

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM QUÍMICA

NATIELLE AZZOLINI

**ESTUDO DOS EFEITOS DOS CONJUNTOS DE BASE SOBRE A
DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR E DO
ESPALHAMENTO ELÉTRON-MOLÉCULA: H₂, N₂ e O₂**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2016

NATIELLE AZZOLINI

**ESTUDO DOS EFEITOS DOS CONJUNTOS DE BASE SOBRE A
DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR E DO
ESPALHAMENTO ELÉTRON-MOLÉCULA: H₂, N₂ e O₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a conclusão do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal Tecnológica do Paraná, campus Pato Branco.

Professora Orientadora: Dra. Luciara Indrusiak Weiss.
Professor Co-orientador: Dr. Vanderlei Aparecido de Lima.

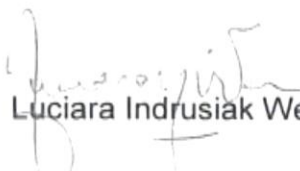
PATO BRANCO

2016

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Estudo dos efeitos dos conjuntos base sobre a descrição da estrutura eletrônica molecular e do espalhamento elétron-molécula: H₂, N₂ e O₂**, foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 3.2.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.


Luciana Indrusiak Weiss


Vanderlei Aparecido de Lima


Mariana de Souza Sikora

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente, aos meus pais, Alcindo e Ilena, por seu amor e apoio incondicionais e por todos os esforços dedicados para que eu pudesse conquistar meus objetivos. Particularmente, ao meu pai, por ter me ensinado a questionar e a apreciar o belo. A minha mãe, pela cumplicidade e compreensão e por encorajar minha busca por novos desafios.

Ao Fernando, pelos momentos incríveis que vivemos juntos e por todo seu carinho e apoio nos momentos difíceis.

A Suélen e demais amigos, por tornarem meus dias mais alegres com sua presença.

Ao Leandro Fabian, pela amizade e auxílio computacional.

A professora Luciara, pela orientação, incentivo e dedicação.

Aos professores Vanderlei e Mariana, pelo incentivo, confiança e contribuições ao trabalho.

Agradeço profundamente aos meus professores, do primário à universidade, que despertaram em mim a paixão pela ciência, incentivaram-me a dar passos cada vez mais largos e forneceram os alicerces necessários para seguir adiante. Em especial, aos professores César Yednak e Tiago Kroetz que, ao demonstrarem sua paixão pela docência e pela ciência, tornaram-se um referencial de primor profissional, além de terem inspirado em mim o encantamento em compreender através da razão.

Agradeço, por fim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho e para minha ascensão acadêmica.

"O primeiro pecado da humanidade foi a fé; a primeira virtude foi a dúvida."

(Carl Sagan)

RESUMO

AZZOLINI, Natielle. Estudo dos efeitos dos conjuntos de base sobre a descrição da estrutura eletrônica molecular e do espalhamento elétron-molécula: H₂, N₂ e O₂. 2016. 96 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Este trabalho apresenta uma análise da influência dos conjuntos de base na descrição da estrutura eletrônica molecular, bem como nos resultados do cálculo de espalhamento elétron-molécula, aplicada às moléculas de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Secundariamente, são apresentadas comparações entre métodos semiempíricos pela aplicação de dois *softwares*: GAMESS e MOPAC. Foram calculadas as energias totais e orbitais, pelo método HF-SCF, os potenciais estáticos, via método *ab initio*, os potenciais modelo de correlação-polarização e de absorção e as seções de choque diferenciais elásticas, pelo Método das Frações Continuadas, a partir de um conjunto variado de bases atômicas. As seções de choque foram calculadas para as energias de incidência de 30 e 100 eV, pelas abordagens PET-PCoPol e PET-PAb, respectivamente. Os efeitos dos conjuntos de base sobre os cálculos de espalhamento foram avaliados pela metodologia de análise de componentes principais (ACP), que se mostrou eficiente ao explicar de 83,6 a 99,7 % da variância total dos dados, por meio de duas componentes principais. O Método das Frações Continuadas apresentou uma excelente concordância com os dados experimentais para o espalhamento e-H₂, e uma boa concordância com os dados experimentais para e-N₂. Os potenciais de interação, descreveram bem o comportamento esperado. Em todos os casos, os conjuntos de base mínimos, MINI para H₂ e STO-6G para N₂ e O₂, apresentaram comportamento anômalo em relação aos demais. Nesse sentido, as seções de choque mostraram-se sensíveis, em maior ou menor grau, às diferenças presentes nos potenciais de interação e a ela associados. Além disso, na maior parte dos casos, foram observadas e constatadas, através da análise de ACP, correlações entre os conjuntos de base DZ, ADZ e UGBS (e STO-6G, no caso do H₂) e entre os conjuntos de base DZP e 6-311++G(2d,2p) (e Base1, no caso do N₂). Com relação à estrutura eletrônica molecular, obteve-se uma melhora contínua das energias totais moleculares com o aumento dos conjuntos de bases, como esperado. Entretanto, o comportamento análogo dos métodos semiempíricos não foi observado. Em geral, os melhores resultados foram obtidos pelos métodos MNDO e AM1. De maneira geral, houve boas ou razoáveis concordâncias entre as energias orbitais obtidas via método *ab initio* e via métodos semiempíricos. As inversões em energia ocorridas entre os orbitais 1 π_u e 3 σ_g do N₂, foram associadas à negligência dos efeitos de correlação eletrônica, constituindo, portanto, em uma falha intrínseca do método HF-SCF. Além disso, obteve-se uma ótima concordância entre as propriedades moleculares calculadas pelos *softwares* GAMESS e MOPAC, na abordagem semiempírica.

Palavras-chave: Análise de Componentes Principais. Bases atômicas. Método das Frações Continuadas. Química computacional.

ABSTRACT

AZZOLINI, Natielle. Study of the effects of basis sets on the description of the molecular electronic structure and electron-molecule scattering: H₂, N₂ e O₂. 2016. 96 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

This paper presents an analysis of the influence of basis sets on the description of the molecular electronic structure and in calculation results of electron-molecule scattering applied to molecules of hydrogen, nitrogen and oxygen. Secondly, comparisons are presented between semiempirical methods for the application of two software: GAMESS and MOPAC. Total and orbital energies were calculated by the HF-SCF method, the static potential via *ab initio* method, potential-model correlation-polarization and absorption and elastic cross sections differential by Method of Continued Fractions, from a wide range of atomic bases. The cross sections were calculated for the incidence energy of 30 and 100 eV, in approaches the SEP-CoPolP and SEP-AbP, respectively. The effects of basis sets for scattering calculations were evaluated by Principal Component Analysis (PCA), which proved to be efficient to explain 83.6 to 99.7% of the total variance of the data, through two principal components. The Method of Continued Fractions showed excellent agreement with experimental data for e-H₂ scattering, and a good agreement with the experimental data for e-N₂. The interaction potentials described well the expected behavior. In all cases, base sets MINI for H₂ and STO-6G for N₂ and O₂, showed anomalous behavior in relation to others. In this sense, the cross sections were sensitive to a greater or lesser extent, to these differences in potential of interaction associated with it. Moreover, in most cases, correlations were observed and detected by PCA analysis between basis sets DZ, ADZ and UGBS (and STO-6G, in the case of H₂) and between the DZP and 6-311++G(2d, 2p) basis sets (and Base1, in the case of N₂). Regarding the molecular electronic structure, we obtained a continuous improvement of the molecular total energies with increasing sets of bases, as expected. However, the semiempirical methods analogous behavior was observed. In general, the best results were obtained by MNDO and AM1. Overall, there was good and reasonable agreements between the orbital energies obtained via *ab initio* and semiempirical methods. The inversions energy occurred between orbital 1 π_u and 3 σ_g for N₂, were linked to the neglect of the effects of electron correlation, and therefore is in an intrinsic failure of the HF-SCF method. In addition, we obtained a good agreement between the molecular properties calculated by GAMESS and MOPAC software in semiempirical approach.

Keywords: Principal Components Analysis. Atomic Basis. Method of Continued Fractions. Computational Chemistry.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR	14
3.1.1	Equação de Schrödinger	14
3.1.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	14
3.1.3	Aproximação de Hartree-Fock	15
3.1.4	Princípio da Antissimetria e o Determinante de Slater	16
3.1.5	Método de Hartree-Fock-Roothaan	17
3.2	CONJUNTOS DE FUNÇÕES DE BASE	20
3.2.1	Conjuntos de Base Contraídas	22
3.2.2	Base Mínima	23
3.2.3	Bases Estendidas	23
3.2.4	Funções de Polarização	24
3.2.5	Funções Difusas	25
3.3	TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR	25
3.3.1	Moléculas Diatômicas Homonucleares	26
3.4	MÉTODOS COMPUTACIONAIS	28
3.4.1	Métodos <i>ab initio</i>	29
3.4.2	Métodos Semiempíricos	29
3.4.3	<i>Softwares</i>	31
3.5	ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS	32
3.5.1	Descrição do Espalhamento	32
3.5.2	Espalhamento por Potencial	33
3.5.3	Potenciais de Interação	35
3.5.4	Seções de Choque	38
3.5.5	Método das Frações Continuadas	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	SELEÇÃO DOS CONJUNTOS DE BASE	40
4.2	CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR	41
4.3	CONSTRUÇÃO DOS POTENCIAIS DE INTERAÇÃO	42
4.4	CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE DE ESPALHAMENTO	43
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR	44
5.1.1	Energia Total	44
5.1.2	Energias Orbitais	47
5.1.2.1	Molécula H ₂	47

5.1.2.2	Molécula N ₂	49
5.1.2.3	Molécula O ₂	52
5.1.3	Entalpia de Formação	55
5.2	POTENCIAIS DE INTERAÇÃO.....	56
5.2.1	Potencial Estático	57
5.2.2	Potencial de Correlação-polarização	61
5.2.3	Potencial de Absorção	65
5.3	SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS	68
5.3.1	Abordagem PET-PCoPol	68
5.3.2	Abordagem PET-PAb.....	71
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
	REFERÊNCIAS	76
	ANEXOS	84

LISTA DE SIGLAS

AM1	<i>Austin Model 1</i>
AO	<i>Atomic orbital</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GAMESS	<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>
GTF	<i>Gaussian type function</i>
HF-SCF	<i>Hartree-Fock – self-consistent field</i>
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i>
MCF	<i>Method of Continued Fractions</i>
MCSCF	<i>Multiconfiguration self-consistent field</i>
MCSVM	<i>Multichannel Schwinger's Variational Method</i>
MNDO	<i>Modified neglect of differential overlap</i>
MO	<i>Molecular orbital</i>
MOPAC	<i>Molecular Orbital PACkage</i>
MP2	<i>Møller-Plesset perturbation of 2th-order</i>
NDDO	<i>Neglect of diatomic differential overlap</i>
PM _x	<i>Parametrization Model x</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted open-shell Hartree-Fock</i>
STO	<i>Slater-type orbital</i>
SVIM	<i>Schwinger's Variational Iterative Method</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
UGBS	<i>Universal Gaussian basis set</i>
WTBS	<i>Well-tempered basis set</i>

1 INTRODUÇÃO

A Química, desde sua origem, é uma ciência essencialmente empírica. No entanto, as descobertas sobre a estrutura atômica e o advento da mecânica quântica no século passado, tornaram necessária a consolidação de bases teóricas em consonância com tais conhecimentos, dando origem ao campo da Química Teórica.

A aplicação da mecânica quântica aos problemas de interesse químico constitui uma importante ferramenta na elucidação de fenômenos naturais, visto que toda a matéria é constituída por átomos e moléculas e que estes interagem entre si, e com outras partículas, de forma dinâmica. A interação entre elétrons e moléculas induz fenômenos de dissociação, formação de íons negativos e positivos, reações químicas, produção de elétrons livres, formação de radicais e também de moléculas mais estáveis. (FREITAS, 2012, p. 1).

Por essa razão, é crescente o interesse no estudo de processos de impacto de elétrons em átomos e moléculas. Estudos de espalhamento de elétrons por moléculas estão presentes em diversas áreas da ciência pura e aplicada. Eles fornecem as seções de choque que são essenciais para a modelagem e otimização dos plasmas de processamento, utilizados na manufatura de dispositivos microeletrônicos e em tratamentos de resíduos industriais (FRIDMAN, 2008; GOMEZ et al., 2009). São também importantes para a compreensão da formação de moléculas orgânicas pré-bióticas no espaço interestelar (VINODKUMAR et al., 2008) e de fenômenos atmosféricos, como as variações diurnas e sazonais das camadas ionosféricas provocadas pelos processos de recombinação dissociativa de elétrons com íons moleculares (BATES et al., 1939).

Ademais, estudos de espalhamento de elétrons por biomoléculas, auxiliam a compreensão dos mecanismos pelos quais elétrons de baixa energia, resultantes da incidência de radiações em tecidos biológicos, promovem quebras nas fitas de DNA que, eventualmente, ocasionam efeitos genotóxicos, mutagênicos e morte celular (BOUDAÏFFA et al., 2000). A partir disso, o aprimoramento dos tratamentos radioterápicos e o desenvolvimento de radiosensibilizadores que favoreçam a morte de células cancerígenas é possível (SANCHE, 2009).

Os processos de espalhamento são quantificados pela grandeza física denominada seção de choque, expressa em unidades de área (PESSOA, 2009, p. 17). A seção de choque é obtida através da resolução da Equação de Schrödinger (ou outra equação dela derivada) que representa o processo em estudo. Esta equação deve conter, então, o potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula alvo.

O potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula alvo pode expressar um ou mais aspectos da interação, dependendo da aproximação escolhida em determinado estudo. Assim, pode-se abordar o problema na aproximação de potencial estático, estático-troca, e acrescentar ainda, a esses potenciais, um potencial de correlação-polarização e um potencial de absorção. Na metodologia adotada neste trabalho, os dois primeiros potenciais são calculados a partir dos orbitais moleculares e, os dois últimos são potenciais modelo, calculados através da densidade eletrônica que é obtida a partir dos orbitais moleculares. Estes, por sua vez, são calculados pela combinação dos orbitais atômicos, por meio da escolha de bases que os representam.

Uma vez que a precisão da descrição da estrutura eletrônica molecular está intimamente relacionada ao conjunto de base escolhido (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 296), torna-se importante avaliar a sua influência em cálculos teóricos fundamentados em dados de estrutura eletrônica obtidos via método *ab initio*.

A partir do exposto, este trabalho teve por finalidade investigar os efeitos dos conjuntos de base sobre os resultados intermediários e finais do estudo teórico/computacional do espalhamento de elétrons pelas moléculas de H₂, N₂ e O₂, bem como analisar sua influência nas propriedades moleculares obtidas no cálculo de estrutura eletrônica. Secundariamente, comparou-se o desempenho dos *softwares* livres GAMESS e MOPAC, a partir de métodos semiempíricos, na descrição da estrutura eletrônica das moléculas estudadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos que diferentes conjuntos de bases atômicas provocam nos potenciais estático, de correlação-polarização e de absorção e nas seções de choque do espalhamento de elétrons pelas moléculas de H₂, N₂ e O₂, bem como analisar e comparar os métodos *ab initio* e semiempíricos, na descrição da estrutura eletrônica molecular e os *softwares* livres GAMESS e MOPAC.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a estrutura eletrônica das moléculas H₂, N₂ e O₂, através de métodos *ab initio*, a partir de um conjunto variado de bases atômicas, e métodos semiempíricos, por meio dos *softwares* GAMESS e MOPAC.
- Construir os potenciais estático, de correlação-polarização e de absorção para as interações e-M (M = H₂, N₂, O₂).
- Calcular as seções de choque diferenciais elásticas para os espalhamentos elétron-molécula, a partir dos potenciais de interação, em diferentes energias de incidência.
- Avaliar o desempenho dos *softwares*, dos métodos e dos conjuntos de base na descrição da estrutura eletrônica molecular.
- Verificar os efeitos causados pelos diferentes conjuntos de base sobre os potenciais de interação elétron-molécula.
- Verificar os efeitos dos diferentes conjuntos de base sobre as seções de choque diferenciais elásticas.
- Analisar o comportamento das bases atômicas nos resultados do espalhamento elétron-molécula por meio da Análise de Componentes Principais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR

3.1.1 Equação de Schrödinger

As propriedades moleculares são características da distribuição dos elétrons na molécula. A determinação da estrutura eletrônica molecular se dá através da resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo. A solução desta equação fornece a função de onda e a energia da molécula, para dada configuração, o que permite obter diversas informações sobre o sistema. A Equação de Schrödinger estacionária para uma molécula possui a forma

$$H_m(r, R)\Psi(r, R) = E(R)\Psi(r, R), \quad (1)$$

sendo que r representa as coordenadas dos elétrons e R as coordenadas dos núcleos.

O Hamiltoniano molecular, em unidades atômicas, é dado pela expressão

$$H_m(r, R) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

onde os índices A e B denotam os M núcleos e os índices i e j designam os N elétrons. Os dois primeiros termos do Hamiltoniano são operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os demais termos são, em ordem, operadores de energia potencial de repulsão entre os núcleos, de atração entre núcleos e elétrons e de repulsão entre os elétrons.

3.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Não é possível, através dos meios disponíveis, encontrar uma solução analítica exata da Equação de Schrödinger quando vários corpos estão envolvidos. Em virtude disso, métodos de aproximação devem ser aplicados. O primeiro deles é a aproximação de Born-Oppenheimer,

que trata separadamente o movimento nuclear e eletrônico. Essa consideração baseia-se no fato de que os núcleos são mais pesados que os elétrons e, por isso, são menos sensíveis às perturbações externas, sendo considerados, portanto, como momentaneamente fixos (RINKE, 2014, p. 3). Ao passo que, os elétrons movem-se mais rapidamente e se ajustam às novas posições dos núcleos quase instantaneamente (HUTTER, 2005, p. 42).

Portanto, o primeiro termo da equação (2), que descreve a energia cinética dos núcleos, desaparece, e o terceiro termo, da repulsão internuclear, torna-se uma constante. O operador Hamiltoniano resultante é denominado Hamiltoniano eletrônico

$$H_e(r) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

e descreve o movimento de N elétrons em relação aos M núcleos fixos.

3.1.3 Aproximação de Hartree-Fock

A principal dificuldade em cálculos de estrutura eletrônica é a presença da energia potencial de repulsão entre elétrons, o terceiro termo da equação (3). No entanto, tais interações são fundamentais para descrever a estrutura eletrônica molecular com um mínimo de precisão (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 288).

Para contornar tal dificuldade, assume-se que cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, ou potencial de campo médio, gerado pelos demais elétrons. Assim, o Hamiltoniano na equação (3), que opera sobre um sistema de N elétrons, é substituído pela soma de N Hamiltonianos efetivos de um elétron (WEISS, 2013, p. 62):

$$H_e(r) \cong \sum_{i=1}^N H_i^{\text{ef}} = \sum_{i=1}^N (h_i + v_i^{\text{ef}}), \quad (4)$$

onde h é constituído de operadores de um elétron e v^{ef} é o potencial efetivo, um operador que envolve a interação de um elétron com os demais. O Hamiltoniano efetivo de um elétron é, a seguir, chamado de operador de Fock, f .

Como consequência, a função de onda eletrônica, Φ , pode ser expressa pelo produto das funções de onda individuais dos elétrons. Esta expressão é conhecida como o *produto de Hartree*. Matematicamente:

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N), \quad (5)$$

onde ψ é a função espacial de cada elétron e r são suas coordenadas espaciais.

3.1.4 Princípio da Antissimetria e o Determinante de Slater

Para a descrição completa de um elétron é necessário especificar, além das três coordenadas espaciais, uma coordenada de *spin*. Este termo é inserido através de funções de *spin* $\alpha(\sigma)$ e $\beta(\sigma)$. O produto de funções de *spin* com funções de onda espaciais $\psi(r)$ dá origem a funções de onda spin-orbitais $\phi(r, \sigma)$.

Dessa forma, a função de onda eletrônica passa a ser expressa como um produto de funções de onda spin-orbitais,

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \phi_1(r_1, \sigma_1)\phi_2(r_2, \sigma_2) \dots \phi_N(r_N, \sigma_N). \quad (6)$$

Sistemas com N elétrons devem ser descritos por funções de onda antissimétricas com relação à troca de elétrons, isso significa que, quando dois elétrons são permutados, a função de onda adquire sinal oposto

$$\Phi(r_1, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = -\Phi(r_1, \dots, r_j, r_i, \dots, r_N). \quad (7)$$

O princípio da antissimetria pode ser garantido através do determinante de Slater,

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (8)$$

pois a permuta de dois elétrons é equivalente à troca de duas linhas no determinante, alterando o seu sinal. Ao mesmo tempo, satisfaz o princípio de Pauli, uma vez que duas colunas iguais anulam o determinante.

3.1.5 Método de Hartree-Fock-Roothaan

O conjunto de spin-orbitais que resulta na melhor função de onda para N elétrons, em determinada configuração nuclear, é encontrado através do princípio variacional, segundo o qual “se uma função de onda arbitrária é usada para calcular a energia, o valor calculado nunca será menor que o da energia verdadeira” (ATKINS; PAULA, 2012, p. 331). Ou seja

$$\varepsilon = \frac{\langle \Phi | H^{\text{ef}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E. \quad (9)$$

Logo, o menor valor de ε , refere-se à energia eletrônica do estado fundamental da molécula. Desta forma os conjuntos de spin-orbitais que minimizam a energia eletrônica acima, devem, individualmente, ser solução das *equações de Hartree-Fock* (PASTEGA, 2013, p. 61):

$$f_1 \phi_i(r_1, \sigma_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1, \sigma_1), \quad (10)$$

onde f é o operador de Fock e ε_i é a energia do i -ésimo spin-orbital.

Para solucionar sistemas de camada fechada, isto é, moléculas cujos orbitais estão preenchidos apenas por pares de elétrons emparelhados (um com *spin* α e outro com *spin* β), comumente adota-se o *método de Hartree-Fock Restrito* (RHF). Esse método assegura que cada um dos $N/2$ pares de elétrons esteja associado a apenas um orbital molecular, $\psi_i(r)$. Desse modo, o conjunto de spin-orbitais é reduzido a um conjunto de $N/2$ funções espaciais

$$f_1 \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1). \quad (11)$$

O operador de Fock é definido como

$$f_1 = h_1 + v_1^{\text{ef}}, \quad (12)$$

onde h_1 é o hamiltoniano do núcleo para o elétron 1, que expressa sua energia cinética e sua energia potencial de atração com os M núcleos,

$$h_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (13)$$

e v_1^{ef} é o potencial efetivo de todos os elétrons sobre o elétron 1

$$v_1^{\text{ef}} = \sum_J^{N/2} \{2J_j(r_1) - K_j(r_1)\}. \quad (14)$$

Os operadores de Coulomb, J_j , e de troca, K_j , são definidos como se segue:

$$J_j(r_1)\psi_i(r_1) = \left[\int \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_2) dr_2 \right] \psi_i(r_1) \quad (15)$$

$$K_j(r_1)\psi_i(r_1) = \left[\int \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) dr_2 \right] \psi_j(r_1). \quad (16)$$

Para solucionar a equação (11), C.C.J. Roothaan e G.G. Hall, independentemente, sugeriram expandir os orbitais moleculares em termos de funções de base (funções que descrevem orbitais atômicos) por meio de uma combinação linear da forma:

$$\psi_i = \sum_{u=1}^k c_{ui} \theta_u, \quad (17)$$

onde k é o número de funções de base, θ , e c_{ui} são os coeficientes de expansão ainda desconhecidos. Dessa forma, o problema do cálculo de funções de onda é transformado em um de cálculo de coeficientes (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 294).

Substituindo a equação (17) na equação (11), tem-se

$$f_1 \sum_{u=1}^k c_{ui} \theta_u(r_1) = \varepsilon_i \sum_{u=1}^k c_{ui} \theta_u(r_1). \quad (18)$$

Multiplicando ambos os lados da equação por $\theta_v(r_1)$ e integrando sobre r_1 , obtém-se

$$\sum_{u=1}^k c_{ui} \int \theta_v(r_1) f_1 \theta_u(r_1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_{u=1}^k c_{ui} \int \theta_v(r_1) \theta_u(r_1) dr_1. \quad (19)$$

Uma vez que o conjunto de funções de base não precisa ser necessariamente ortogonal, a integral de sobreposição entre duas funções de base (PASTEGA, 2013, p. 62) é definida como

$$S_{uv} = \int \theta_u(r_1) \theta_v(r_1) dr_1. \quad (20)$$

Substituindo a equação (20) na equação (19), tem-se

$$\sum_{u=1}^k F_{uv} c_{ui} = \varepsilon_i \sum_{u=1}^k S_{uv} c_{ui}. \quad (21)$$

Esta expressão representa um conjunto de k equações conhecidas como *equações de Roothaan*. Esse conjunto de equações pode ser escrito como uma única equação matricial

$$Fc = \varepsilon Sc, \quad (22)$$

sendo F a matriz de Fock, c a matriz de coeficientes de expansão, S a matriz de sobreposição e ε uma matriz diagonal $k \times k$ de energias orbitais. As equações de Roothaan têm uma solução não-trivial somente se a seguinte equação secular for satisfeita:

$$\det|F - \varepsilon_i S| = 0. \quad (23)$$

Analogamente ao operador, na equação (12), a matriz de Fock é definida como

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv}, \quad (24)$$

onde H_{uv} é a integral de um elétron, pois leva em conta as interações de um elétron, isto é

$$H_{uv} = \int \theta_u(r_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \theta_v(r_1) dr_1 + \int \theta_u(r_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \theta_v(r_1) dr_1, \quad (25)$$

e G_{uv} considera as interações de dois elétrons, sendo escrita como

$$G_{uv} = \sum_{\omega\lambda} P_{\omega\lambda} \left[(uv|\omega\lambda) - \frac{1}{2} (u\lambda|\omega v) \right]. \quad (26)$$

O termo $P_{\omega\lambda}$ é chamado de matriz de densidade e seus elementos são interpretados como a densidade total de elétrons na região de sobreposição de θ_ω e θ_λ

$$P_{\omega\lambda} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} c_{\omega i}. \quad (27)$$

Já o termo $(uv|\omega\lambda)$ da equação (26) denota a integral de dois elétrons, cuja forma é

$$(uv|\omega\lambda) = \int \int \theta_u(r_1) \theta_v(r_1) \frac{1}{r_{12}} \theta_\lambda(r_2) \theta_\omega(r_2) dr_1 dr_2. \quad (28)$$

A equação (22) não pode ser resolvida diretamente, pois, ao mesmo tempo em que se quer determinar os coeficientes de expansão, a matriz de Fock, que depende destes coeficientes, é desconhecida. Adota-se, portanto, um método iterativo de resolução, conhecido como *Método do Campo Auto Consistente de Hartree-Fock* (HF-SCF). Neste método, a cada iteração obtém-se um novo conjunto de coeficientes c_{ui} e de energias orbitais ε_i até que um critério de convergência seja satisfeito.

Resumidamente, o método consiste em (PASTEGA, 2013, p. 63-64):

1. Especificar a molécula (coordenadas nucleares (R_A), carga nuclear (Z_A) e conjunto de base (θ_u));
2. Formular um conjunto de coeficientes de expansão inicial (c_{ui});
3. Calcular as integrais S_{uv} (eq. 20), H_{uv} (eq. 25) e $(uv|\omega\lambda)$ (eq. 28);
4. Diagonalizar a matriz de densidade, $P_{\omega\lambda}$ (eq.27);
5. Calcular a matriz de Fock, F_{uv} (eq. 24);
6. Solucionar as equações de Roothaan (eq. 22) para obter novos conjuntos de coeficientes e suas respectivas energias;
7. Repetir o procedimento a partir do passo 4 até que um critério de convergência seja atingido, em geral, até que a matriz densidade permaneça inalterada.

O desenvolvimento matemático apresentado nesta seção descreve o Método do Campo Auto Consistente de Hartree-Fock para o formalismo restrito, que fundamenta a técnica computacional *ab initio* aplicada neste trabalho para solucionar a equação de Schrödinger para elétrons em moléculas. As aproximações realizadas no decorrer desta seção são necessárias para tornar os cálculos de estrutura eletrônica molecular viáveis.

3.2 CONJUNTOS DE FUNÇÕES DE BASE

A precisão do cálculo de estrutura eletrônica está intimamente relacionada ao conjunto de funções de base escolhido para descrever os orbitais moleculares. O uso de um número infinito de funções de base resultaria em uma energia igual à obtida pelo princípio variacional, equação (9). Essa energia limitante é chamada de Limite de Hartree-Fock, e embora seja a menor energia possível de ser obtida, não corresponde ao valor exato da energia do estado fundamental da molécula uma vez que o método HF-SCF não inclui os efeitos de correlação

(ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 296). Espera-se, portanto, que quanto mais completo for o conjunto de funções de base, melhores serão os resultados obtidos. No entanto, o número de integrais de dois elétrons aumenta com k^4 , sendo k o número de funções de base (OLIVEIRA, 2008, p. 40), elevando substancialmente o esforço computacional. Em razão disso, as funções de base devem ser escolhidas sabiamente.

Existem dois grupos principais de funções de base: os orbitais tipo Slater (STOs) e as funções tipo Gaussianas (GTFs). O primeiro grupo de funções foi proposto por Slater e Zener em 1930 a fim de simplificar os orbitais hidrogenoides empregados até então, comprometendo minimamente a qualidade da descrição dos orbitais atômicos. Os STOs possuem a forma

$$K(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (29)$$

onde N é a constante de normalização, Y_{lm} são funções harmônicas esféricas e ζ é um expoente positivo.

Embora as funções STOs descrevam com elevada precisão sistemas de até dois átomos, com razoável custo computacional, seu uso torna inviável o cálculo das integrais de dois elétrons em sistemas com três ou quatro centros (MARTINS, 2013, p. 36).

As funções tipo Gaussianas foram introduzidas por S. F. Boys, em 1950, e são as mais empregadas em cálculos *ab initio*, especialmente em coordenadas cartesianas, cuja forma é:

$$\theta(x, y, z, \alpha) = N_{ijk}(x - x_0)^i(y - y_0)^j(z - z_0)^k e^{-\alpha|r-r_0|^2}, \quad (30)$$

onde N_{ijk} é a constante de normalização; (x_0, y_0, z_0) são as coordenadas do centro da função Gaussiana em r_0 ; (x, y, z) são as coordenadas eletrônicas em r ; e α é um expoente positivo. Os expoentes i, j, k são números inteiros positivos que estão associados à simetria da função, isto é: quando $i + j + k = 0$, a Gaussiana é do tipo s ; quando $i + j + k = 1$, a Gaussiana é do tipo p ; quando $i + j + k = 2$, a Gaussiana é do tipo d , e assim por diante.

A principal vantagem das GTFs é que o “produto de duas Gaussianas em centros diferentes é equivalente a uma função Gaussiana simples, centrada num ponto entre os dois centros” (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 298). Em virtude disso, as k^4 integrais de dois elétrons, que podem estar centradas em até quatro átomos diferentes, podem ser resolvidas mais facilmente (OLIVEIRA, 2008, p. 41).

Contudo, diferentemente dos STOs, as funções Gaussianas não descrevem bem o comportamento dos orbitais atômicos em seus extremos, quando $|r - r_0| \rightarrow \infty$ e $|r - r_0| = 0$, pois o termo quadrático, na equação (30), provoca o decaimento rápido destas funções. Em

razão disso, um número maior de funções Gaussianas deve ser usado para atingir uma precisão comparável àquela obtida a partir de STOs (CEOLIN, 2013, p. 57).

3.2.1 Conjuntos de Base Contraídas

Para melhorar a descrição dos orbitais atômicos nos extremos n funções Gaussianas, centradas no mesmo núcleo atômico, são combinadas linearmente para formar uma única função, denominada de função Gaussiana contraída

$$\chi_u = \sum_j^n d_{ju} \theta_j, \quad (31)$$

sendo d o coeficiente de contração e θ a função Gaussiana primitiva.

Assim, os orbitais moleculares, da equação (17), quando expressos por combinações lineares de funções Gaussianas contraídas, são escritos como

$$\psi_i = \sum_u c_{ui} \chi_u. \quad (32)$$

O processo de contração tende a elevar a energia orbital, pois reduz o número de coeficientes de expansão (c_{ui}) a serem otimizados, diminuindo, ao mesmo tempo, o gasto computacional (ARRUDA, 2009, p. 56). A queda da precisão pode ser minimizada através da escolha de um conjunto de base apropriado.

A contração de um conjunto de base é representada pela notação: (*primitivas*) \rightarrow [*contraídas*]. Por exemplo, a notação $(12s, 6p, 2d) \rightarrow [5s, 4p, 2d]$ expressa a contração de 12 para 5 funções Gaussianas tipo s e de 6 para 4 funções Gaussianas tipo p .

Existem duas formas de contrair um conjunto de funções primitivas: *contração geral* e *contração segmentada*. Em uma contração geral, todas as funções primitivas contribuem para formar todas as funções contraídas, de determinado momento angular, porém, com coeficientes de contração diferentes. São exemplos de contração geral os conjuntos de base bem temperados (WTBS) de Huzinaga (1993) e os de correlação consistente propostos por Dunning (1989), conhecidos pela sigla cc-pVXZ.

Na contração segmentada, um conjunto de primitivas é particionado em subconjuntos passíveis de contração. Isso implica que cada função primitiva contribui para a formação de apenas uma função contraída. Entretanto, eventualmente algumas funções primitivas podem estar presentes em mais de uma função contraída. São exemplos de contração segmentada os conjuntos de base de valência separada e os de Dunning (1970).

Os principais conjuntos de base empregados em cálculos de estrutura eletrônica são descritos a seguir.

3.2.2 Base Mínima

Este é o conjunto de base mais simples, também conhecido como *single-zeta* (SZ). Consiste em usar uma única função de base para descrever cada orbital atômico ocupado. Assim, para o H, o conjunto possui apenas uma função de base para o orbital $1s$, enquanto que, para o N e O, possui duas funções s ($1s$, $2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$).

São exemplos de base mínima os conjuntos MINI (HUZINAGA, 1984) e STO- n G (HEHRE et al, 1969), na qual n funções Gaussianas primitivas formam cada função contraída a fim de produzirem um comportamento semelhante aos orbitais de Slater.

Este tipo de conjunto de base é útil para análises qualitativas das estruturas eletrônicas moleculares, pois exige pouco esforço computacional. Todavia, para estudos quantitativos, bases mais completas devem ser empregadas (ARRUDA, 2009, p. 60).

3.2.3 Bases Estendidas

Um melhoramento razoável da base mínima consiste em duplicar o número de funções para cada orbital atômico ocupado, sendo esse conjunto denominado de Dupla Zeta (DZ – *double zeta*). Isso já permite que as distribuições eletrônicas em diferentes direções sejam melhor descritas, pois impõem menos restrições à localização dos elétrons no espaço (ARRUDA, 2009, p. 61).

Como dito anteriormente, na seção 3.1, as propriedades moleculares são características da distribuição eletrônica da molécula, principalmente dos orbitais mais externos (orbitais de

valência), sendo estes, portanto, quimicamente mais importantes. Por essa razão, comumente emprega-se um número maior de funções de base para descrever os orbitais mais externos. Um conjunto de base construído dessa forma é denominado de valência separada (ou *split-valence*).

Desse modo, um conjunto de base DZ de valência separada contém duas funções para cada orbital de valência e apenas uma para os orbitais mais internos. Aumentando-se gradativamente o número de funções, obtêm-se conjuntos de base de valência separada com qualidade tripla zeta (TZ), quádrupla zeta (QZ), quádrupla zeta (5Z), e assim por diante. Muitas vezes, os acrônimos citados estão acompanhados da letra V (de valência).

Outros exemplos de conjuntos de valência separada bastante conhecidos são os 3-21G, 4-31G, 6-31G e 6-311G de Pople e colaboradores (FELLER, 1996; SCHUCHARDT et al., 2007). O nome desses conjuntos expressa o esquema de contração usado, onde os números indicam a quantidade de funções primitivas para cada função contraída: o termo antes do traço refere-se ao orbital interno, e os termos depois do traço referem-se aos orbitais de valência. Assim, para o conjunto 6-31G, sabe-se que seis funções Gaussianas primitivas foram contraídas em uma função para o orbital interno e que os orbitais de valência são descritos por duas funções, a primeira constituída de três funções primitivas e a outra de uma função primitiva (em geral, a função mais difusa – aquela de menor expoente – mantém-se não contraída). O conjunto de base 6-311G é semelhante ao 6-31G, exceto por conter três em vez de duas funções para os orbitais de valência.

3.2.4 Funções de Polarização

Os orbitais atômicos são distorcidos, ou polarizados, pelos átomos adjacentes com os quais formam ligações químicas. Para aprimorar a descrição dos orbitais moleculares, levando em consideração tais efeitos de distorção, são adicionadas aos conjuntos de base, funções de polarização. Estas funções descrevem orbitais atômicos com momento angular superior àqueles de valência. Assim, para o átomo de hidrogênio, que requer apenas funções tipo *s*, podem ser adicionadas funções tipo *p*, *d*, *f*, etc. Para átomos de nitrogênio e oxigênio, por exemplo, são funções de polarização as do tipo *d*, *f*, *g*, etc. (GUIMARÃES, 2013, p. 15).

A presença de funções de polarização é indicada no nome do conjunto de base de três maneiras: a) pela adição da letra P ao acrônimo para os conjuntos de base de valência separada com qualidade x-zeta, como por exemplo DZP (Dupla Zeta com Polarização); b) pela adição,

entre parênteses e após a letra G, do número e tipo de função de polarização, separando átomos pesados do hidrogênio por uma vírgula, como por exemplo 6-311G(2df, 2pd); e c) pela adição de asteriscos após a letra G, onde o primeiro asterisco indica uma função de polarização para o átomo diferente do hidrogênio e, o segundo indica a adição de uma função *p* para o hidrogênio, para conjuntos de base de valência separada de Pople, como por exemplo 6-31G* e 6-31G**.

Algumas das propriedades moleculares, como energia de dissociação e momento de dipolo, apresentam melhores resultados quando são utilizadas funções de polarização nos cálculos (ARRUDA, 2009, p. 62).

3.2.5 Funções Difusas

Podem ainda ser incorporadas ao conjunto de base as chamadas funções difusas. Elas possuem menores valores de expoente (α) e, por isso, descrevem os orbitais por distâncias maiores do núcleo. São especialmente utilizadas para retratar ânions, estados excitados (ARRUDA, 2009, p. 64), átomos metálicos (CEOLIN, 2013, p.62) e propriedades moleculares que dependem da distribuição de carga em regiões mais afastadas do núcleo, como a polarizabilidade (MARTINS, 2013, p. 43).

A presença de funções difusas é indicada no nome do conjunto de base de três formas: a) pela adição do prefixo “aug” ao nome de conjuntos de base como os de correlação consistente de Dunning, como por exemplo aug-cc-pVQZ; b) pela adição da letra A em conjuntos de base de valência separada de qualidade x-zeta com polarização, como por exemplo AQZP; e c) pela adição de sinais “+” antes da letra G, em conjuntos de valência separada de Pople, como por exemplo 4-31+G e 6-311++G. O primeiro “+” indica a adição de funções difusas para os orbitais de valência e o segundo “+” indica a adição de uma função difusa *s* para o hidrogênio.

3.3 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Segundo Russell (2012, p. 948), a teoria dos orbitais moleculares considera que os orbitais atômicos (AOs) “deixam de existir quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que corresponde a novas distribuições da nuvem

eletrônica (densidade de probabilidade). ” Esses novos níveis energéticos são chamados *orbitais moleculares*.

Para determinar os orbitais moleculares (MOs), comumente assume-se que as funções de onda dos AOs são combinadas matematicamente para gerar as funções de onda dos MOs resultantes (RUSSELL, 2012, p. 948). Tal abordagem fundamenta-se no fato de que, quando um elétron está próximo de um dos átomos da molécula, sua função de onda assemelha-se à função de onda do orbital atômico daquele átomo (SHRIVER, et al, 2008, p. 75).

Como visto na seção 3.1.5, a aproximação de Hartree-Fock-Roothaan trata os orbitais moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO), mas vai além desta aproximação, pois descreve os orbitais atômicos a partir de funções de base, equação (17).

Genericamente, os orbitais moleculares podem ser escritos em termos dos orbitais atômicos da seguinte maneira:

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad (33)$$

onde φ são as funções de onda dos orbitais atômicos, c são os coeficientes da combinação linear, que indicam quanto cada orbital atômico contribui para a formação do orbital molecular, e o índice i se refere a todos os orbitais atômicos que tenham a simetria apropriada para se sobrepor (SHRIVER, et al, 2008, p. 84).

3.3.1 Moléculas Diatômicas Homonucleares

Para moléculas diatômicas homonucleares, como H_2 , N_2 e O_2 , os elétrons de cada orbital possuem a mesma probabilidade de serem encontrados próximos de ambos os núcleos. Portanto, a combinação linear que dá a menor energia é aquela onde há contribuições iguais de cada orbital atômico, ou seja, $c_A = \pm c_B$, sendo A e B os átomos da molécula (SHRIVER, et al, 2008, p. 75).

N orbitais atômicos dão origem a N orbitais moleculares que podem ser: ligantes ou antiligantes. *Orbitais ligantes* são aqueles que favorecem a ligação química, pois, devido à interferência construtiva das funções de onda dos orbitais atômicos, seus elétrons têm probabilidade maior de serem encontrados na região internuclear e interagir fortemente com ambos os núcleos. Em oposição, os *orbitais antiligantes*, devido à interferência destrutiva,

possuem um plano nodal entre os núcleos, que obriga os elétrons a ocuparem posições energeticamente menos favoráveis. (SHRIVER, et al, 2008, p. 76).

Os orbitais moleculares geralmente são designados com relação ao seu momento angular ao longo do eixo z , onde $L_z = m\hbar$. O valor de $|m|$ é indicado por um dos símbolos a seguir:

$ m $	0	1	2	3	...
Símbolo	σ	π	δ	ϕ	...

que são equivalentes gregos de s , p , d , f . (LEVINE, 2012, p. 161).

Assim, os orbitais moleculares σ são aqueles originados da sobreposição de orbitais atômicos com simetria cilíndrica em torno do eixo z (orbitais tipo s e p_z), cujo momento angular é zero ao longo do eixo internuclear. Já os orbitais π , resultam da sobreposição de orbitais atômicos p_x ou p_y , e possuem um plano nodal contendo o eixo z e $L_z = \pm \hbar$ (LEVINE, 2012, p. 161-162).

Além disso, incluem-se os índices g (do alemão *gerade*, “par”) e u (do alemão *ungerade*, “ímpar”), para indicar a simetria dos orbitais moleculares sob a inversão das coordenadas dos elétrons. Uma função par é aquela para a qual $f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$ e uma função ímpar é aquela onde $f(x, y, z) = -f(-x, -y, -z)$. (LEVINE, 2012, p. 162).

A distribuição dos orbitais moleculares em ordem crescente de energia dá origem ao chamado *diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares*. A figura 1 apresenta os diagramas dos níveis de energia das moléculas de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Uma característica a ser notada é que tais diagramas não são perfeitamente simétricos: os orbitais antiligantes são mais antiligantes do que os orbitais ligantes são ligantes. Essa assimetria deve-se, em grande parte, à repulsão nuclear (ATKINS, FRIEDMAN, 2005, p. 257).

Outra característica que merece destaque é a inversão de energia que ocorre entre os orbitais $3\sigma_g$ e $1\pi_u$ do diagrama de energia do N_2 para o O_2 . Essa mudança de ordem está associada à distância energética entre os orbitais $2s$ e $2p$, que cresce com o aumento do número atômico. Nos elementos mais leves, do Li ao N, as energias desses orbitais são próximas, favorecendo uma mistura intensa entre os orbitais e elevando o orbital $3\sigma_g$ em energia. Para o carbono, por exemplo, a variação energética entre os orbitais $2s$ e $2p$ é de 7,4 eV. Enquanto que, para o oxigênio, essa diferença é de 17 eV. (HOLLAUER, 2008, p. 370, 399).

A distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares, assim como nos orbitais atômicos, segue o princípio de Pauli e a regra de Hund. Cada orbital acomoda até dois elétrons

com *spins* emparelhados ($\uparrow\downarrow$); os orbitais são preenchidos sucessivamente em ordem crescente de energia. Para orbitais dupla ou triplamente degenerados (que apresentam a mesma energia), cada orbital recebe um elétron por vez; os orbitais semipreenchidos devem possuir *spins* paralelos ($\uparrow\uparrow$), como observado na Figura 1, para o orbital $1\pi_g$ da molécula O_2 .

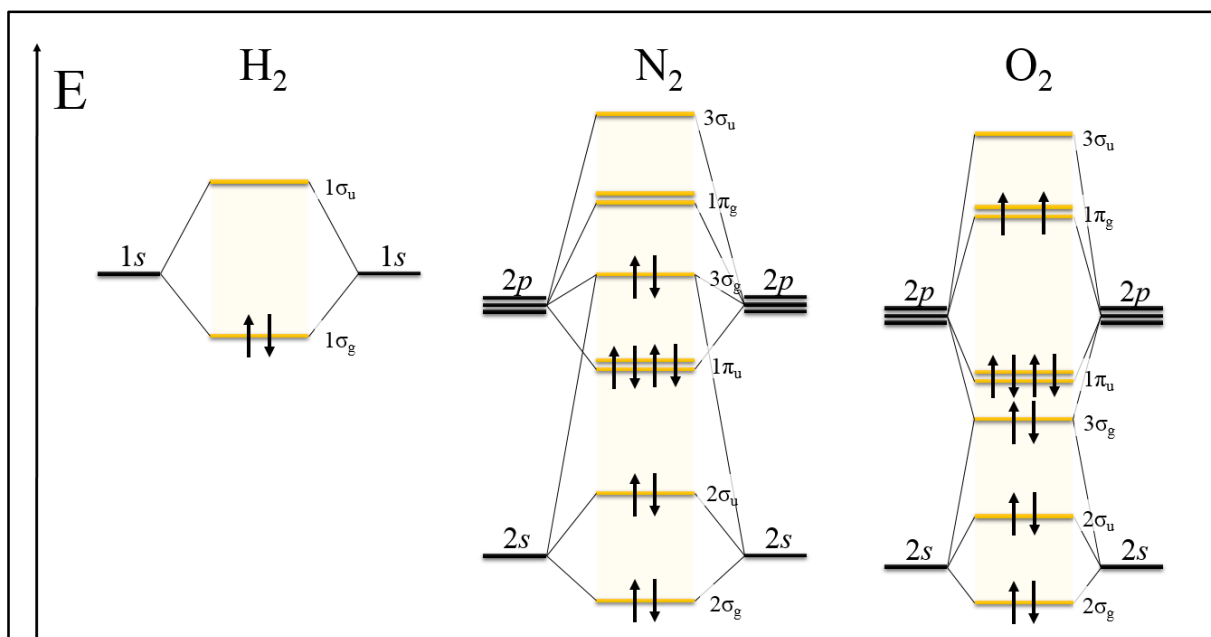


Figura 1 – Diagramas dos níveis de energia dos orbitais moleculares de valência das moléculas de H_2 , N_2 e O_2 no estado fundamental com a respectiva distribuição eletrônica.

Fonte: Adaptado de Atkins e Friedman (2005, p. 263).

3.4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Existem três abordagens principais para cálculos de estrutura molecular: métodos *ab initio*, semiempíricos e Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os cálculos realizados neste trabalho envolvem os dois primeiros métodos, *ab initio* e semiempírico.

3.4.1 Métodos *ab initio*

O termo *ab initio*, em latim, significa “desde o princípio”. Em um método *ab initio*, resolve-se a Equação de Schrödinger eletrônica, para um átomo ou uma molécula, a partir da escolha de um modelo de função de onda, utilizando-se como entrada (*input*) apenas constantes fundamentais e informações sobre os núcleos (como número atômico e coordenadas) (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 287).

A precisão dessa abordagem é determinada principalmente pelo modelo de função de onda adotado (conjunto de base). A aproximação de Hartree-Fock-Roothaan, desenvolvida na seção 3.1, é a base de inúmeros métodos *ab initio*. Vale ressaltar que a aproximação de Hartree-Fock-Roothaan não leva em consideração os efeitos de correlação de elétrons e efeitos relativísticos, portanto, modelos mais completos podem ser escolhidos.

Cálculos *ab initio* produzem resultados bastante satisfatórios para átomos e moléculas relativamente pequenas, com até poucas dezenas de átomos (LASCHUK, 2005, p. 2), entretanto, são inadequados ou simplesmente inviáveis para grandes sistemas moleculares.

3.4.2 Métodos Semiempíricos

Assim como nos métodos *ab initio*, os cálculos semiempíricos visam encontrar a solução da Equação de Schrödinger, mas, para isso, assumem restrições matemáticas mais drásticas que, de forma geral, não possuem fundamentação teórica rigorosa. Em modelos semiempíricos, o esforço computacional é reduzido principalmente através da simplificação e eliminação de algumas das integrais apresentadas na seção 3.1 (TRZESNIAK, 2002, p. 46), e pelo uso de parâmetros ajustáveis obtidos a partir de dados experimentais, o que permite sua aplicação em sistemas de centenas e até milhares de átomos (LASCHUK, 2005, p. 5). As limitações encontradas nesta metodologia são inerentes às restrições impostas por seu formalismo, assim como pela dificuldade de otimização dos parâmetros ajustáveis (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 325).

Segundo Stewart (2007), apesar da aparente complexidade dos métodos semiempíricos, só existem três fontes de erro possíveis: os dados de referência, o conjunto de aproximações e o processo de otimização dos parâmetros. Para que um método seja preciso,

as três potenciais fontes de erro devem ser cuidadosamente examinadas, e, sempre que defeitos forem encontrados, medidas corretivas apropriadas devem ser empregadas.

Muitos dos métodos semiempíricos são baseados na aproximação NNDO (*Neglect of diatomic differential overlap*) de Dewar e Thiel (1977a). Esse tratamento é restrito às moléculas de camada fechada e aos elétrons de valência nelas e adota a aproximação do caroço (*core approximation*), a qual assume que os elétrons de valência se movem no entorno de um núcleo fixo (constituído do núcleo propriamente dito e da camada interna de elétrons). Como o nome sugere, esse método negligencia as integrais de repulsão eletrônica envolvendo a sobreposição diferencial de dois orbitais atômicos. (DEWAR; THIEL, 1977b).

No método MNDO (*Modified neglect of diatomic overlap*), as integrais de repulsão de dois elétrons não são avaliadas por fórmulas analíticas, como feito em NNDO, mas sim por um modelo semiempírico que leva em consideração os efeitos de correlação. Nessa aproximação, os vários termos na matriz de Fock e as repulsões entre os núcleos são determinadas ou através de dados experimentais ou por meio de expressões semiempíricas que contém parâmetros numéricos que podem ser ajustados de acordo com os dados experimentais. A introdução de parâmetros ajustáveis compensa tanto as deficiências básicas da abordagem do orbital molecular de determinante único (isto é, a negligência de correlação eletrônica), como os erros adicionais devido às hipóteses simplificadoras do esquema NNDO. (DEWAR; THIEL, 1977b).

O método AM1 (*Austin Model 1*) modifica a função de repulsão do núcleo do método MNDO, por este superestimar a repulsão dos átomos em interações de van der Waals (interações interatômicas à grandes distâncias), ao inserir funções gaussianas atrativas e/ou repulsivas (DEWAR et al., 1985).

Uma vez que a qualidade desses métodos semiempíricos estava limitada pelo poder computacional e pela precisão dos dados experimentais da época, otimizações dos parâmetros ajustáveis foram realizadas mais tarde. Stewart (1989) desenvolveu uma nova metodologia de otimização dos parâmetros do método MNDO, denominada PM3 (*Parametric Method 3*), através de funções de referência que representam os fenômenos observados experimentalmente. Rocha e colaboradores (2006) reparametrizaram o método AM1, utilizando como referência os valores experimentais de entalpia de formação, momentos de dipolo, potenciais de ionização e variáveis geométricas (distâncias interatômicas, comprimentos e ângulos de ligação), e aplicando para um conjunto de 1736 espécies, constituídas principalmente de átomos e moléculas de importância para a Química Orgânica e Bioquímica. Esse método foi denominado RM1 (*Recife Model 1*).

Diversas modificações têm sido realizadas no conjunto de aproximações e no processo de otimização dos parâmetros do método NNDO, afim de obter novos métodos semiempíricos de alto desempenho. O método PM6 (STEWART, 2007), por exemplo, faz algumas alterações no termo de repulsão núcleo-núcleo, incluindo parâmetros diatômicos; também inclui orbitais *d* para os elementos representativos e metais de transição, além de diversas outras aproximações para corrigir erros mais pontuais. O método PM7 (STEWART, 2013), promove ainda algumas modificações com a finalidade de aprimorar a descrição das interações não-covalentes e para corrigir erros do NNDO devidos à dados de referência imprecisos ou inadequados. Para a parametrização, esse método emprega dados de referência experimentais e *ab initio* de alto nível, complementados por um novo tipo de dados de referência que se destina a definir a melhor estrutura do espaço de parâmetros. Todas essas modificações promovem o aumento na precisão dos resultados que supera de longe o gasto computacional extra.

3.4.3 *Softwares*

Pacotes de *softwares*, cada vez mais sofisticados e fáceis de serem usados, têm sido desenvolvidos desde as últimas décadas para execução de cálculos de estrutura eletrônica (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 336). Dentre os *softwares* livres mais empregados para esta finalidade estão o GAMESS e o MOPAC.

O GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) realiza uma vasta gama de cálculos químico-quânticos a partir de métodos *ab initio* (RHF, UHF, ROHF, MCSCF, MP2, CC, CI), DFT e também semiempíricos (MNDO, AM1, RM1, PM3) (GAMESS, 2014, p. 3).

O MOPAC (*Molecular Orbital PACKage*) efetua cálculos de orbitais moleculares, otimização de geometrias e de parâmetros termodinâmicos a partir de métodos semiempíricos baseado na aproximação NNDO (MOPAC[®], 2015). Os métodos semiempíricos disponíveis são: MNDO, AM1, PM3, PM5, PM6 e PM7.

3.5 ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS

3.5.1 Descrição do Espalhamento

Os experimentos de espalhamento de elétrons por moléculas consistem na colisão de um feixe de elétrons, colimado e aproximadamente monoenergético, com um alvo, sendo este um feixe de moléculas ou um gás de baixa pressão (WEISS, 2013, p. 25). As partículas espalhadas são posteriormente analisadas por um detector, localizado em um ângulo θ com relação à direção do feixe incidente. A Figura 2 ilustra um típico experimento de espalhamento.

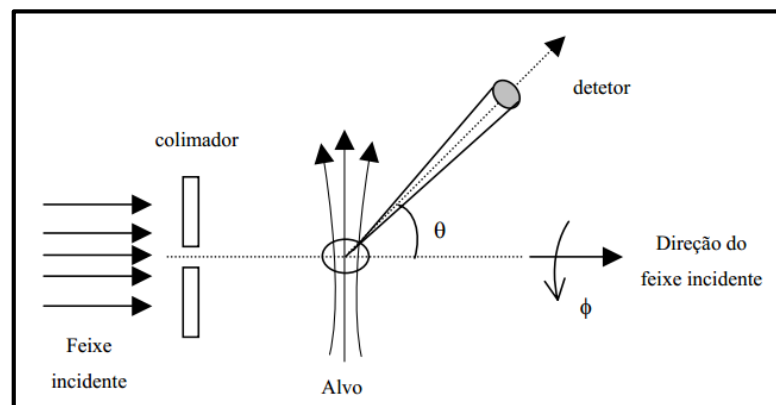
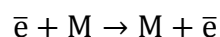


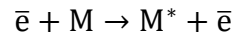
Figura 2 – Esquema de um experimento típico de espalhamento.
Fonte: Sobrinho (2004, p. 4).

Tais processos de espalhamento fornecem informações sobre a natureza das interações que ocorrem entre as partículas (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 473) e são agrupados de acordo com o fenômeno observado. Neste trabalho, são relevantes apenas os processos de:

- i. *Espalhamento elástico* – ocorre transferência de energia entre os elétrons incidentes e o alvo sem que seus estados quânticos internos sejam alterados.



- ii. *Espalhamento inelástico* – parte da energia transferida à molécula durante a colisão é usada para promover alguma mudança em seu estado interno, como excitações vibracionais, rotacionais ou eletrônicas (SOUZA, 2010, p. 9). Essa mudança no estado quântico interno é indicada pelo asterisco (*).



Para uma formulação geral do processo de espalhamento, assumem-se as seguintes considerações (SOUZA, 2010, p. 7; WEISS, 2013, p. 28, 34):

- a. Ocorre colisão entre um elétron incidente e uma molécula alvo por vez;
- b. A molécula alvo está sujeita a sofrer vibrações, rotações e transições eletrônicas durante a interação com o elétron incidente;
- c. O feixe de elétrons já foi estabelecido há muito tempo, de modo que o sistema atingiu o estado estacionário.

Assim, o sistema completo, elétron incidente-molécula, pode ser expresso através da Equação de Schrödinger independente do tempo, cujo operador Hamiltoniano é dado por:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{em}(r, x) + H_m(x) \quad (34)$$

onde os termos expressam, respectivamente, a energia cinética do elétron incidente; o potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula alvo; e o Hamiltoniano da molécula isolada. As coordenadas r referem-se ao elétron incidente, e as coordenadas x representam, conjuntamente, a posição dos núcleos e dos elétrons da molécula.

3.5.2 Espalhamento por Potencial

O problema de espalhamento elétron-molécula pode ser simplificado ao problema de espalhamento de um elétron por um potencial, criado por um centro espalhador – o alvo molecular, tido como imóvel devido sua massa ser muito superior à massa do elétron, destituído de estrutura. Por ser o potencial independente do tempo e o feixe de elétrons encontrar-se em estado estacionário, o sistema é expresso pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r), \quad (35)$$

onde a energia da partícula é definida como:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (36)$$

A partir disso, a equação (35) pode ser reescrita como:

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(r) = U(r)\psi(r), \quad (37)$$

sendo $U(r)$ o potencial reduzido,

$$U(r) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)V(r). \quad (38)$$

A solução geral da equação (37) é uma combinação de soluções homogêneas e não homogêneas, dada por:

$$\psi(r) = u + \int G_0(r, r')U(r')\psi(r')dr'. \quad (39)$$

sendo u a função de onda da partícula livre,

$$u = (2\pi)^{-3/2}e^{(ikr)}, \quad (40)$$

e G_0 a função de Green,

$$G_0(r, r') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|}. \quad (41)$$

A equação (39) é conhecida como *Equação de Lippmann-Schwinger* e descreve o espalhamento de um elétron por um potencial e, ao mesmo tempo, satisfaz as condições de contorno na região assintótica, isto é, o potencial $U(r)$ tende a zero quando $r \rightarrow \infty$, tal que:

$$\psi_k(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A \left[e^{ikr} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (42)$$

sendo $\psi_k(r)$ a função de onda estacionária de espalhamento e $f(\theta, \varphi)$ a amplitude de espalhamento, que reflete a anisotropia do espalhamento e possui unidade de comprimento (ATKINS; FRIEDMAN, 2005, p. 476).

Por comparação das equações (39) e (42), a amplitude de espalhamento é definida, em termos do potencial de interação $V(r)$, como

$$f = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle u|V|\psi \rangle = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} T_{fi} \quad (43)$$

onde o elemento da matriz de transição T_{fi} é definido como

$$T_{fi} = \langle u|V|\psi \rangle. \quad (44)$$

3.5.3 Potenciais de Interação

Para estudar o espalhamento quântico elétron-molécula, é imprescindível descrever o potencial de interação entre as partículas envolvidas (PESSOA, 2009, p. 19). Dentre as muitas maneiras de expressar esse potencial de interação, optou-se por utilizar uma combinação dos potenciais estático, de troca e de correlação-polarização, para o espalhamento com baixa energia de incidência (neste estudo, 30 eV) e uma combinação dos potenciais estático, de troca e de absorção, para o espalhamento com alta energia de incidência (neste estudo, 100 eV).

1. *Potencial estático* – descreve as interações eletrostáticas repulsivas entre o elétron incidente e os elétrons do alvo, e atrativas entre o elétron incidente e os núcleos do alvo, sendo obtido via cálculo *ab initio* e escrito como (SOBRINHO, 2004, p. 21-22):

$$V_{est}(\vec{r}) = \left\langle \Psi_m(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \left| \left(-\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right) \right| \Psi_m(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \right\rangle \quad (45)$$

onde \vec{r} são as coordenadas do elétron incidente, \vec{r}_i são as coordenadas dos N elétrons do alvo, sendo $\vec{r}_m \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$, e \vec{R}_{α} são as coordenadas dos M núcleos do alvo, sendo $\vec{R}_m \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{\alpha}, \dots, \vec{R}_M)$.

2. *Potencial de troca* – leva em consideração a impossibilidade de distinguir o elétron incidente dos elétrons do alvo, durante a interação entre eles. É necessário, portanto, considerar as duas possibilidades: por exemplo, o elétron 1 como incidente e o 2 como pertencente ao alvo e, também, a troca. Esse termo surge, no desenvolvimento matemático, devido à antissimetria da função de onda do sistema elétron

incidente-molécula, requerida pelo princípio de exclusão de Pauli (SOBRINHO, 2004, p. 22). Esse potencial não local é definido como:

$$V_{tro}(\vec{r})|F(\vec{r})\rangle = \left\langle \Psi_m(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \left| \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right) \right| F(\vec{r}_i) \right\rangle \left| \Psi_m(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \right\rangle \quad (46)$$

sendo F a função de onda do elétron espalhado.

3. *Potencial de correlação-polarização* – descreve as distorções na densidade de carga (nuvem eletrônica) da molécula, provocadas pela interação dos elétrons incidentes com os elétrons do alvo. O potencial de correlação é responsável por descrever essa distorção quando o elétron incidente está próximo do alvo (potencial de curto alcance). Já o potencial de polarização, expressa as distorções ocorridas quando o elétron incidente se encontra afastado do alvo (potencial de longo alcance). O potencial de correlação-polarização pode ser obtido via *ab initio* ou através de modelos de distribuição de densidade eletrônica. (SOUZA, 2010, p. 30). Empregou-se, neste estudo, o modelo de Padial e Norcross (1984), no qual o potencial de correlação, em unidades atômicas, é dado por:

$$V_{cor}(r) = \begin{cases} 0,0311 \ln(r_s) - 0,0584 + 0,00133 r_s \ln(r_s) - 0,0084 r_s & r_s < 1 \\ \frac{\gamma \left(1 + \frac{7}{6}\right) \beta_1 r_s^{(1/2)} + \left(\frac{4}{3}\right) \beta_2 r_s}{\left(1 + \beta_1 r_s^{(1/2)} + \beta_2 r_s\right)^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (47)$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$, $\beta_2 = 0,3334$ e r_s depende da densidade eletrônica

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right]^{1/3} . \quad (48)$$

O potencial de polarização é representado por:

$$V_{pol}(r) = -\frac{1}{2} \sum_l \frac{\alpha_l}{r^4} P_l(\cos \theta) , \quad (49)$$

onde α_l são as componentes da polarizabilidade da molécula e $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre.

O limite entre a região de atuação do potencial de correlação (curto alcance) e a região de atuação do potencial de polarização (longo alcance) é determinado por um raio de

corte, r_c , definido como o menor valor de r para o qual V_{cor} e V_{pol} se cruzam. Esse modelo independe da energia da colisão e não utiliza parâmetros empíricos. (PADIAL; NORCROSS, 1984).

4. *Potencial de absorção* – quando, em estudos de espalhamento elástico, energias incidentes são maiores que o limiar de excitações, parte do feixe de partículas incidentes é envolvida em processos inelásticos e, portanto, o fluxo de partículas espalhadas, percebido pelo detector, é reduzido. Para levar em conta os processos inelásticos, introduz-se o potencial de absorção, que expressa o fluxo de partículas absorvidas, de modo que, ao ser somada ao fluxo de partículas elasticamente espalhadas, resulte no fluxo de partículas incidente (WEISS, 2013, p. 32-33).

O potencial de absorção pode ser obtido de diferentes maneiras, através de abordagens *ab initio*, semiempíricas e empíricas. Empregou-se, neste trabalho, o modelo semiempírico de Jain e Baluja (1992), no qual o potencial de absorção é dado por:

$$V_{abs}(r) = -\rho(r) \left(\frac{T_L}{2}\right)^{1/2} \frac{8\pi}{5k^2 k_F^3} H(\alpha + \beta - k_F^2)(A + B + C) \quad (50)$$

onde

$$T_L = k^2 - V_{etcp} \quad (50.a)$$

$$A = 5 \frac{k_F^3}{\alpha - k_F^2} \quad (50.b)$$

$$B = -\frac{k_F^3(5(k^2 - \beta) + 2k_F^2)}{(k^2 - \beta)^2} \quad (50.c)$$

$$C = 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{5/2}}{(k^2 - \beta)^2} \quad (50.d)$$

$$\alpha(r, E) = k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V \quad (50.e)$$

$$\beta(r, E) = k_F^2 + 2(\Delta - I) - V \quad (50.f)$$

sendo k^2 a energia do elétron incidente, k_F o momento de Fermi, ρ a densidade eletrônica local do alvo, H a função de Heaviside, Δ a energia de excitação média, I o potencial de ionização e V o potencial de interação, que pode ser calculado por diferentes aproximações (estático, estático-troca e, também, incluindo-se o potencial de correlação-polarização).

Todos os potenciais de interação dependem dos orbitais moleculares, sendo que os potenciais estático e de troca são obtidos diretamente dos orbitais moleculares, enquanto os potenciais de correlação-polarização e de absorção são obtidos a partir da densidade eletrônica $\rho(r)$ que, por sua vez, é calculada a partir dos orbitais moleculares, na forma de expansões de funções gaussianas cartesianas (WEISS, 2013, p. 64).

3.5.4 Seções de Choque

As principais grandezas a serem calculadas em um estudo de espalhamento, e que permitem prever o comportamento do sistema, assim como comparar os resultados obtidos com resultados experimentais e/ou teóricos, são as seções de choque, expressas em unidades de área (WEISS, 2013, p. 25).

Define-se *seção de choque diferencial*, para um determinado tipo de colisão, como o número de partículas, dn , espalhadas por unidade de tempo e de fluxo incidente, F_i , em um ângulo sólido, $d\Omega$, em torno da direção (θ, φ) , cuja forma é dada por:

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{dn}{F_i d\Omega}. \quad (51)$$

A seção de choque diferencial pode ser relacionada à amplitude de espalhamento (TENFEN, 2009, p. 7), da seguinte maneira:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = f(\Omega)^2. \quad (52)$$

Substituindo a equação (43) na equação (52), obtemos a seção de choque para o espalhamento de um elétron por um potencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = -\frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |T_{fi}|^2. \quad (53)$$

Para calcular a seção de choque de espalhamento, é necessário resolver a equação que descreve o processo de espalhamento. Essa equação pode ser a Equação de Schrödinger, cujo

Hamiltoniano é expresso pela equação (34) ou, então, a Equação de Lippmann-Schwinger. Devido à complexidade da interação entre o elétron incidente e a molécula, diversos métodos têm sido desenvolvidos para resolver uma dessas equações (SOBRINHO, 2004, p. 13).

3.5.5 Método das Frações Continuadas

O Método das Frações Continuadas (MCF) foi introduzido por Horáček e Sazakawa (1983), inicialmente para o estudo de espalhamento de elétrons por átomos. Já a versão computacional do MCF começou a ser desenvolvida por Lee e colaboradores (1995), sendo que a versão original já sofreu diversas modificações visando sua aplicação para diferentes problemas de espalhamento. Para o espalhamento de elétrons por moléculas de qualquer simetria, emprega-se a versão desenvolvida por Ribeiro (1999), que se encontra em fase de aperfeiçoamento.

Este método tem por objetivo obter, por meio de um processo iterativo, a função de onda que descreve a dinâmica do espalhamento, ψ , – através da resolução da equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por um potencial reduzido, equação (39) – e a matriz de espalhamento K , com elementos

$$K = \langle u|U|\psi \rangle. \quad (54)$$

A matriz de espalhamento é escrita na forma de frações continuadas, daí o nome do método. Além disso, está relacionada com a matriz de transição T , equação (44), por

$$1 - T = (1 + iK)(1 - iK)^{-1}. \quad (55)$$

A partir dessa relação, a seção de choque diferencial de espalhamento, equação (53), pode ser determinada numericamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO DOS CONJUNTOS DE BASE

Uma descrição sucinta dos conjuntos de base selecionados, com relação à contração das funções, é apresentada no Quadro 1. Já os expoentes e coeficientes de contração relativos aos conjuntos de base empregados para cada molécula, são apresentados no Anexo A.

Conjunto de Base	Átomo	Contração	Referência
MINI	H	$(3s) \rightarrow [1s]$	Huzinaga et al. (1984)
STO-6G	H	$(6s) \rightarrow [1s]$	Hehre, Stewart e Pople (1969)
	N e O	$(12s, 6p) \rightarrow [2s, 1p]$	
WTBS	N e O	$(20s, 13p) \rightarrow [2s, 1p]$	Huzinaga e Klobukowski (1990)
DZ	H	$(4s) \rightarrow [2s]$	Dunning (1970)
	N e O	$(9s, 5p) \rightarrow [4s, 2p]$	
ADZ	H	$(5s) \rightarrow [3s]$	Dunning, Hay e Schaefer III (1977)
	N e O	$(9s, 6p) \rightarrow [4s, 3p]$	
UGBS	H	$(20s)$	Castro e Jorge (1998)
	N e O	$(23s, 16p)$	
DZP	H	$(4s, 1p) \rightarrow [2s, 1p]$	Dunning, Hay e Schaefer III (1977)
	N e O	$(9s, 5p, 1d) \rightarrow [4s, 2p, 1d]$	
6-311++G(2d,2p)	H	$(6s, 2p) \rightarrow [4s, 2p]$	Frisch, Pople e Binkley (1984)
	N e O	$(12s, 6p, 2d) \rightarrow [5s, 4p, 2d]$	
Basel	N	$(14s, 9p, 3d) \rightarrow [8s, 7p, 3d]$	Pinho (2012)
cc-pVTZ	H	$(5s, 2p, 1d) \rightarrow [3s, 2p, 1d]$	Dunning (1989)
	N e O	$(10s, 5p, 2d, 1f) \rightarrow [4s, 3p, 2d, 1f]$	
aug-cc-pVTZ	H	$(6s, 3p, 2d) \rightarrow [4s, 3p, 2d]$	
	N e O	$(11s, 6p, 3d, 2f) \rightarrow [5s, 4p, 3d, 2f]$	

Quadro 1 – Descrição dos conjuntos de base de acordo com a contração das funções atômicas.

Os conjuntos de funções de base empregados nos cálculos de estrutura eletrônica foram extraídos do banco eletrônico de bases EMSL Basis Set Exchange (FELLER, 1996; SCHUCHARDT et al., 2007). Para as moléculas H₂, N₂ e O₂, foram selecionados os seguintes conjuntos de base: STO-6G, DZ (Dunning), ADZ (Dunning-Hay Diffuse), UGBS, DZP (Dunning), 6-311++G(2d,2p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. Para a molécula H₂, também foi utilizada a base MINI (Huzinaga). Para as moléculas N₂ e O₂, avaliou-se também a base atômica WTBS e, para o N₂ o conjunto de base denominado Base1, construído a partir do conjunto de base [5s, 4p] de Dunning (1971), mas acrescido com funções difusas *s* e *p* e de polarização (PINHO, 2012, p. 48).

4.2 CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR

A partir dos conjuntos de base selecionados, foram efetuados os cálculos de estrutura eletrônica pelo método *ab initio* de Hartree-Fock Restrito, no formalismo camada fechada (RHF) para as moléculas H₂ e N₂ e no formalismo camada aberta (ROHF) para O₂, através do *software* livre GAMESS, versão de maio de 2013 para Windows. As distâncias internucleares empregadas foram 1,4010, 2,0742 e 2,2818 *a_o* para H₂, N₂ e O₂, respectivamente. As coordenadas cartesianas foram construídas admitindo como origem o centro da ligação. Exemplos dos *inputs* utilizados são apresentados no Anexo B.

A fim de comparar o desempenho dos *softwares* livres GAMESS e MOPAC (versão 2012), foram também realizados cálculos semiempíricos empregando os métodos MNDO, AM1, RM1 e PM3 com geometria otimizada. Além disso, foram executados cálculos para os métodos PM6 e PM7 com o MOPAC. Exemplos dos *inputs* utilizados são apresentados nos Anexos C e D.

A partir desses cálculos, alguns dados foram selecionados e utilizados como parâmetros de comparação, como energia total da molécula, energias dos orbitais moleculares e entalpia de formação, este último apenas disponível nos cálculos semiempíricos.

4.3 CONSTRUÇÃO DOS POTENCIAIS DE INTERAÇÃO

Dentre as muitas maneiras possíveis de expressar o potencial de interação entre a molécula alvo e o elétron incidente, optou-se por utilizar uma combinação dos potenciais estático, de troca e de correlação-polarização (PET-PCoPol), para o espalhamento com baixa energia de incidência (30 eV), e uma combinação dos potenciais estático, de troca e de absorção (PET-PAb), para o espalhamento com alta energia de incidência (100 eV).

A importância do potencial de correlação-polarização para representar a interação elétron-molécula a baixas energias de incidência é bastante enfatizada na literatura científica (FENG; SUN; MORRISON, 2003). A baixas energias, o quadro de uma deformação adiabática da molécula como um todo, sem excitações eletrônicas, é bastante adequado. Em conclusões resultantes de um trabalho prévio de análise de combinações de potenciais de interação para energias de incidência de 30, 40 e 70 eV, ficou evidente que a presença do PCoPol em estudos de espalhamento por potencial envolvendo energias de incidências baixas e intermediárias é imprescindível para uma boa descrição das curvas de seção de choque.

Em contrapartida, quando as energias de incidência são elevadas, excitações eletrônicas se tornam cada vez mais prováveis, e uma concordância razoável com os resultados experimentais é obtida quando se leva em conta a fração do fluxo envolvida em excitações. Assim, quando estudos de espalhamento por potencial envolvem energias de incidência elevadas, a presença do potencial de absorção torna-se mais importante.

O potencial estático foi calculado pelo método *ab initio*, através da resolução da equação (45), apresentada na seção 3.5.3. O potencial de correlação-polarização (PCoPol) foi determinado pelo método do potencial modelo de Padial e Norcross (1984), definido pelas equações (47) e (49), na seção 3.5.3. E por fim, o potencial de absorção (PAb) foi obtido pelo método do potencial modelo de Jain e Baluja (1992), por meio da resolução da equação (50). Os orbitais moleculares utilizados foram os obtidos pelo cálculo *ab initio*. Todos os cálculos de potenciais foram realizados por algoritmos específicos, escritos em linguagem Fortran, já estabelecidos.

O potencial de troca surge no decorrer do cálculo de espalhamento e é determinado, segundo a eq. (46), em cada iteração do Método das Frações Continuadas e incorporado ao potencial estático (WEISS, 2013, p. 65).

4.4 CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE DE ESPALHAMENTO

As seções de choque diferenciais para os espalhamentos e-M ($M = H_2, N_2$ ou O_2), nas aproximações PET-PCoPol, para a energia de incidência de 30 eV, e PET-PAb, para a energia de incidência de 100 eV, foram obtidas pelo Método das Frações Continuadas, na versão de Ribeiro (1999). Assim como os potenciais de interação, as seções de choque diferenciais foram calculadas através de algoritmos em linguagem Fortran já estabelecidos, a partir das equações apresentadas nas seções 3.5.4 e 3.5.5.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Com a finalidade de verificar a existência de diferenças e/ou semelhanças entre os resultados do estudo de espalhamento associados aos diferentes conjuntos de bases, empregou-se a análise multivariada de componente principal (ACP). A análise de ACP foi realizada pelo *software* Pirouette 4.5[®], nas condições de pré-processamento *mean-center* e transformação padrão normal de variação (SNV, do inglês *standard normal variate*).

Foram avaliados os resultados obtidos para o potencial estático, potencial de correlação-polarização, potencial de absorção, seção de choque diferencial (PET-PCoPol) para energia de incidência de 30 eV e seção de choque diferencial (PET-PAb) para energia de incidência de 100 eV, para os espalhamentos e- H_2 , e- N_2 e e- O_2 .

A ACP é um método de análise multivariada que tem por objetivo reduzir a dimensão do conjunto de dados originais através da transformação linear destes em um novo conjunto de variáveis que mantém, ao máximo, a variabilidade dos dados (VICINI, 2005, p. 28-29). As novas variáveis geradas são denominadas de componentes principais.

Assim, a ACP fornece a melhor visão possível da variabilidade do conjunto de variáveis, a qual revela a existência de agrupamentos naturais e discrepâncias nos dados (PIROUETTE, 2014, p. 5-14).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos neste estudo para a estrutura eletrônica das moléculas de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio em seu estado fundamental. Foram realizadas comparações dos dados resultantes dos cálculos *ab initio*, a partir de diferentes conjuntos de base, e de cálculos semiempíricos, a partir de diferentes métodos, obtidos por meio dos *softwares* GAMESS e MOPAC, em relação às três propriedades moleculares: energia total, energias orbitais e entalpia de formação.

Não foi possível, entretanto, realizar os cálculos de estrutura eletrônica do oxigênio molecular no estado fundamental (triplete) para os diferentes métodos semiempíricos com o *software* MOPAC, pois este restringe-se às moléculas de camada fechada. Diferentemente do GAMESS, que permite escolher a multiplicidade de spin da molécula de interesse, o MOPAC assume automaticamente a multiplicidade de spin igual a 1, obtendo-se portanto apenas estados singlete.

5.1.1 Energia Total

A energia total molecular é resultante da soma das energias eletrônica e de repulsão nuclear para a geometria selecionada (neste caso, distâncias internucleares). Como discutido nas seções 3.1 e 3.2, quanto mais completo for o conjunto de base empregado no cálculo *ab initio*, menor será a energia total e, portanto, mais próxima do valor de energia obtido pelo princípio variacional, isto é, do limite de Hartree-Fock (HF), estará. Por analogia, espera-se que quanto mais refinado o método semiempírico, melhores os resultados para essa propriedade. Nesse sentido, as Tabelas 1 e 2 exibem as energias totais das moléculas H₂, N₂ e O₂ calculadas pelos métodos *ab initio* e semiempíricos, respectivamente, sendo que, tanto as bases atômicas quanto as abordagens semiempíricas estão dispostas em ordem crescente de qualidade.

Esse comportamento é claramente observado na Tabela 1, ou seja, a cada acréscimo de funções difusas e/ou de polarização ou, simplesmente, o uso de um conjunto com um número

maior de funções atômicas, resulta em uma menor energia total. Há exceção, entretanto, em relação ao conjunto cc-pVTZ para as moléculas de H₂ e N₂, o qual dá uma energia pouco maior (na ordem de 0,012 e 1,35 mEh) que os conjuntos precedentes (6-311++G(2d,2p) e Base1, respectivamente). Esse comportamento pode ser explicado avaliando o Quadro 1: embora a base cc-pVTZ possua uma função de polarização com momento angular superior àquelas dos conjuntos anteriores, o número de funções associadas aos orbitais de valência é inferior.

Além disso, nota-se que as maiores reduções na energia total das três moléculas estão associadas ao aumento no número de funções primitivas e/ou contraídas, que ocorrem em MINI → STO-6G, STO-6G → WTBS e WTBS → DZ, e à adição de funções de polarização do tipo *p* para H₂ e *d* para N₂ e O₂, observada na redução da energia total de DZ → DZP. Esses resultados sugerem que, para se obter uma boa descrição da estrutura eletrônica molecular, deve-se seguir a ordem de importância: número de funções contraídas para os orbitais de valência > funções de polarização associadas ao primeiro orbital virtual > funções difusas > funções de polarização para orbitais virtuais mais distantes.

Tabela 1 – Comparação das energias totais obtidas a partir de conjuntos de base distintos pelo método *ab initio* HF-SCF, para as moléculas H₂, N₂ e O₂.

Conjuntos de base	Energia total – E _t (Eh ¹)		
	H ₂	N ₂	O ₂
MINI	-1,0855983		
STO-6G	-1,1252939	-108,5418053	-149,0501459
WTBS		-108,7453105	-149,5215299
DZ	-1,1265805	-108,8782610	-149,5711862
ADZ	-1,1273732	-108,8789394	-149,5729948
UGBS	-1,1285340	-108,9106331	-149,6059357
DZP	-1,1311894	-108,9582170	-149,6349605
6-311++G(2d,2p)	-1,1329884	-108,9780748	-149,6446109
Base1		-108,9854791	
cc-pVTZ	-1,1329765	-108,9841297	-149,6534230
aug-cc-pVTZ	-1,1330574	-108,9856465	-149,6561711
Limite de HF²	-1,134	-108,997	

¹ Unidade atômica de energia – hartree. 1 Eh = 27,21138602 eV (NIST, 2016).

² Atkins e Friedman (2005, p. 302).

Os valores de energia total obtidos a partir do conjunto de base aug-cc-pVTZ são bastante próximos dos limites de HF, sendo considerados, portanto, conjuntos completos. Vale ressaltar que embora seja a menor energia possível de ser obtida, o limite de HF não corresponde ao valor exato (cerca de 90 %) da energia do estado fundamental da molécula uma vez que o método HF-SCF não inclui os efeitos de correlação.

Frisch, Pople e Binkley (1984) compararam as energias totais obtidas a partir de diversos conjuntos de base do tipo 6-31G e 6-311G, para as moléculas H₂ e N₂, e seus resultados apresentaram o mesmo comportamento e valores semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Em contrapartida, o comportamento da energia total obtida pelos métodos semiempíricos, na Tabela 2, não é tão evidente, uma vez que, devido ao processo de otimização de geometria de cada método, a distância internuclear de equilíbrio não é a mesma em todos os casos. À primeira vista, nota-se que há uma boa concordância entre os resultados obtidos pelos *softwares* GAMESS e MOPAC, para as moléculas H₂ e N₂.

Tabela 2 – Comparação das energias totais obtidas por diferentes métodos semiempíricos através dos *softwares* GAMESS (G) e MOPAC (M), para as moléculas H₂, N₂ e O₂.

Método	H ₂		N ₂		O ₂	
	r (a ₀)	E _t (Eh)	r (a ₀)	E _t (Eh)	r (a ₀)	E _t (Eh)
MNDO G	1,2533703	-1,0399908	2,0858812	-15,2351498	2,2818001	-21,4592746
MNDO M	1,2534942	-1,0400061	2,0859205	-15,2353288		
AM1 G	1,2785335	-1,0119247	2,0893532	-15,2188994	2,0510938	-23,4655857
AM1 M	1,2785796	-1,0119395	2,0894020	-15,2190757		
PM3 G	1,3210036	-1,1482563	2,0748050	-11,9164365	2,2084753	-21,4625270
PM3 M	1,3210659	-1,1482728	2,0748293	-11,9165825		
RM1 G	1,3260528	-1,0481698	2,1326470	-15,3829796	2,0532328	-23,1570954
RM1 M	1,3261297	-1,0481854	2,1326805	-15,3831543		
PM6 M	1,4432347	-1,0337021	2,1109870	-13,1541914		
PM7 M	1,4352787	-1,0307067	2,1153846	-13,6607997		
Exp.¹	1,40127		2,07431		2,28188	

¹ Valor experimental segundo Huber e Herzberg (1979, p. 250, 420, 498). Para a conversão das unidades de ångström (Å) para raio de Bohr (a₀), utilizou-se o fator 1,889726125 (NIST, 2016).

As menores energias totais para as moléculas de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram obtidas pelos métodos PM3 M, RM1 M e AM1 G, respectivamente. Já as distâncias internucleares mais próximas dos valores experimentais foram obtidas pelos métodos PM7, PM3 G e MNDO G, respectivamente. Nesse sentido, pode-se afirmar que o melhor refinamento da abordagem semiempírica não implica, necessariamente, em melhores energias totais.

Outro ponto importante acerca dos dados na Tabela 2 é em relação à disparidade excepcional da ordem de magnitude das energias totais obtidas pelos métodos semiempíricos e *ab initio* das moléculas N_2 e O_2 . Isso pode estar vinculado à aproximação do caroço adotada nos métodos semiempíricos, a qual assume que os elétrons da camada interna juntamente com o núcleo, encontram-se fixos. Essa aproximação tem um impacto mínimo em moléculas com muitos níveis de energia, mas para moléculas com poucos elétrons essa abordagem pode ser considerada drástica. Nesse sentido, a concordância razoável entre as energias totais *ab initio* e semiempíricas no caso do H_2 , estaria associada, então, ao fato desta molécula não possuir uma camada interna de elétrons, não apresentando, portanto, os efeitos dessa aproximação.

5.1.2 Energias Orbitais

As energias dos orbitais moleculares possuem significativa importância na química como, por exemplo, em cálculos de bandas de energia de compostos no estado sólido, cálculos de propriedades ópticas, como hiperpolarizabilidade, e cálculos de propriedades magnéticas, como susceptibilidade magnética (NAKATA; TSUNEDA, 2013). Em cálculos computacionais *ab initio*, são usadas para se obter uma primeira estimativa do potencial de ionização, através do Teorema de Koopman, além de entrarem em expressões mais elaboradas como na função de Green para a obtenção do potencial de ionização, na expressão de energia total da teoria de perturbação de muitos corpos, e em expressões para energias de excitação nas equações de Hartree-Fock independente do tempo (HAMEL; CASIDA; SALAHUB, 2001).

Além disso, muitos autores (PEARSON, 1986; WOODWARD; HOFFMANN, 1969) tem enfatizado inequivocamente a importância dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, bem como de suas simetrias, na interpretação de vários fenômenos químicos (YAMAGUCHI et al., 1993).

5.1.2.1 Molécula H_2

No caso do hidrogênio molecular, os dois orbitais atômicos $1s$ dão origem à dois orbitais moleculares de simetria σ , um ligante ($1\sigma_g$) e um antiligante ($1\sigma_u$) (Figura1). Os valores

de energia do orbital ocupado, obtidos pelos diferentes conjuntos de base, concordam bem entre si, assim como os valores de energia de ambos os orbitais calculados pelos métodos semiempíricos. Por outro lado, para o orbital molecular vazio, as energias calculadas via método *ab initio*, assumem valores irregulares.

Tabela 3 – Comparação das energias orbitais da molécula H₂: conjuntos de base e métodos semiempíricos. Todas as energias estão em Hartree.

Conjuntos de base	1 σ_g	1 σ_u	$\Delta\epsilon$ ¹	Métodos	1 σ_g	1 σ_u	$\Delta\epsilon$ ¹
MINI	-0,6158	0,3975	1,0133	MNDO G	-0,5787	0,1758	0,7545
STO-6G	-0,5823	0,6665	1,2488	MNDO M	-0,5787	0,1758	0,7545
DZ	-0,5926	0,2596	0,8522	AM1 G	-0,5482	0,1827	0,7309
ADZ	-0,5957	0,0951	0,6908	AM1 M	-0,5482	0,1827	0,7309
UGBS	-0,5955	0,0595	0,6550	PM3 G	-0,5919	0,1747	0,7666
DZP	-0,5915	0,2608	0,8523	PM3 M	-0,5919	0,1747	0,7666
6-311++G(2d,2p)	-0,5942	0,0713	0,6655	RM1 G	-0,5524	0,1871	0,7395
cc-pVTZ	-0,5943	0,1648	0,7591	RM1 M	-0,5524	0,1871	0,7395
aug-ccpVTZ	-0,5943	0,0489	0,6432	PM6 M	-0,5528	0,2571	0,8099
				PM7 M	-0,5522	0,2585	0,8107

¹ Variação da energia entre os orbitais 1 σ_g e 1 σ_u , que correspondem, respectivamente, aos orbitais HOMO e LUMO da molécula H₂.

Zhan, Nichols e Dixon (2003) realizaram um estudo comparativo entre o método HF-SCF, empregando o conjunto de base 6-31+G*, e o método DFT, utilizando o funcional B3LYP, para diversas espécies atômicas e moleculares. Para a molécula H₂, com a base 6-31+G*, obtiveram uma energia para o HOMO igual a -11,809 eV (-0,434 Eh), do LUMO igual a 2,724 eV (0,100 Eh), e $\Delta\epsilon$ igual a 14,532 eV (0,534 Eh). Já através do método DFT, as energias para o HOMO, LUMO e $\Delta\epsilon$ foram iguais a -11,812 eV (-0,434 Eh), 0,044 eV (0,0016 Eh) e 11,855 eV (0,435 Eh).

De acordo com o Teorema de Koopmans, a energia do orbital HOMO pode ser aproximada à energia da primeira ionização, com sinal negativo, que corresponde à energia mínima necessária para a remoção de um elétron do átomo, ou molécula, no estado gasoso (PILAR, 1990, p. 278). Experimentalmente (HUBER; HERZBERG, 1979, p. 250), a primeira energia de ionização da molécula H₂ corresponde à 15,42589 eV, isto é, 0,5669 Eh. Nesse sentido, os melhores resultados foram obtidos pela base STO-6G e pelo método MNDO.

5.1.2.2 Molécula N₂

Em relação ao nitrogênio molecular, os quatro orbitais atômicos tipo-*s* e seis orbitais atômicos tipo-*p*, dão origem à seis orbitais moleculares de simetria σ , sendo três ligantes (σ_g) e três antiligantes (σ_u), e quatro orbitais de simetria π , sendo dois ligantes (π_u) e dois antiligantes (π_g), ambos duplamente degenerados (Figura 1). De acordo com dados espectroscópicos, a ordem crescente relativa de energia desses orbitais é a seguinte: $1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g < 3\sigma_u$. Sendo que, o último orbital molecular ocupado por elétrons (HOMO), corresponde ao $3\sigma_g$.

Na Tabela 4, observa-se uma boa concordância entre os resultados obtidos a partir dos diferentes conjuntos de base e através dos diferentes métodos semiempíricos, até o orbital $2\sigma_u$, com exceção dos resultados associados ao método PM3. Uma vez que o processo semiempírico inclui os elétrons internos no caroço, apenas os orbitais da camada de valência são considerados.

Na sequência, observa-se uma redução na diferença de energia entre os orbitais $1\pi_u$ e $3\sigma_g$ com o aumento da completude dos conjuntos de base até ocorrer uma inversão na ordem relativa de energia, a partir do conjunto de base UGBS. Verifica-se também uma inversão na ordem de energia entre os orbitais $2\sigma_u$ e $1\pi_u$ para o método PM3, concebida por ambos os *softwares*.

Esse comportamento de inversão na ordem de energia dos orbitais $1\pi_u$ e $3\sigma_g$ foram obtidos também por outros autores. Nesbet (1964) realizou cálculos na aproximação Hartree-Fock, com o uso de um conjunto de base constituído por duas funções para cada orbital atômico ocupado mais orbitais $d\sigma$ e $d\pi$ em cada átomo, para as moléculas N₂, CO e BF. Para o N₂, sendo $r = 2,068 a_0$, obteve os seguintes valores de energias orbitais, em hartree: -15,69623 ($1\sigma_g$), -15,69262 ($1\sigma_u$), -1,48569 ($2\sigma_g$), -0,78581 ($2\sigma_u$), -0,64278 ($3\sigma_g$) e -0,62261 ($1\pi_u$). Esses resultados são equivalentes aos obtidos neste trabalho a partir dos conjuntos de base com funções de polarização.

Cade, Sales e Wahl (1966), apresentam um estudo sobre as funções de onda de Hartree-Fock para a molécula de nitrogênio no estado fundamental e em estados excitados, através de conjuntos de base com diferentes expansões de orbitais de simetria STO. Os valores de energias orbitais por eles obtidos são semelhantes aos obtidos neste trabalho e, dos 23 conjuntos de base estudados, apenas um apresentou a ordem correta de energia, porém com uma variação de apenas 0,0002 Eh.

Os resultados obtidos por BenShlomo e Kaldor (1990), a partir de um conjunto de base 6-311G, com um conjunto de orbitais d e dois conjuntos de funções difusas s e p , pelo método de cluster acoplado (CC), também são coerentes aos obtidos aqui, no entanto, os orbitais vazios possuem energias bem menores, sendo que os orbitais $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $1\pi_g$ e $3\sigma_u$ têm energias iguais a -0,63599, -0,61682, 0,04389 e 0,02572 hartree, respectivamente.

A inversão em energia dos orbitais $1\pi_u$ e $3\sigma_g$ pode ser considerada uma característica intrínseca da abordagem teórica HF-SCF, uma vez que excelentes resultados têm sido obtidos pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), como relatam Jamorski, Casida e Salahub (1996) e Casida e colaboradores (1998).

As distâncias energéticas entre orbitais são definidas, em parte, pelas energias de repulsão entre os elétrons em cada nível e entre os níveis e, portanto, a ausência dos efeitos de correlação eletrônica na aproximação teórica parece ser significativa para o caso do nitrogênio molecular, especialmente quando melhora-se as funções de onda dos orbitais moleculares, ou seja, com o uso de conjuntos de funções de base mais completos.

Além das incompatibilidades energéticas em relação aos dados espectroscópicos, foram observadas incoerências em relação à simetria dos orbitais virtuais (indicadas na Tabela 4 por asterisco, *) para os conjuntos de base ADZ, 6-311++G(2d,2p), Base1, cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. Casida e colaboradores (1998) obtiveram para o 2UMO, isto é, o segundo orbital vazio de mais baixa energia (acima do LUMO), a simetria $4\sigma_g$, com energia de 0,68 eV (0,025 Eh) – para o método DFT, com funcional LDA e conjunto de base Sadlej. Resultados semelhantes foram encontrados neste trabalho pelos conjuntos de base 6-311++G(2d,2p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ, com energias iguais a 0,1332, 0,4019 e 0,0902 Eh, respectivamente.

Zhan, Nichols e Dixon (2003) obtiveram, para o N_2 , com a base atômica 6-31+G*, os seguintes valores de energia para o HOMO, LUMO e $\Delta\varepsilon$: -11,950 eV (-0,439 Eh), 1,127 eV (0,0414 Eh) e 10,823 eV (0,398 Eh); e com o método DFT, -11,916 eV (-0,438 Eh), 1,105 eV (0,0406 Eh) e 10,856 eV (0,399 Eh), respectivamente.

De acordo com Siegbahn et al. (1969, apud WEINBERGER; KONOWALOW, 1973), os valores experimentais para as energias orbitais relativas do nitrogênio molecular no estado fundamental, correspondem à: 409,9 eV (15,1 Eh) para o orbital 1σ , 37,3 eV (1,4 Eh) para o orbital $2\sigma_g$, 18,6 eV (0,68 Eh) para o orbital $2\sigma_u$, 16,8 eV (0,62 Eh) para o orbital $1\pi_u$ e 15,5 eV (0,57 Eh) para o orbital $3\sigma_g$. Em vista disso, pode-se afirmar que, de maneira geral, as energias orbitais obtidas pelos métodos *ab initio* e semiempíricos concordam satisfatoriamente com os dados observados experimentalmente.

Tabela 4 – Comparação das energias orbitais para a molécula N₂: conjuntos de base e métodos semiempíricos. Todas as energias estão em Hartree.

Conjuntos de base	1 σ_g	1 σ_u	2 σ_g	2 σ_u	1 π_u	3 σ_g	1 π_g	3 σ_u	$\Delta\epsilon^1$
STO-6G	-15,7221	-15,7199	-1,4501	-0,7317	-0,5777	-0,5442	0,2708	1,0933	0,8150
WTBS	-15,9020	-15,8988	-1,5826	-0,8376	-0,6978	-0,6668	0,1131	0,9075	0,7799
DZ	-15,7198	-15,7163	-1,5256	-0,7734	-0,6249	-0,6244	0,1436	0,4115	0,7680
ADZ	-15,7209	-15,7174	-1,5263	-0,7742	-0,6256	-0,6251	0,1131	*	0,7382
UGBS	-15,7139	-15,7104	-1,5250	-0,7783	-0,6247	-0,6331	0,1206	0,1293	-
DZP	-15,6968	-15,6934	-1,4734	-0,7764	-0,6126	-0,6287	0,1609	0,3986	-
6-311++G(2d,2p)	-15,6884	-15,6849	-1,4756	-0,7803	-0,6147	-0,6365	0,1298	*	-
Base1	-15,6847	-15,6811	-1,4764	-0,7784	-0,6156	-0,6358	*	0,0094	-
cc-pVTZ	-15,6829	-15,6793	-1,4707	-0,7782	-0,6129	-0,6331	0,1604	*	-
aug-cc-pVTZ	-15,6841	-15,6805	-1,4720	-0,7793	-0,6142	-0,6343	*	*	-
Métodos semiempíricos			2 σ_g	2 σ_u	1 π_u	3 σ_g	1 π_g	3 σ_u	$\Delta\epsilon^1$
MNDO G			-1,5399	-0,7739	-0,5952	-0,5466	0,0388	0,2534	0,5854
MNDO M			-1,5400	-0,7739	-0,5953	-0,5466	0,0388	0,2534	0,5854
AM1 G			-1,5211	-0,7875	-0,5950	-0,5264	0,0368	0,2216	0,5632
AM1 M			-1,5212	-0,7875	-0,5950	-0,5264	0,0368	0,2216	0,5632
PM3 G			-1,1946	-0,5612	-0,5692	-0,5073	0,0203	0,2345	0,5276
PM3 M			-1,1946	-0,5612	-0,5693	-0,5073	0,0203	0,2345	0,5276
RM1 G			-1,5956	-0,8073	-0,6260	-0,4890	0,0201	0,1478	0,5091
RM1 M			-1,5956	-0,8073	-0,6261	-0,4890	0,0201	0,1478	0,5091
PM6 M			-1,3784	-0,6926	-0,6108	-0,4728	-0,0012	0,1292	0,4716
PM7 M			-1,5544	-0,8093	-0,6037	-0,5021	-0,0048	0,1362	0,4973

¹ Variação da energia entre os orbitais 3 σ_g e 1 π_g , que correspondem, respectivamente, aos orbitais HOMO e LUMO da molécula N₂.

* A simetria do orbital molecular obtida via cálculo não corresponde à esperada.

As energias de ionização experimentais, relacionadas aos orbitais moleculares do N_2 são, em ordem, 15,5808 eV (0,5726 Eh), para o orbital $3\sigma_g$, 16,6986 eV (0,6137 Eh), para o orbital $1\pi_u$, 18,7507 eV (0,6891 Eh), para o orbital $2\sigma_u$, 37,9 eV (1,39 Eh), para o orbital $2\sigma_g$ e 409,98 eV (15,066 Eh), para os orbitais $1s_N$ (HUBER; HERZBERG, 1979, p. 412).

5.1.2.3 Molécula O_2

Em relação ao oxigênio molecular, assim como para o dinitrogênio, os quatro orbitais atômicos tipo- s e seis orbitais atômicos tipo- p , dão origem a seis orbitais moleculares de simetria σ , sendo três ligantes (σ_g) e três antiligantes (σ_u), e quatro orbitais de simetria π , sendo dois ligantes (π_u) e dois antiligantes (π_g), ambos duplamente degenerados (Figura 1). Entretanto, como explicado na seção 3.3.1, a ordem crescente relativa de energia desses orbitais é $1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g < 1\pi_u < 1\pi_g < 3\sigma_u$. Sendo que, o último orbital molecular ocupado por elétrons (HOMO), corresponde ao $1\pi_g$.

Na Tabela 5, observa-se uma boa concordância entre os valores de energias orbitais calculados pelos diferentes conjuntos de base e uma concordância razoável entre os valores obtidos via método *ab initio* e métodos semiempíricos. Nota-se também, uma grande similaridade das energias orbitais entre os métodos pares, isto é, MNDO-PM3 e AM1-RM1, não sendo esta característica observada nos casos do H_2 e N_2 .

Wimmer et al. (1981) relata energias orbitais para o oxigênio molecular no estado fundamental, obtidas a partir de cálculos de densidade local, que variam de -37,773 a -37,578 Ry (-18,886 a -18,789 Eh) para os orbitais 1σ , de -2,501 a -2,309 Ry (-1,250 a -1,154 Eh) para o orbital $2\sigma_g$, de -1,441 a -1,323 Ry (-0,720 a -0,661 Eh) para o orbital $2\sigma_u$, de -0,923 a -0,875 Ry (-0,461 a -0,437 Eh) para o orbital $3\sigma_g$, de -0,881 a -0,794 Ry (-0,440 a -0,397 Eh) para o orbital $1\pi_u$ e de -0,476 a -0,243 Ry (-0,238 a -0,121 Eh) para o orbital $1\pi_g$. A unidade Ry refere-se à constante de Rydberg, sendo que 1,0 Ry é aproximadamente igual à 0,50 Eh (NIST, 2016).

De acordo com Siegbahn et al. (1969, apud WEINBERGER; KONOWALOW, 1973), os valores experimentais para as energias orbitais relativas do oxigênio molecular no estado fundamental, correspondem à: 544,2 eV (20,0 Eh) para o orbital 1σ , 41,6 eV (1,5 Eh) para o orbital $2\sigma_g$, 27,9 eV (1,03 Eh) para o orbital $2\sigma_u$, 21,1 eV (0,78 Eh) para o orbital $3\sigma_g$, 17,8 eV (0,65 Eh) para o orbital $1\pi_u$ e 13,1 eV (0,48 Eh) para o orbital $1\pi_g$. Em vista disso, pode-se afirmar que as energias orbitais obtidas pelos métodos *ab initio* e semiempíricos concordam

satisfatoriamente com os dados experimentais para os primeiros orbitais e essa concordância decai com o aumento da energia orbital.

As energias de ionização associadas aos orbitais moleculares do O_2 , obtidas experimentalmente (HUBER; HERZBERG, 1979, p. 490), são iguais a 12,071 eV (0,444 Eh) para o orbital $1\pi_g$, 16,092 eV (0,591 Eh) para o orbital $1\pi_u$, 18,159 eV (0,667 Eh) para o orbital $3\sigma_g$, 24,549 eV (0,902 Eh) para o orbital $2\sigma_u$, 39,6 eV (1,46 Eh) para o orbital $2\sigma_g$, e 543,1 eV (19,95 Eh) para os orbitais $1s_O$.

De maneira geral, para as moléculas H_2 , N_2 e O_2 , foram observadas diferenças mais acentuadas nos orbitais vazios, pelos diferentes métodos e conjuntos de base. Segundo Yamaguchi et al. (1993), o comportamento de dois conjuntos de energias orbitais pode ser significativamente diferente, dependendo do sistema molecular, das variáveis geométricas e do conjunto de base e, claro, do método adotado para o cálculo. Além disso, Davidson e Feller (1986) relatam que, frequentemente, o aumento do conjunto de base muda de forma relevante as energias dos orbitais virtuais.

Tabela 5 – Comparação das energias orbitais para a molécula O₂: conjuntos de base e métodos semiempíricos. Todas as energias estão em Hartree.

Conjuntos de base	1 σ_g	1 σ_u	2 σ_g	2 σ_u	3 σ_g	1 π_u	1 π_g	3 σ_u	$\Delta\epsilon^1$
STO-6G	-20,6618	-20,6608	-1,4451	-0,8123	-0,5171	-0,3186	-0,0813	0,6273	0,7086
WTBS	-20,7822	-20,7806	-1,6008	-0,9506	-0,6686	-0,5087	-0,2648	0,3973	0,6621
DZ	-20,6920	-20,6904	-1,5767	-0,9158	-0,6519	-0,4707	-0,2271	0,3343	0,5614
ADZ	-20,6942	-20,6925	-1,5772	-0,9168	-0,6533	-0,4714	-0,2282	0,1416	0,3698
UGBS	-20,7034	-20,7018	-1,5751	-0,9190	-0,6584	-0,4712	-0,2291	0,1358	0,3649
DZP	-20,6876	-20,6860	-1,5453	-0,9159	-0,6619	-0,4706	-0,2102	0,3503	0,5605
6-311++G(2d,2p)	-20,6973	-20,6957	-1,5482	-0,9208	-0,6671	-0,4738	-0,2133	0,1622	0,3755
cc-pVTZ	-20,6893	-20,6877	-1,5429	-0,9176	-0,6633	-0,4714	-0,2095	0,3515	0,5610
aug-cc-pVTZ	-20,6901	-20,6885	-1,5444	-0,9192	-0,6655	-0,4733	-0,2113	0,0971	0,3084
Métodos semiempíricos			2 σ_g	2 σ_u	3 σ_g	1 π_u	1 π_g	3 σ_u	$\Delta\epsilon^1$
MNDO			-1,3515	-1,1001	-0,6598	-0,5284	-0,2271	0,1449	0,3720
AM1			-1,6059	-0,9765	-0,6514	-0,5984	-0,2019	0,1893	0,3912
PM3			-1,3949	-1,1039	-0,6566	-0,5487	-0,2150	0,1659	0,3809
RM1			-1,5290	-0,9298	-0,6254	-0,5724	-0,1962	0,1895	0,3857

¹ Variação da energia entre os orbitais 1 π_g e 3 σ_u , que correspondem, respectivamente, aos orbitais HOMO e LUMO da molécula O₂.

5.1.3 Entalpia de Formação

A entalpia padrão de formação de uma substância corresponde à entalpia padrão da reação de formação de um mol do composto a partir de seus respectivos elementos no estado padrão (estado mais estável, numa certa temperatura, sob pressão de 1 bar) (ATKINS; PAULA, 2012, p. 49). Por definição, a entalpia de formação é igual a zero para qualquer composto de referência dos gases ideais, tais como H₂, N₂ e O₂ (LAURENDEAU, 2005, p. 396).

Nos métodos semiempíricos, a entalpia de formação de uma molécula é obtida a partir da energia total, subtraindo-se as energias eletrônicas e adicionando-se as entalpias de formação experimentais dos átomos constituintes, como mostra a equação abaixo (DEWAR; THIEL, 1977b):

$$\Delta H_f = E_{\text{tot}} - \sum_A E_{\text{el}}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (56)$$

A Tabela 6 apresenta os resultados dos cálculos semiempíricos para entalpia de formação das moléculas H₂, N₂ e O₂. Observa-se que os valores de entalpia de formação obtidos pelos dois *softwares* concordam bem para o dihidrogênio e dinitrogênio. Entretanto, resultados significativamente distintos são obtidos a partir das diferentes abordagens semiempíricas.

Os resultados mais próximos do valor experimental (ou convencionado) para H₂, N₂ e O₂ foram obtidos pelos métodos MNDO M, MNDO M e PM3 G, respectivamente. Nesse sentido, assim como para a energia total, a melhora na abordagem semiempírica não implica em melhores resultados. Os resultados obtidos pelos métodos MNDO, AM1 e PM3 concordam com os dados de Stewart (1989). De acordo com Atkins e Friedman (2005, p. 331-2), em geral, melhores resultados para entalpia de formação, potencial de ionização e comprimentos de ligação são obtidos pelo método PM3 e AM1 em relação ao método MNDO. Porém, há casos onde o método PM3 é muito pior que o MNDO.

Stewart (2004), em seu estudo comparativo da precisão de métodos semiempíricos e DFT na predição da entalpia de formação de várias moléculas orgânicas, encontrou os seguintes valores médios de erro para os métodos MNDO, AM1 e PM3: 15,38, 10,31 e 6,54 Kcal.mol⁻¹, sendo que os maiores erros foram de 223,0, 150,5 e 153,8 Kcal.mol⁻¹, respectivamente. Os valores médios e máximos de erros associados aos métodos DFT foram semelhantes ao PM3. Rocha e colaboradores (2006), reportam uma média de erro de 5,77 Kcal.mol⁻¹ para o método RM1, para as 1736 moléculas estudadas. Já os métodos PM6 e PM7 apresentam um erro médio

de 4,4 e 3,9 Kcal.mol⁻¹, respectivamente, para moléculas de importância bioquímica (STEWART, 2007 e 2013).

Tabela 6 – Comparação das entalpias de formação obtidas por diferentes métodos semiempíricos através dos *softwares* GAMESS (G) e MOPAC (M), para as moléculas H₂, N₂ e O₂.

Método	Entalpia de formação – ΔH _f (Kcal.mol ⁻¹)		
	H ₂	N ₂	O ₂
MNDO G	0,72201	8,27661	-15,33483
MNDO M	0,72062	8,25761	
AM1 G	-5,18101	11,16578	-27,04989
AM1 M	-5,18213	11,14841	
PM3 G	-13,39115	17,56604	-4,17548
PM3 M	-13,39251	17,54837	
RM1 G	-1,90144	31,80319	-20,68045
RM1 M	-1,90290	31,78737	
PM6 M	-25,73196	40,56887	
PM7 M	-32,01058	32,99041	

5.2 POTENCIAIS DE INTERAÇÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para os potenciais de interação estático, de correlação-polarização e de absorção, através dos orbitais moleculares calculados a partir de diferentes conjuntos de base, pelo método *ab initio* de HF-SCF. Esses resultados são comparados graficamente e através da análise multivariada de componentes principais.

Não foi possível, entretanto, obter os potenciais de interação a partir dos conjuntos de base WTBS, cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ, com exceção dos dois últimos conjuntos de base para a molécula H₂ em relação ao potencial estático, devido a incompatibilidades dos *outputs* gerados no cálculo de estrutura eletrônica molecular com os algoritmos empregados nos cálculos dos potenciais de interação. No caso das bases cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ, a incompatibilidade se refere à presença de funções de polarização tipo *f*, que não são previstas pelos algoritmos e, no caso da base WTBS, a razão da incompatibilidade não foi identificada.

5.2.1 Potencial Estático

O potencial estático avalia as interações Coulombianas entre o elétron incidente e os elétrons do alvo molecular. As Figuras 3, 4 e 5, ilustram os potenciais estáticos, expressos em unidades atômicas, das interações e-H₂, e-N₂ e e-O₂, respectivamente, em relação à distância radial do centro da ligação molecular, r , em raio de Bohr.

Para as três moléculas, as maiores intensidades do potencial estático ocorreram a uma distância radial do centro da ligação corresponde à, aproximadamente, $0,7 a_0$ para o H₂, $1,04 a_0$ para o N₂ e $1,13 a_0$ para o O₂, segundo os dados originais, isto é, sobre a região dos respectivos núcleos. Os potenciais apresentados nas figuras abaixo, encontram-se levemente deslocados para a esquerda em razão do emprego do método de interpolação *smooth bezier* para a suavização das curvas.

Diferenças relevantes são observadas nas Figuras 3, 4 e 5, bem como correlações entre os potenciais estáticos associados aos diferentes conjuntos de base, e ocorrem principalmente na região compreendida entre 0 e $r/2$, sendo r a distância internuclear da respectiva molécula.

No caso da interação e-H₂, verifica-se que os potenciais relacionados às bases MINI, cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ são bastante semelhantes entre si e, ao mesmo tempo, significativamente diferentes dos potenciais obtidos pelos demais conjuntos de base. Além disso, nota-se uma forte semelhança entre as curvas de potencial associadas às bases DZ, ADZ e UGBS, que diferem razoavelmente das curvas associadas aos conjuntos de base STO-6G, DZP e 6-311++G(2d,2p). Observa-se, portanto, uma tendência linear de decréscimo dos valores do potencial com o melhoramento do conjunto de base, com exceção da base MINI, que dá a mesma resposta que os conjuntos de base mais completos.

Já para as interações e-N₂ e e-O₂, não há diferenças tão nítidas. Enquanto o conjunto de base STO-6G está associado à curva mais alta de potencial estático para e-O₂, gera uma das curvas mais baixas em e-N₂. Isso a parte, observa-se um comportamento comum: em ambos os casos, os conjuntos de base DZ, ADZ e UGBS produzem curvas muito semelhantes (a curva ADZ encontra-se exatamente sobre a DZ), e mais profundas que àquelas obtidas pelas bases DZP e 6-311++G(2d,2p) (e Base1, para e-N₂).

Essas considerações referem-se ao comportamento na região de maior variação observada nos gráficos. Já os resultados da análise de componentes principais, ilustrada na Figura 6, mostra o comportamento dos conjuntos de base a partir de todos os dados obtidos pelo cálculo de potencial, para os quais r variou de 0,01 a $16,4 a_0$.

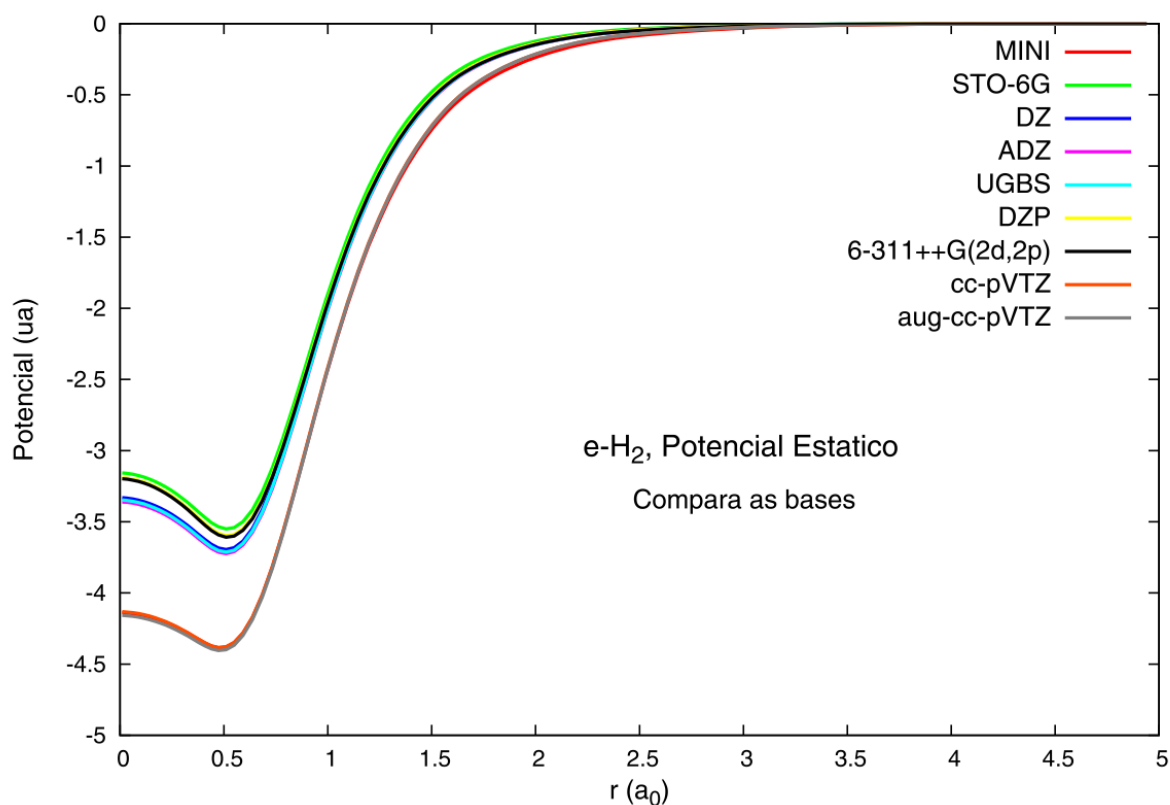


Figura 3 – Potenciais estáticos da interação e-H₂, associados a diferentes conjuntos de base.

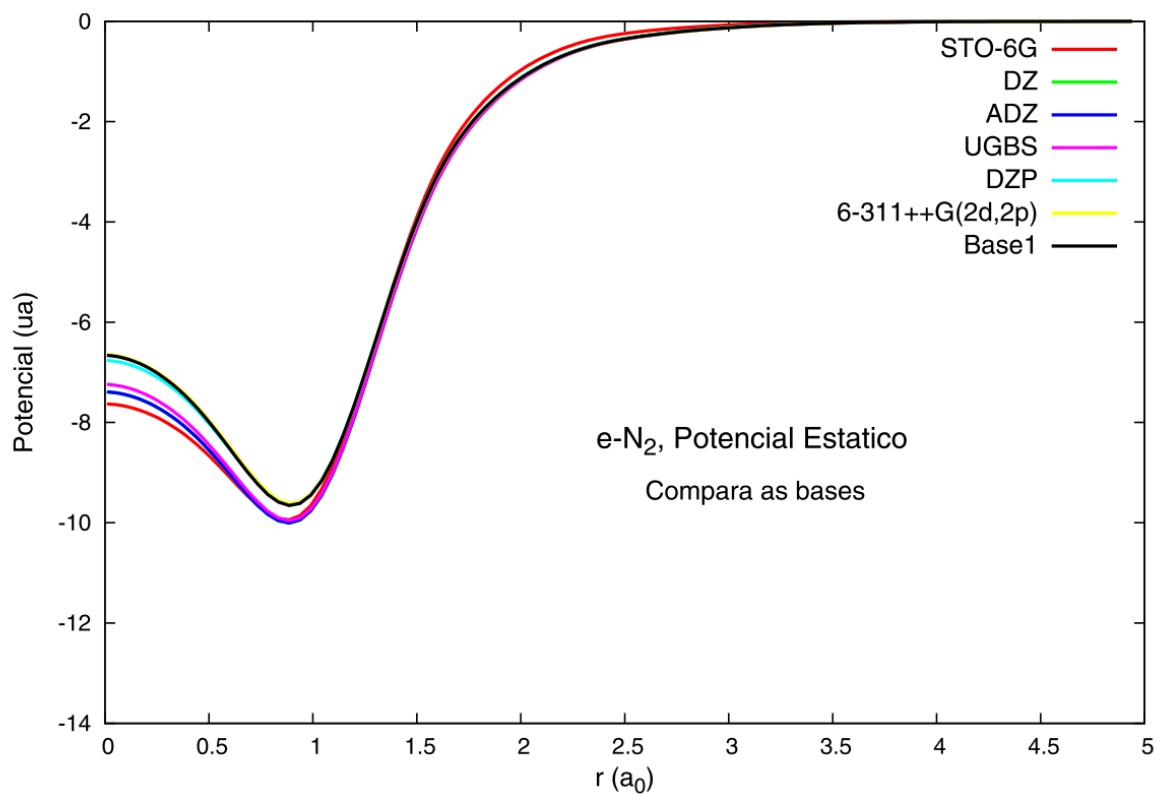


Figura 4 – Potenciais estáticos da interação e-N₂, associados a diferentes conjuntos de base.

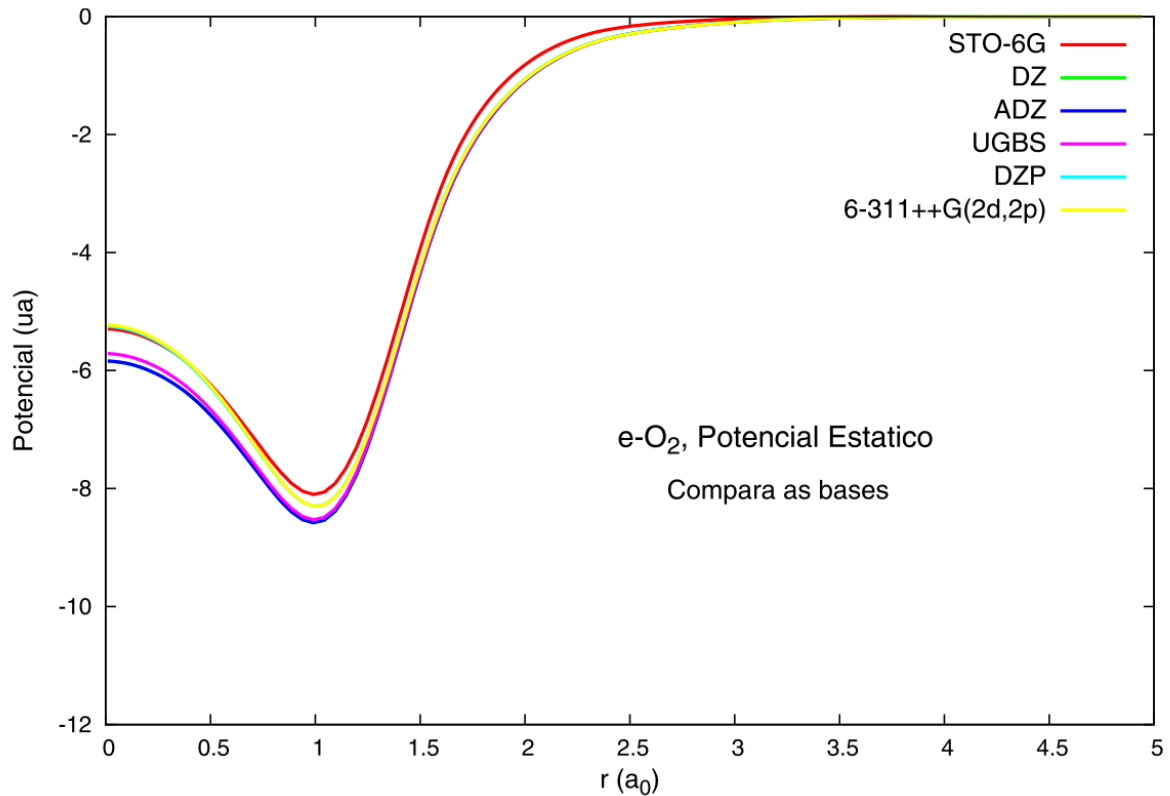


Figura 5 – Potenciais estáticos da interação e-O₂, associados a diferentes conjuntos de base.

A Figura 6 apresenta os resultados da análise de componentes principais para os potenciais estáticos das interações entre o elétron incidente e as moléculas alvo, respectivamente, H₂ (a), N₂ (b) e O₂ (c).

As duas componentes principais obtidas para e-H₂, e-N₂ e e-O₂ descrevem 84,7 %, 93,1 % e 83,6 % da variância total dos dados, respectivamente. Segundo Rencher (2002), ao menos 70 % da variância total devem ser explicados pelos primeiro e segundo componentes principais.

De acordo com a Figura 6.a, os conjuntos de base cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ possuem elevada correlação entre si e, embora resultados semelhantes tenham sido obtidos, não possuem correlação com a base MINI. Os conjuntos DZ e DZP também apresentam alta correlação entre si.

A ACP para a interação e-N₂ (Figura 6.b) corrobora os resultados observados na Figura 4, evidenciando uma forte correlação entre as bases DZ e ADZ, e entre os conjuntos de base 6-311++G(2d,2p) e Base1. Além disso, a análise diferencia também o conjunto STO-6G dos demais. Já na Figura 6.c, diferentemente do observado na Figura 5, verifica-se a distinção do conjunto de base DZ em relação aos demais.

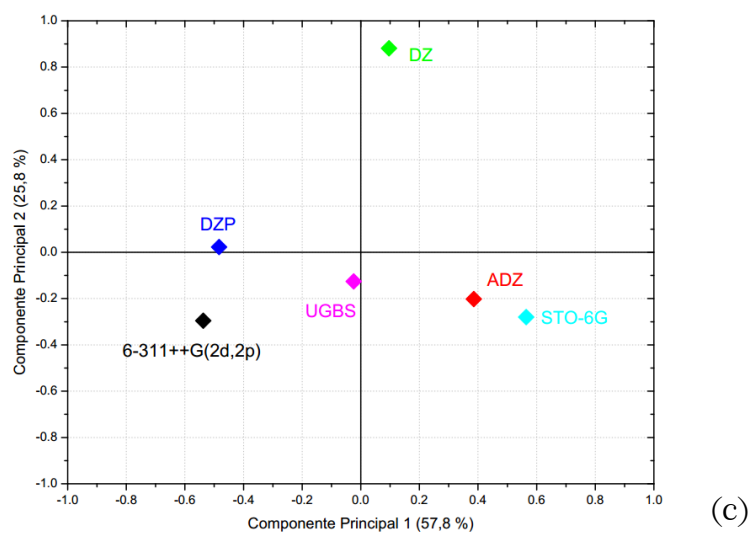
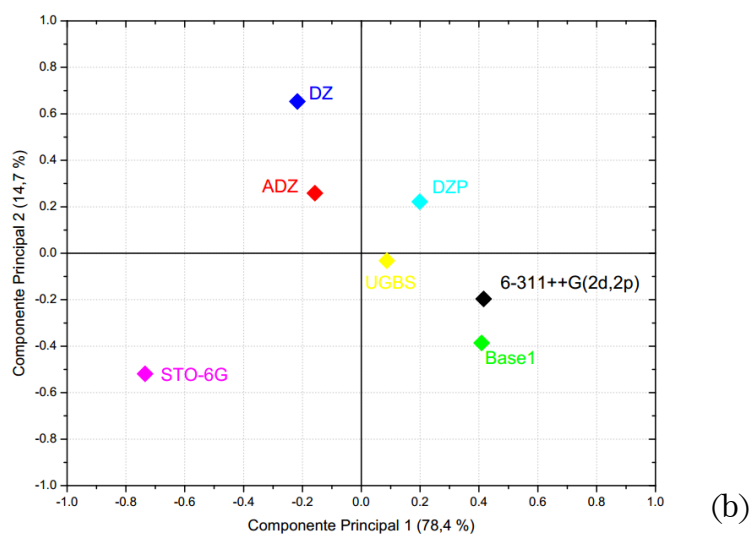
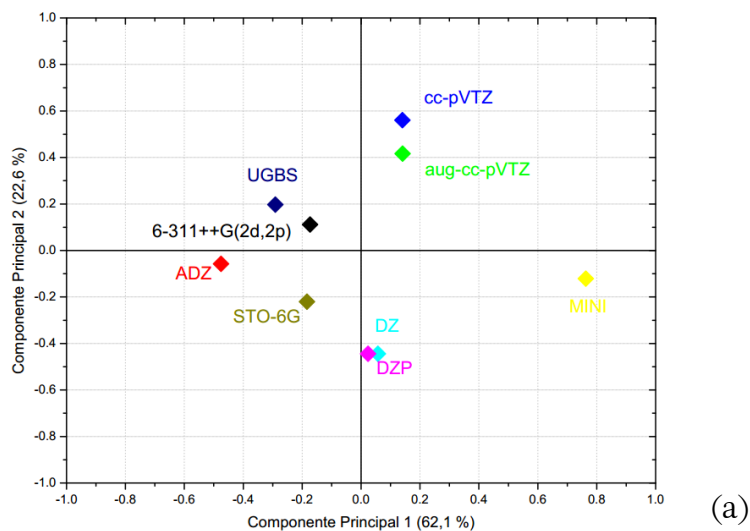


Figura 6 – Análise do Componente Principal (ACP) – escores para os potenciais estáticos das interações e-H₂ (a), e-N₂ (b) e e-O₂ (c).

5.2.2 Potencial de Correlação-polarização

Este potencial descreve as distorções na densidade de carga da molécula, provocadas pela interação dos elétrons incidentes com os elétrons do alvo, sendo o potencial de correlação de curto alcance e o potencial de polarização de longo alcance.

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam, respectivamente, uma comparação entre as curvas de potencial de correlação-polarização (PCoPol) associadas aos diferentes conjuntos de base para as interações entre o elétron incidente e as moléculas H₂, N₂ e O₂.

Nos três casos, o mínimo do potencial de correlação-polarização encontra-se sobre as ligações moleculares. O crescimento do potencial é tão mais suave quanto maior o comprimento da ligação, de modo que o potencial se estende gradualmente sobre toda a nuvem eletrônica até seu valor tender a zero.

Espera-se uma correspondência positiva entre um melhor potencial de correlação-polarização e a presença de funções de polarização nos conjuntos de base, uma vez que estas funções contribuem para a melhor descrição dos orbitais moleculares, ao considerarem as distorções dos orbitais atômicos devido à formação da ligação.

Embora não tenha sido observada uma correlação específica entre o potencial e as funções de polarização, para as três interações, verificou-se a tendência linear de aprofundamento do potencial de correlação-polarização através do uso de conjuntos de base mais completos, com exceção da base STO-6G para a interação e-O₂, cujo potencial apresentou-se mais profundo que os obtidos pelas bases DZ e ADZ.

Essas observações são corroboradas pelas análises de componentes principais, apresentadas na Figura 10, baseadas em todos os dados obtidos para o cálculo de potencial de correlação-polarização, para os quais r variou de 0,01 a 84,18 a_0 . As duas primeiras componentes principais obtidas descrevem 99,1 %, 99,6 % e 99,7 % das variâncias totais dos potenciais de correlação-polarização das interações e-H₂, e-N₂ e e-O₂, respectivamente.

Nas três interações, os conjuntos de base DZ, ADZ e UGBS (e STO-6G, na interação e-H₂) possuem uma forte correlação, assim como os conjuntos de base DZP e 6-311++G(2d,2p) (e Base1, na interação e-N₂). O comportamento da base MINI, em relação aos demais conjuntos de base é análogo ao observado para a base STO-6G, em e-N₂. Já o conjunto de base STO-6G, em e-O₂, mostrou-se independente das demais bases atômicas.

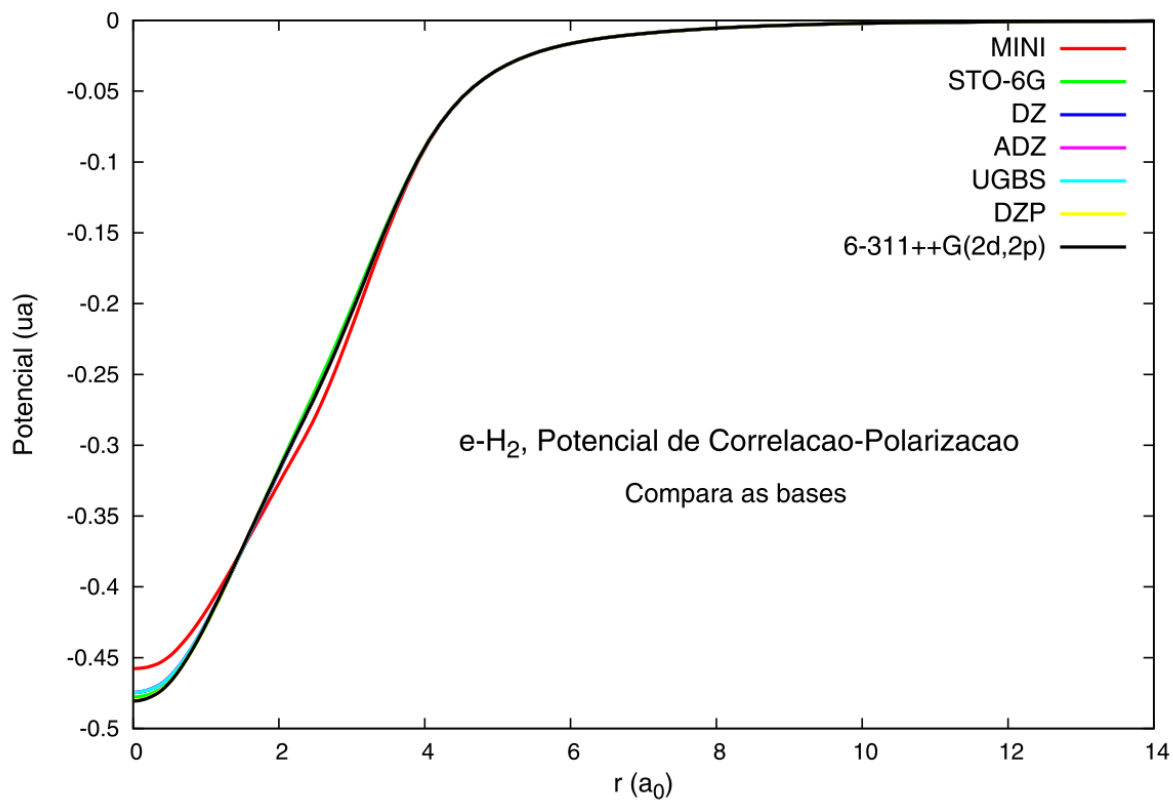


Figura 7 – Potenciais de correlação-polarização da interação e-H₂, associados a diferentes bases atômicas.

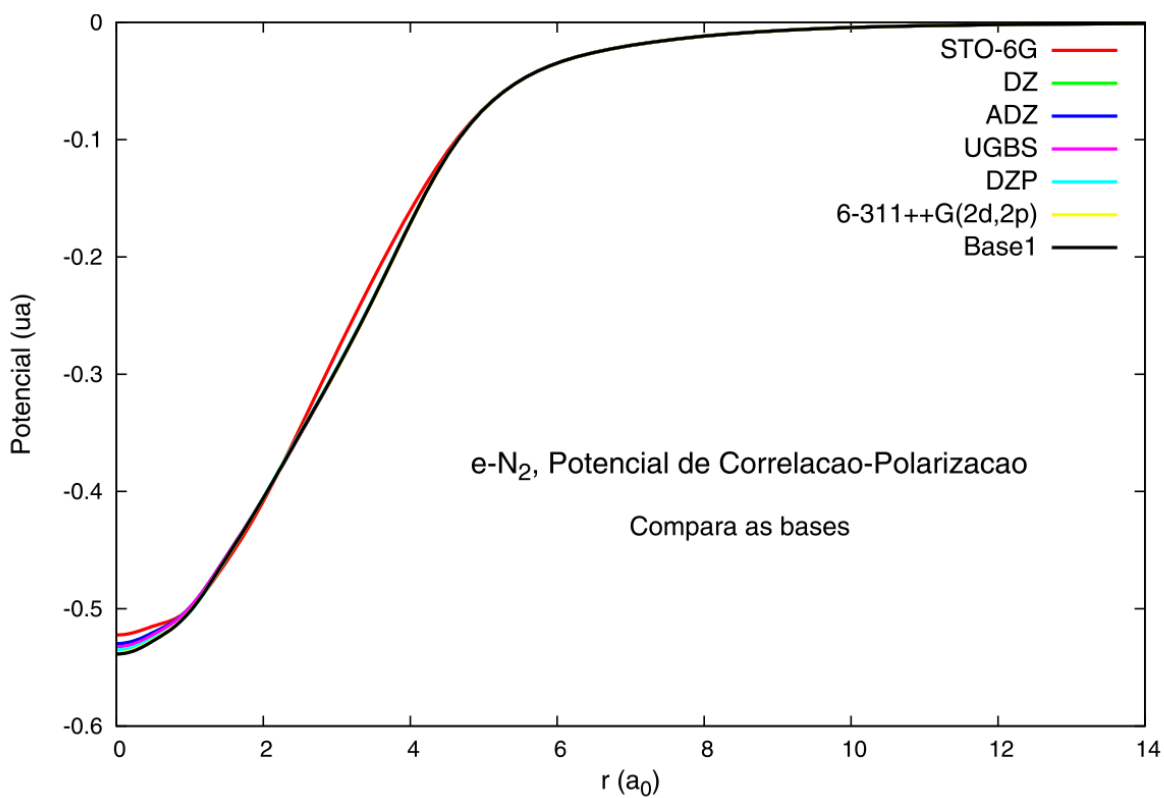


Figura 8 – Potenciais de correlação-polarização da interação e-N₂, associados a diferentes conjuntos de base.

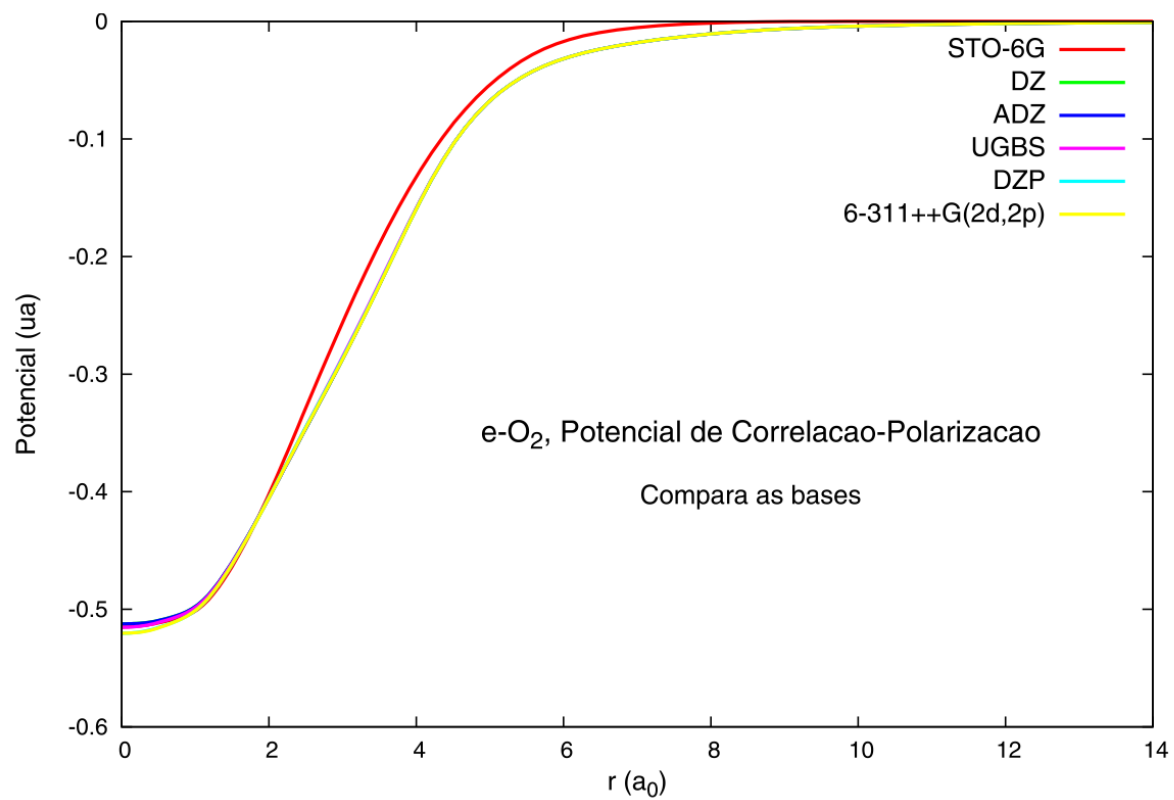


Figura 9 – Potenciais de correlação-polarização da interação $e-O_2$, associados a diferentes bases atômicas.

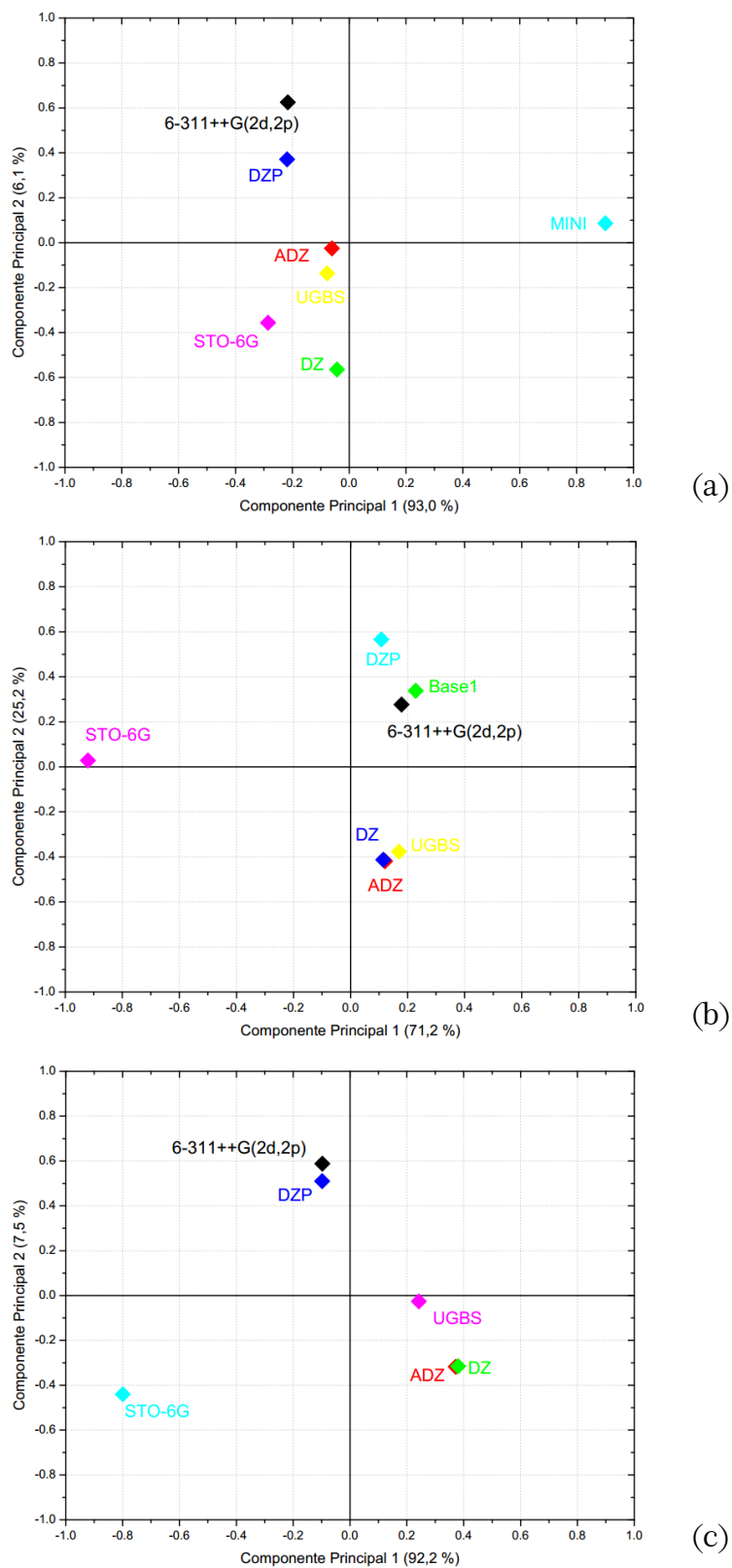


Figura 10 – Análise do Componente Principal (ACP) – escores para os potenciais de correlação-polarização das interações e-H₂ (a), e-N₂ (b) e e-O₂ (c).

5.2.3 Potencial de Absorção

Esse potencial leva em conta os estados excitados que ocorrem nas moléculas quando energias superiores ao limiar de excitações são transferidas pelo elétron incidente. Neste trabalho, o potencial de absorção foi calculado para uma energia incidência de 100 eV. Os resultados obtidos para as interações e-H₂, e e-N₂, são expostos nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

Os mínimos presentes nos potenciais de absorção das interações entre o elétron incidente e as moléculas de hidrogênio e nitrogênio, aparecem, em média, a uma distância radial de 1,14 a_o e 2,27 a_o , respectivamente, do centro da ligação. Distâncias estas que podem ser consideradas, qualitativamente, como a localização periférica da nuvem eletrônica. Esses resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que os efeitos da absorção ocorrem preferencialmente na superfície da molécula (JAIN, 1988).

Nesse sentido, espera-se que a presença de funções difusas nos conjuntos de base contribua para a obtenção de melhores potenciais de absorção, uma vez que estas descrevem os orbitais por distâncias maiores do núcleo. Essa correspondência, entretanto, não foi observada, visto que não há diferenças entre os potenciais obtidos pelos conjuntos de base DZ e ADZ (este sobrepõem aquele) e que os potenciais obtidos pelas bases 6-311++G(2d,2p) e Base1, que possuem funções difusas, apresentam o mesmo desempenho que o conjunto de base DZP.

Curvas significativamente diferentes são obtidas pelas bases mais simples em ambos os casos de interação, sendo que a MINI gera um potencial menos intenso e deslocado para a direita, enquanto o conjunto STO-6G dá origem a um potencial mais profundo.

Para o caso e-N₂, observa-se ainda a presença de duas formas de curva para o potencial, uma mais oblíqua, relacionada às bases STO-6G, DZ, ADZ e UGBS, e a outra mais simétrica, associada às bases DZP, 6-311++G(2d,2p) e Base1. A diferença no formato das curvas pode estar relacionada à descrição eletrônica molecular equivocada, devido à inversão de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Como dito anteriormente, os efeitos da absorção são mais relevantes na superfície da molécula e, portanto, os orbitais de fronteira são os de maior importância na descrição desse potencial.

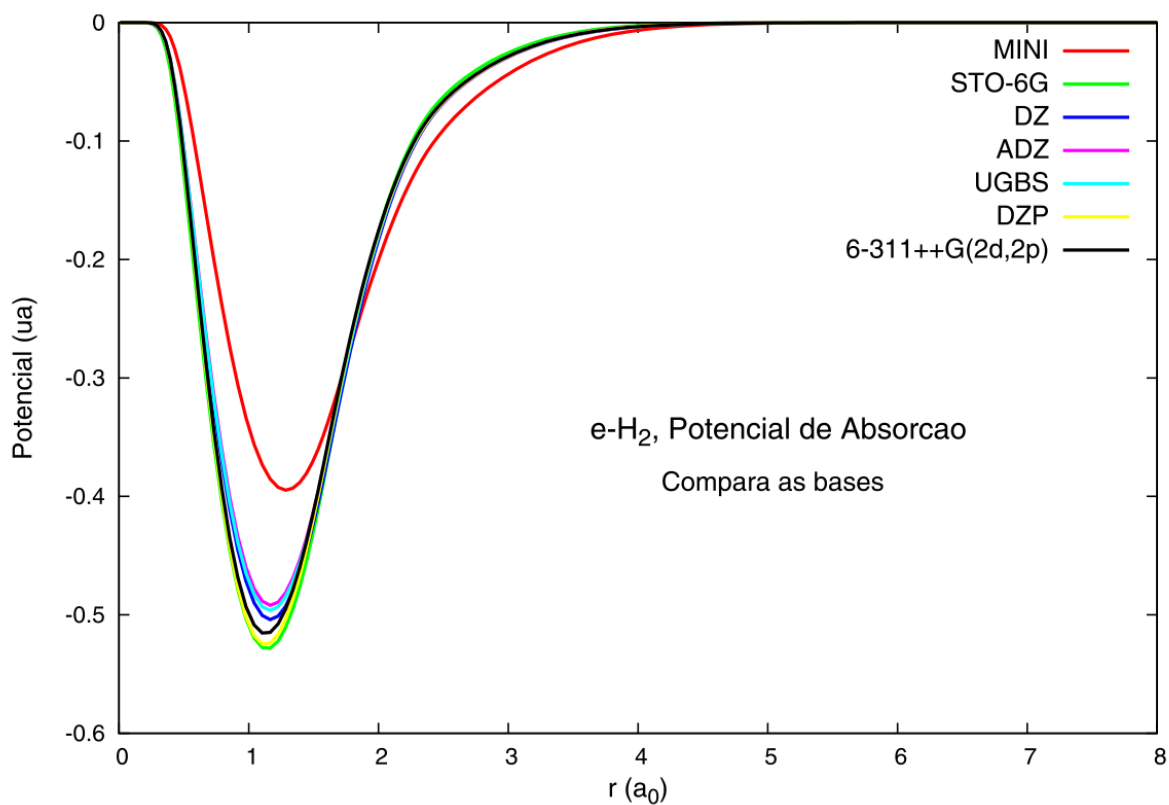


Figura 11 – Potenciais de absorção da interação e-H₂, associados a diferentes conjuntos de base.

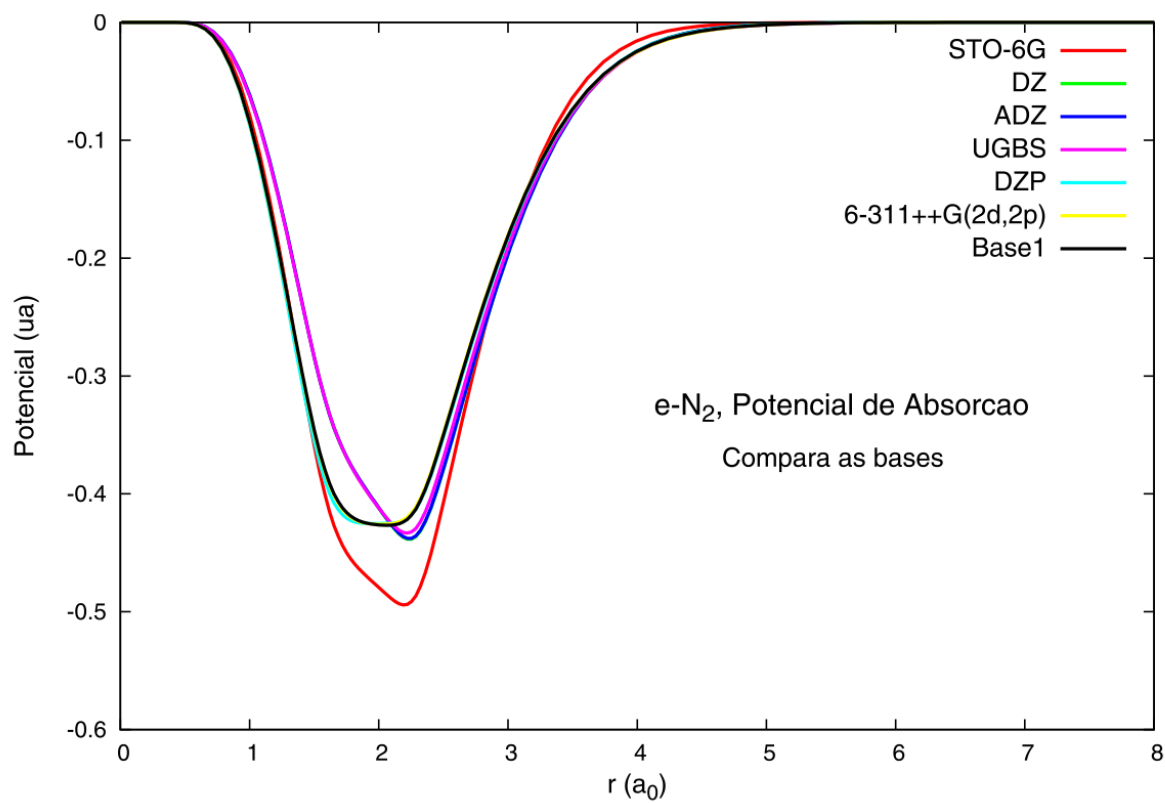


Figura 12 – Potenciais de absorção da interação e-N₂, associados a diferentes conjuntos de base.

Para a análise de componentes principais, foram utilizados todos os dados obtidos pelo cálculo de potencial de absorção, para os quais r variou de 0,01 a 16,4 a_o (Figura 13). Para ambas as interações, as duas primeiras componentes principais obtidas descrevem 92,1 % da variância total dos dados. O comportamento da base MINI, em relação às demais, é análogo ao da base STO-6G, na Figura 13.b. Em e-N₂, são observadas fortes correlações entre os conjuntos de base DZ e ADZ e entre as bases 6-311++G(2d,2p) e Base1.

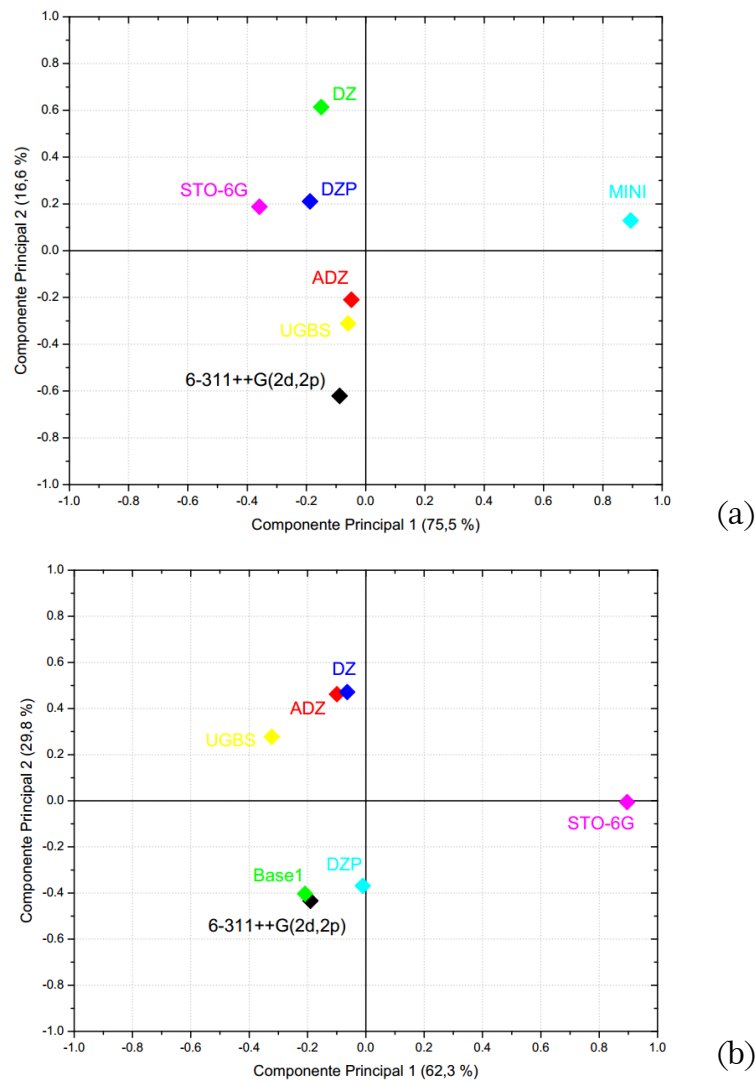


Figura 13 – Análise do Componente Principal (PCA) para os potenciais de absorção das interações e-H₂ (a) e e-N₂ (b).

5.3 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para as seções de choque diferenciais elásticas dos espalhamentos e-H₂ e e-N₂, nas abordagens PET-PCoPol e PET-PAb, associados aos diferentes conjuntos de base. Esses resultados são comparados graficamente, com dados experimentais e através da análise multivariada de componentes principais.

Não foi possível, entretanto, obter as seções de choque diferenciais elásticas para o espalhamento e-O₂, pois era necessária uma etapa extra, que consistia em considerar as possíveis configurações de *spin*, uma vez que o cálculo envolve uma molécula de camada aberta. Esses resultados não foram relatados neste trabalho, pois apresentaram erros cuja origem não conseguimos identificar.

5.3.1 Abordagem PET-PCoPol

A inclusão do potencial de correlação-polarização no cálculo de espalhamento para energias de incidência baixas e intermediárias é de grande importância para a obtenção de melhores concordâncias com os resultados experimentais. A presença deste potencial na descrição do espalhamento resulta em seções de choque diferenciais maiores nos pequenos ângulos (WEISS, 2013, p. 81). As seções de choque obtidas neste trabalho apresentaram influência marcante do potencial de correlação-polarização, embora tais comparações não sejam exibidas aqui, por não se configurarem pertinentes às discussões.

Para o espalhamento e-H₂ (Figura 14), obteve-se uma excelente concordância das seções de choque associadas a todos os conjuntos de base, exceto a base MINI, com os dados experimentais de Khakoo e Trajmar (1986), para a energia de incidência de 30 eV.

Em relação ao espalhamento e-N₂ (Figura 15), as seções de choque obtidas a partir dos conjuntos de base STO-6G, DZ, DZP e Base1, apresentaram oscilações que não correspondem a um comportamento físico. A causa mais provável desse comportamento, é que o valor de $l_{máx}$, utilizado nas expansões do cálculo de espalhamento, não tenha sido suficiente para essa energia (LEE et al., 2012). Neste caso, a concordância com os dados experimentais obtidos por Gote e Ehrhardt (1995) e por Nickel et al. (1988), é considerada satisfatória.

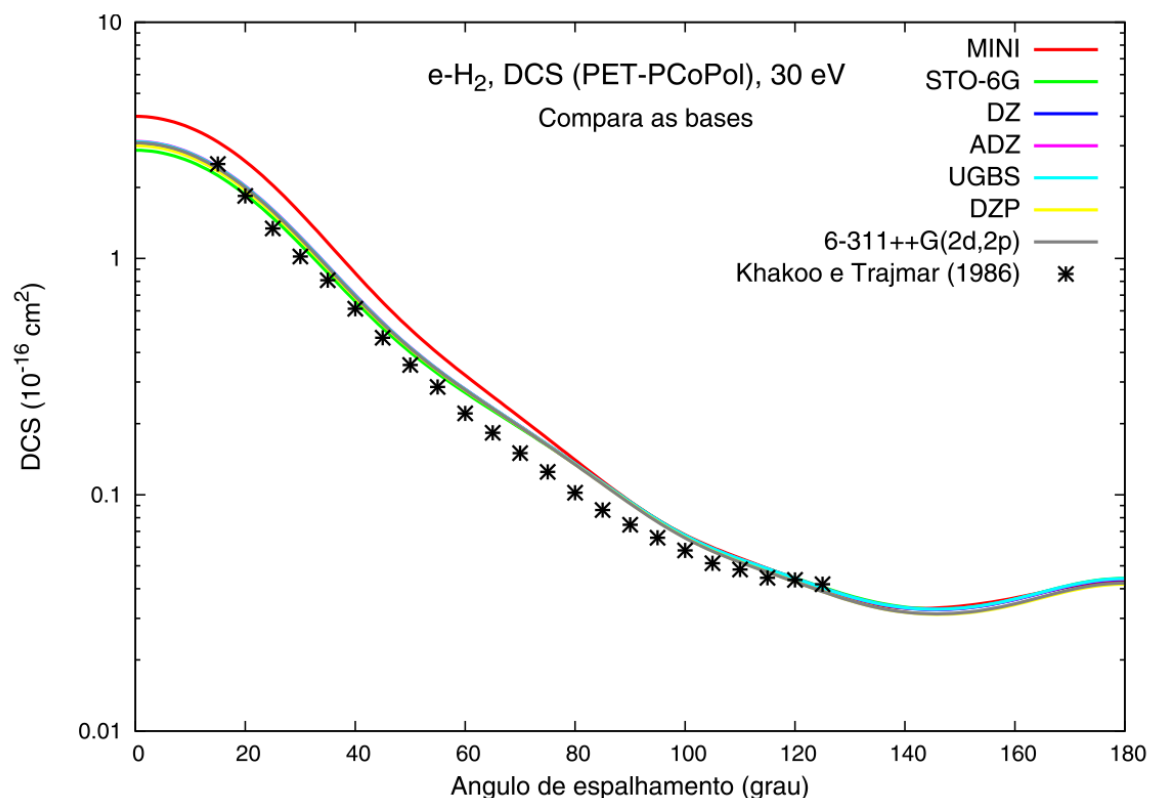


Figura 14 – Seções de choque diferenciais do espalhamento elástico e-H₂, para energia de incidência de 30 eV, obtida pela abordagem PET-PCoPol, associadas a diferentes conjuntos de base.

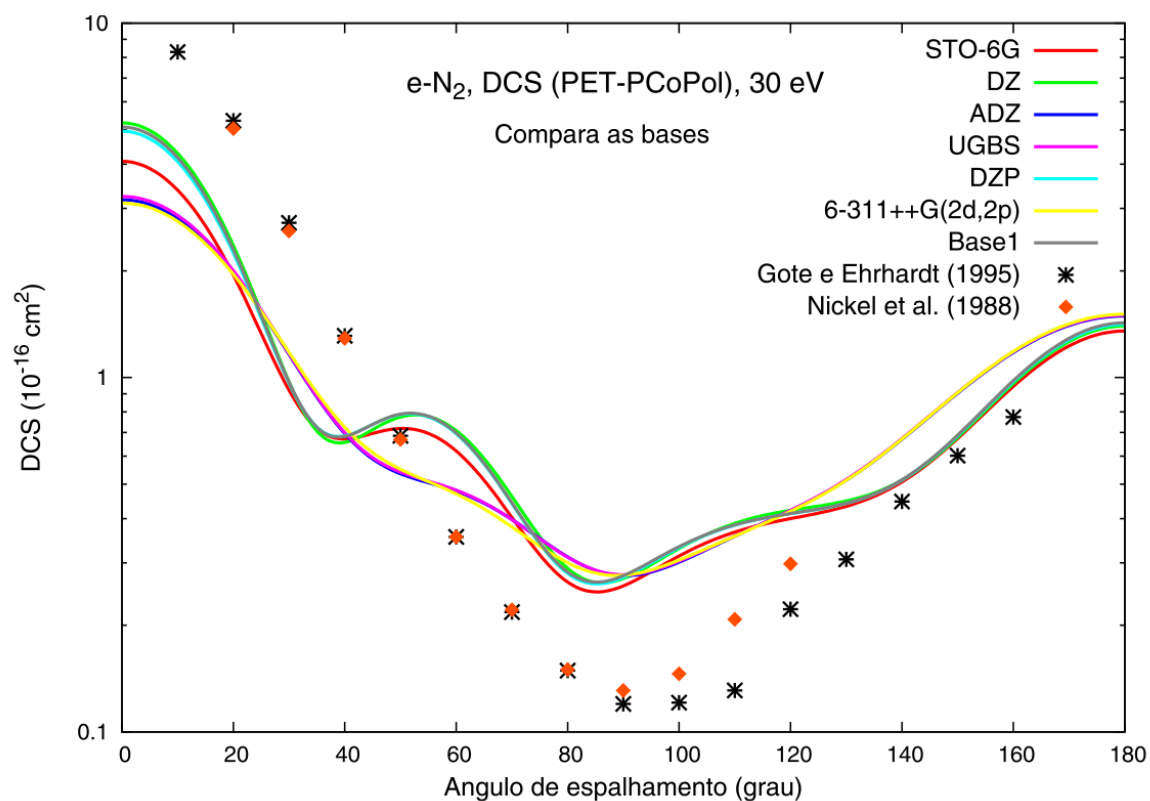
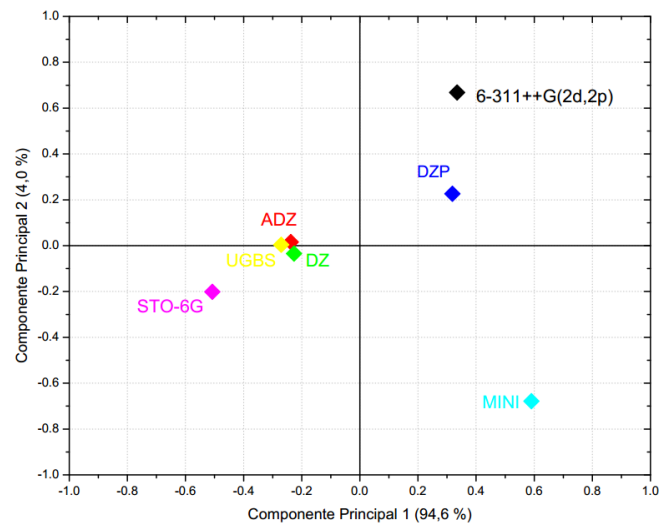


Figura 15 – Seções de choque diferenciais do espalhamento elástico e-N₂, para energia de incidência de 30 eV, obtida pela abordagem PET-PCoPol, associadas a diferentes conjuntos de base.

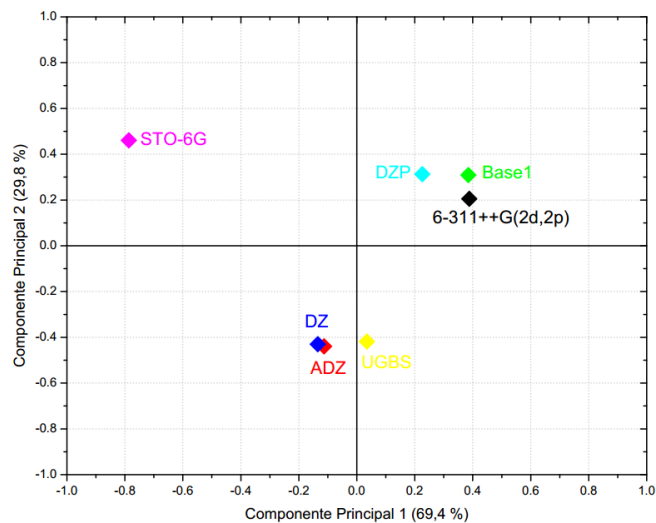
Na análise de componentes principais (Figura 16), foram obtidas duas componentes principais que descrevem 98,6 % da variância total dos dados para o espalhamento e-H₂ e 99,2 % da variância total dos dados para o espalhamento e-N₂.

Observa-se na Figura 16.a, a independência da base MINI, em relação aos demais conjuntos de base, assim como da base STO-6G, na Figura 16.b. Esse comportamento reflete as diferenças expressivas das curvas de DCS relacionadas a essas bases (Figuras 14 e 15).

Verifica-se elevada correlação entre os conjuntos de base DZ, ADZ e UGBS, no espalhamento e-H₂. Nota-se, ainda, que há alta correlação entre os conjuntos de base DZP, Base1 e 6-311++G(2d,2p) e uma forte correlação entre as bases DZ e ADZ, para o espalhamento e-N₂.



(a)



(b)

Figura 16 – Análise do Componente Principal (ACP) – escores para as DCS, obtidas pela abordagem PET-PCoPol, à 30 eV, do espalhamento e-H₂ (a) e e-N₂ (b).

5.3.2 Abordagem PET-PAb

A inclusão do potencial de absorção em cálculos de espalhamento envolvendo altas energias de incidência provoca uma redução das seções de choque diferenciais elásticas, uma vez que deduz as partículas absorvidas, envolvidas em processos inelásticos, do cômputo final. Esse efeito foi observado moderadamente em comparações dos resultados com e sem potencial de absorção obtidos neste trabalho, não sendo apresentados, entretanto, por não serem pertinentes ao propósito do estudo.

A Figura 17 mostra os resultados do cálculo de seção de choque do espalhamento e-H₂, obtidos pelos diferentes conjuntos de base. Verifica-se uma ótima concordância com os dados experimentais de Khakoo e Trajmar (1986), para a energia de 100 eV, especialmente com a base MINI. Nota-se, também, que o comportamento diverso deste conjunto de base observado para o potencial de absorção é transmitido à seção de choque diferencial, do mesmo modo que as diferenças geradas no potencial de correlação-polarização são transferidas à seção de choque obtida com a inclusão do PCoPol (Figura 14).

Em relação ao espalhamento e-N₂ (Figura 18), as diferenças observadas no potencial de absorção pela base STO-6G não parecem ter influência sobre a seção de choque, uma vez que seu desempenho se assemelha ao dos demais conjuntos de base. Obteve-se uma boa concordância entre as seções de choque calculadas e os valores experimentais dados por Gote e Ehrhardt (1995) e Nickel et al. (1988).

Na análise de componentes principais do espalhamento e-H₂ e e-N₂ foram encontradas duas componentes principais que descrevem 97,2 % e 99,2 % da variância total dos dados, respectivamente. Apesar do exposto anteriormente, o conjunto de base STO-6G apresentou características distintas das demais bases, em e-N₂, não sendo observada a mesma situação para o conjunto de base MINI, em e-H₂.

Observa-se, na Figura 19.a, também a correlação entre os conjuntos de base STO-6G, ADZ, DZ e UGBS, no espalhamento e-H₂, e, na Figura 19.b, fortes correlações entre os conjuntos de base DZP, Base1 e 6-311++G(2d,2p) e entre os conjuntos de bases DZ e ADZ, no espalhamento e-N₂.

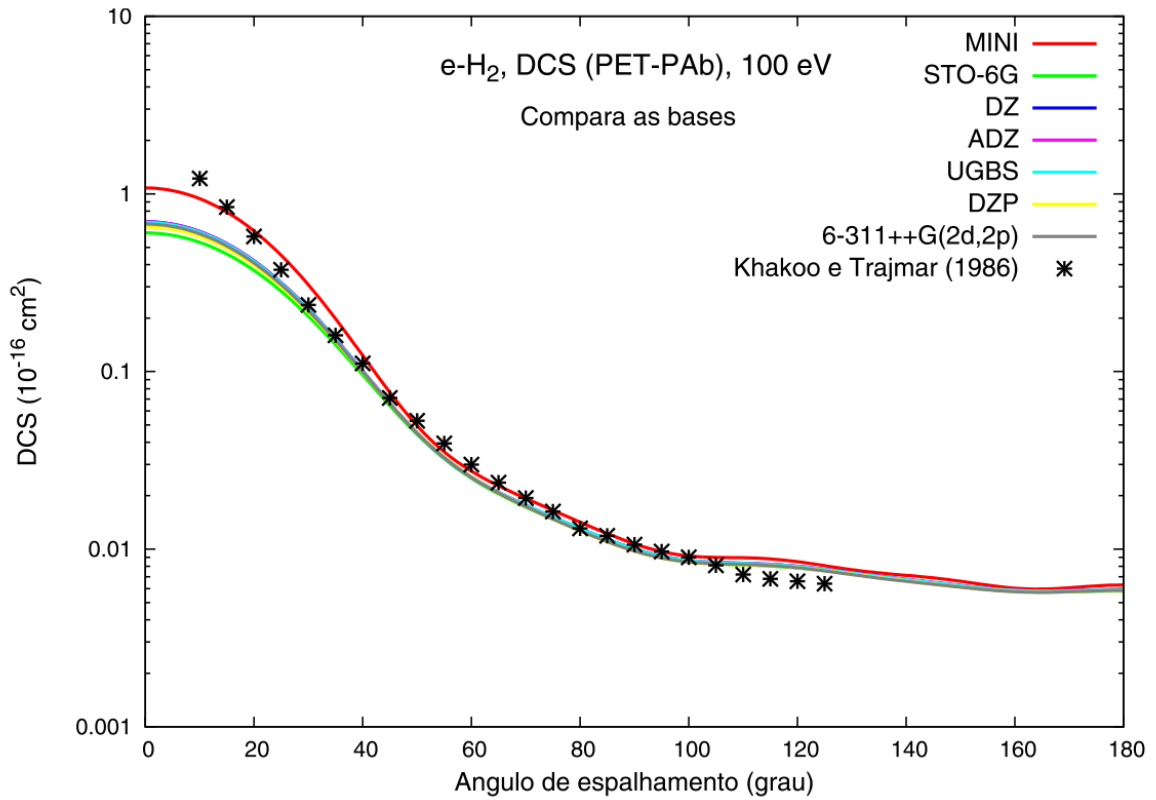


Figura 17 – Seções de choque diferenciais do espalhamento elástico e-H₂, para energia de incidência de 100 eV, obtida pela abordagem PET-PAb, associadas a diferentes conjuntos de base.

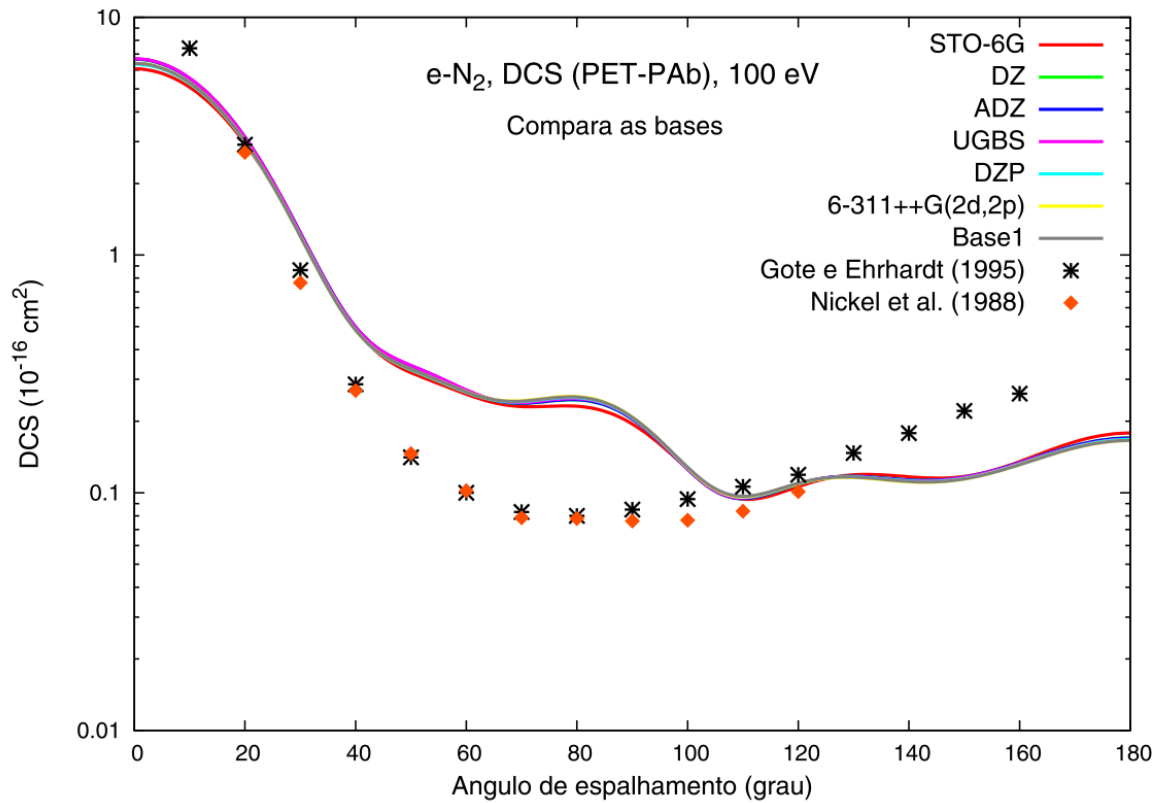


Figura 18 – Seções de choque diferenciais do espalhamento elástico e-N₂, para energia de incidência de 100 eV, obtida pela abordagem PET-PAb, associadas a diferentes conjuntos de base.

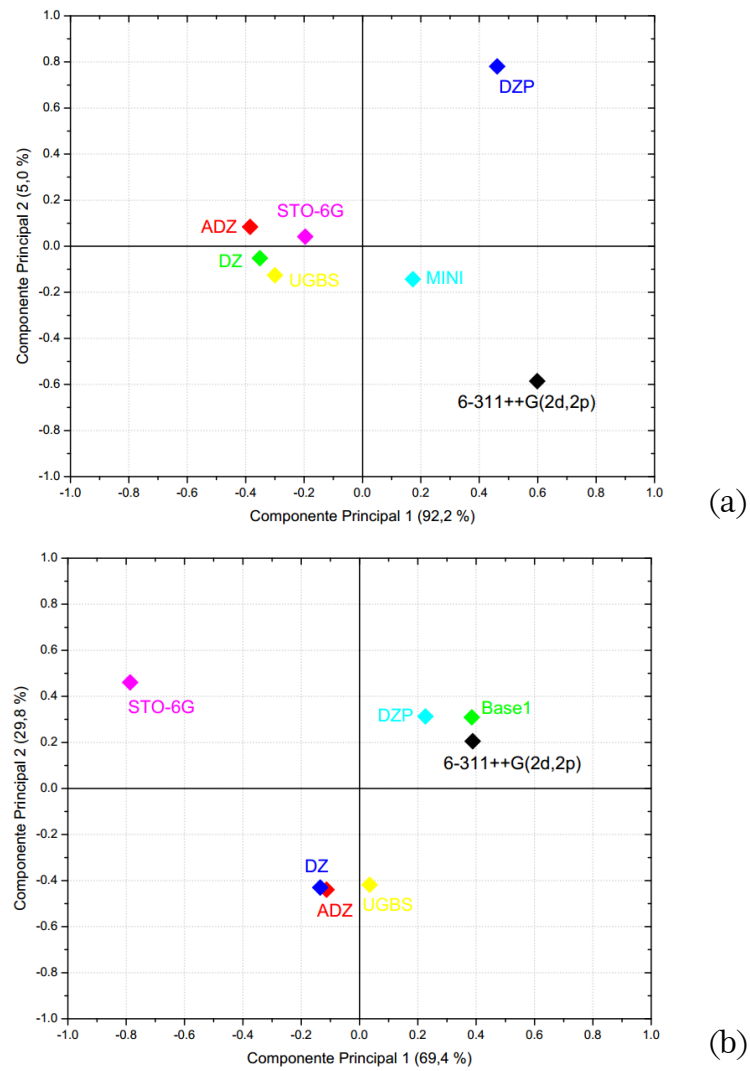


Figura 19 – Análise do Componente Principal (ACP) – escores para as DCS, obtidas pela abordagem PET-PAb, à 100 eV, do espalhamento e-H₂ (a) e e-N₂ (b).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com relação à estrutura eletrônica molecular, o método *ab initio* teve um desempenho superior aos métodos semiempíricos analisados, observando-se uma melhora contínua das energias totais moleculares com o aumento dos conjuntos de bases. Verificou-se também a seguinte ordem de importância para uma boa descrição da estrutura eletrônica: número de funções contraídas para os orbitais de valência > funções de polarização associadas ao primeiro orbital virtual > funções difusas > funções de polarização para orbitais virtuais mais distantes.

De maneira geral, houve boas ou razoáveis concordâncias entre as energias orbitais obtidas via método *ab initio* e via métodos semiempíricos. As inversões em energia ocorridas entre os orbitais $1\pi_u$ e $3\sigma_g$ do N_2 , foram associadas à negligência dos efeitos de correlação eletrônica, constituindo, portanto, em uma falha intrínseca do método HF-SCF. Além disso, obteve-se uma ótima concordância entre as propriedades moleculares calculadas pelos *softwares* GAMESS e MOPAC, na abordagem semiempírica. Quanto aos métodos semiempíricos, não houve correspondência entre melhores resultados para as propriedades moleculares e os métodos de maior refinamento teórico e de parâmetros. Em geral, foram os métodos MNDO e AM1 os responsáveis pelos resultados mais consoantes ao esperado.

Quanto ao estudo dos efeitos dos conjuntos de base sobre os potenciais de interação e seções de choque diferenciais elásticas do espalhamento elétron-molécula, as seguintes considerações podem ser feitas.

A versão computacional do Método das Frações Continuadas aqui utilizada, está em desenvolvimento. Os resultados calculados nem sempre apresentam boa concordância com os dados experimentais, em situações em que outros métodos já obtiveram mais êxito. Nas moléculas estudadas, a descrição do espalhamento e- H_2 foi muito boa, enquanto para o espalhamento e- N_2 foi apenas satisfatória.

As comparações entre os conjuntos de base não são afetadas pelas limitações do código computacional, e devem permanecer válidas à medida que este for aperfeiçoado. Um aprofundamento de estudos como este pode auxiliar na escolha dos conjuntos de base a serem adotados nos estudos de espalhamento.

Em todas as comparações, os conjuntos de base mínimos MINI, para a molécula de hidrogênio, e STO-6G para as moléculas de nitrogênio e oxigênio, apresentaram comportamento anômalo em relação às demais. Nesse sentido, as seções de choque mostraram-se sensíveis, em maior ou menor grau, às diferenças presentes nos potenciais de interação a ela

associados. Um aprofundamento imediato deste trabalho é a análise de bases mais ou menos eficientes na obtenção de potenciais modelo.

A análise de componentes principais, também evidenciou a dessemelhança dos conjuntos de base MINI e STO-6G (para N_2 e O_2), em relação aos demais conjuntos de base. Na maior parte dos casos, foram observadas e constatadas, através da análise de ACP, correlações entre os conjuntos de base DZ, ADZ e UGBS (e STO-6G, no caso do H_2) e entre os conjuntos de base DZP e 6-311++G(2d,2p) (e Base1, no caso do N_2). Em vista disso, a técnica de análise de componentes principais foi eficiente ao explicar de 83,6 a 99,7 % da variância total dos dados.

REFERÊNCIAS

ARRUDA, Priscilla M. **Algumas Considerações Sobre Conjuntos de Base para Cálculos de Propriedades Elétricas**. 2009. 133 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

ATKINS, Peter; FRIEDMAN, Ronald. **Molecular Quantum Mechanics**. 4. ed. Oxford; New York: Oxford University Press Inc., 2005.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 1.

BATES, D. R. et al. Dissociation, recombination and attachment processes in the upper atmosphere I: the rate of recombination. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 170, n. 942, p. 322-340, 1939.

BENSHLOMO, Sigalit B.; KALDOR, Uzi. N₂ excitations below 15 eV by the multireference coupledcluster method. **J. Chem. Phys.**, v. 92, p. 3680-3682, 1990.

BOUDAÏFFA, Badia et al. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. **Science**, v. 287, p. 1658–1660, 2000.

CASIDA, Mark E. et al. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. **J. Chem. Phys.**, v. 108, p. 4439-4449, 1998.

CASTRO, E.V.R.; JORGE, F.E. Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the Periodic Table. **J. Chem. Phys.**, v. 108, n. 13, p. 5225-5229, 1998.

CEOLIN, G. A. **Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade quádrupla Zeta De Valência para os Átomos de Rb Até Xe**. 2013. 96 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

DAVIDSON, Ernest R.; FELLER, David. Basis Set Selection for Molecular Calculations. **Chem. Rev.**, v. 86, p. 681-696, 1986.

DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. A Semiempirical Model for the Two-Center Repulsion Integrals in the NDDO Formalism. **Theor. Chim. Acta**, v. 46, p. 89-104, 1977a.

_____. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 99, n. 15, p. 4899-4907, 1977b.

DEWAR, M.J.S. et al. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.

DUNNING, T. H. Jr. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. **J. Chem. Phys.**, v. 53, n. 7, p. 2823-2833, 1970.

_____. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.

DUNNING, T. H. Jr.; HAY, P. J.; SCHAEFER III, H. F. (Ed.). **In Methods of Electronic Structure Theory**. PLENUM PRESS, 1977, 2 v.

FELLER, D. The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. **J. Comp. Chem.**, v. 17, n. 13, p. 1571-1586, 1996.

FENG, Hao; SUN, Weiguo; MORRISON, Michael A. Parameter-free nonadiabatic correlation-polarization potential for vibrational excitation in electron-molecule scattering: Application to e-N₂ collisions. **Phys. Rev. A**, v. 68, p. 062709, 2003.

FREITAS, Thiago C. **Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Relevância Biológica: fase gasosa, microssolvatação e fase condensada**. 2012. 149 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

FRIDMAN, Alexander. **Plasma Chemistry**, Cambridge University Press, New York, 2008.

FRISCH, Michael J.; POPLE, John A.; Binkley, J. Stephen. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. **J. Chem. Phys.**, v. 80, n. 7, p. 3265-3269, 1984.

GAMESS – *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*. **Introduction**. Department of Chemistry, Iowa State University, 2014. Disponível em: <<http://www.msg.ameslab.gov/gamess/documentation.html>>. Acesso em: 29 mai. 2015.

GOMEZ, E. et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review. **J. Hazard. Mater.**, v. 161, p. 614-626, 2009.

GOTE, M.; EHRHARDT, H. Rotational excitation of diatomic molecules at intermediate energies: absolute differential state-to-state transition cross sections for electron scattering from N₂, Cl₂, CO and HCl. **J. Phys. B**, v. 28, p. 3957, 1995.

GUIMARÃES, Amanda R. **Geração, Contração e Polarização de Bases Gaussianas para Cálculos Quânticos de Átomos e Moléculas**. 2013. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

HEHRE, W. J.; POPLE, J. A.; STEWART, R. F. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 51, n. 6, p. 2657-2664, 1969.

HAMEL, Sébastien; CASIDA, Mark E.; SALAHUB, Dennis R. Assessment of the quality of orbital energies in resolution-of-the-identity Hartree–Fock calculations using deMon auxiliary basis sets. **J. Chem. Phys.**, v. 114, p. 7342, 2001.

HOLLAUER, Eduardo. **Química Quântica**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HORÁČEK, J.; SAZAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. **Phys. Rev. A**, v. 28, n. 4, p. 2151-2156, 1983.

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of diatomic molecules**. Van Nostrand Reinhold Co., 1979, 4 v.

HUTTER, Jürg. **Lecture Notes in Computational Chemistry: Electronic Structure Theory**. Physical Chemistry Institute, University of Zurich. Zurich, 2005.

HUZINAGA, S. et al. **In Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations**. Amsterdam: Elsevier, 1984.

HUZINAGA, S.; KLOBUKOWSKI, M. Well-tempered Gaussian Basis Sets for the Calculation of Matrix Hartree-Fock Wavefunctions. **Chem. Phys. Lett.**, v. 212, p. 260-264, 1993.

ILLENBERGER, E.; SWIDEREK, P. Electron-driven molecular processes: A general introduction. **Eur. Phys. J. D**, v. 35, p. 173-176, 2005.

JAIN, A. Theoretical study of the total (elastic + inelastic) cross sections for electron-H₂O(NH₃) scattering at 10-3000 eV. **J. Phys. B**, v. 21, p. 905-924, 1988.

JAIN, A.; BALUJA, K. L. Total (elastic plus inelastic) cross sections for electron scattering from diatomic and polyatomic molecules at 10-5000 eV: H₂, Li₂, HF, CH₄, N₂, CO, C₂H₂, HCN, O₂, HCl, H₂S, PH₃, SiH₄ and CO₂. **Phys. Rev. A**, v. 45, p. 202-218, 1992.

JAMORSKI, Christine; CASIDA, Mark E.; SALAHUB, Dennis R. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density functional response theory: N₂ as a case study. **J. Chem. Phys.**, v. 104, p. 5134-5147, 1996.

KHAKOO, M. A.; TRAJMAR, S. Elastic electron scattering cross sections for molecular hydrogen. **Phys. Rev. A**, v. 34, n. 1, p. 138-145, 1986.

LASCHUK, Eduardo F. **Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos**. 2005. 143 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

LAURENDEAU, Normand M. **Statistical Thermodynamics: fundamentals and applications**. New York: Cambridge University Press, 2005.

LEE, M. T. et al. The method of continued fractions for electron (positron) – atom scattering. **J. Phys. B**, v. 28, p. L229-L305, 1995.

_____. Electron scattering by methanol and ethanol: a joint theoretical-experimental investigation. **J. Chem. Phys.**, v. 136, p. 114311(1-7), 2012.

LEVINE, Ira N. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 2.

LIMA, M. A. P.; MCKOY, V. Aspects of the Schwinger multichannel variational formulation. **Phys. Rev. A**, v. 38, n. 1, p. 501-503, 1988.

LUCCHESI, R. R.; McKOY, V. Application of the Schwinger variational principle to electron-ion scattering in the static-exchange approximation. **Phys. Rev. A**, v. 21, p. 112-123, 1980.

MARTINS, Lucas S. C. **Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado de Qualidade Quádrupla Zeta de Valência para os Átomos K e Sc–Kr**: aplicação em cálculos HF, MP2 e DFT de propriedades elétricas moleculares. 2013. 77f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

MOPAC[®]. Disponível em: <<http://openmopac.net/>>. Acesso em: 29 mai. 2015.

NAKATA, Ayako; TSUNEDA, Takao. Density functional theory for comprehensive orbital energy calculations. **J. Chem. Phys.**, v. 139, 064102, 2013.

NESBET, R. K. Electronic Structure of N₂, CO, and BF. **J. Chem. Phys.**, v. 40, p. 3619-3633, 1964.

NICKEL, J. C. et al. Absolute elastic differential electron scattering cross sections for carbon monoxide and molecular nitrogen in the intermediate energy region. **J. Phys. B**, v. 21, p. 1867-1877, 1988.

NIST – National Institute of Standards and Technology. **Fundamental Physical Constants**. Disponível em: <[http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?bohrrada0|search_for=atomnuc!](http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?bohrrada0|search_for=atomnuc!>)>. Acesso em: 14 set. 2016.

OLIVEIRA, Heibbe C. B. de. **Um Procedimento Analítico para o Cálculo das Integrais Bi-elétrônicas em Métodos de Mecânica Quântica Molecular**. 2008. 186 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

PADIAL, N. T.; NORCROSS, D. W. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. **Phys. Rev. A**, v. 29, p. 1742-1748, 1984.

PASTEGA, Diego F. **Colisão de Elétrons de Baixa Energia com Moléculas de Acetona, Acetaldeído e Glicolaldeído**. 2013. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

PEARSON, Ralph G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 83, p. 8440-8441, 1986.

PESSOA, Oséias A. **Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no Método de Frações Continuadas**. 2009. 187 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PILAR, Frank L. **Elementary Quantum Chemistry**. 2 ed. New York: Dover Publications, Inc. 1990.

PINHO, Adriane S. F. **Seções de Choque para Espalhamento Inelástico de Pósitrons por Moléculas**. 2012. 110 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

PIROUETTE. **Pirouette Multivariate Data Analysis Software**. Version 4.5, Infometrix, Inc., 2014.

RENCHER, A. C. **Methods of Multivariate Analysis**. John Wiley & Sons, Inc. Publication, p. 727, 2 ed, 2002.

RIBEIRO, E. M. S. **Aplicação do Método de Frações Continuadas ao Espalhamento de Elétrons**. 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

RINKE, Patrick. **Electronic Structure Theory**. Fritz Haber Institute – Max Planck Society. Berlin, 2014.

ROCHA, G.B. et al. RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **J. Comput. Chem.**, v. 27, n. 10, p. 1101-1111, 2006.

RUSSELL, John B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2012. v. 2.

SANCHE, Léon. Role of secondary low energy electrons in radiobiology and chemoradiation therapy of cancer. **Chem. Phys. Lett.**, v. 474, p. 1-6, 2009.

SCHUCHARDT, K. L. et al. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 47, p. 1045-1052, 2007.

SHRIVER, Duward F. et al. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SIEGBAHN, K. et al. ESCA Applied to Free Molecules. Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1969, apud WEINBERGER, Peter; KONOWALOW, Daniel D. A Study of the Ground States of N₂, O₂, and F₂, and Their ESCA Spectra by the Multiple Scattering X α Method. **Int. J. Quantum Chem.**, n. 7, p. 353-367, 1973.

SOBRINHO, Antonio M. de C. **Estudo do Efeito da Correlação do Alvo no Espalhamento de Elétrons por Moléculas Pequenas na Faixa de Energias Baixa e Intermediárias**. 2004. 127 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SOUZA, Gabriel L. C. de. **Estudo Teórico e Experimental da Interação de Elétrons com Moléculas Poliatômicas**. 2010. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

STEWART, James J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method. **J. Comput. Chem.**, v. 10, n. 2, p. 209-220, 1989.

_____. Comparison of the accuracy of semiempirical and some DFT methods for predicting heats of formation. **J. Mol. Model.**, v. 10, p. 6-12, 2004.

_____. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **J. Mol. Model.**, v. 13, p. 1173-1213, 2007.

_____. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **J. Mol. Model.**, v. 19, p. 1-32, 2013.

TENFEN, Wagner. **Cálculo das Seções de Choque para Colisão de Pósitrons em Moléculas**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

TRZESNIAK, Daniel R. F. **Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos**. 2002. 161 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

VICINI, Lorena. **Análise Multivariada da Teoria à Prática**. Santa Maria: UFSM, CCNE, 2005.

VINODKUMAR, Minaxi et al. Computation of total electron scattering cross sections for molecules of astrophysical relevance. **J. Phys.**, v. 115, p. 1-12, 2008.

WEISS, Luciara I. **Estudo dos Efeitos de Absorção no Espalhamento de Elétrons por Moléculas pelo Método de Frações Continuadas**. 2013. 145 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

WIMMER, E. et al. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. **Phys. Rev. B**, v. 24, n. 2, 1981.

WOODWARD, R. B.; HOFFMANN, R. The Conservation of Orbital Symmetry. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 8, n. 11, p. 781-932, 1969.

YAMAGUCHI, Yukio et al. Use of canonical orbital energy derivatives for closed-shell self-consistent-field wave functions. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 8749, 1993.

ZHAN, Chang-Guo; NICHOLS, Jeffrey A.; DIXON, David A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, p. 4184-4195, 2003.

ANEXOS

ANEXO A – Descrição dos conjuntos de base

6-311++G(2d,2p) – Hidrogênio	
Expoentes	Coefficientes [4s]
33,8650000	0,0254938
5,0947900	0,1903730
1,1587900	0,8521610
0,3258400	1,0000000
0,1027410	1,0000000
0,0360000	1,0000000
Expoentes	Coefficientes [2p]
1,5000000	1,0000000
0,3750000	1,0000000

6-311++G(2d,2p) – Nitrogênio		6-311++G(2d,2p) – Oxigênio	
Expoentes	Coefficientes [5s]	Expoentes	Coefficientes [5s]
6293,4800000	0,00196979	8588,5000000	0,00189515
949,0440000	0,01496130	1297,2300000	0,01438590
218,7760000	0,07350060	299,2960000	0,07073200
63,6916000	0,24893700	87,3771000	0,24000100
18,8282000	0,60246000	25,6789000	0,59479700
2,7202300	0,25620200	3,7400400	0,28080200
30,6331000	0,11190600	42,1175000	0,11388900
7,0261400	0,92166600	9,6283700	0,92081100
2,1120500	-0,00256919	2,8533200	-0,00327447
0,6840090	1,00000000	0,9056610	1,00000000
0,2008780	1,00000000	0,2556110	1,00000000
0,0639000	1,00000000	0,0845000	1,00000000
Expoentes	Coefficientes [4p]	Expoentes	Coefficientes [4p]
30,6331000	0,03831190	42,1175000	0,03651140
7,0261400	0,23740300	9,6283700	0,23715300
2,1120500	0,81759200	2,8533200	0,81970200
0,6840090	1,00000000	0,9056610	1,00000000
0,2008780	1,00000000	0,2556110	1,00000000
0,0639000	1,00000000	0,0845000	1,00000000
Expoentes	Coefficientes [2d]	Expoentes	Coefficientes [2d]
1,8260000	1,00000000	2,5840000	1,00000000
0,4565000	1,00000000	0,6460000	1,00000000

Base1 – Nitrogênio	
Expoentes	Coefficientes [8s]
13520,00000	0,000760
1999,00000	0,006076
440,00000	0,032847
120,90000	0,132396
38,47000	0,393261
13,46000	0,546339
13,46000	0,252036
4,99300	0,779385
1,56900	1,000000
0,58000	1,000000
0,19230	1,000000
0,07571	1,000000
0,02930	1,000000
0,00971	1,000000
Expoentes	Coefficientes [7p]
35,91000	0,040319
8,48000	0,243602
2,70600	0,805968
0,99210	1,000000
0,37270	1,000000
0,13460	1,000000
0,04410	1,000000
0,01130	1,000000
0,00571	1,000000
Expoentes	Coefficientes [3d]
1,34300	1,000000
0,53370	1,000000
0,12130	1,000000

DZ – Hidrogênio	
Expoentes	Coefficientes [2s]
19,2406000	0,0328280
2,8992000	0,2312080
0,6534000	0,8172380
0,1776000	1,0000000
ADZ (DZ + função difusa)	
Expoentes	Coefficientes [3s]
0,0482730	1,0000000
DZP (DZ + função de polarização)	
Expoentes	Coefficientes [1p]
1,0000000	1,0000000

DZ – Nitrogênio		DZ – Oxigênio	
Expoentes	Coefficientes [4s]	Expoentes	Coefficientes [4s]
5909,4400000	0,0020040	7816,5400000	0,0020310
887,4510000	0,0153100	1175,8200000	0,0154360
204,7490000	0,0742930	273,1880000	0,0737710
59,8376000	0,2533640	82,1696000	0,2476060
19,9981000	0,6005760	27,1836000	0,6118320
2,6860000	0,2451110	3,4136000	0,2412050
7,1927000	1,0000000	9,5322000	1,0000000
0,7000000	1,0000000	0,9398000	1,0000000
0,2133000	1,0000000	0,2846000	1,0000000
Expoentes	Coefficientes [2p]	Expoentes	Coefficientes [2p]
26,7860000	0,0182570	35,1932000	0,0195800
5,9564000	0,1164070	7,9040000	0,1241890
1,7074000	0,3901110	2,3051000	0,3947170
0,5314000	0,6372210	0,7171000	0,6273750
0,1654000	1,0000000	0,2137000	1,0000000
ADZ (DZ + função difusa)			
Expoente	Coefficiente [3p]	Expoente	Coefficiente [3p]
0,0480000	1,0000000	0,0590000	1,0000000
DZP (DZ + função de polarização)			
Expoente	Coefficientes [1d]	Expoente	Coefficiente [1d]
0,8000000	1,0000000	0,8500000	1,0000000

cc-pVTZ – Hidrogênio		aug-cc-pVTZ – Hidrogênio	
Expoentes	Coefficientes [3s]	Expoentes	Coefficientes [4s]
33,8700000	0,0060680	33,8700000	0,0060680
5,0950000	0,0453080	5,0950000	0,0453080
1,1590000	0,2028220	1,1590000	0,2028220
0,3258000	1,0000000	0,3258000	1,0000000
0,1027000	1,0000000	0,1027000	1,0000000
		0,0252600	1,0000000
Expoentes	Coefficientes [2p]	Expoentes	Coefficientes [3p]
1,4070000	1,0000000	1,4070000	1,0000000
0,3880000	1,0000000	0,3880000	1,0000000
		0,1020000	1,0000000
Expoente	Coefficiente [1d]	Expoentes	Coefficientes [2d]
1,0570000	1,0000000	1,0570000	1,0000000
		0,2470000	1,0000000

cc-pVTZ – Nitrogênio		aug-cc-pVTZ – Nitrogênio	
Expoentes	Coeficientes [4s]	Expoentes	Coeficientes [5s]
11420,0000000	0,0005230	11420,0000000	0,0005230
1712,0000000	0,0040450	1712,0000000	0,0040450
389,3000000	0,0207750	389,3000000	0,0207750
110,0000000	0,0807270	110,0000000	0,0807270
35,5700000	0,2330740	35,5700000	0,2330740
12,5400000	0,4335010	12,5400000	0,4335010
4,6440000	0,3474720	4,6440000	0,3474720
0,5118000	-0,0085080	0,5118000	-0,0085080
11420,0000000	-0,0001150	11420,0000000	-0,0001150
1712,0000000	-0,0008950	1712,0000000	-0,0008950
389,3000000	-0,0046240	389,3000000	-0,0046240
110,0000000	-0,0185280	110,0000000	-0,0185280
35,5700000	-0,0573390	35,5700000	-0,0573390
12,5400000	-0,1320760	12,5400000	-0,1320760
4,6440000	-0,1725100	4,6440000	-0,1725100
0,5118000	0,5999440	0,5118000	0,5999440
1,2930000	1,0000000	1,2930000	1,0000000
0,1787000	1,0000000	0,1787000	1,0000000
		0,0576000	1,0000000
Expoentes	Coeficientes [3p]	Expoentes	Coeficientes [4p]
26,6300000	0,0146700	26,6300000	0,0146700
5,9480000	0,0917640	5,9480000	0,0917640
1,7420000	0,2986830	1,7420000	0,2986830
0,5550000	1,0000000	0,5550000	1,0000000
0,1725000	1,0000000	0,1725000	1,0000000
		0,0491000	1,0000000
Expoentes	Coeficientes [2d]	Expoentes	Coeficientes [3d]
1,6540000	1,0000000	1,6540000	1,0000000
0,4690000	1,0000000	0,4690000	1,0000000
		0,1510000	1,0000000
Expoente	Coeficiente [1f]	Expoentes	Coeficientes [2f]
1,0930000	1,0000000	1,0930000	1,0000000
		0,3640000	1,0000000

MINI – Hidrogênio	
Expoentes	Coeficientes [1s]
4,5018000	0,0704520
0,6814440	0,4078260
0,1513980	0,6477520

cc-pVTZ – Oxigênio		aug-cc-pVTZ – Oxigênio	
Expoentes	Coefficientes [4s]	Expoentes	Coefficientes [5s]
15330,000000	0,0005080	15330,000000	0,0005080
2299,000000	0,0039290	2299,000000	0,0039290
522,400000	0,0202430	522,400000	0,0202430
147,300000	0,0791810	147,300000	0,0791810
47,550000	0,2306870	47,550000	0,2306870
16,760000	0,4331180	16,760000	0,4331180
6,207000	0,3502600	6,207000	0,3502600
0,688200	-0,0081540	0,688200	-0,0081540
15330,000000	-0,0001150	15330,000000	-0,0001150
2299,000000	-0,0008950	2299,000000	-0,0008950
522,400000	-0,0046360	522,400000	-0,0046360
147,300000	-0,0187240	147,300000	-0,0187240
47,550000	-0,0584630	47,550000	-0,0584630
16,760000	-0,1364630	16,760000	-0,1364630
6,207000	-0,1757400	6,207000	-0,1757400
0,688200	0,6034180	0,688200	0,6034180
1,752000	1,0000000	1,752000	1,0000000
0,238400	1,0000000	0,238400	1,0000000
		0,0737600	1,0000000
Expoentes	Coefficientes [3p]	Expoentes	Coefficientes [4p]
34,460000	0,0159280	34,460000	0,0159280
7,749000	0,0997400	7,749000	0,0997400
2,280000	0,3104920	2,280000	0,3104920
0,715600	1,0000000	0,715600	1,0000000
0,214000	1,0000000	0,214000	1,0000000
		0,0597400	1,0000000
Expoentes	Coefficientes [2d]	Expoentes	Coefficientes [3d]
2,314000	1,0000000	2,314000	1,0000000
0,645000	1,0000000	0,645000	1,0000000
		0,214000	1,0000000
Expoente	Coefficiente [1f]	Expoentes	Coefficientes [2f]
1,428000	1,0000000	1,428000	1,0000000
		0,500000	1,0000000

STO-6G – Hidrogênio	
Expoentes	Coefficientes [1s]
35,523221220	0,00916359628
6,513143725	0,04936149294
1,822142904	0,16853830490
0,625955266	0,37056279970
0,243076747	0,41649152980
0,100112428	0,13033408410

STO-6G – Nitrogênio		STO-6G – Oxigênio	
Expoentes	Coefficientes [2s]	Expoentes	Coefficientes [2s]
1027,82844580000	0,00916359628	1355,584234000	0,00916359628
188,4512226000	0,04936149294	248,544885500	0,04936149294
52,7218609700	0,16853830490	69,533902290	0,16853830490
18,1113821700	0,37056279970	23,886772110	0,37056279970
7,0331796910	0,41649152980	9,275932609	0,41649152980
2,8966517940	0,13033408410	3,820341298	0,13033408410
39,1988078700	-0,01325278809	52,187761960	-0,01325278809
7,7584670710	-0,04699171014	10,329320060	-0,04699171014
2,4113257830	-0,03378537151	3,210344977	-0,03378537151
0,9277239437	0,25024178610	1,235135428	0,25024178610
0,4029111410	0,59511725260	0,536420158	0,59511725260
0,1846836552	0,24070617630	0,245880606	0,24070617630
Expoentes	Coefficientes [1p]	Expoentes	Coefficientes [1p]
39,1988078700	0,00375969660	52,187761960	0,00375969660
7,7584670710	0,03767936980	10,329320060	0,03767936980
2,4113257830	0,17389674350	3,210344977	0,17389674350
0,9277239437	0,41803643470	1,235135428	0,41803643470
0,4029111410	0,42585954770	0,536420158	0,42585954770
0,1846836552	0,10170829550	0,245880606	0,10170829550

UGBS – Hidrogênio	
Expoentes	Coefficientes (20s)
13739,085416673400000	1,0000000
7016,361094382990000	1,0000000
3583,158668409460000	1,0000000
1829,869624765500000	1,0000000
934,489134729210000	1,0000000
477,230689612032000	1,0000000
243,715119463182000	1,0000000
124,461944187287000	1,0000000
63,560995251341100	1,0000000
32,459722075863800	1,0000000
16,576731580050100	1,0000000
8,465507783301530	1,0000000
4,323217860111020	1,0000000
1,127496851579380	1,0000000
0,575797063890464	1,0000000
0,294051604951678	1,0000000
0,150168091845475	1,0000000
7,668876968794858E-2	1,0000000
3,916389509898707E-2	1,0000000

UGBS – Nitrogênio		UGBS – Oxigênio	
Expoentes	Coefficientes (23s)	Expoentes	Coefficientes (23s)
201995,358823884000000	1,0000	395537,152566831000000	1,0000
103156,238855453000000	1,0000	201995,358823884000000	1,0000
52680,465911502200000	1,0000	103156,238855453000000	1,0000
26903,186074297600000	1,0000	52680,465911502100000	1,0000
13739,085416673400000	1,0000	26903,186074297500000	1,0000
7016,361094383000000	1,0000	13739,085416673400000	1,0000
3583,158668409460000	1,0000	7016,361094382990000	1,0000
1829,869624765500000	1,0000	3583,158668409450000	1,0000
934,489134729211000	1,0000	1829,869624765500000	1,0000
477,230689612032000	1,0000	934,489134729210000	1,0000
243,715119463182000	1,0000	477,230689612032000	1,0000
124,461944187287000	1,0000	243,715119463182000	1,0000
63,560995251341200	1,0000	124,461944187287000	1,0000
32,459722075863800	1,0000	63,560995251341100	1,0000
16,576731580050100	1,0000	32,459722075863800	1,0000
8,465507783301530	1,0000	16,576731580050100	1,0000
4,323217860111020	1,0000	8,465507783301530	1,0000
2,207807628840630	1,0000	4,323217860111020	1,0000
1,127496851579380	1,0000	2,207807628840630	1,0000
0,575797063890465	1,0000	1,127496851579380	1,0000
0,294051604951678	1,0000	0,575797063890464	1,0000
0,150168091845475	1,0000	0,294051604951678	1,0000
7,66887696879486E-2	1,0000	0,150168091845475	1,0000
Expoentes	Coefficientes (16p)	Expoentes	Coefficientes (16p)
1829,869624765500000	1,0000	1829,869624765500000	1,0000
934,489134729211000	1,0000	934,489134729210000	1,0000
477,230689612032000	1,0000	477,230689612032000	1,0000
243,715119463182000	1,0000	243,715119463182000	1,0000
124,461944187287000	1,0000	124,461944187287000	1,0000
63,560995251341200	1,0000	63,560995251341100	1,0000
32,459722075863800	1,0000	32,459722075863800	1,0000
16,576731580050100	1,0000	16,576731580050100	1,0000
8,465507783301530	1,0000	8,465507783301530	1,0000
4,323217860111020	1,0000	4,323217860111020	1,0000
2,207807628840630	1,0000	2,207807628840630	1,0000
1,127496851579380	1,0000	1,127496851579380	1,0000
0,575797063890465	1,0000	0,575797063890464	1,0000
0,294051604951678	1,0000	0,294051604951678	1,0000
0,150168091845475	1,0000	0,150168091845475	1,0000
7,66887696879486E-2	1,0000	7,66887696879486E-2	1,0000

WTBS – Nitrogênio		
Expoentes	Coeficientes [2s]	
3260308,300000000	3,83143251E-7	8,44229218E-8
666094,250000000	2,13354921E-6	4,70264188E-7
157037,160000000	1,21435336E-5	2,67561787E-6
42265,055000000	5,65738517E-5	1,24713937E-5
12820,260000000	2,28899953E-4	5,04467276E-5
4319,775400000	8,12953386E-4	1,79388402E-4
1592,062900000	2,59658136E-3	5,73564695E-4
631,830540000	7,57037908E-3	1,68053765E-3
265,989910000	2,04305730E-2	4,57364727E-3
117,170620000	5,07643188E-2	1,16071814E-2
53,373044000	1,13825077E-1	2,70770001E-2
24,896412000	2,17887284E-1	5,63381000E-2
11,801350000	3,24868018E-1	1,00145137E-1
5,652124900	2,97211399E-1	1,34159477E-1
2,723966300	1,08999078E-1	6,89750751E-2
1,317374000	8,11073444E-3	-1,50847915E-1
0,638243040	1,58108819E-3	-3,80055345E-1
0,309459570	-1,94452268E-5	-4,20653530E-1
0,150087740	2,33712012E-4	-1,92369675E-1
0,072797882	-3,60414137E-5	-1,69241653E-2
Expoentes	Coeficientes [1p]	
631,830540000	5,55726511E-5	
265,989910000	1,32627868E-4	
117,170620000	6,44451907E-4	
53,373044000	2,16969432E-3	
24,896412000	7,16169272E-3	
11,801350000	2,05499096E-2	
5,652124900	5,41282537E-2	
2,723966300	1,24924721E-1	
1,317374000	2,28051753E-1	
0,638243040	3,07888050E-1	
0,309459570	2,98446695E-1	
0,150087740	1,68692665E-1	
0,072797882	3,62965476E-2	

WTBS – Oxigênio		
Expoentes	Coeficientes [2s]	
4585516,200000000	3,52527752E-7	7,99650859E-8
925486,920000000	2,00319362E-6	4,54559143E-7
215772,290000000	1,15459235E-5	2,61885582E-6
57480,749000000	5,45076427E-5	1,23704765E-5
17270,167000000	2,23236045E-4	5,06468737E-5
5766,928200000	8,02110168E-4	1,82221513E-4
2107,007600000	2,59165271E-3	5,89349945E-4
829,067580000	7,64175497E-3	1,74676922E-3
346,047910000	2,08617462E-2	4,81022977E-3
151,121470000	5,24042260E-2	1,23557448E-2
68,233250000	1,18631345E-1	2,91754648E-2
31,542773000	2,27880005E-1	6,13291172E-2
14,815300000	3,34810125E-1	1,09017944E-1
7,029823600	2,88522185E-1	1,39498251E-1
3,356148900	9,28025917E-2	4,91181071E-2
1,607766200	5,82708287E-3	-1,95740338E-1
0,771532400	1,44418931E-3	-4,11233262E-1
0,370523300	1,02087001E-4	-3,95834318E-1
0,177990020	1,70372339E-4	-1,46588982E-1
0,085507949	-1,89613194E-5	-8,93794951E-3
Expoentes	Coeficientes [1p]	
829,067580000	5,83562879E-5	
346,047910000	1,44612089E-4	
151,121470000	7,04058240E-4	
68,233250000	2,42428669E-3	
31,542773000	8,14150584E-3	
14,815300000	2,38707314E-2	
7,029823600	6,35883554E-2	
3,356148900	1,42759623E-1	
1,607766200	2,43593963E-1	
0,771532400	3,04921032E-1	
0,370523300	2,80584163E-1	
0,177990020	1,57170157E-1	
0,085507949	3,55116239E-2	

ANEXO B – Exemplos de *inputs* de cálculos *ab initio* no GAMESS

```

-----
!Cálculo da Função de Onda do H2
!Base: MINI (Huzinaga)
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY COORD=UNIQUE $END
$CONTRL ICHARG=0 $END
$CONTRL MAXIT=100 UNITS=BOHR $END
$System TIMLIM=15 MEMORY=1.E7 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
H2_MINI
Dnh 4

H      1.0      0.0000   0.0000   0.7005
  S 3 1
    1      4.5018000      0.0704520
    2      0.6814440      0.4078260
    3      0.1513980      0.6477520

$END

```

```

-----
!Cálculo da Função de Onda do N2
!Base: STO-6G (Pople)
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY COORD=UNIQUE $END
$CONTRL ICHARG=0 $END
$CONTRL MAXIT=100 UNITS=BOHR $END
$System TIMLIM=15 MEMORY=1.E7 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
N2_STO-6G
Dnh 4

N      7.0      0.0000   0.0000   1.0371
  S 6 1
    1     1027.8284580000      0.00916359628
    2     188.4512226000      0.04936149294
    3     52.7218609700      0.16853830490
    4     18.1113821700      0.37056279970
    5     7.0331796910      0.41649152980
    6     2.8966517940      0.13033408410
  S 6 1
    1     39.1988078700      -0.01325278809
    2     7.7584670710      -0.04699171014
    3     2.4113257830      -0.03378537151
    4     0.9277239437      0.25024178610
    5     0.4029111410      0.59511725260
    6     0.1846836552      0.24070617630

```

P 6 1		
1	39.1988078700	0.00375969660
2	7.7584670710	0.03767936980
3	2.4113257830	0.17389674350
4	0.9277239437	0.41803643470
5	0.4029111410	0.42585954770
6	0.1846836552	0.10170829550

\$END

!Cálculo da Função de Onda do O2
!Base: DZ (Dunning)
\$CONTRL SCFTYP=ROHF RUNTYP=ENERGY COORD=UNIQUE \$END
\$CONTRL ICHARG=0 MULT=3 \$END
\$CONTRL MAXIT=100 UNITS=BOHR \$END
\$System TIMLIM=15 MEMORY=1.E7 \$END
\$GUESS GUESS=HUCKEL \$END
\$DATA
O2_DZ
Dnh 4

O	8.0	0.0000	0.0000	1.1409
S 6 1				
1		7816.5400000		0.0020310
2		1175.8200000		0.0154360
3		273.1880000		0.0737710
4		81.1696000		0.2476060
5		27.1836000		0.6118320
6		3.4136000		0.2412050
S 1 1				
1		9.5322000		1.0000000
S 1 1				
1		0.9398000		1.0000000
S 1 1				
1		0.2846000		1.0000000
P 4 1				
1		35.1832000		0.0195800
2		7.9040000		0.1241890
3		2.3051000		0.3947270
4		0.7171000		0.6273750
P 1 1				
1		0.2137000		1.0000000

\$END

ANEXO C – Exemplos de *inputs* de cálculos semiempíricos no GAMESS

```
-----
!Cálculo semiempírico MNDO H2 - geometria otimizada
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMT $END
  $SYSTEM TIMLIM=1 $END
  $BASIS  GBASIS=MNDO $END
  $DATA
H2_MNDO optimize
Dnh 4

H
H 1 rHH -1

rHH=1.4010
$END
-----
```

```
-----
!Cálculo semiempírico PM3 N2 - geometria otimizada
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMT $END
  $SYSTEM TIMLIM=1 $END
  $BASIS  GBASIS=PM3 $END
  $DATA
N2_PM3 optimize
Dnh 4

N
N 1 rNN -1

rNN=2.0742
$END
-----
```

```
-----
!Cálculo semiempírico RM1 O2 - geometria otimizada
$CONTRL SCFTYP=ROHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMT MULT=3$END
  $SYSTEM TIMLIM=1 $END
  $BASIS  GBASIS=RM1 $END
  $DATA
O2_RM1 optimize
Dnh 4

O
O 1 rOO -1

rOO=2.282
$END
-----
```

ANEXO D – Exemplos de *inputs* de cálculos semiempíricos no MOPAC

 AM1 OPT PRECISE

H	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
H	0.741440	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0

 MNDO OPT PRECISE

H	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
H	0.741440	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0

 RM1 OPT PRECISE

H	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
H	0.741440	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0

 PM3 OPT PRECISE

N	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
N	1.100000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0

 PM7 OPT PRECISE

N	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
N	1.100000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
