 f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.
- POLÁK, R.; FIŠER, J. A comparative icMRCI study of some NO^+ , NO and NO^- electronic ground state properties. **Chemical Physics**, v. 303, n. 1-2, p. 73-83, Aug. 2004.
- PONTES, M. A. P. **Cálculos de parâmetros termoquímicos e cinéticos em reações de combustão de biocombustíveis**. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2017.
- POPLE, J. A.; NESBET, R. K. Self-consistent orbitals for radicals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 22, n. 3, p. 571-572, Mar. 1954.
- PURVIS, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: the inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, n. 4, p. 1910-1918, Feb. 1982.
- RIVILLA, V. M. *et al.* **The first detections of the key prebiotic molecule PO in star-forming regions**. Ithaca: Cornell University, 2018. arXivarXiv DOI: 10.1017/S1743921317008729 Disponível em: <http://www.iram.fr/IRAMFR/>.
- ROOS, Björn O. *et al.* The multireference CI method. *In*: ROOS, Björn O. *et al.* **Multiconfigurational quantum chemistry**. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2016. p. 137-141.
- ROOS, B. O.; TAYLOR, P. R.; SIGBAHN, P. E. M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. **Chemical Physics**, v. 48, n. 2, p. 157-173, May. 1980.
- ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69-89, Apr. 1951.
- SIEGEL, M. W. *et al.* Molecular photodetachment spectrometry. I. The electron affinity of nitric oxide and the molecular constants of NO^- . **Physical Review A**, v. 6, n. 2, p. 607-631, Aug. 1972.
- SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293-1322, Nov. 1929.
- STAMPFUSS, P.; WENZEL, W. Accurate multireference calculations of the electron affinity of NO , BO and O_2 . **Chemical Physics Letters**, v. 370, n. 3-4, p. 478-484, 2003.
- SZALAY, P. G. Multireference averaged quadratic coupled-cluster (MR-AQCC) method based on the functional of the total energy. **Chemical Physics**, v. 349, n. 1-3, p. 121-125, Jun. 2008.
- SZALAY, P. G.; MÜLLER, T.; LISCHKA, H. Excitation energies and transition moments by the multireference averaged quadratic coupled cluster (MR-AQCC) method. **Physical**

Chemistry Chemical Physics, v. 2, n. 10, p. 2067–2073, 2000.

TRAVERS, M. J.; COWLES, D. C.; ELLISON, G. B. Reinvestigation of the electron affinities of O₂ and NO. **Chemical Physics Letters**, v. 164, n. 5, p. 449–455, Dec. 1989.

TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química quântica: fundamentos e aplicações**. [S. l.]: Orelha de Livro, 2009. Disponível em: <https://www.orelhadelivro.com.br/livros/52535/quimica-quantica-fundamentos-e-aplicacoes/>.

VENTURA, L. R.; FELLOWS, C. E. The ¹⁴N¹⁶O γ system reviewed through Fourier transform spectroscopy. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 246, artigo n. 106900, May 2020.

WAHL, A. C.; DAS, G. The multiconfiguration self-consistent field method. *In*: SCHAEFER III, H. F.(ed.). **Methods of electronic structure theory**. Boston, MA: Springer, 1977. p. 51–78. (MTC, volume 3)

WERNER, H.-J. et al. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 2, p. 242–253, Mar. 2012.

WERNER, H. J.; KNOWLES, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 9, p. 5803–5814, 1988.

YIN, Y. et al. Transition probabilities of emissions and rotationless radiative lifetimes of vibrational levels for the PO radical. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 236, n. 2, p. 34, May 2018.

ZITTEL, P. F.; LINEBERGER, W. C. Correlation energy difference models for first and second row hydrides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 65, n. 5, p. 1932–1936, Sept. 1976.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO			
1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 23 de dezembro de 2021	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-108/2021	4. N° DE PÁGINAS 117
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudos comparativo das propriedades espectroscópicas das espécies isovalentes NO ^X , NS ^X , PO ^X e PS ^X (X=0, +1, -1).			
6. AUTOR(ES): Cinara Rodrigues Teixeira Lopes Silva			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Estrutura eletrônica 2. Moléculas diatômicas 3. Afinidade Eletrônica 4. Potencial de Ionização 5. Física molecular 6. Química Quântica 7. Química			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Estrutura eletrônica; Moléculas diatômicas; Afinidade eletrônica; Potencial de ionização; Física molecular; Física quântica; Físico-Química; Química atômica; Química.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional () Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Francisco Correto Bolivar Machado. Defesa em 25/11/2021. Publicada em 2021.			
11. RESUMO: Neste trabalho foi realizado uma comparação das propriedades espectroscópicas dos estados fundamentais das espécies isovalentes NO ^x , NS ^x , PO ^x e PS ^x (x=0, +1, -1), tais como Afinidade eletrônica (AE) e o Potencial de Ionização (PI). Sabemos pela literatura que a AE da molécula NO tem um valor muito pequeno, igual a 0,026±0,005 eV (0,6±0,1 kcal/mol; 210±40 cm ⁻¹) o que constitui um grande desafio para os métodos da química computacional. Desta forma, realizamos uma sequência de cálculos usando métodos da química quântica molecular, com os conjuntos base de correlação aumentada aug-cc-pVnZ (n=Q,5,6). Os resultados foram extrapolados para o limite de conjunto base completo (CBS). Os métodos utilizados foram a teoria de perturbação em segunda ordem de <i>Møller-Plesset</i> (MP2), método <i>couplet cluster</i> com excitações simples duplas e o tratamento perturbativo das triplas conectadas (CCSD(T)), método interação de configuração com múltiplas referências (MRCI), teoria de perturbação de segunda ordem multiconfiguracional (CASPT2), e método <i>multireference averaged quadratic couplet cluster</i> (MR-AQCC). Em busca de uma maior acurácia das propriedades, foram incluídas contribuições da correlação caroço-valência (<i>core-valence</i>), da interação spin-orbita e dos efeitos relativísticos via Hamiltoniano de Douglas-Kroll-Hess (DKH). Nos cálculos multiconfiguracionais, o espaço ativo utilizado foi o espaço de valência, ou seja 11 elétrons em 8 orbitais (CAS(11,8)). O estado eletrônico fundamental na simetria c2v equivalem a 4 orbitais A1, 2 B1, 2 B2, (quatro orbitais sigmas e quatro orbitais pis). Utilizando o método MRCI, as curvas de energia potencial dos estados fundamentais também foram calculadas. Primeiramente, foi realizado um estudo detalhado para a molécula NO, e a seguir, usando as mesmas metodologias, foi estendido para as moléculas NS, PO e PS. Os resultados obtidos mostram a importância das energias do ponto zero e dos outros efeitos na acurácia com precisão química igual ou inferior a 1 kcal.mol ⁻¹ (0,043 eV; 347 cm ⁻¹) para as propriedades estudadas, assim como a necessidade do aumento do espaço ativo acima do de valência.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO			