

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL

SOBRE O ESPECTRO DE ESTADOS ELETRONICAMENTE
EXCITADOS DE SISTEMAS MOLECULARES SONDADOS
POR CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA E
FOTOABSORÇÃO DO ULTRAVIOLETA A VÁCUO

CURITIBA
2025

LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL

SOBRE O ESPECTRO DE ESTADOS ELETRONICAMENTE
EXCITADOS DE SISTEMAS MOLECULARES SONDADOS
POR CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA E
FOTOABSORÇÃO DO ULTRAVIOLETA A VÁCUO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do
Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como
requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega.
Coorientadora: Professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa.

CURITIBA
2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Dalagnol, Luiz Vitorino dos Santos

Sobre o espectro de estados eletronicamente excitados de sistemas moleculares sondados por cálculos de estrutura eletrônica e fotoabsorção do ultravioleta a vácuo. / Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Tese – (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega.

Coorientadora: Professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa.

1. Espectro ultravioleta. 2. Seção de choque (Física Atômica). 3. Energia. 4. Espalhamento. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Bettega, Márcio Henrique Franco. IV. Barbosa, Alessandra de Souza. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

ATA Nº19

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM FÍSICA

No dia vinte e seis de setembro de dois mil e vinte e cinco às 14:00 horas, na sala Híbrida - Sala Teams da Microsoft e sala 108, Prédio Novo de Exatas e Sala Teams da Microsoft, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de tese do doutorando **LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL**, intitulada: **"Sobre o Espectro de Estados Eletronicamente Excitados de Sistemas Moleculares Sondados por Cálculos de Estrutura Eletrônica e Fotoabsorção do Ultravioleta a Vácuo"**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), FREDERICO VASCONCELLOS PRUDENTE (UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA), ARNALDO NAVES DE BRITO (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS), MILTON MASSUMI FUJIMOTO (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 26 de Setembro de 2025.

Assinatura Eletrônica

26/09/2025 20:28:30.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

28/09/2025 19:06:42.0

FREDERICO VASCONCELLOS PRUDENTE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA)

Assinatura Eletrônica

28/09/2025 18:22:04.0

ARNALDO NAVES DE BRITO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Assinatura Eletrônica

27/09/2025 08:51:56.0

MILTON MASSUMI FUJIMOTO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL**, intitulada: **"Sobre o Espectro de Estados Eletronicamente Excitados de Sistemas Moleculares Sondados por Cálculos de Estrutura Eletrônica e Fotoabsorção do Ultravioleta a Vácuo"**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Setembro de 2025.

Assinatura Eletrônica

26/09/2025 20:28:30.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

28/09/2025 19:06:42.0

FREDERICO VASCONCELLOS PRUDENTE
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA)

Assinatura Eletrônica

28/09/2025 18:22:04.0

ARNALDO NAVES DE BRITO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Assinatura Eletrônica

27/09/2025 08:51:56.0

MILTON MASSUMI FUJIMOTO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

PROMETO QUE NO EXERCÍCIO DA PROFISSÃO DE FÍSICO, CUJO GRAU ME SERÁ OUTORGADO, CUMPRIREI COM HONRA E DIGNIDADE OS DEVERES DE EDUCADOR E CIDADÃO, EVOCANDO A CADA MOMENTO OS DESTINOS SUPERIORES DO HOMEM E OS INTERESSES DO BRASIL.

Juramento da Outorga de Físico; Departamento de Física e Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

*“Esta tese é dedicada à todos que lutam, ou outrora lutaram, pela ciência e educação
neste país. Sou o que sou pelo que fomos!”*

Lutem e lutem novamente, até que cordeiros tornem-se leões.”

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega pela orientação, pelos valiosos ensinamentos, e pelo exemplo. O senhor foi fundamental para a minha formação, professor. Desde os idos tempos de 2016 na disciplina CF-346: Física Básica II e iniciação científica, até CF-373: Mecânica Quântica II e disciplinas optativas da pós-graduação (diversas turmas de FISC-7048: Tópicos Especiais de Física Teórica e FISC-7046: Tópicos Especiais de Física Atômica e Molecular). É uma honra indescritível ser seu aluno, pupilo, e amigo. Em 2019 o senhor formou mais um Bacharel em Física. Em 2021, o senhor formou outro Mestre em Física. E agora, em 2025, o senhor está prestes a formar mais um Doutor em Física. Dia 03 de Agosto de 2025, completo exatos DEZ anos de Universidade Federal do Paraná. E destes dez, NOVE deles foram como seu aluno, pois no dia 31 de Agosto de 2025, exatamente um mês após a Pré-Defesa da Tese, completar-se-á 9 anos que sou, com muito orgulho, seu orientado. Foram ótimos anos desde que nos conhecemos em 2016, e eu espero que não se encerre por aqui. Enquanto o tempo não levar minha lucidez, saiba que sempre vou querer e adorar colaborar contigo. Não há palavras suficientes em qualquer idioma ou dialeto, assim como não existem letras suficientes em qualquer alfabeto ou abecedário, que possam expressar o quanto sou grato ao senhor. Nada disto, do que fiz, aprendi, apresentei e desenvolvi, seria possível sem meu orientador, o “*Grande Chefe*”. (P.S.: O livro que o senhor me presenteou: HELGAKER, Trygve Ulf; JØRGENSEN, Poul e OLSEN, Jeppe. **Molecular Electronic-Structure Theory**, terá um lugar especial e de destaque na minha estante).
- À professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa, pela imensa ajuda e paciência, por tudo o que fez por mim desde 2016, e por ter aceitado ser minha co-orientadora no projeto de Doutorado. Como primeira “orientação”, teve de me ensinar a rodar um cálculo TD-DFT no pacote GAMESS-USA. No ano primeiro semestre do ano de 2023, a senhora ministrou a disciplina FISC-7046: Tópicos Especiais de Física Atômica e Molecular (Espectroscopia Eletrônica de Moléculas), a qual foi de imensa ajuda na formação deste discente que aqui escreve. Foi nesta disciplina, por exemplo, que eu conheci um dos melhores livros de espectroscopia já escritos: ATKINS, Peter William; DE PAULA, Julio César e FRIEDMAN, Ronald Samuel. **Quanta, Matter and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry**. Que o futuro seja grandioso. Serei eternamente grato ao professor Bettega e à senhora por tudo o que fizeram por mim desde 2016.
- Ao professor Doutor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira (“*The Paper Machine*”), pelos imensos aprendizados e ensinamentos durante suas visitas à Universidade Federal do Paraná (e pelos artigos, claro. Que venham muitos outros!). Nas suas duas últimas vindas ao nosso país, além dos grandiosos trabalhos que fizemos juntos (e das magníficas conversas), o senhor ministrou por duas vezes as disciplinas FISC-7027: Minicurso de Pós-Graduação (*Spectroscopic Aspects of Polyatomic Molecules Probed by Electron and Photon Interactions*, no ano de 2022; e *On The Realm of Negative Ion Formation*, no ano de 2025), que em muito contribuíram para a formação deste discente. Tenha certeza que sempre estarei à sua disposição em futuros projetos, quando o senhor

desejar (pois, como diz o professor Doutor Hiroshi Tanaka “*I’m your servant!*”). É imensamente gratificante, e em muito me alegra e lisonjeia, colaborar contigo. Espero que esta parceria perdure por muitos e muitos anos!

- À Doutora Nykola Claire Jones e ao professor Doutor Søren Vrønning Hoffmann, da *Århus Universitet*, onde está instalado o síncrotron ASTRID2 (*Århus Storage Ring in Denmark 2*) aos cuidados do *Department of Physics and Astronomy, Århus University*, no ISA (*Centre for Storage Ring Facilities in Århus*), local onde todas as medidas experimentais apresentadas neste trabalho foram obtidas. *Thank you very much! Mange tak!*
- Aos membros titulares da banca examinadora, professor Doutor Arnaldo Naves de Brito, professor Doutor Frederico Vasconcellos Prudente, e professor Doutor Milton Massumi Fujimoto, e também aos membros suplentes, professor Doutor Luis Guilherme de Carvalho Rego e professor Doutor Cristiano Francisco Woellner, por aceitarem o convite para a defesa e avaliação desta tese.
- Aos membros titulares da banca examinadora da Segunda Etapa do Exame de Qualificação do Doutorado (Pré-Defesa de Tese), professores Doutor José Varalda, Doutor Cristiano Francisco Woellner e Doutor Marlus Koehler, e ao membro suplente, professor Doutor Milton Massumi Fujimoto, pelas sugestões e correções no texto e na apresentação e, também, pela aprovação na pré-defesa.
- Aos membros titulares da banca examinadora da Primeira Etapa do Exame de Qualificação do Doutorado (Defesa do Projeto de Tese), professores Doutor Miguel Abbate e Doutor Rodrigo José Ochekoski Mossanek, e ao membro suplente, professor Doutor Sérgio d’Almeida Sanchez, que aprovaram o projeto de tese.
- Ao professor Doutor Sérgio d’Almeida Sanchez por ter ministrado a disciplina CF-352: Fundamentos de Física Atômica e Molecular, no primeiro semestre do ano de 2018, a qual foi de fundamental importância para a formação deste discente. Também agradeço pelos conselhos e pelo aprendizado.
- À minha família, pelo suporte, incentivo e apoio incessante, especialmente à minha avó materna, senhora Neusa do Rocio Rocha dos Santos, à minha avó paterna, senhora Leonora Donato Dalagnol, ao meu avô paterno, senhor Severino Dalagnol, ao meu pai, senhor Luiz Carlos Dalagnol, minha mãe, senhora Laura Batista dos Santos Dalagnol, minha irmã, senhorita Anna Paula dos Santos Dalagnol e ao meu tio, Primeiro Tenente da Brigada Militar do Rio Grande do Sul Airton Severo, por acreditarem até quando eu mesmo duvidara.
- À Thayná Vaz de Freitas, minha eterna companheira. Pela paciência que teve durante estes quase 7 anos, sendo 4 deles com os trapos juntados. Você me suportou mesmo nos momentos mais difíceis pelos quais já tive que passar. Se hoje eu sou uma pessoa melhor, muito é graças a você. Amo-te. *“Non posso vivere senza di te”*.
- Aos amigos do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, em especial aos camaradas de convívio diário da “*Gangue da 113*” (termo cunhado pelo professor Rodrigo J. O. Mossanek), a saber: Licenciada Barbara Miglioretto Monaro, Mestre Edvaldo Bandeira da Silva, Mestre João Pedro Lass Kaminski, Doutor Francisco Fernandes Frighetto, Mestre Pedro Alfieri Schadeck Randi, Mestre Yohan Szuszkso Soares e, mais recentemente, Bacharel Sidnei Guerino Fabris Junior e Mestra Jhenifer Martins Hummel Fófano.
- Ao meu amigo e contemporâneo de curso, hoje Mestre, Edvaldo Bandeira da Silva, pela gigantesca amizade, pelo apoio e sobretudo por todos os momentos vividos (dentro e fora do universo acadêmico) ao longo destes mais de dez anos de Universidade Federal do Paraná. Lembro-me muito

bem de quanto eu o convenci a fazer Mestrado no GFAM, sob a orientação do professor Márcio, e fiquei muito feliz quando você decidiu permanecer no grupo e fazer Doutorado. Demorou quase dez anos para que nós publicássemos um artigo juntos, mas quando aconteceu, nós, juntamente com os professores Márcio, Paulo e Søren e com a senhorita Nykola, fomos capa da revista *Chemical Physics Letters* da *Elsevier*, com o artigo da Pirazina (**Key Spectroscopic Features of Pyrazine Lowest-Lying $^1B_{1u}$ and $^1B_{2u}$ States**).

- Ao Mestre Pedro Alfieri Schadeck Randi, pela colaboração na implementação da fórmula para a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, que fizemos no Outono de 2022. Espero que logo eu possa publicar um artigo junto contigo.
- Ao Bacharel Sidnei Guerino Fabris Junior pela imensa ajuda na prova da Identidade de Campbell–Hadamard, e pela incansável busca pelos nomes completos de muitos autores.
- À membra emérita da Sala 113, atualmente professora no campus Colégio Centro de Desenvolvimento Tecnológico de Guarapuava (CEDETEG) da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNI-CENTRO), Doutora Giseli Maria Moreira. Pela amizade, ensinamentos e colaborações. Nós assinamos juntos três artigos sobre espelhamento de elétrons e pósitrons já publicados. Dois deles, levaram 7 anos para saírem nos periódicos, contando desde o início dos cálculos até a publicação em definitivo pelas revistas. Só que isto foi apenas o começo. Espero que venham muitos mais. Já havia escrito na dissertação de Mestrado, mas não me cansa redigir novamente: Você me ensinou muito, e espero algum dia, poder retribuir por tudo o que você fez por mim. Pode ter certeza que a última mesa da 113, a qual você ocupou por muitos anos, ficou em boas mãos enquanto esteve comigo. *“Quando tudo parecer sombrio, nebuloso e sem solução, não desista! Lembre-se que os amigos sempre estarão aqui para te ajudar.”*
- A todos os colegas do GFAM–Grupo de Física Atômica e Molecular da Universidade Federal do Paraná: professora Doutora Giseli Maria Moreira, professor Doutor Thiago Corrêa de Freitas, professor Doutor Milton Massumi Fujimoto, Doutor Murilo de Oliveira Silva, Doutor Rafael de Oliveira Lima, Giovana Sureki Charan, e Mestra Valéria Liberti (os não citados aqui o foram anteriormente).
- Ao meu veterano, hoje Doutor, Alan Guilherme Falkowski, por toda a ajuda e sugestões que me deu, e por sempre estar disposto quando fora necessário.
- Aos camaradas do primeiro andar do prédio de Ciências Exatas da UFPR, em especial ao Mestre Matheus Franco Ribeiro, Mestre Thiago Paulino Schuitek, Mestre Emanuel Barbosa Sant'Anna Cambraia, e Doutor Felipe Eduardo Lopes da Cruz.
- Ao meu mais antigo amigo, Welinton Rodrigo Iarek, pela amizade que dura mais de vinte anos, pelas conversas e momentos de descontração, principalmente na Canastra.
- Aos meus amigos Eduardo Roberto Faucz e Elisa Paula de Oliveira, pela amizade e por serem fundamentais em um dos momentos mais importantes dos últimos anos.
- Ao meu amigo, Cássio Silveira de Lemos, pela amizade, pelas conversas e momentos de descontração, e por “suportar”, junto a mim, a indescritível paixão de ser torcedor do Imortal Tricolor, o *Grêmio de Foot–Ball Porto Alegrense*.
- Aos comunicadores da Imprensa Esportiva Gaúcha, especialmente os Gremistas identificados Cesar Cidade Dias (CCD), Alex Sandro dos Santos Gonçalves (Alex Bagé), Thiarle Veloso, Cristiano Oliveira, Filipe Kunrath, César Fabris, Diogo Proença Rossi, Eduardo Rodrigues Picão e Lucas

Roman Pilar, por serem a minha companhia durante as longas madrugadas dedicadas para a escrita desta tese. *Juntos pelas Três Cores!*

- Ao meu professor de acordeon, senhor Vilmar Ferreira de Lima, por ter me ensinado a alegrar as pessoas através do ofício de acordeonista. Recorrer à gaita foi o que me socorreu em momentos complicados.
- À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, no nome dos professores Doutor Cristiano Francisco Woellner e Doutor Ismael André Heisler (mandato 2019–2023), dos professores Renato Moreira Ângelo e Guinther Kellermann (mandato 2023–2026), e dos professores Giovani Lopes Vasconcelos e José Varalda (mandato 2026–2029), e do secretário Leandro Camilo Florentino, por garantirem e manterem o funcionamento dos cursos de Pós-Graduação em Física.
- Aos professores Doutor Ricardo Luiz Viana, Doutor Cristiano Francisco Woellner, Doutor Márcio Henrique Franco Bettega (de novo), Doutora Alessandra de Souza Barbosa (de novo), Doutora Giseli Maria Moreira (de novo), Doutor Giovani Lopes Vasconcelos e Doutor Sérgio Roberto Lopes, pelas disciplinas, obrigatórias e optativas, ministradas durante o curso de Mestrado e Doutorado.
- Ao Professor Doutor Carlos Alberto Martins de Carvalho pelo suporte computacional no Laboratório de Física Teórica Computacional do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (LFTC–DFIS–UFPR), e no Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho da Universidade Federal do Paraná (LCPAD–UFPR).
- Ao meu amigo, que na data de defesa da presente tese de Doutorado, ocupa o cargo de Magnífico Reitor da Universidade Federal do Paraná, professor Doutor Marcos Sfair Sunye (com a ajuda do qual eu, e muitos alunos, ocupamos o Prédio do Setor de Ciências Exatas II, em protesto contra a PEC–241/2016, atual EC–95/2016, encabeçada pelo então Presidente da República, Michel Miguel Elias Temer Lulia e sua base governista), pelo fortalecimento institucional da nossa querida autarquia que atende pelo acrônimo de UFPR. Será uma honra ter no meu diploma de Doutorado a tua assinatura, professor Sunye.
- À instituição pública Universidade Federal do Paraná (UFPR), por fornecer toda a infraestrutura que formou mais um Doutor. Eu vim de uma cidade pequena do interior do Paraná. Sou filho de um frentista de posto de gasolina com uma dona de casa. A imensa maioria da minha instrução educacional foi em escola e colégio públicos. Fui bolsista de Iniciação Científica (CNPq), Mestrado (CAPES) e Doutorado (CNPq). Por esta razão, devo dizer que não teria a menor chance de defender uma Tese de Doutorado, se não fosse pela imensa qualidade e estrutura que esta Universidade nos oferece mas, principalmente, pelo fato d'ela ser PÚBLICA e GRATUITA.
- Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, à Coordenação dos Cursos de Física da Universidade Federal do Paraná e ao Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, por garantirem e manter o funcionamento dos cursos de graduação e pós-graduação em Física.
- Aos Corpos Docente e Discente do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná.
- À Agência Brasileira de Inovação Financiadora de Estudos e Projetos (ABI–Finep) através dos projetos do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Infraestrutura da Universidade Federal do Paraná (CT–INFRA/UFPR).

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro. Graças ao auxílio que a mim foi despendido, pude apresentar meu trabalho em quatro cidades e três estados, a saber, São-Paulo/SP, Campinas/SP, Florianópolis/SC e Curitiba/PR, e também em eventos *online* em meio à pandemia do COVID-19, como o VICPEAC, o POSMOL e o EOSBF. Também devo agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte durante o Mestrado, que também me permitiu levar meu trabalho para eventos, estes, exclusivamente *online* devido à pandemia do COVID-19, e ao CNPq (de novo) pelo auxílio financeiro durante a Iniciação Científica.
- Ao então Presidente da República Federativa do Brasil, Luiz Inácio Lula da Silva, e ao então Ministro de Estado da Educação, Camilo Sobreira de Santana, pelo, ainda que tardio, reajuste nas bolsas de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado, que ocorreu logo no início de 2023. Bolsas estas estavam congeladas desde o reajuste de 2013, promovido pela então Presidenta da República, Dilma Vana Rousseff, e pelo então Ministro de Estado da Educação, Aloizio Mercadante Oliva.
- Ao excelentíssimo Procurador-Geral da República, Paulo Gustavo Gonet Branco, e aos excelentíssimos Ministros do Supremo Tribunal Federal, Flávio Dino de Castro e Costa, Alexandre de Moraes, Cármen Lúcia Antunes Rocha e Cristiano Zanin Martins (então Presidente da Primeira Turma do STF), por terem condenado, na data de 11 de Setembro de 2025, um sujeito abjeto, palerma, covarde e asqueroso que ousou atentar contra o nosso Estado Democrático de Direito numa tentativa fracassada de Golpe de Estado após ser derrotado no pleito para o Executivo Federal de 2022, que culminou na nefasta tragédia de 08 de Janeiro de 2023. Esta decisão, histórica para a ainda curta vida democrática da República Federativa do Brasil, fortaleceu a Democracia e sinalizou o fim da impunidade para a casta do oficialato das Forças Armadas, pois além do calhorda cujo nome não mencionarei, líder da organização criminosa dessa tentativa fracassada de Golpe de Estado, três generais de quatro estrelas, um almirante de quatro estrelas, um tenente-coronel do Exército Brasileiro e dois delegados da Polícia Federal também foram devidamente e justamente condenados pelos crimes de: Tentativa de Golpe de Estado; Tentativa de Abolição Violenta do Estado Democrático de Direito; Organização Criminosa Armada; Dano Qualificado ao Patrimônio da União e Deterioração de Patrimônio Tombado. Também agradeço aos excelentíssimos ministros Luiz Edson Fachin, Gilmar Ferreira Mendes, José Antonio Dias Toffoli e Luís Roberto Barroso (então Presidente do STF), por referendarem a decisão da Primeira Turma oito dias depois, no dia 19 de Setembro de 2025. A Democracia é, foi, e sempre será, soberana. *“Em memória de todas as mais de 700 mil vítimas da COVID-19, que nos deixaram muito pela negligência, avareza, atrocidade e mesquinhez daquele negacionista e líder de organização criminosa, que infelizmente foi usuário da faixa presidencial entre 2019 e 2022, e que foi condenado no último 11 de Setembro”*.
- A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho. Humilmente deixo nesta pequena frase minhas escusas se, por descuido, alguma parte foi omitida.

“A ambição é o último refúgio dos fracassados.”

Oscar Fingal O'Flahertie Wills Wilde.

“Ser um cientista é ser ingênuo. Nos concentramos tanto na busca pela verdade, que não percebemos que poucos realmente querem encontrá-la. Mas está sempre lá. Quer vejamos, ou não. Quer falemos, ou não. A verdade não se importa com as nossas escolhas, desejos, necessidades ou vontades, não se importa com nossos governos, ideologias, religiões... E ficará esperando, pelo tempo que for necessário [...]. Quando a verdade ofende, mentimos e mentimos até não nos lembrarmos mais da verdade, mas ainda é mentira. Cada mentira dita aumenta a dívida com a verdade. Cedo ou tarde, esta dívida deve ser paga. E, onde antes eu temia o custo da verdade, agora eu pergunto: Qual é o preço da mentira?”

Valery Alekseyevich Legasov.

“Os circuitos de consagração social serão tanto mais eficazes quanto maior a distância social do objeto consagrado.”

Pierre Félix Bourdieu.

“Ser Gremista é o sonho delirante, ou a realidade completa, de não conseguir ser, na vida, alguma outra coisa.”



Francisco Paulo Sant'Ana.

"This world will never be
 What I expected
 And if I don't belong
 Who would have guessed it
 I will not leave alone
 Everything that I own
 To make you feel like it's not too late
 It's never too late.
 Even if I say
 It'll be alright
 Still I hear you say
 You want to end your life
 Now and again we try
 To just stay alive
 Maybe we'll turn it all around
 'Cause it's not too late
 It's never too late.
 No one will ever see
 This side reflected
 And if there's something wrong
 Who would have guessed it
 And I have left alone
 Everything that I own
 To make you feel like
 It's not too late
 It's never too late.
 Even if I say
 It'll be alright
 Still I hear you say
 You want to end your life
 Now and again we try
 To just stay alive
 Maybe we'll turn it all around
 'Cause it's not too late
 It's never too late.
 The world we knew
 Won't come back
 The time we've lost
 Can't get back
 The life we had
 Won't be ours again.
 This world will never be
 What I expected
 And if I don't belong.
 Even if I say
 It'll be alright
 Still I hear you say
 You want to end your life
 Now and again we try
 To just stay alive
 Maybe we'll turn it all around
 'Cause it's not too late
 It's never too late
 Maybe we'll turn it all around
 'Cause it's not too late
 It's never too late (It's never too late)
 It's not too late
 It's never too late."

(**Never Too Late**; Adam Wade Gontier &
 Gavin James Griswald Brown.)

"Pude ver, cuando el ayer,
 Era un estertor lejano
 Que nacía en Yapeyú,
 Casi río, soy tu hermano.
 No hay destierro para mí,
 Soy el sol de nuestra gente,
 El arraigo y la pasión,
 Soy el alma de Corrientes.
 Soy el Chamamé, la tierra sin mal,
 Déjame cantar en tu corazón,
 Quiero ver la luz de tu libertad,
 Y después volar,
 En el resplandor
 De tu Sapucay.
 Soy chamigo, pueblo ité,
 Que retoza en la bailanta
 Un relámpago de amor,
 Soy tu corazón que canta.
 No hay destierro para mí,
 Soy el sol de nuestra gente,
 El arraigo y la pasión,
 Soy el alma de Corrientes.
 Soy el Chamamé, la tierra sin mal,
 Déjame cantar en tu corazón,
 Quiero ver la luz de tu libertad,
 Y después volar,
 En el resplandor
 De tu Sapucay."

(**Soy el Chamamé**; Antonio Tarragó Ros.)

RESUMO

Nesta tese, será apresentado um estudo sobre o espectro de fotoabsorção de nitrocarbonetos, de derivados do benzeno, e de um halogeneto não-cíclico, através de cálculos de estrutura eletrônica. Os nitrocarbonetos saturados, cuja fórmula geral é $C_nH_{2n+1}NO_2$, estudados neste trabalho são o nitrometano (CH_3NO_2) e seu equivalente metilado, o nitroetano ($C_2H_5NO_2$). Estes são dois nitrocarbonetos obtidos a partir da nitração do metano, com ampla aplicação industrial, utilizados em sínteses de outras moléculas e como combustíveis de alta performance. Os derivados do benzeno são o 4-fluortolueno ($4-C_7H_7F$) e o 1,2-diclorobenzeno ($1,2-C_6H_4Cl_2$), obtidos pela substituição dos hidrogênios das posições 1 e 4 do benzeno por um grupo metil e por um átomo de flúor ($4-C_7H_7F$), e pela substituição dos hidrogênios das posições 1 e 2 do benzeno por átomos de cloro ($1,2-C_6H_4Cl_2$). Estas são moléculas de relevância atmosférica, por se tratarem de um resíduo gerado na produção de fluídos refrigerantes, e de um solvente orgânico volátil utilizado na produção de células solares orgânicas, respectivamente. O halogeneto não-cíclico é o tetracloreto de carbono (CCl_4), obtido pela quádrupla substituição dos hidrogênios do Metano (CH_4) por átomos de cloro. Esta também é uma molécula de relevância atmosférica, pois faz parte dos compostos CFCs (Cloro-Fluor-Carbonetos), é um Poluente Orgânico Persistente, e foi, durante muitos anos, aplicado como agente extintor de fogo, e o principal fluído refrigerante industrial. Atualmente, o maior emprego do Tetraclorometano (uma outra nomenclatura para o CCl_4) é como solvente orgânico apolar, e como uma fonte de cloro em química sintética. O objetivo principal deste trabalho é obter um espectro de estados eletronicamente excitados e também de seções de choque de fotoabsorção na região do ultravioleta a vácuo (do inglês *VUV: Vacuum Ultraviolet*) para os sistemas moleculares supracitados. Para obtenção de tais resultados, são realizados cálculos auxiliares de estrutura eletrônica empregando o método da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *DFT: Density-Functional Theory*), e de excitação eletrônica através do método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês *TD-DFT: Time-Dependent Density-Functional Theory*), utilizando o pacote GAMESS (do inglês: *The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*). A seção de choque teórica de fotoabsorção, na aproximação vertical, é obtida convolucionando gaussianas centradas nas energias de transição eletrônica calculadas, ponderadas pelas respectivas forças de oscilador, cuja implementação computacional é de desenvolvimento do autor desta tese. Os resultados teóricos obtidos são comparados com a seção de choque de fotoabsorção experimental no regime do ultravioleta a vácuo, obtidas em colaboração com o grupo do professor Doutor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira da Universidade NOVA de Lisboa, cujas medidas foram realizadas no síncrotron ASTRID2 (*Århus Storage Ring in Denmark 2*), ISA (*Centre for Storage Ring Facilities in Århus*) da *Århus Universitet*. Para ambas as moléculas, são apresentados os orbitais responsáveis pelas transições, obtidas no cálculo *Density-Functional Theory*. Dos resultados apresentados neste trabalho, três deles são completamente inéditos no que diz respeito a espectro de estados eletronicamente excitados e seção de choque de alta resolução no regime do ultravioleta a vácuo.

Palavras chave: Espalhamento, Fotoabsorção, Molécula, Orgânica, Estrutura, Excitação, Eletrônica, Nitrocarboneto, Fluortolueno, Diclorobenzeno, Halogenetos, Energia, Transição, Seção de Choque, Ultravioleta a Vácuo.

ABSTRACT

This thesis will present a study on the photoabsorption spectrum of nitrocarbons, bezen derivatives and one non-cyclic halogenide, through electronic structure calculations. The saturated nitrocarbons, whose general formula is $C_nH_{2n+1}NO_2$, studied in this work are Nitromethane (CH_3NO_2) and its methylated equivalent namely Nitroethane ($C_2H_5NO_2$). These are two nitrocarbons obtained by methane nitration, with wide industrial application, used in the synthesis of other molecules and as high-performance fuels. The benzene derivatives, namely 4-Fluorotoluene ($4-C_7H_7F$) and 1,2-Dichlorobenzene ($1,2-C_6H_4Cl_2$) obtained by the substitution of the 1- and 4-position hydrogens by a methyl group and a fluorine atom, respectively ($4-C_7H_7F$), and by the substitution of the 1- and 2-position hydrogens by chlorine atoms ($1,2-C_6H_4Cl_2$). These are atmospherically relevant molecules, since they are pollutants generated and released in the production of refrigerant fluids, and a volatile organic solvent used on the production of organic solar cells, respectively. The non-cyclic halogenide is Carbon Tetrachloride (CCl_4), obtained by the quadruple replacement of the hydrogens of Methane (CH_4) by chlorine atoms. This is also a molecule of atmospheric relevance, as it is part of the CFCs (ChloroFluoroCarbons) compounds, is a Persistent Organic Pollutant, and was, for many years, applied as a fire extinguishing agent, and the main industrial refrigerant fluid. Currently, the main use of Tetrachloromethane (another name for CCl_4) is a nonpolar organic solvent, and as a source of chlorine in synthetic chemistry. The main objective of this work is to obtain an electronic state spectrum and photoabsorption cross sections in the Vacuum Ultraviolet (VUV) region, for these molecular systems before-mentioned. To obtain such results, auxiliary electronic structure calculation are performed, using the Density-Functional Theory method, and the electronic excitation calculation are performed using the Time-Dependent Density-Functional Theory method, both through the GAMESS package. The theoretical photoabsorption cross section, in the vertical approximation, is calculated by convolution of gaussians centered on the calculated electronic transition energies, weighted by the respective oscillator strengths, and its computation implementation is developed by the author of this thesis. The theoretical results are compared with the experimental VUV photoabsorption cross section, obtained in colabration with Professor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira's group at Universidade NOVA de Lisboa. The measurements are realized in the ASTRID2 (Århus Storage Ring in Denmark 2) synchrotron, ISA (Centre for Storage Ring Facilities in Århus) of Århus Universitet. For both molecules, are presented the orbitals responsible by the electronic transitions, obtained in the Density-Functional Theory method. Of the results presented, three of them are completely new with regard to the electronic state spectrum and high-resolution vacuum ultraviolet cross sections.

Key words: Scattering, Photoabsorption, Molecule, Organic, Structure, Excitation, Electronic, Nitrocarbon, Fluorotoluene, Dichlorobenzene, Halogenides, Energy, Transition, Cross Section, Vacuum Ultraviolet.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Na versão quanto-mecânica do princípio de Franck-Condon, a molécula sofre uma transição para um estado vibracional mais alto (em energia), cuja função de onda mais se assemelha àquela do estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental. As duas funções de onda mostradas na figura possuem a maior integral de sobreposição de todos os possíveis estados eletrônicos excitados, e portanto, são mais semelhantes. Nesta figura, R_E representa a posição de equilíbrio dos núcleos no estado fundamental eletrônico, R'_E representa a posição de equilíbrio dos núcleos no estado eletronicamente excitado e o retângulo em azul é a região de Franck-Condon. Figura adaptada de [30].	3
1.2	Algumas das principais aplicações do Ultravioleta a Vácuo, a saber A : Ciência espacial, detecção de moléculas em meio interestelar, monitoramento de radiação solar e física da atmosfera terrestre; B : Detectores de matéria escura e neutrinos na física das altas energias; C : Diagnóstico por luz VUV de fontes de radiação em instalações de grande escala; D : Litografia de alta precisão na indústria eletrônica de <i>microchips</i> e <i>nanochips</i> ; e E : Região do espectro eletromagnético com ênfase na faixa do ultravioleta, onde se encontra a região VUV. Figura adaptada da referência [38].	4
1.3	Modelo de hastes e esferas para as moléculas de nitrometano (CH_3NO_2) e nitroetano ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$), obtidas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98]. Tanto o nitrometano quanto o nitroetano pertencem ao grupo pontual $\mathbf{C}_s$	5
1.4	Modelo de hastes e esferas para as moléculas de 4-fluortolueno ($4\text{-C}_7\text{H}_7\text{F}$) e 1,2-diclorobenzeno ($1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), obtidas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98]. O 4-fluortolueno pertence ao grupo pontual $\mathbf{C}_s$, e o 1,2-diclorobenzeno pertence ao grupo pontual $\mathbf{C}_{2v}$	6
1.5	Modelo de hastes e esferas para a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4), obtidas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98]. O tetracloreto de carbono pertence ao grupo pontual $\mathbf{T}_d$	7
2.1	Representação pictórica dos processos de (a) emissão: O sistema cede um quanta de energia $\hbar\omega$ ao potencial $W(t)$, e só é possível se o estado inicial do sistema é um estado excitado; e (b) absorção: O sistema recebe um quanta de energia $\hbar\omega$ do potencial $W(t)$, e termina em algum estado excitado. O fenômeno da emissão espontânea só pode ser explicado em Segunda Quantização, e não será tratado por este trabalho. Consulte a referência [212] para mais detalhes.	18
2.2	Gráfico para a sequência delta com t fixo em função de $\omega - \omega_{if}$. Note o máximo afiado, de largura $\frac{2\pi}{t}$ e magnitude $\frac{t^2}{2}$, quando $\omega = \omega_{if}$. Típica característica de uma função admissível que gera uma sequência delta.	20

2.3	Representação esquemática da diferença entre estados de valência e estados de Rydberg num espectro de fotoabsorção. A linha preta representa o estado fundamental, enquanto que a linha verde representa um estado excitado de valência arbitrário e a linha encarnada representa um estado excitado de Rydberg arbitrário. O retângulo azul sombreado é a região de Franck–Condon. Note que a largura da banda é proporcional à profundidade do poço de energia potencial que representa o estado excitado, pois, a sobreposição (dentro da região de Franck–Condon) aumenta conforme a profundidade do poço aumenta, refletindo em estruturas mais largas na seção de choque. Esta largura também é afetada pelo deslocamento horizontal na curva do estado excitado, conforme nota-se na figura.	27
2.4	Representação esquemática da progressão vibracional dentro de um estado excitado de valência arbitrário. A linha preta representa o estado fundamental e a linha bordô representa um estado excitado de valência arbitrário. O retângulo azul sombreado é a região de Franck–Condon. Na seção de choque, a linha bordô é a seção de choque vibracional, e o pontilhado verde é o estado eletrônico excitado. A linha tracejada azul é a convolução das seções de choque eletrônica e vibracional. Note que o acoplamento vibrônico aparece na seção de choque como estruturas <i>quasi</i> -periódicas associadas a um único estado eletronicamente excitado. À medida que ν' aumenta, a magnitude da seção de choque, bem como sua largura, diminuem, pois, a sobreposição (dentro da região de Franck–Condon) diminui conforme o espaçamento entre ν' diminui.	28
2.5	Exemplo de representação de Séries de Rydberg <i>ns</i> , <i>np</i> e <i>nd</i> convergindo para os estados eletrônicos do cátion, representados na figura, $(16a')^{-1}\tilde{X}^2A'$ e $(15a')^{-1}\tilde{A}^2A'$ em um gráfico de seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo. Neste exemplo, a molécula em questão é o nitroetano ($C_2H_5NO_2$). Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta <i>Microsoft® Excel®</i> [265].	31
3.1	Modelo de hastes e esferas para a molécula de nitrometano (CH_3NO_2), nas conformações (a) eclipsada e (b) estrelada, obtidas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	35
3.2	Curva de energia potencial para rotação rígida no sentido anti-horário do grupo NO_2 do nitrometano (linha azul com círculos). As duas conformações da molécula também estão indicadas na figura. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	36
3.3	Espectro de estados excitados do nitrometano, obtidos via TD–DFT, mantendo fixa a base aug–cc–pVDZ e variando os funcionais entre B3LYP (barras horizontais pretas), CAM–B3LYP (azuis) e PBE0 (verdes). O eixo vertical é a energia de excitação para o estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	37
3.4	Espectro de estados excitados do nitrometano, obtidos via TD–DFT, mantendo fixo o funcional B3LYP e variando as bases entre aug–cc–pVDZ (barras horizontais pretas), aug–cc–pVTZ (azuis). O eixo vertical é a energia de excitação para o estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	37
3.5	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitrometano. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada–pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 100 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	38
3.6	Representação de uma seleção adequada de orbitais do nitrometano, obtidos no cálculo TD–DFT com o funcional B3LYP e a base aug–cc–pVDZ, gerados com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	40

3.7	Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitrometano em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta <i>Microsoft® Excel®</i> [265].	42
3.8	Curva de energia potencial para o estiramento e compressão da ligação C – N na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	43
3.9	Painel com a curva de energia potencial (3.8) ao centro, com as respectivos estados excitados para $\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$ e $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	44
3.10	Modelo de hastes e esferas para a molécula de nitroetano ($C_2H_5NO_2$), nas conformações (a) eclipsada e (b) estrelada, obtidas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	45
3.11	Curva de energia potencial para rotação rígida do grupo NO_2 no sentido anti-horário do nitroetano (linha azul com círculos). As duas conformações da molécula também estão indicadas na figura. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	46
3.12	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitroetano. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 100 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	47
3.13	Representação de uma seleção adequada de orbitais do nitroetano, obtidos no cálculo TD-DFT com o funcional B3LYP e a base aug-cc-pVDZ, gerados com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	49
3.14	Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitroetano em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta <i>Microsoft® Excel®</i> [265].	51
3.15	Curva de energia potencial para o estiramento e compressão da ligação C – N na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	52
3.16	Painel com a curva de energia potencial (3.15) ao centro, com as respectivos estados excitados para $\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$ e $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	53
3.17	Modelo de hastes e esferas para a molécula de 4-fluortolueno ($4-C_7H_7F$), nas conformações (a) eclipsada e (b) estrelada, obtidas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	54
3.18	Curva de energia potencial para rotação semi-rígida do grupo CH_3 no sentido anti-horário do 4-fluortolueno (linha azul com círculos). As duas conformações da molécula também estão indicadas na figura. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	55

3.19	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para as duas conformações da molécula de 4-fluortolueno. Para o confômero eclipsado, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado; para a conformação estrelada, as barras verticais verdes representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha pontilhada verde é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado; já a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	56
3.20	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de 4-fluortolueno, na conformação eclipsada. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	57
3.21	Representação de uma seleção adequada de orbitais do confômero eclipsado do 4-fluortolueno, obtidos no cálculo TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP e a base aug-cc-pVDZ, gerados com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	59
3.22	Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de 4-fluortolueno em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta <i>Microsoft® Excel®</i> [265].	62
3.23	Modelo de hastes e esferas para a molécula de 1,2-diclorobenzeno (1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂) obtida com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	63
3.24	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de 1,2-diclorobenzeno. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 20 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	64
3.25	Representação de uma seleção adequada de orbitais do 1,2-diclorobenzeno, obtidos no cálculo TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP e a base aug-cc-pVDZ, gerados com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	66
3.26	Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de Ortodiclorobenzeno em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta <i>Microsoft® Excel®</i> [265].	69

- 3.27 Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{10}(a_1)$ (*symmetric C–Cl stretching*) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane C–Cl bending*. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. 71
- 3.28 Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{11}(a_1)$ (*in-plane C–Cl bending*) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane C–Cl bending*. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. 72
- 3.29 Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{10}(a_1)$ (*symmetric C–Cl stretching*) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane C–Cl bending*. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. 73
- 3.30 Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{11}(a_1)$ (*in-plane C–Cl bending*) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane C–Cl bending*. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. 74
- 3.31 Modelo de hastes e esferas para a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4), obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. O tetracloreto de carbono pertence ao grupo pontual $\mathbf{T}_d$ 75

3.32	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 30 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	76
3.33	Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do tetracloreto de carbono, gerados em nível TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_{2v} (descrição em preto) e T_d (descrição em azul), obtidos com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	77
3.34	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 30 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	79
3.35	Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_4(t_2)$ (<i>degenerate deformation</i>) da molécula de tetracloreto de carbono na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado e a linha cinza é o sétimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional <i>degenerate deformation</i> . Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	80
3.36	Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono em linha preta cheia e em linha verde escura para a região magnificada em 30 vezes, com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta <i>Microsoft[®] Excel[®]</i> [265].	82
3.37	Curva de energia potencial para compressão e estiramento da ligação C1-Cl3 da molécula de tetracloreto de carbono na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. O retângulo azul sombreado é a região de Franck-Condon. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado e a linha verde é o terceiro estado excitado. A seta vermelha no modelo de hastes e esferas da molécula representa a direção do movimento ao longo da ligação C1-Cl3. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	83

3.38	Curva de energia potencial para compressão e estiramento das ligações C1–Cl3 e C1–Cl2 da molécula de tetracloreto de carbono na aproximação adiabática. O retângulo azul sombreado é a região de Franck–Condon. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha roxa é o quarto estado excitado, linha verde–petróleo é o quinto estado excitado, linha encarnada é o sexto estado excitado, linha azul–acinzentada é o sétimo estado excitado, linha ciano é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado, linha cinza é o décimo estado excitado, linha púrpura é o décimo primeiro estado excitado, linha verde claro é o décimo segundo estado excitado, linha azul real é o décimo terceiro estado excitado, linha laranja é o décimo quarto estado excitado e a linha marrom é o décimo quinto estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção do movimento ao longo das ligações C1–Cl3 e C1–Cl2. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307], e modelo de hastes–e–esferas da molécula gerado com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	83
A.1	Diagrama ilustrando a fonte das estruturas vibracionais em um espectro eletrônico de absorção. Duas situações são mostradas. Note que para o primeiro estado eletronicamente excitado, o espectro vibracional é dominado pela transição $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$, enquanto que para o segundo estado eletronicamente excitado, o espectro vibracional é dominado pela transição $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 2$ (veja o reflectograma à direita). Como a transição para o primeiro estado eletronicamente excitado é dominada por $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$ ($\Delta\nu = 0$), é natural que a progressão vibracional seja curta. E contraste com a transição para o segundo estado eletronicamente excitado, que rende uma progressão vibracional relativamente longa, pela dominância ser de $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 2$ ($\Delta\nu \neq 0$). Além disso, se todas as transições vibracionais partem de $\nu'' = 0$, a diferença de energia entre as bandas vibracionais são uma medida direta da separação entre os níveis de vibração dos estados eletronicamente excitados. Entretanto, se as curvas de energia potencial diferem muito, pode ser impossível de se detectar no espectro a chamada “origem da transição eletrônica”, $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 0$ (ou 0_0^0). Figura adaptada de [285].	140
B.1	Sistema de coordenadas moleculares arbitrário. $i, j = \text{Elétrons}$; $A, B = \text{Núcleos}$. Adaptado da referência [23].	147
B.2	Representação esquemática do potencial $\mathcal{E}(\{\vec{R}_A\})$ atuante sob os núcleos. Adaptado de [23]. . . .	149
B.3	Fluxograma que representa o ciclo de auto-consistência de campo do método da Teoria do Funcional da Densidade. Na figura, Δ representa um valor de corte no critério de convergência.	201
C.1	Fluxograma que representa o ciclo de auto-consistência de campo do método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Na figura, Δ representa um valor de corte no critério de convergência.	243
E.1	Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de Ortodiclorobenzene em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta <i>Microsoft® Excel®</i> [265].	276

E.2	Diagrama de Edlén para as Séries de Rydberg ns , np , np' , nd e nd' convergindo para o estado eletrônico do cátion $(4b_1)^{-1}\tilde{X}^2B_1$, relacionado com a primeira energia de ionização vertical $(1E_1)_v = 9,075$ eV, determinada experimentalmente por Holland <i>et al.</i> [140]. Os círculos pretos são os dados respectivos para a série ns , enquanto que a linha cheia preta é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_s = \delta_0$; os quadrados verdes claro são os dados respectivos para a série np , enquanto que a linha cheia verde claro é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_p = \delta_1$; os quadrados verdes escuro são os dados respectivos para a série np' , enquanto que a linha cheia verde escura é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_{p'} = \delta_1$; os triângulos azuis claro são os dados respectivos para a série nd , enquanto que a linha cheia verde claro é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_d = \delta_2$; os triângulos azuis escuro são os dados respectivos para a série nd' , enquanto que a linha cheia azul escuro é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_{d'} = \delta_2$. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	281
E.3	Curva em linha azul-petróleo cheia para a variação da resolução experimental do feixe da linha de luz AU-UV do síncrotron ASTRID2 com a energia entre 3,6 eV e 10,8 eV. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	282
F.1	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo em comparação para as moléculas de nitrometano e nitroetano. Para o nitrometano, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental; para o nitroetano, as barras verticais vermelhas representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada vermelha é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha verde cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 100 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	295
F.2	Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do conformero eclipsado do 4-fluortolueno, gerados em nível RHF/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_s , obtidos com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98]. Configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. . .	306
F.3	Modelo de hastes e esferas para as conformações mais estáveis, otimizadas em nível CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, dos três isômeros da molécula de Fluortolueno (C_7H_7F), a saber: isômero <i>orto</i> (a), isômero <i>meta</i> (b), e isômero <i>para</i> (c), obtidas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98]. .	307
F.4	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo em comparação para os isômeros <i>orto</i> de Randi <i>et al.</i> [100], e <i>para</i> (desta tese) das moléculas de Fluortolueno. Para o parafluortolueno, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental; para o ortofluortolueno, as barras verticais vermelhas representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada vermelha é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha verde cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 4,4 eV e 5,7 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	307

F.5	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo em comparação para os isômeros <i>meta</i> de Bandeira <i>et al.</i> [101], e <i>para</i> (desta tese) das moléculas de Fluortolueno. Para o parafluortolueno, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental; para o metafluortolueno, as barras verticais vermelhas representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada vermelha é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha verde cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 4,4 eV e 5,7 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	308
F.6	Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do confôrmero estrelado do 4-fluortolueno, gerados em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_s , obtidos com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	314
F.7	Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do confôrmero estrelado do 4-fluortolueno, gerados em nível RHF/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_s , obtidos com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98]. Configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$	315
F.8	Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do 1,2-diclorobenzeno, gerados em nível RHF/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_{2v} , obtidos com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98]. Configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A_1$	322
F.9	Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4), de acordo com os grupos pontuais T_d e C_{2v} . A linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. As barras verticais azuis (verdes) representam as forças de oscilador para cada respectiva transição de acordo com o grupo T_d (C_{2v}), a linha tracejada-pontilhada azul (verde cheia) é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado de acordo com o grupo T_d (C_{2v}). Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 4,8 eV e 6,4 eV está magnificada em 30 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta <i>Grace</i> [307].	330

LISTA DE TABELAS

1.1	Valores de algumas grandezas físicas no sistema de unidades atômicas de Hartree, de acordo com o <i>Committee on Data for Science and Technology</i> (CODATA). Cada um destes valores representa uma unidade atômica de Hartree (u.a.H., ou simplesmente u.a.) da respectiva grandeza.	8
1.2	Alguns fatores de conversão para quantidades relevantes em física atômica e molecular.	10
2.1	Caracterização do espectro de absorção. Adaptado de [30, 42–49, 194].	13
2.2	Valores do defeito quântico para os elementos do primeiro e segundo períodos da Classificação Periódica de Mendeleev dos Elementos Químicos (He, Li, Be, B, C, N, O, F e Ne) [232, 238–246].	30
2.3	Valores do defeito quântico para os elementos do primeiro e segundo períodos da Classificação Periódica de Mendeleev dos Elementos Químicos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, e Ar) [232, 238–246]. .	30
3.1	Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o nitrometano (CH_3NO_2) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes e outros trabalhos na literatura (energias todas em eV) ^a	39
3.2	Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(13a')^{-1}\tilde{X}^2A'$ e $(12a')^{-1}\tilde{A}^2A'$ do CH_3NO_2 comparados com um trabalho anterior ^a . As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, estão omitidas ^a	41
3.3	Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o nitroetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes e outros trabalhos na literatura (energias todas em eV) ^a	48
3.4	Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(16a')^{-1}\tilde{X}^2A'$ e $(15a')^{-1}\tilde{A}^2A'$ do $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ^a . As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas ^a	50
3.5	Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o confórmero eclipsado do 4-fluortolueno ($4\text{-C}_7\text{H}_7\text{F}$) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes (energias todas em eV) ^a	58
3.6	Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(5a'')^{-1}\tilde{X}^2A''$, $(4a'')^{-1}\tilde{A}^2A''$, $(24a')^{-1}\tilde{B}^2A'$, $(3a'')^{-1}\tilde{C}^2A'$, e $(23a')^{-1}\tilde{D}^2A''$ do $4\text{-C}_7\text{H}_7\text{F}$. Infelizmente, não foi possível determinar membros das Séries $(nd, nd' \leftarrow 3a'')$ e $(np, np', nd, nd' \leftarrow 23a')$ relacionados às quarta e quinta energias de ionização vertical, respectivamente. As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas ^a	60

3.7	Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o 1,2-diclorobenzeno (1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes. Transições proibidas, $^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$, omitidas (energias todas em eV) ^a	65
3.8	Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(4b_1)^{-1}\tilde{X}^2B_1$, $(14b_2)^{-1}\tilde{B}^2B_2$, $(16a_1)^{-1}\tilde{C}^2A_1$ e $(3b_1)^{-1}\tilde{D}^2B_1$ do 1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂ . Séries de Rydberg convergindo para $(3a_2)^{-1}\tilde{A}^2A_2$ [$(2E_1)_v = 9,643$ eV] e $(2a_2)^{-1}\tilde{E}^2A_2$ [$(6E_1)_v = 12,372$ eV] são omitidas porque as transições $^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ são proibidas por dipolo devido à regras de seleção de simetria do grupo C_{2v} . Infelizmente, não foi possível determinar membros da Série ($np' \leftarrow 3b_1$) relacionados à quinta energia de ionização vertical. As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas ^a	67
3.9	Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ) para o tetracloreto de carbono (CCl ₄) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes. Transições proibidas, $^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ (C_{2v}) e $\{^1A_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1, ^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1, ^1E \leftarrow \tilde{X}^1A_1, ^1T_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1\}$ (T_d), omitidas.	78
3.10	Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para o estado eletrônico do cátion $(7t_2)^{-1}\tilde{A}^2T_2$ do CCl ₄ . Séries de Rydberg convergindo para $(2t_1)^{-1}\tilde{X}^2T_1$ [$(1E_1)_{ad} = 11,470$ eV] são omitidas porque as transições $^1T_1 \leftarrow ^1A_1$ são proibidas por dipolo devido à regras de simetria do grupo T_d . As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas ^a	81
A.1	Tabela de caracteres para o grupo pontual C₁ [371,372].	141
A.2	Tábua de Cayley para o grupo pontual C₁ [371,372].	141
A.3	Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_s [373,374].	141
A.4	Tábua de Cayley para o grupo pontual C_s [373,374].	142
A.5	Tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo C_s	142
A.6	Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_{2v} [375,376].	142
A.7	Tábua de Cayley para o grupo pontual C_{2v} [375,376].	143
A.8	Tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo C_{2v} [375]. Transições proibidas estão destacadas em vermelho.	143
A.9	Tabela de caracteres para o grupo pontual T_d [377,378].	143
A.10	Tábua de Cayley para o grupo pontual T_d [377,378].	144
A.11	Tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo T_d [377]. Transições proibidas estão destacadas em vermelho.	144
A.12	Tabela de correspondências entre as representações irredutíveis dos grupos pontuais C_{2v} e T_d [300].	145
B.1	Tabela com o tipo de função Gaussiana-Cartesiana	173
B.2	Tabela com o tipo de função Gaussiana-Cartesiana	206
E.1	Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para o estado eletrônico do cátion $(4b_1)^{-1}\tilde{X}^2B_1$ do 1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂	275

F.1	Geometria do estado fundamental neutro do confômero eclipsado do nitrometano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	284
F.2	Geometria do primeiro estado excitado neutro para o confômero eclipsado do nitrometano obtida em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	285
F.3	Geometria do estado fundamental do cátion para o confômero eclipsado do nitrometano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	286
F.4	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o confômero eclipsado do nitrometano.	287
F.5	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do confômero eclipsado do nitrometano, de acordo com o grupo pontual C_s . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	288
F.6	Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do confômero eclipsado do nitrometano, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	288
F.7	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do confômero eclipsado do nitrometano, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	289
F.8	Geometria do estado fundamental neutro do confômero eclipsado do nitroetano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	290
F.9	Geometria do primeiro estado excitado neutro para o confômero eclipsado do nitroetano obtida em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	291
F.10	Geometria do estado fundamental do cátion para o confômero eclipsado do nitroetano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	292
F.11	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o confômero eclipsado do nitroetano.	293
F.12	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do confômero eclipsado do nitroetano, de acordo com o grupo pontual C_s . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	296
F.13	Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do confômero eclipsado do nitroetano, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	297
F.14	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do confômero eclipsado do nitroetano, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	298

F.15	Geometria do estado fundamental neutro do confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	299
F.16	Geometria do primeiro estado excitado neutro do confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno obtida em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	300
F.17	Geometria do estado fundamental do cátion do confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	301
F.18	Geometria do estado fundamental neutro do confôrmere estrelado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	302
F.19	Geometria do estado fundamental do cátion do confôrmere estrelado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	303
F.20	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno.	304
F.21	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ) para o confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno comparadas, sempre que possível, com dados experimentais.	306
F.22	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_s . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	309
F.23	Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	310
F.24	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do confôrmere eclipsado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	311
F.25	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o confôrmere estrelado do 4-fluortolueno.	312
F.26	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ) para o confôrmere estrelado do 4-fluortolueno comparadas, sempre que possível, com dados experimentais.	315
F.27	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do confôrmere estrelado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_s . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	316
F.28	Geometria do estado fundamental neutro para o 1,2-diclorobenzeno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_{2v} . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A_1$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	317

F.29	Geometria do primeiro estado excitado neutro para o 1,2-diclorobenzeno obtida em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual $\mathbf{C}_1$. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	318
F.30	Geometria do estado fundamental do cátion para o 1,2-diclorobenzeno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual $\mathbf{C}_{2v}$. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	319
F.31	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o 1,2-diclorobenzeno (transições proibidas, $^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$, omitidas).	320
F.32	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ) para o 1,2-diclorobenzeno (transições proibidas, 1A_2 , omitidas) comparadas, sempre que possível, com dados experimentais.	321
F.33	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do 1,2-diclorobenzeno, de acordo com o grupo pontual $\mathbf{C}_{2v}$, comparadas com dados experimentais. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	323
F.34	Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do 1,2-diclorobenzeno, de acordo com o grupo pontual $\mathbf{C}_1$. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	324
F.35	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do 1,2-diclorobenzeno, de acordo com o grupo pontual $\mathbf{C}_{2v}$. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	325
F.36	Geometria do estado fundamental neutro para o tetracloreto de carbono obtida em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ no grupo pontual $\mathbf{T}_d$. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A_1$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	326
F.37	Geometria do primeiro estado excitado neutro para o tetracloreto de carbono obtida em nível TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ no grupo pontual $\mathbf{C}_1$. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	327
F.38	Geometria do estado fundamental do cátion para o tetracloreto de carbono obtida em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ no grupo pontual $\mathbf{C}_1$. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [98].	328
F.39	Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ) para o tetracloreto de carbono (transições proibidas, $^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ ($\mathbf{C}_{2v}$) e $\{^1A_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1, ^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1, ^1E \leftarrow \tilde{X}^1A_1, ^1T_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1\}$ ($\mathbf{T}_d$), omitidas).	329
F.40	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do tetracloreto de carbono, de acordo com os grupos pontuais $\mathbf{C}_{2v}$ e $\mathbf{T}_d$. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	331
F.41	Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do tetracloreto de carbono, de acordo com o grupo pontual $\mathbf{C}_1$. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].	332

CONVENÇÃO DE NOTAÇÃO, LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES FUNDAMENTAIS DA NATUREZA

Este “capítulo” tem a intenção de situar o leitor acerca da notação e dos conceitos básicos de Mecânica Quântica. É uma coletânea muito breve, mas não menos importante, das referências [1–30], sendo sua leitura facultativa para aqueles que sentirem-se confortáveis com os conceitos fundamentais por ele abordados. No que concerne às Interpretações da Mecânica Quântica, tudo nesta tese é feito sob a égide da Interpretação de K benhavn.

A Notação e a Lista de Símbolos

Nesta tese, adotar-se-  a seguinte convenção de not  o:

- As seguintes letras em duplo-traço são reservadas exclusivamente para a representação de conjuntos numéricos, a saber: $\mathbb{N}$ representa o conjunto dos números naturais, $\mathbb{Z}$ representa o conjunto dos números inteiros, $\mathbb{Q}$ representa o conjunto dos números racionais, $\mathbb{I}$ representa o conjunto dos números irracionais, $\mathbb{A}$ representa o conjunto dos números algébricos, $\mathbb{T}$ representa o conjunto dos números transcendentais, $\mathbb{R}$ representa o conjunto dos números reais, e $\mathbb{C}$ representa o conjunto dos números complexos.
- Para todos os efeitos, o número zero (0)   elemento pertencente ao conjunto dos números naturais, ou seja, $\mathbb{N} \equiv \{0, 1, 2, 3, \dots\}$. Em outras palavras, o conjunto dos números naturais é formado por todos os números inteiros não-negativos, isto é, $\mathbb{N} \equiv \mathbb{Z}^+ \cup \{0\}$.
-  ndices latinos maiúsculos são relacionados com núcleos;
-  ndices latinos minúsculos são relacionados com elétrons;
- Usar-se-  a not  o de Heaviside para vetores e matrizes: Símbolos em **negrito** são matrizes, símbolos com seta em cima são vetores. Escalares não são nem negritos e nem ter o setas. Versores são representados por símbolos em negrito com o acento circunflexo (chapéu) em cima.
- As “adagas” ($\dagger$) representam a *conjug  o Hermitiana* de vetores e operadores (matrizes);
- As “estrelas” ($*$) representam a *conjug  o complexa* de escalares;
- $\vec{r}$, $\vec{R}$ são coordenadas espaciais;
- ω é a “coordenada” de spin;
- $\alpha(\omega)$ representa o spin para cima (*spin up*) e $\beta(\omega)$ representa o spin para baixo (*spin down*);

- $\vec{x}$ representa coletivamente o conjunto de coordenadas espaciais e de “coordenadas” de spin, isto é:

$$\vec{x} \equiv \{\vec{r}, \omega\}. \quad (\text{I})$$

- O spin-orbital $\chi_j(\vec{x}_i)$ é formado pelo produto de um orbital espacial $\psi_j(\vec{r}_i)$ com uma das funções de spin $\alpha(\omega_i)$ ou $\beta(\omega_i)$. Desta forma, cada orbital espacial é capaz de gerar dois spin-orbitais:

$$\chi_{2j-1}(\vec{x}_i) = \chi_a(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i). \quad (\text{II})$$

$$\chi_{2j}(\vec{x}_i) = \chi_b(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\beta(\omega_i). \quad (\text{III})$$

- A letra grega δ representa variações sobre funcionais ou parâmetros variacionais, salvo indicação ao contrário;
- O elemento de volume das coordenadas espaciais, $dx dy dz$, será escrito como sendo d^3r , onde, em coordenadas esféricas:

$$d^3r = dr d\theta d\phi r^2 \sin \theta. \quad (\text{IV})$$

- O elemento de volume das coordenadas espaciais e de spin, $d\omega dx dy dz$, será escrito como sendo d^4x , onde, em coordenadas esféricas:

$$d^4x = d\omega d^3r = d\omega dr d\theta d\phi r^2 \sin \theta. \quad (\text{V})$$

- O elemento de ângulo sólido, $d\Omega$, decorre diretamente da definição de d^3r em coordenadas esféricas:

$$d\Omega = d\theta d\phi \sin \theta = d(-\cos \theta) d\phi, \quad (\text{VI})$$

o que possibilita escrever:

$$d^3r = d\Omega dr r^2. \quad (\text{VII})$$

- Para o i -ésimo elétron, vale que:

$$d^3r_i = dr_i d\theta_i d\phi_i r_i^2 \sin \theta_i, \quad (\text{VIII})$$

portanto:

$$d^4x_i = d\omega_i d^3r_i = d\omega_i dr_i d\theta_i d\phi_i r_i^2 \sin \theta_i. \quad (\text{IX})$$

- O símbolo $\mathbb{I}$ pode representar tanto o Operador Identidade, quanto a Matriz Identidade;
- O símbolo δ_{ij} é o Delta de Kronecker:

$$\delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (\text{X})$$

- A “função”¹ $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ é a Delta de Dirac:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \begin{cases} 0 & \text{se } \vec{r} \neq \vec{r}' \\ \infty & \text{se } \vec{r} = \vec{r}' \end{cases} \quad (\text{XI})$$

¹As aspas aparecem, pelo fato da delta de Dirac ser formalmente uma distribuição, e não uma função.

- A notação de Dirac para *ket*, $|\cdot\rangle$, poderá representar tanto Vetores de Estado quanto Determinantes de Slater normalizados. A distinção será salientada no momento oportuno;
- O símbolo $\{\cdot\}_{i=1}^{\Lambda}$ representa conjuntos, listas e coleções, com Λ elementos, e cada um deles é rotulado por i .
- Sejam A e B operadores atuantes no espaço de Hilbert $\mathbb{H}$. O COMUTADOR entre A e B , denotado pelo símbolo “[A,B]”, é definido como sendo:

$$[A,B] \equiv AB - BA, \quad (\text{XII})$$

e o ANTI-COMUTADOR entre A e B , denotado pelo símbolo “[A,B]”, é definido como sendo²:

$$\{A,B\} \equiv AB + BA. \quad (\text{XIII})$$

- Sendo $|\psi\rangle$ e $|\varphi\rangle$ kets de um Espaço de Hilbert $\mathbb{H}$, o *produto interno* ou *produto escalar* de $|\varphi\rangle$ com $|\psi\rangle$ é dado por:

$$\langle\varphi|\psi\rangle. \quad (\text{XIV})$$

cujo resultado é um número complexo, isto é, $\langle\varphi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$. Por esta razão, tem-se que: $\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle^*$;

- Na representação das coordenadas, o produto interno entre dois orbitais espaciais $\varphi(\vec{r})$ e $\psi(\vec{r})$, representados por $|\psi\rangle$ e $|\varphi\rangle$, respectivamente, é dado por:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int d^3r \varphi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}). \quad (\text{XV})$$

- De maneira análoga, se $|\chi_i\rangle$ e $|\chi_j\rangle$ representam spin-orbitais nas coordenadas $\{\vec{x}\}$, o produto interno entre dois spin-orbitais $\chi_i(\vec{x})$ e $\chi_j(\vec{x})$ é dado por:

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \int d^4x \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x}). \quad (\text{XVI})$$

- De maneira análoga, se $|\chi_i\rangle$ e $|\chi_j\rangle$ representam spin-orbitais nas coordenadas $\{\vec{x}\}$, o produto interno entre dois spin-orbitais $\chi_i(\vec{x})$ e $\chi_j(\vec{x})$ é dado por:

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \int d^4x \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x}). \quad (\text{XVII})$$

- Usar-se-á, sempre, para representar os orbitais espaciais, funções de quadrado integrável. Ou, seja, $\varphi(\vec{r}), \psi(\vec{r}) \in \mathbb{L}^2$, de tal maneira que:

$$\begin{aligned} \int d^3r |\varphi(\vec{r})|^2 &= \int d^3r \varphi^*(\vec{r})\varphi(\vec{r}) < \infty. \\ \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 &= \int d^3r \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) < \infty. \end{aligned} \quad (\text{XVIII})$$

- Duas funções $\psi_i(\vec{r}), \psi_j(\vec{r})$ serão ditas *ortogonais*, se, e somente se:

$$\int d^3r \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) = \int d^3r \psi_j^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = 0. \quad (\text{XIX})$$

²Alguns autores também denotam o anti-comutador como $[A,B]_+$.

Analogamente para $\varphi_i(\vec{r})$, $\varphi_j(\vec{r})$ serem mutuamente ortogonais entre si:

$$\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) = \int d^3r \varphi_j^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = 0. \quad (\text{XX})$$

E analogamente para $\chi_i(\vec{x})$, $\chi_j(\vec{x})$ serem mutuamente ortogonais entre si:

$$\int d^4x \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x}) = \int d^4x \chi_j^*(\vec{x})\chi_i(\vec{x}) = 0. \quad (\text{XXI})$$

- Existe uma correspondência entre os *kets* $|\varphi\rangle$ e *bras* $\langle\varphi|$ com as funções $\varphi(\vec{r})$ e $\varphi^*(\vec{r})$, dadas por:

$$\varphi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\varphi\rangle. \quad (\text{XXII})$$

$$\varphi^*(\vec{r}) = \langle\varphi|\vec{r}\rangle. \quad (\text{XXIII})$$

- Existe uma correspondência entre os *kets* $|\chi\rangle$ e *bras* $\langle\chi|$ dos spin-orbitais com as funções dos spin-orbitais $\chi(\vec{x})$ e $\chi^*(\vec{x})$, dadas por:

$$\chi(\vec{x}) = \langle\vec{x}|\chi\rangle. \quad (\text{XXIV})$$

$$\chi^*(\vec{x}) = \langle\chi|\vec{x}\rangle. \quad (\text{XXV})$$

- Seja $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^{\Lambda}$, um conjunto discreto com Λ *kets*. Este conjunto formará uma base *ortonormal* e *completa* se forem satisfeitas as propriedades de Ortonormalidade:

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (\text{XXVI})$$

E de Completeza, que também é conhecida como Clausura ou Fechamento:

$$\sum_{i=1}^{\Lambda} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \mathbb{1}. \quad (\text{XXVII})$$

- Seja, então, $\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{\Lambda}$, um conjunto discreto com Λ funções. Este conjunto formará uma base *ortonormal* e *completa* se forem satisfeitas as propriedades de Ortonormalidade:

$$\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}. \quad (\text{XXVIII})$$

E de Completeza, que também é conhecida como Clausura ou Fechamento:

$$\sum_{i=1}^{\Lambda} \varphi_i(\vec{r})\varphi_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{XXIX})$$

Ou seja, se a base $\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{\Lambda}$ for completa, o operador identidade deve ser:

$$\sum_{i=1}^{\Lambda} \int d^3r' \varphi_i(\vec{r})\varphi_i^*(\vec{r}') = \mathbb{1}. \quad (\text{XXX})$$

- Para conjuntos contínuos de *kets* $\{|\xi\rangle\}$ e de *bras* $\{\langle\xi|\}$, tal conjunto formará uma base *ortonormal* e *completa* se forem satisfeitas as seguintes propriedades de Ortonormalidade:

$$\langle\xi|\xi'\rangle = \delta(\xi - \xi'), \quad (\text{XXXI})$$

e de Completeza, que também é conhecida como Clausura ou Fechamento:

$$\int d\xi |\xi\rangle\langle\xi| = \mathbb{1}. \quad (\text{XXXII})$$

- Bases ortonormais e completas permitem expansões de qualquer ket ou função.

(i) Para a base de kets $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^{\Lambda}$, um ket arbitrário $|\psi\rangle$ pode ser expandido nela da seguinte maneira:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\Lambda} c_i |\varphi_i\rangle, \quad (\text{XXXIII})$$

onde:

$$c_i = \langle\varphi_i|\psi\rangle. \quad (\text{XXXIV})$$

(ii) Para a base de funções $\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{\Lambda}$, uma função arbitrária $\psi(\vec{r})$ pode ser expandido nela da seguinte maneira:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\Lambda} C_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (\text{XXXV})$$

onde:

$$C_i = \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = (\varphi_i, \psi), \quad (\text{XXXVI})$$

sendo (φ_i, ψ) outra notação comum para o produto interno entre duas funções, que é isomórfica à notação $\langle\varphi_i|\psi\rangle$, ou seja, $(\varphi_i, \psi) \simeq \langle\varphi_i|\psi\rangle$;

- Entretanto, apesar de ser muito conveniente, não é necessário que o conjunto de base seja ortogonal, tampouco ortonormal para permitir expansões (de kets ou funções). O Método de Hartree–Fock usa funções normalizadas, mas não necessariamente ortogonais.
- Seja $\mathcal{Q}$ um operador arbitrário. Os seus elementos de matriz, na base $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^{\Lambda}$, na representação das coordenadas, são dados por:

$$\mathcal{Q}_{ij} = \langle\varphi_i|\mathcal{Q}|\varphi_j\rangle = \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \mathcal{Q} \varphi_j(\vec{r}). \quad (\text{XXXVII})$$

Analogamente para uma base de spin-orbitais $\{|\chi_i\rangle\}_{i=1}^N$:

$$\mathcal{Q}_{ij} = \langle\chi_i|\mathcal{Q}|\chi_j\rangle = \int d^4x \chi_i^*(\vec{x}) \mathcal{Q} \chi_j(\vec{x}). \quad (\text{XXXVIII})$$

- Para integrais que envolvem apenas um elétron e spin-orbitais:

$$\langle\chi_p|\mathcal{Q}_1|\chi_q\rangle = \langle p|\mathcal{Q}_1|q\rangle = [\chi_p|\mathcal{Q}_1|\chi_q] = [p|\mathcal{Q}_1|q] = \int d^4x \chi_p^*(\vec{x}_i) \mathcal{Q}_1(\vec{x}_i) \chi_q(\vec{x}_i). \quad (\text{XXXIX})$$

- Notação de Físico para integrais de dois elétrons envolvendo spin-orbitais:

$$\langle\chi_p\chi_q|\chi_r\chi_s\rangle = \langle pq|rs\rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_p^*(\vec{x}_i) \chi_q^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_r(\vec{x}_i) \chi_s(\vec{x}_j). \quad (\text{XL})$$

Algumas propriedades são:

$$\langle pq|rs\rangle = \langle qp|sr\rangle = \langle rs|pq\rangle^*. \quad (\text{XLI})$$

- Com isto, define-se a integral de dois elétrons antissimetrizada:

$$\langle pq||rs\rangle = \langle pq|rs\rangle - \langle pq|sr\rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_p^*(\vec{x}_i)\chi_q^*(\vec{x}_j)\frac{1}{r_{ij}}(1 - \mathcal{P}_{ij})\chi_r(\vec{x}_i)\chi_s(\vec{x}_j). \quad (\text{XLII})$$

Onde $\mathcal{P}_{ij}$ é o operador de permutação entre as coordenadas do elétron i e do elétron j . Segue da definição que: $\langle pq||rr\rangle = \langle pq||ss\rangle = 0$.

Mnemônica para notação de Físico para integrais de dois elétrons: “*Elétron um (i), elétron dois (j); elétron um (i), elétron dois (j).*”

- Notação de Químico para integrais de dois elétrons envolvendo spin-orbitais:

$$[\chi_p\chi_q|\chi_r\chi_s] = [pq|rs] = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_p^*(\vec{x}_i)\chi_q(\vec{x}_i)\frac{1}{r_{ij}}\chi_r^*(\vec{x}_j)\chi_s(\vec{x}_j). \quad (\text{XLIII})$$

Algumas propriedades são:

$$[pq|rs]^* = [qp|sr]; \quad (\text{XLIV})$$

$$[pq|rs] = [rs|pq]; \quad (\text{XLV})$$

$$[pq|rs] = \langle pr|qs\rangle; \quad (\text{XLVI})$$

$$\langle pq|rs\rangle = [pr|qs]; \quad (\text{XLVII})$$

$$\langle pq||rs\rangle = \langle pq|rs\rangle - \langle pq|sr\rangle = [pr|qs] - [ps|qr]. \quad (\text{XLVIII})$$

Mnemônica para notação de Químico para integrais de dois elétrons: “*Elétron um (i), elétron um (i); elétron dois (j), elétron dois (j).*”

- Para integrais envolvendo apenas orbitais espaciais $\psi(\vec{r})$, a notação é:

✓ Integrais de um elétron:

$$(\psi_p|\mathcal{Q}_1|\psi_q) = (p|\mathcal{Q}_1|q) = \int d^3r_i \psi_p^*(\vec{r}_i)\mathcal{Q}_1(\vec{r}_i)\psi_q(\vec{r}_i). \quad (\text{XLIX})$$

✓ Integrais de dois elétrons:

$$(\psi_p\psi_q|\psi_r\psi_s) = (pq|rs) = \iint d^3r_i d^3r_j \psi_p^*(\vec{r}_i)\psi_q(\vec{r}_i)\frac{1}{r_{ij}}\psi_r^*(\vec{r}_j)\psi_s(\vec{r}_j). \quad (\text{L})$$

Mnemônica para notação de integrais de dois elétrons envolvendo apenas orbitais espaciais: “*Elétron um (i), elétron um (i); elétron dois (j), elétron dois (j).*”

Algumas Constantes Fundamentais da Natureza

Valores de algumas constantes físicas gerais no Sistema Internacional de Unidades, de acordo com o *Committee on Data for Science and Technology* (CODATA).

Nome da Constante	Símbolo	Valor Numérico (SI)
Constante de Planck	h	$6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Dirac	$\hbar$	$1,05457182 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Carga Elementar	q_e	$1,60217663 \times 10^{-19} \text{ C}$
Permissividade Elétrica do Vácuo	ϵ_0	$8,85418782 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Permeabilidade Magnética do Vácuo	μ_0	$1,25663706 \times 10^{-6} \text{ T m A}^{-1}$
Velocidade da Luz no Vácuo	c	$2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Estrutura Fina de Sommerfeld	α	$7,29735256 \times 10^{-3}$ adimensional
Massa de Repouso do Elétron	m_e	$9,10938371 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Massa de Repouso do Próton	M_p	$1,67262193 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa de Repouso do Nêutron	M_n	$1,67492750 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Massa Atômica	m_u	$1,66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1,38064900 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Avogadro	N_A	$6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Coulomb	k_C	$8,98755179 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$
Constante da Gravitação Universal	G_0	$6,67430000 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$
Constante de Steffan–Boltzmann	σ_{SB}	$5,67037442 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Eficácia Luminosa Fundamental	K_{cd}	$6,83002000 \times 10^2 \text{ cd sr W}^{-1}$
Impedância do Vácuo	Z_0	$3,76730313 \times 10^2 \Omega$
Constante de Rydberg	R_∞	$1,09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Magneton de Bohr	μ_B	$9,27401007 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Magneton Nuclear	μ_N	$5,05078374 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Razão Giromagnética do Elétron	Υ_e	$1,76085963 \times 10^{11} \text{ Hz T}^{-1}$
Razão Giromagnética do Próton	Υ_p	$2,67522187 \times 10^8 \text{ Hz T}^{-1}$
Razão Giromagnética do Nêutron	Υ_n	$1,83247174 \times 10^8 \text{ Hz T}^{-1}$
Fator Giromagnético do Elétron	g_e	$2,00231930 \times 10^0$ adimensional
Fator Giromagnético do Próton	g_p	$5,58569469 \times 10^0$ adimensional
Fator Giromagnético do Nêutron	g_n	$3,82608552 \times 10^0$ adimensional

SUMÁRIO

I	INTRODUÇÃO	1
1.1	O Sistema de Unidades Atômicas de Hartree	7
1.2	A Organização do Texto	11
II	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	A Fotoabsorção e Espectroscopia do Ultravioleta do Vácuo	12
2.2	A Seção de Choque de Fotoabsorção	15
2.3	Alguns Fenômenos Espectroscópicos de Interesse	27
2.3.1	Os Estados de Rydberg	27
2.3.2	A Falha da Aproximação de Born–Oppenheimer: O Efeito Jahn–Teller	31
III	RESULTADOS	35
3.1	Os Nitrocarbonetos $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($n = 1, 2$)	35
3.1.1	O Nitrometano (CH_3NO_2)	35
3.1.1.A	O Protocolo Para Escolha da Melhor Combinação Funcional/Base Para Cálculos de Estados Excitados	36
3.1.1.B	O Espectro e a Seção de Choque	38
3.1.1.C	As Séries de Rydberg	41
3.1.1.D	Curvas de Energia Potencial Para a Ligação C–N	43
3.1.2	O Nitroetano ($C_2H_5NO_2$)	45
3.1.2.A	O Espectro e a Seção de Choque	46
3.1.2.B	As Séries de Rydberg	50
3.1.2.C	Curvas de Energia Potencial Para a Ligação C–N	52
3.2	Os Derivados do Benzeno 4– C_7H_7F e 1,2– $C_6H_4Cl_2$	54
3.2.1	O 4–Fluortolueno (4– C_7H_7F)	54
3.2.1.A	O Espectro e a Seção de Choque	55
3.2.1.B	As Séries de Rydberg	60
3.2.2	O 1,2–Diclorobenzeno (1,2– $C_6H_4Cl_2$)	63
3.2.2.A	O Espectro e a Seção de Choque	63
3.2.2.B	As Séries de Rydberg	67
3.2.2.C	A Curva de Energia Potencial Para o Modo Vibracional C–Cl <i>stretching</i> : Formação de $Cl^\bullet$	70
3.2.2.D	A Curva de Energia Potencial Para o Modo Vibracional <i>in-plane</i> C–Cl <i>bending</i> : Formação de Cl_2	71
3.3	O Halogeneto Não–Cíclico: Tetracloreto de Carbono ou Tetraclorometano (CCl_4)	75
3.3.1	O Espectro e a Seção de Choque	75
3.3.2	A Quebra de Simetria: Efeito Jahn–Teller no Primeiro Estado Excitado	79

3.3.3	As Séries de Rydberg	81
3.3.4	As Curvas de Energia de Potencial: Dissociação e Formação de Cloro	82
IV AS CONSIDERAÇÕES FINAIS		84
V PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS		86
VIREFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		89
A UM BREVIÁRIO SOBRE TEORIA DE GRUPOS		128
A.1	Algumas Definições e Teoremas Relevantes	128
A.2	As Transições Dipolares (ou Ópticas): Uma Consequência da Ortogonalidade de Simetria	134
A.2.1	Decompondo o Momento de Transição e a Regra de Seleção de <i>Spin</i>	135
A.2.1.A	Estabelecendo o Conceito de Regras de Seleção de Simetria	137
A.2.2	Transições Dipolares Eletrônicas	138
A.2.3	Transições Dipolares Vibrônicas	139
A.3	Os Grupos Pontuais dos Sistemas Moleculares deste Trabalho	141
A.3.1	O Grupo Pontual C_1	141
A.3.2	O Grupo Pontual C_s	141
A.3.3	O Grupo Pontual C_{2v}	142
A.3.4	O Grupo Pontual T_d	143
B OS MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL		146
B.1	Desacoplando a Equação Nuclear da Equação Eletrônica: A Aproximação de Born–Oppenheimer	146
B.1.1	O Problema Molecular	146
B.1.2	O Problema Eletrônico e a Aproximação de Born–Oppenheimer	148
B.2	O Método Hartree–Fock	150
B.2.1	A Determinação e Canonização das Equações de Hartree–Fock	156
B.2.2	As Interpretações das Soluções das Equações Canônicas de Hartree–Fock	162
B.2.2.A	O Teorema de Koopmans	163
B.2.2.B	O Teorema de Brillouin	166
B.2.2.C	O Hamiltoniano de Hartree–Fock e a Exatidão do Método até Primeira Ordem	167
B.2.3	O Método de Hartree–Fock Restrito e as Equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall	169
B.2.4	A Ortogonalização Simétrica de Löwdin	181
B.2.5	A Ortogonalização Canônica	181
B.2.6	A Equação Secular de Hartree–Fock–Roothaan–Hall e o Protocolo do Método de Hartree–Fock	182
B.2.7	O Cálculo de Quantidades de Interesse	184
B.3	O Método da Teoria do Funcional da Densidade	186
B.3.1	As Equações de Kohn–Sham	190
B.3.2	As Equações de Kohn–Sham Tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall	205
B.3.3	Os Modelos Para o Funcional de Troca–Correlação	215
B.4	O Método <i>Coupled–Cluster</i>	218
B.4.1	Alguns Aspectos Fundamentais da Mecânica Quântica em Segunda Quantização .	218
B.4.2	O Hamiltoniano e a Função de Onda <i>Coupled–Cluster</i>	220
B.4.3	O Ferramental Necessário da Segunda Quantização Fermiônica	222

B.4.4	As Equações do <i>Coupled-Cluster</i>	232
C	OS MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DE ESTADOS EXCITADOS	238
C.1	O Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo	238
C.1.1	As Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo	241
C.1.2	A Resposta Linear Densidade-Densidade	242
C.1.3	A Formulação Matricial da Resposta Linear: As Equações de Casida	248
C.2	O Método da Equação de Movimento do <i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Simples e Duplas	255
C.2.1	A Equação de Movimento: “Interação de Configuração” no <i>Coupled-Cluster</i> . . .	255
D	O PROGRAMA PARA CÁLCULO DE SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOABSORÇÃO NA APROXIMAÇÃO VERTICAL	267
E	DETERMINANDO SÉRIES DE RYDBERG: OS DIAGRAMAS DE EDLÉN	269
E.1	A Fórmula de Rydberg-Ritz Generalizada	269
E.2	Linearizando a Fórmula de Rydberg-Ritz Generalizada: O Método de Edlén	272
E.3	Sistematizando a Atribuição de Estados de Rydberg em um Espectro	273
F	O MATERIAL SUPLEMENTAR PARA OS SISTEMAS MOLECULARES DESTES TRABALHOS	283
F.1	Nitrocarbonetos $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($n = 1, 2$)	284
F.1.1	Nitrometano (CH_3NO_2)	284
F.1.2	Nitroetano ($C_2H_5NO_2$)	290
F.2	4-Fluortolueno ($4-C_7H_7F$)	299
F.3	1,2-Diclorobenzeno ($1,2-C_6H_4Cl_2$)	317
F.4	Tetracloroeto de Carbono (CCl_4)	326
G	ALGUNS DETALHES COMPUTACIONAIS	333
G.1	Nitrometano	334
G.2	Nitroetano	335
G.3	4-Fluortolueno	337
G.4	1,2-Diclorobenzeno	339
G.5	Tetracloroeto de Carbono	341

Capítulo I

INTRODUÇÃO

A interação entre as radiações cósmica e solar com as moléculas presentes na atmosfera, e também aquelas encontradas em meio interestelar, desempenha um papel fundamental na explicação da origem da vida na Terra, quando se trata de moléculas ditas prebióticas¹. Esta interação também é relevante para compreender compostos com potenciais efeitos de aquecimento global. As interações fóton-molécula são úteis para a detecção de matéria biológica em corpos celestes, foco constante de pesquisa da astrobiologia [38]. Além disso, estes processos, desde a formação até à quebra de moléculas, encontram aplicações em diversas tecnologias, incluindo a produção de plasmas de processamento, também chamados de plasmas frios², e desenvolvimento de combustíveis [39, 40, 42–59].

Portanto, é de grande interesse científico o entendimento dos fenômenos que contemplam a interação de fótons com moléculas, a saber: Espalhamento e fotoabsorção (fotoionização, fotodissociação são consequências da fotoabsorção [39, 40, 42–44, 50–59], sendo este último, o grande enfoque do trabalho aqui desenvolvido. Estes três fenômenos citados são importantes em uma faixa de energia relativamente ampla, estendendo-se de pouquíssimos até milhares de elétron-Volts. De maneira bastante simplificada, pode-se dividi-las em três regiões, ou faixas, de energia (em unidades de eV) relevantes para tais fenômenos [42–49]:

- Regime de baixa energia ($0 < E \leq 15$): Tipicamente localizadas abaixo da primeira energia de ionização do referente sistema molecular, seja esta adiabática ou vertical. Nesta faixa, as excitações de valência e de Rydberg dominam frente as outras (elétrons dos orbitais ocupados da camada de valência são excitados para orbitais virtuais de valência ou de Rydberg). Esta é a região do ultravioleta, e é dentro dela que encontra-se a faixa do Ultravioleta a Vácuo (do inglês: *VUV: Vacuum Ultraviolet*);
- Regime de energia intermediária ($15 < E \leq 100$): O fóton com energia nesta região é capaz de ionizar diretamente a molécula, ejetando o elétron da mesma, ou excitando-o para um estado degenerado com o contínuo da ionização, formando o que se chama de estado superexcitado;
- Regime de alta energia ($E > 100$): Nesta faixa de energia, o fóton incidente também é capaz de excitar elétrons de caroço da molécula (elétrons dos orbitais ocupados da camada interna são excitados para orbitais virtuais).

As regiões de energia baixa e intermediária contemplam processos particularmente interessantes, pois além da ejeção de um elétron por ionização direta, cuja escala típica de tempo é de 10^{-16} s [30, 42–

¹Moléculas prebióticas, precursoras dos aminoácidos e das proteínas, ou seja, moléculas que de uma forma ou de outra estão relacionadas com a origem da vida, foram detectadas em meio interestelar [31–37].

²São ditos “frios” os plasmas onde apenas uma pequena fração dos componente do plasma estão ionizados. Por esta razão, a energia do plasma frio é baixa, da ordem de 25 meV a 1 eV, e sua temperatura é dita “fria”, da ordem de 298 K a 11600 K [39–41].

44, 50–52], outros fenômenos oriundos dos estados superexcitados podem ocorrer [37], como por exemplo o decaimento neutro, seja por fluorescência, dissociação neutra, entre outros, e autoionização ou auto-dissociação. Um segundo tipo de ionização, chamado de ionização indireta, também conhecida como autoionização ou fotoionização ressonante, é um fenômeno que ocorre quando a molécula, após absorver um quanta de energia acima do limiar de ionização, é levada para um estado superexcitado denominado estado pré-ionizante, que posteriormente decai com a ejeção de um elétron que carrega o excesso de energia (elétron Auger). O tempo de permanência neste tipo de estado é da ordem de 10^{-16} s a 10^{-12} s [30, 42–44, 50–52].

Os mecanismos de fotoabsorção podem ter vários desdobramentos possíveis, como por exemplo, a excitação para um estado de valência, que é largo em energia e o tempo de vida é da ordem de 10^{-15} s a 10^{-11} s [30, 42–44, 50–52]. No entanto, próximo às energias de ionização do sistema molecular, há uma infinidade de estados de Rydberg, que são estreitos em energia e cujo tempo de vida é da ordem de 10^{-11} s a 10^{-9} s [30, 42–44, 50–52], que também podem ser acessados quando a molécula absorve um fóton.

Outro mecanismo bastante relevante num processo de fotoabsorção é a geração de um estado superexcitado denominado estado pré-dissociativo, que ao decair, geram dois ou mais fragmentos, sejam neutros ou iônicos. Pode ocorrer de um ou mais destes fragmentos ainda estarem em algum nível de excitação, que podem decair, por exemplo, por fluorescência, processo que ocorre tipicamente em uma escala de tempo de 10^{-8} s [30, 42–44, 50–52]. No caso em que o estado final não é o de menor energia, o fóton emitido não apresenta a mesma energia do fóton absorvido, sendo este, portanto, um processo inelástico, e esta transição é determinada por regras de seleção, que decorrem das propriedades de simetria da molécula [60–63]. Finalmente, a molécula no estado superexcitado pode ainda simplesmente decair por fluorescência sem necessariamente se fragmentar.

Para o caso de moléculas poliatômicas, onde os graus de liberdade vibracionais estão em maior número do que em moléculas diatômicas, e são e mais acessíveis energeticamente, pode ocorrer o acoplamento entre uma excitação eletrônica e uma excitação vibracional, no que se chama de excitação vibrônica, gerando estruturas ditas *quasi*-periódicas no espectro. Se a molécula decair de algum estado excitado, seja de valência ou de Rydberg, esta pode simplesmente redistribuir o excesso de energia pelos seus modos normais de vibração.

Para explicar tais estruturas vibracionais, vamos evocar o Princípio de Franck–Condon [30, 64–66]: Devido aos núcleos serem muito mais massivos do que os elétrons, a transição eletrônica ocorre muito mais rápido do que os núcleos conseguem responder. Como resultado de tal transição, a densidade eletrônica rapidamente aparece em novas regiões do sistema molecular enquanto é removida de outras. Então, os núcleos que inicialmente estavam estáticos, subitamente experimentam um novo campo de força, ao qual eles respondem começando a vibrar em torno do ponto de equilíbrio, e em termos clássicos, oscilam ao redor de sua separação original (essa separação não muda durante a transição eletrônica, pois esta é muito rápida).

A versão quanto-mecânica do princípio de Franck–Condon refina esta explicação semi-clássica: Antes da absorção de um quanta de energia, o sistema molecular está nos estados eletrônico e vibracional fundamental, isto é, de mais baixa energia. Sob estas condições, a localização mais provável dos núcleos é sua separação de equilíbrio, a saber, R_E [observe a figura (1.1)]. É mais provável que a transição eletrônica ocorra quando os núcleos estão separados por esta distância. Quando a transição ocorre, a molécula é excitada para o estado representado pela curva roxa da figura (1.1). De acordo com o princípio de Franck–Condon, os núcleos permanecem fixos quanto a transição eletrônica ocorre, então a transição é representada pela linha vertical verde. Esta representação por uma linha vertical é a origem do termo “Transição Vertical”, que é usado para denotar transições eletrônicas que ocorrem sem alterar a geometria nuclear.

Devido às escalas de tempo envolvidas nos processos de decaimento, os mecanismos auto-

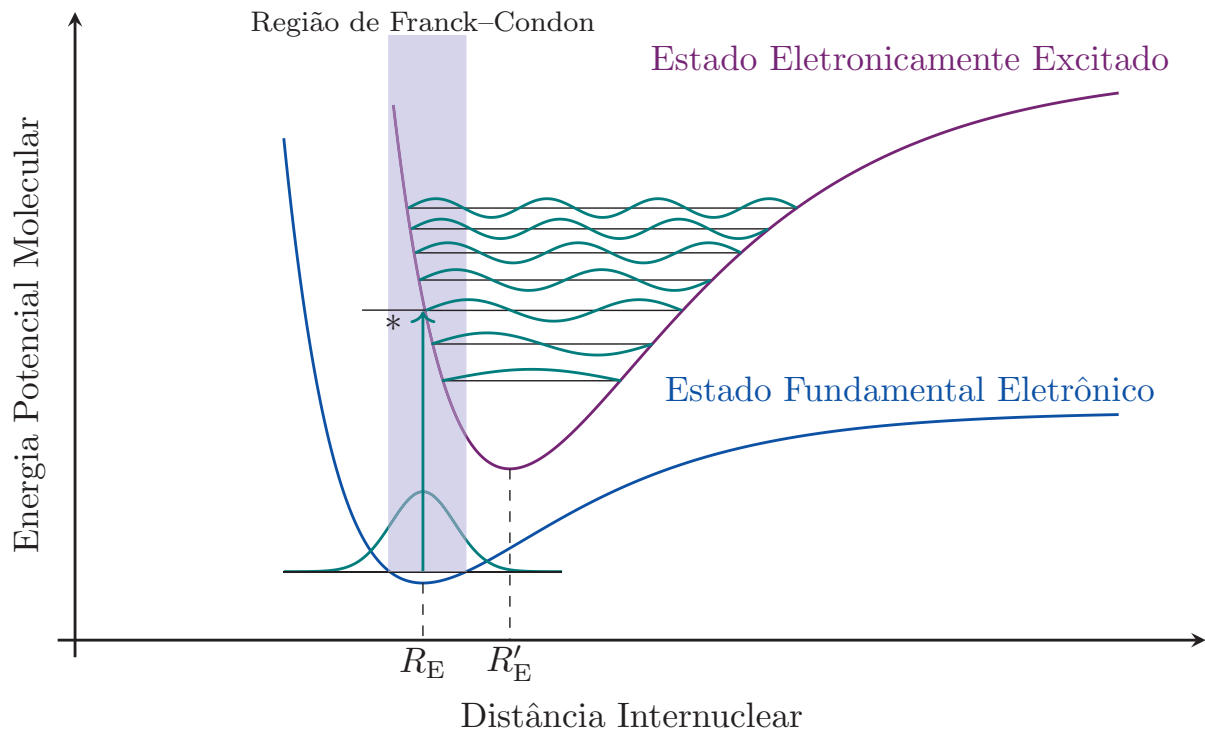


Figura 1.1: Na versão quanto-mecânica do princípio de Franck-Condon, a molécula sofre uma transição para um estado vibracional mais alto (em energia), cuja função de onda mais se assemelha àquela do estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental. As duas funções de onda mostradas na figura possuem a maior integral de sobreposição de todos os possíveis estados eletrônicos excitados, e portanto, são mais semelhantes. Nesta figura, R_E representa a posição de equilíbrio dos núcleos no estado fundamental eletrônico, R'_E representa a posição de equilíbrio dos núcleos no estado eletronicamente excitado e o retângulo em azul é a região de Franck-Condon. Figura adaptada de [30].

ionizantes e pré-dissociativos são dominantes [30, 43, 50–52] em face aos processos de decaimento por fluorescência, sendo este último relevante apenas se as regras de seleção desfavorecerem os dois primeiros.

Uma vez discutidos, mesmo que de maneira breve, os fenômenos que podem vir a ocorrer numa interação da radiação com moléculas, pode-se discorrer um pouco sobre o experimento pertinente, que colaborou com este trabalho. Os resultados experimentais de alta resolução para seção de choque de fotoabsorção absoluta no regime do ultravioleta a vácuo foram obtidos pelo professor Doutor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, da Universidade NOVA de Lisboa, recorrendo à linha de luz AU-UV (acrônimo para *Århus University Ultraviolet*) do síncrotron ASTRID2 (acrônimo para *Århus STorage RIng in Denmark 2*), ISA (*Centre for Storage Ring Facilities in Århus*) da *Århus Universitet*, Dinamarca, em colaboração com a cientista responsável pela linha-de-luz do *Centre for Storage Ring Facilities in Århus* Doutora Nykola Claire Jones, e com o Pesquisador Sênior do Departamento de Física e Astronomia da *Århus Universitet* professor Doutor Søren Vrønning Hoffmann, e são inéditos. Em um experimento de fotoabsorção na região do ultravioleta a vácuo, radiação síncrotron [44, 51, 52], suficientemente colimada e monoenergética, incide sobre uma amostra na fase gasosa. Tal amostra é inserida na câmara de interação e é submetida às condições de pressão em torno de 0,02 mbar a 1,31 mbar, temperatura da ordem de 298 K, e concentração do número de partículas da amostra de 10^{18} partículas por micrômetro cúbico. A seção de choque de fotoabsorção absoluta é obtida, então, através da Lei de Beer-Lambert-Bouguer, que está brevemente discutida na seção 2.1 do capítulo II, com precisão de 0,075 nm. Mais detalhes sobre o aparato e as condições experimentais podem ser encontradas, por exemplo, nas referências [67–69].

Restringindo para a região do ultravioleta a vácuo, cujos detalhes serão tratados na seção 2.1 do capítulo II, dentre as principais aplicabilidades da fotoabsorção nesta região do espectro eletromagnético,

pode-se destacar a detecção de átomos e moléculas em meio interestelar, onde dados de seção de choque de fotoabsorção são utilizados para determinar a concentração destes através da lei de Beer–Lambert–Bouguer. Também, através da assinatura típica que cada átomo ou molécula deixa em um espectro de fotoabsorção, é possível inferir sobre a presença de certo átomo ou molécula em meio interestelar. Uma outra aplicação muito importante é aquela na física da atmosfera terrestre, onde dados de seção de choque de fotoabsorção são usados para calcular o tempo de vida e a taxa de fotólise de certa espécie, molecular ou atômica, na região entre 0 e 50 km de altitude em relação à superfície da Terra. Desta maneira, pode-se inferir se determinada espécie pode ser mais ou menos nociva à camada de ozônio (O_3), por exemplo. Esta última aplicação é particularmente importante para a indústria em geral, pois através deste tipo de resultado, um composto menos nocivo à atmosfera e camada de ozônio pode ser sugerido para substituir àqueles necessários para alguma atividade, principalmente os incluídos no Protocolo de Kyoto³. Algumas, dentre tantas outras aplicações da ciência de fótons VUV também estão exemplificadas na figura (1.2).

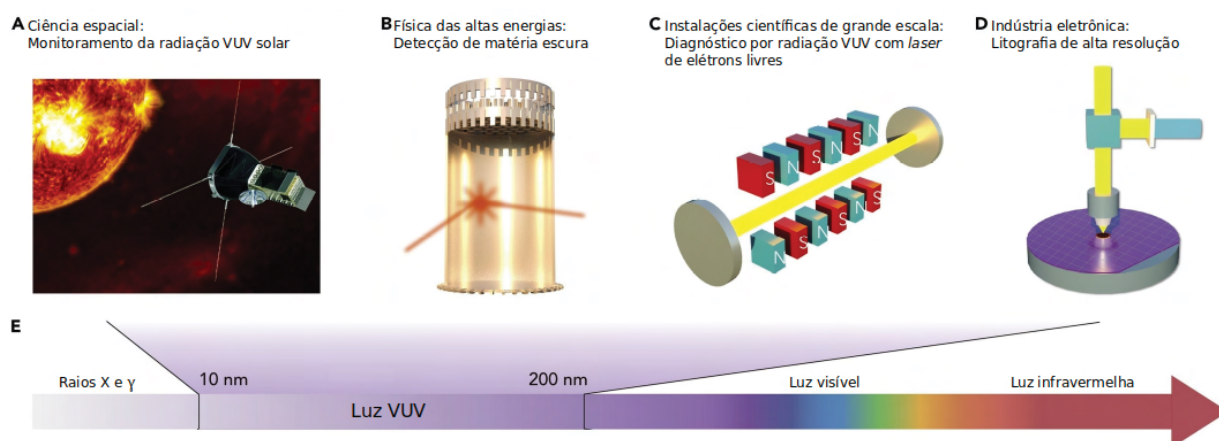


Figura 1.2: Algumas das principais aplicações do Ultravioleta a Vácuo, a saber **A**: Ciência espacial, detecção de moléculas em meio interestelar, monitoramento de radiação solar e física da atmosfera terrestre; **B**: Detectores de matéria escura e neutrinos na física das altas energias; **C**: Diagnóstico por luz VUV de fontes de radiação em instalações de grande escala; **D**: Litografia de alta precisão na indústria eletrônica de *microchips* e *nanochips*; e **E**: Região do espectro eletromagnético com ênfase na faixa do ultravioleta, onde se encontra a região VUV. Figura adaptada da referência [38].

Por estarem predominantemente presentes na natureza, o interesse no processo de colisão de fótons por moléculas orgânicas é, de longe, o mais preeminente. Uma molécula é dita orgânica quando contém, na sua estrutura, carbono e ligações covalentes C–H, ou substâncias que sejam derivados destas em sua composição [70]. Das moléculas orgânicas, as estudadas nesta tese têm como principal motivação a relevância atmosférica, como será exposto a seguir.

O nitrometano e o nitroetano são nitrocarbonetos derivados do metano, de cadeia aberta e normal, pertencentes ao grupo dos nitrocompostos saturados, de fórmula química $C_nH_{2n+1}NO_2$ com $n = 1$ (nitrometano) e $n = 2$ (nitroetano), respectivamente. O nitroetano é o equivalente metilado do nitrometano.

O nitrometano é o nitrocomposto mais simples de todos, derivado do Metano, quando um dos hidrogênios é substituído por um grupo nitro (NO_2). Esta molécula tem aplicação como solvente na indústria farmacêutica e química geral. Esta molécula é um agente cancerígeno, inflamável e tóxico [71], e de relevância atmosférica [72] na troposfera e estratosfera terrestre, pode reagir e mesmo ser formado a partir da reação de um grupo metil CH_3 com os radicais NO_x e N_yO_x . Além disso, o CH_3NO_2 é um

³The Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Dec. 11, 1997 37 I.L.M. 22 (1998); 2303 U.N.T.S. 162; U.N. Doc FCCC/CP/1997/7/Add.1

combustível de alta performance, altamente explosivo, e por isto tem aplicações inclusive militares [73]. Estudos espectroscópicos do nitrometano foram reportados em diversas ocasiões no passado, e em várias áreas correlatas [74–94].

A molécula de nitroetano ($C_2H_5NO_2$), obtida a partir da metilação do nitrometano, também tem relevância industrial, na produção de nitro-alcoóis, produtos farmacêuticos, e síntese orgânica, como solvente de celulose, resinas e ceras, e por esta razão, também é de relevância atmosférica [72]. Além disso, o nitrometano é um composto inflamável, tóxico e altamente explosivo [71], e também se encaixa no contexto de combustível de alta performance. O nitroetano se degrada quando reage na atmosfera com radicais hidroxila ($\bullet OH$), e esta reação tem um tempo de meia-vida, no ar, de quase 100 dias [72]. Na literatura, há uma quantidade considerável de trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais, envolvendo espectroscopia do nitroetano, como por exemplo [95–97], e demais referências que nestas encontram-se. As moléculas de nitrometano e nitroetano estão representadas estruturalmente na figura (1.3).

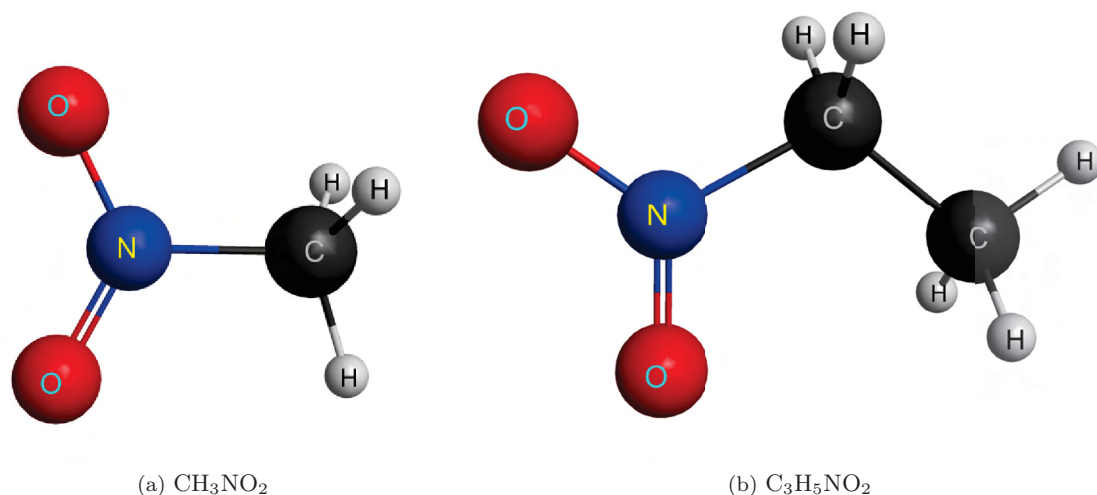


Figura 1.3: Modelo de hastes e esferas para as moléculas de nitrometano (CH_3NO_2) e nitroetano ($C_2H_5NO_2$), obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. Tanto o nitrometano quanto o nitroetano pertencem ao grupo pontual C_s .

As moléculas de 4-fluortolueno (4- C_7H_7F), também conhecida como Parafluortolueno, e 1,2-diclorobenzeno (1,2- $C_6H_4Cl_2$), também conhecida como Ortodiclorobenzeno, são derivados diretos do benzeno, por substituição dos hidrogênios das posições 1 e 4 do benzeno por um grupo metil e por um átomo de flúor (4- C_7H_7F), e pela substituição dos hidrogênios das posições 1 e 2 do benzeno por átomos de cloro (1,2- $C_6H_4Cl_2$) [70].

O 4-fluortolueno é uma molécula gerada como resíduo na produção de fluidos refrigerantes, e também é utilizado como solvente em síntese orgânica e de tintas, borrachas, medicamentos e agrotóxicos [71], e por isto, é uma molécula de relevância atmosférica [72], pois se degrada quando reage com radicais hidroxila ($\bullet OH$), e o tempo de meia-vida desta reação, no ar, é em torno de 4 dias [99]. Além disso, também é uma molécula tóxica e corrosiva [71]. Esta molécula e seus isômeros (2- e 3-Fluortolueno), já foram extensivamente investigados no que diz respeito ao estudo espectroscópico [100–123].

O 1,2-diclorobenzeno é um di-halobenzeno utilizado também como solvente orgânico, principalmente em síntese de outras moléculas, catálises, produção de agrotóxicos, na indústria farmacêutica [124, 125] e na produção de células solares orgânicas [126–129], também portanto, sendo outra molécula de relevância atmosférica [72] e também ambiental, devido ao seu alto grau de contaminação do solo e da água [125]. Não obstante, também é um agente cancerígeno e tóxico [71], e possui vasta literatura

no que diz respeito às propriedades espectroscópicas [130–141]. As duas moléculas estão representadas estruturalmente na figura (1.4).

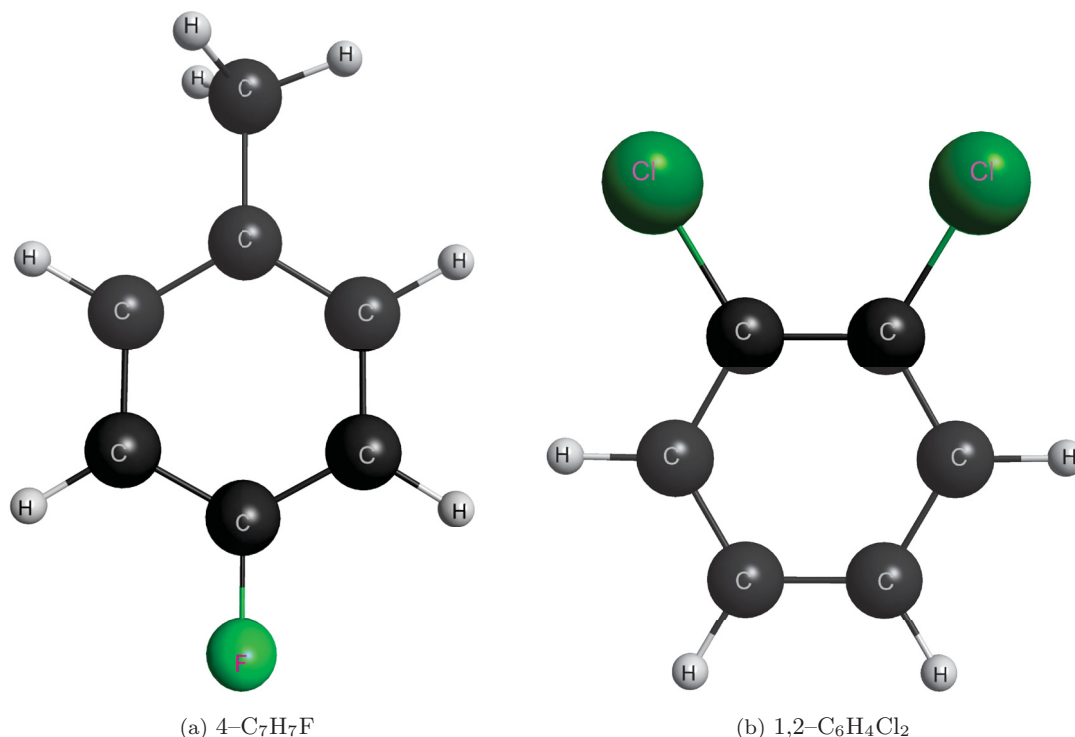


Figura 1.4: Modelo de bastões e esferas para as moléculas de 4-fluortolueno ($4\text{-C}_7\text{H}_7\text{F}$) e 1,2-diclorobenzeno ($1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. O 4-fluortolueno pertence ao grupo pontual C_s , e o 1,2-diclorobenzeno pertence ao grupo pontual C_{2v} .

Já o único halogeneto não-cíclico estudado nesta tese, o tetracloreto de carbono (CCl_4), ou Tetraclorometano, ou ainda Perclorometano, agente cancerígeno e tóxico [71], é um solvente químico orgânico, amplamente utilizado como solvente para lavagem a seco em aplicações industriais e também na corrosão iônica reativa (do inglês, *ion etching*) [142–144]. No passado, foi o mais comum fluido refrigerante, conhecido como *Freon 10* e *Halon 10*, além de ser empregado em extintores de incêndio [145]. Incluído no Protocolo de Montreal em 1990, por ser um composto antropogênico do efeito estufa [146–148], por sofrer fotólise, se difundindo para altitudes mais elevadas, representando, uma ameaça à camada de ozônio terrestre [144, 149], ainda é usado como matéria-prima para a produção de HFCs (Hidro-Fluor-Carbonetos) [146]. Além disso, o CCl_4 tem sido usado em captura eletrônica dissociativa (do inglês, *DEA: Dissociative Electron Attachment*), para definir a escala de energia e a resolução nesses experimentos. Isso é possível a partir da produção relevante de Cl^- a praticamente 0 eV [150, 151]. Portanto, a principal motivação para obter dados de seção de choque de fotoabsorção para o CCl_4 é a necessidade de fornecer informações atualizadas e confiáveis para bancos de dados de modelagem de tais interações e aplicações desta molécula, principalmente em modelagem atmosférica, ao mesmo tempo em que fornece uma caracterização detalhada do seu espectro de estados eletronicamente excitados.

É bastante vasta a literatura de trabalhos sobre o CCl_4 . Foi investigada por absorção ultravioleta a vácuo em fase gasosa [152–157], usando espectroscopia de fluorescência [154, 158], espectroscopia de infravermelho e Raman [159–162], e fotodissociação com rendimentos quânticos [154, 163–166]. As energias de ionização experimentais mais baixas foram relatadas por espectroscopia de fotoelétrons de He(I) e He(II) [167–171] e por cálculos de Interação de Configuração Multirreferência (do inglês, *MRCI: Multi-Reference Configuration Interaction*) [172]. Também são relevantes a dinâmica de espalhamento para colisões de elétrons pelo CCl_4 [173–181], estudos teóricos sobre espectroscopia vibracional [182], ex-

citação da camada de valência [183], e a estabilidade de íons gerados pelo CCl_4 [144, 184–186]. A molécula está representada estruturalmente na figura (1.5).

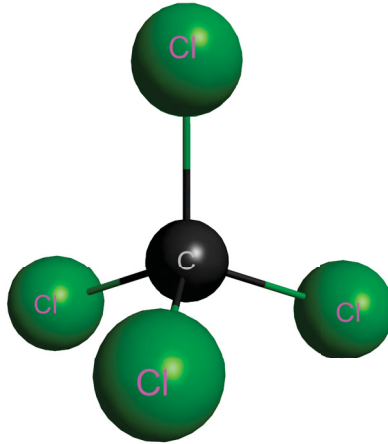


Figura 1.5: Modelo de hastes e esferas para a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4), obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. O tetracloreto de carbono pertence ao grupo pontual T_d .

Pelas razões aqui elencadas é que há o interesse do estudo da interação da radiação com a matéria na região do Ultravioleta a Vácuo. Tal estudo é realizado através do espectro de estados eletronicamente excitados, transições eletrônicas de valência e de Rydberg, acoplamento com modos normais de vibração e rotas de dissociação molecular através de curvas de energia potencial. Para isto, empregar-se-á cálculos de estrutura eletrônica para obter o espectro de estados excitados, utilizando predominantemente o método que será discutido na seção C.1 do apêndice C, conhecido como Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, implementado no pacote GAMESS [187, 188], além de cálculos de apoio para modos normais de vibração e curvas de energia potencial que auxiliam na compreensão de estados pré-dissociativos ou mesmo dissociativos. Também será obtida a seção de choque teórica na aproximação vertical, com perfil gaussiano normalizado, cuja implementação computacional foi feita pelo autor desta tese em colaboração com o discente Pedro Alfieri Schadeck Randi.

Na próxima seção deste capítulo, é discutido o sistema de unidades atômicas de Hartree, e a última seção deste capítulo trata apenas da organização do texto da tese, fornecendo um singelo roteiro do que aguarda o leitor nos próximos capítulos (e apêndices).

1.1 O Sistema de Unidades Atômicas de Hartree

Nesta tese, salvo algumas exceções, as equações serão predominantemente escritas nas Unidades Atômicas de Hartree⁴. Ao escrever uma equação no sistema de unidades atômicas de Hartree [23, 24], deve-se fazer:

$$q_e = m_e = \hbar = k_B = 4\pi\epsilon_0 = \frac{\mu_0 c^2}{4\pi} = \alpha c = 1, \quad (1.3)$$

⁴Não deve-se confundir as unidades atômicas de Hartree com as unidades atômicas de Rydberg, pois neste último sistema citado, a convenção é:

$$\frac{q_e}{\sqrt{2}} = 2m_e = \hbar = k_B = 4\pi\epsilon_0 = \frac{\mu_0 c^2}{4\pi} = \frac{\alpha c}{2} = 1. \quad (1.1)$$

Nas unidades de Rydberg, a unidade fundamental de energia muda, pois:

$$E_{\text{Ry}} = \text{Ry} \equiv \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = \frac{1\text{Ha}}{2} \approx 13,61 \text{ eV}. \quad (1.2)$$

onde q_e é a carga do elétron, m_e é a massa do elétron, $\hbar$ é a constante de Dirac (ou constante de Planck reduzida), definida como sendo:

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}, \quad (1.4)$$

k_B é a constante de Boltzmann, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, c é a magnitude da velocidade da luz no vácuo e α é a constante de estrutura fina de Sommerfeld, definida por:

$$\alpha \equiv \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (1.5)$$

Ao utilizar as unidades atômicas de Hartree, diversas constantes fundamentais do Sistema Internacional de Unidades (SI) assumem o valor adimensional unitário. Essas unidades são definidas da seguinte forma: Deve-se admitir que a unidade de ação é a constante de Dirac $\hbar \approx 1,0546 \times 10^{-34}$ Js, a de carga elétrica é a carga elementar $q_e \approx 1,6022 \times 10^{-19}$ C, a de massa é a massa de repouso do elétron $m_e \approx 9,1094 \times 10^{-31}$ kg, a unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_0 \approx 0,52918 \text{ \AA} \approx 5,2918 \times 10^{-11}$ m, a de energia é o hartree, tal que $1\text{hartree} = 1E_h = 1\text{Ha} \approx 27,2114 \text{ eV} \approx 4,35974 \times 10^{-18}$ J e que a unidade de momento de dipolo elétrico é o debye, tal que $1\text{debye} = 1\text{D} \approx 3,33564 \times 10^{-30}$ C·m. Algumas grandezas escritas nas unidades atômicas de Hartree estão na tabela (1.1), e alguns fatores de conversão úteis em física atômica e molecular estão na tabela (1.2).

Tabela 1.1: Valores de algumas grandezas físicas no sistema de unidades atômicas de Hartree, de acordo com o *Committee on Data for Science and Technology* (CODATA). Cada um destes valores representa uma unidade atômica de Hartree (u.a.H., ou simplesmente u.a.) da respectiva grandeza.

Grandeza	Símbolo	Expressão	Valor numérico (SI)
Massa	m_H	m_e	$9,109382600 \times 10^{-31}$ kg
Tempo	t_H	$\frac{\hbar}{E_H} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3}{m_e q_e^4}$	$2,418884327 \times 10^{-17}$ s
Comprimento	l_H	$\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e q_e^2} = a_0$	$5,291772108 \times 10^{-11}$ m
Quantidade de Matéria	n_H	N_A	$6,022140760 \times 10^{23}$ mol ⁻¹
Corrente Elétrica	i_H	$\frac{q_H}{t_H} = \frac{q_e E_H}{\hbar} = \frac{m_e q_e^5}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3}$	$6,623618238 \times 10^{-3}$ A
Temperatura	T_H	$\frac{E_H}{k_B} = \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 k_B}$	$3,157746400 \times 10^5$ K
Intensidade Luminosa	J_H	$\frac{603,002 \text{ lm W}^{-1}}{4\pi \text{ sr}} P_H = \frac{603,002}{4\pi} \frac{m_e^2 q_e^8}{(4\pi\epsilon_0)^4 \hbar^5}$	$9,796208401 \times 10^0$ cd
Área	A_H	$l_H^2 = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^4}{m_e^2 q_e^4} = a_0^2$	$2,800285204 \times 10^{-21}$ m ²
Volume	V_H	$l_H^3 = \frac{(4\pi\epsilon_0)^3 \hbar^6}{m_e^3 q_e^6} = a_0^3$	$1,481847114 \times 10^{-31}$ m ³
Frequência	ν_H	$\frac{E_H}{2\pi\hbar} = \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\pi\hbar^3} = 2cR_\infty = \frac{\text{Ry}}{\pi\hbar}$	$6,579683087 \times 10^{15}$ Hz
Velocidade	v_H	$\frac{l_H}{t_H} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$	$2,187691262 \times 10^6$ m s ⁻¹
Aceleração	a_H	$\frac{v_H}{t_H} = \frac{l_H}{t_H^2} = \frac{F_H}{m_H} = \frac{m_e q_e^6}{(4\pi\epsilon_0)^3 \hbar^4}$	$9,044216119 \times 10^{22}$ m s ⁻²
Momento Linear	p_H	$m_H v_H = \frac{\hbar}{a_0} = \frac{m_e q_e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$	$1,992851915 \times 10^{-24}$ kg m s ⁻¹
Momento Angular (Ação)	L_H	$p_H l_H = \hbar$	$1,054571726 \times 10^{-34}$ Js

Continua na próxima página

Força	F_H	$m_H a_H = \frac{E_H}{l_H} = \frac{m_e^2 q_e^6}{(4\pi\epsilon_0)^3 \hbar^4}$	$8,238723504 \times 10^{-8} \text{ N}$
Energia	E_H	$1\text{Ha} \equiv \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 4\pi\hbar c R_\infty = 2\text{Ry}$	$4,359744170 \times 10^{-18} \text{ J}$
Pressão	$\wp_H$	$\frac{F_H}{A_H} = \frac{E_H}{V_H} = \frac{m_e^4 q_e^{10}}{(4\pi\epsilon_0)^5 \hbar^8}$	$2,942101576 \times 10^{13} \text{ Pa}$
Entropia	S_H	$\frac{E_H}{T_H} = k_B$	$1,38064900 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Potência	P_H	$\frac{E_H}{t_H} = F_H v_H = \frac{m_e^2 q_e^8}{(4\pi\epsilon_0)^4 \hbar^5}$	$1,802378110 \times 10^{-1} \text{ W}$
Intensidade	I_H	$\frac{P_H}{A_H} = \frac{P_H}{l_H^2} = \frac{m_e^4 q_e^{12}}{(4\pi\epsilon_0)^6 \hbar^9}$	$6,436409082 \times 10^{19} \text{ W m}^{-2}$
Carga Elétrica	q_H	$i_H t_H = q_e$	$1,602176530 \times 10^{-19} \text{ C}$
Potencial Elétrico	ϕ_H	$\frac{l_H F_H}{q_H} = \frac{E_H}{q_H} = \frac{m_e q_e^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$	$2,721138625 \times 10^1 \text{ V}$
Campo Elétrico	$ \vec{E} _H$	$\frac{F_H}{q_H} = \frac{\phi_H}{l_H} = \frac{E_H}{q_H l_H} = \frac{m_e^2 q_e^5}{(4\pi\epsilon_0)^3 \hbar^4}$	$5,142206751 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Deslocamento Elétrico	$ \vec{D} _H$	$\epsilon_0 \vec{E} _H = \frac{m_e^2 q_e^5}{(4\pi)^3 \epsilon_0^3 \hbar^4}$	$4,553006438 \times 10^0 \text{ C m}^{-2}$
Fluxo Elétrico	$\Phi_H^{(E)}$	$ \vec{E} _H A_H = \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0}$	$1,439964548 \times 10^{-9} \text{ V m}$
Momento de Dipolo Elétrico	D_H	$q_H l_H = q_e a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e q_e}$	$8,478353626 \times 10^{-30} \text{ C m}$
Polarizabilidade Elétrica Dipolar	γ_H	$\frac{D_H}{ \vec{E} _H} = \frac{D_H^2}{E_H} = \frac{q_H^2 l_H^2}{E_H} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^4 \hbar^6}{m_e^3 q_e^6} = 4\pi\epsilon_0 a_0^3$	$1,648777272 \times 10^{-41} \text{ F m}^2$
Resistência Elétrica	R_H	$\frac{\phi_H}{i_H} = \frac{\hbar}{q_e^2}$	$4,108235895 \times 10^3 \Omega$
Condutância Elétrica	G_H	$\frac{1}{R_H} = \frac{i_H}{\phi_H} = \frac{q_e^2}{\hbar}$	$2,434134810 \times 10^{-4} \text{ S}$
Capacitância	C_H	$\frac{q_H}{\phi_H} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}{m_e q_e^2} = 4\pi\epsilon_0 a_0$	$5,887890147 \times 10^{-21} \text{ F}$
Potencial Vetor Magnético	$ \vec{A} _H$	$\frac{ \vec{B} _H}{2} l_H = \frac{L_H}{2q_H l_H} = \frac{m_e q_e \mu_0 c^2}{8\pi\hbar}$	$6,219201661 \times 10^{-6} \text{ T m}$
Campo Magnético	$ \vec{B} _H$	$\frac{2 \vec{A} _H}{l_H} = \frac{ \vec{E} _H}{v_H} = \frac{L_H}{q_H l_H^2} = \frac{m_e^2 \mu_0^2 q_e^3 c^4}{(4\pi)^2 \hbar^3}$	$2,350517571 \times 10^5 \text{ T}$
Campo de Magnetização	$ \vec{H} _H$	$\frac{ \vec{B} _H}{\mu_0} = \frac{\mu_0 m_e^2 q_e^3 c^4}{(4\pi)^2 \hbar^3}$	$1,870482453 \times 10^9 \text{ A m}^{-1}$
Fluxo Magnético	$\Phi_H^{(B)}$	$ \vec{B} _H A_H = \frac{\hbar}{q_e}$	$6,582119575 \times 10^{-16} \text{ Wb}$
Indutância	$\mathcal{L}_H$	$\frac{\Phi_H^{(B)}}{i_H} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^4}{m_e q_e^6}$	$9,937347441 \times 10^{-14} \text{ H}$
Momento de Dipolo Magnético	μ_H	$v_H q_H l_H = v_H D_H = \frac{q_e \hbar}{m_e} = 2\mu_B$	$1,854802013 \times 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$
Reatância Capacitiva	$X_H^{(C)}$	$\frac{1}{2\pi\nu_H C_H} = \frac{\hbar}{q_e^2}$	$4,108235895 \times 10^3 \Omega$
Reatância Indutiva	$X_H^{(L)}$	$2\pi\nu_H \mathcal{L}_H = \frac{\hbar}{q_e^2}$	$4,108235895 \times 10^3 \Omega$
Impedância RLC	$Z_H^{(RLC)}$	$\sqrt{R_H^2 + [X_H^{(L)} - X_H^{(C)}]^2} = \frac{\hbar}{q_e^2}$	$4,108235895 \times 10^3 \Omega$
Admitância RLC	$Y_H^{(RLC)}$	$\frac{1}{Z_H^{(RLC)}} = \left\{ R_H^2 + [X_H^{(L)} - X_H^{(C)}]^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} = \frac{q_e^2}{\hbar}$	$2,434134810 \times 10^{-4} \text{ S}$
Impedância do Vácuo	$Z_H^{(0)}$	$\frac{\mu_0 \vec{E} _H}{ \vec{B} _H} = \frac{\mu_0}{4\pi\epsilon_0} G_H = \frac{\mu_0 q_e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = \mu_0 v_H$	$2,749133918 \times 10^0 \Omega$

Continua na próxima página

Admitância do Vácuo	$Y_H^{(0)}$	$\frac{1}{Z_H^{(0)}} = \frac{ \vec{B} _H}{\mu_0 \vec{E} _H} = \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu_0} R_H = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar}{\mu_0 q_e^2} = \frac{\epsilon_0 c^2}{v_H}$	$3,637509230 \times 10^{-1} \text{ S}$
Constante de Rydberg	$R_{\infty H}$	$\frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 4\pi c \hbar^3}$	$1,097373156 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

Fim da tabela

Tabela 1.2: Alguns fatores de conversão para quantidades relevantes em física atômica e molecular.

Quantidade	Nome da unidade (Símbolo)	Valor numérico (em unidades típicas)
Comprimento, posição dos centros	Ångström (Å)	$10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm}$
Comprimento, posição dos centros	Raio de Bohr (a_0)	$\approx 0,529177 \text{ Å} = 5,291772 \times 10^{-11} \text{ m}$
Massa	Dalton (Da)	$\approx 1827,71 m_H \approx 1,664928 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Momento de Dipolo Elétrico	Debye (D)	$\approx 0,393430 D_H \approx 3,335641 \times 10^{-30} \text{ C m}$
Polarizabilidade Elétrica Dipolar	$4\pi\epsilon_0$ raio de Bohr ao cubo ($4\pi\epsilon_0 a_0^3$)	$1,648777 \times 10^{-41} \text{ F m}^2 \approx (4\pi\epsilon_0) \times 1,481847 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$
Energia	Elétron-Volt (eV)	$\approx 1,602177 \times 10^{-19} \text{ J}$
Energia	Hartree (Ha)	$\approx 27,21137 \text{ eV} = 4,359743 \times 10^{-18} \text{ J}$
Energia	Rydberg (Ry)	$\approx 13,60569 \text{ eV} = 2,179872 \times 10^{-18} \text{ J}$
Energia	Quilocaloria por mol (kcal/mol)	$\approx 0,043363 \text{ eV} = 6,947520 \times 10^{-21} \text{ J}$
Energia	Quilojoule por mol (kJ/mol)	$\approx 0,010364 \text{ eV} = 1,660336 \times 10^{-21} \text{ J}$
Frequência (energia)	Inverso de centímetro (cm^{-1})	$\approx 1,239843 \times 10^{-4} \text{ eV} = 1,986448 \times 10^{-23} \text{ J}$
Seção de Choque	Ångström ao quadrado (Å^2)	$10^{-20} \text{ m}^2 = 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ (ou } \approx 3,571059 a_0^2)$
Seção de Choque	Quadrado do Raio de Bohr (a_0^2)	$\approx 0,280029 \text{ Å}^2 = 0,280029 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
Seção de Choque Nuclear	Barn (b)	$10^{-28} \text{ m}^2 = 10^{-24} \text{ cm}^2 = 10^{-8} \text{ Å}^2 \text{ (ou } \approx 3,571059 \times 10^{-8} a_0^2)$
Seção de Choque de Fotoabsorção	Megabarn (Mb)	$10^{-22} \text{ m}^2 = 10^{-18} \text{ cm}^2 = 10^{-2} \text{ Å}^2 \text{ (ou } \approx 0,035711 a_0^2)$

1.2 A Organização do Texto

No próximo capítulo (Capítulo II), o leitor encontrará uma revisão da teoria empregada neste trabalho. Seguindo, no capítulo III, serão expostos os resultados obtidos para as moléculas de nitrometano, nitroetano, 4-fluortolueno, 1,2-diclorobenzeno e tetracloreto de carbono. No capítulo IV serão apresentadas as considerações finais. No capítulo V encontram-se as publicações científicas do período do doutoramento. Dos apêndices, o primeiro deles, Apêndice A, trata-se de um breviário sobre teoria de grupos. O segundo, Apêndice B, contempla a aproximação de Born–Oppenheimer, e os métodos para a descrição do estado fundamental de sistemas moleculares, a saber: Método de Hartree–Fock, Teoria do Funcional da Densidade, e Método *Coupled–Cluster*. O terceiro, Apêndice C, versa sobre os dois métodos de obtenção de estados eletronicamente excitados utilizados nesta tese, conhecidos como Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo e o Método da Equação de Movimento para o *Coupled–Cluster* com Simples e Duplas (do inglês *EOM–CCSD: Equation-of-Motion Coupled-Cluster with Singles and Doubles*). O quarto, Apêndice D, dá conta do programa utilizado para calcular seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical e com perfil gaussiano. Já o quinto, Apêndice E apresenta uma metodologia para determinar as Séries de Rydberg manifestas no espectro. O sexto, Apêndice F, é o material suplementar para os resultados apresentados neste trabalho. Finalmente, o sétimo deles, Apêndice G apresenta alguns detalhes computacionais. As figuras não creditadas a nenhuma referência foram feitas pelo autor deste trabalho utilizando o pacote TikZ [189, 190], disponível para L^AT_EX 2_ε [191, 192], *software* de linguagem para a composição tipográfica T_EX [193], no qual este trabalho foi integralmente escrito.

Capítulo II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será discorrido sobre a teoria empregada nesta tese. Precedendo os cálculos de excitação eletrônica, principal objetivo neste trabalho, faz-se necessário a descrição do estado fundamental molecular. Tal descrição é realizada através de cálculos de estrutura eletrônica utilizando métodos como Hartree–Fock, Teoria do Funcional da Densidade, e *Coupled–Cluster*, em conjunto com a Aproximação de Born–Oppenheimer, discutidos no apêndice B.

Uma vez que a descrição do estado fundamental está devidamente feita, é necessário conhecer os fundamentos de espectroscopia do ultravioleta do vácuo e fotoabsorção e seção de choque de fotoabsorção e conceitos fundamentais. Os dois métodos para obtenção do espectro de estados excitados estão discutidos em detalhes no Apêndice C.

2.1 A Fotoabsorção e Espectroscopia do Ultravioleta do Vácuo

A espectroscopia de estados eletronicamente excitados, seja de valência ou caroço, só é acessível se a energia do fóton incidente for da ordem de vários elétron–volts ($1\text{ eV} \approx 8065,75\text{ cm}^{-1}$), ou seja, fótons do visível até raios- γ , pois apenas energias acima deste limiar são capazes de alterar a distribuição eletrônica de sistemas moleculares [30, 50–52]. Como consequência direta deste fato, um fóton que excita eletronicamente uma molécula também pode excitá-la rotacional e vibracionalmente [veja a tabela 2.1].

Expressões analíticas para as energias de excitação de sistemas moleculares multieletrônicos não podem ser facilmente obtidas, e muitas vezes, são impossíveis de se obter. É neste sentido que os métodos de aproximação, sejam estes semi–empíricos (chamados de “primeira aproximação”) ou *ab initio* (chamados de “segunda aproximação”) e também a espectroscopia aparecem como ferramentas no anseio de compreender fenômenos que envolvam estrutura eletrônica, rotas de dissociação, ionização, laser, entre outros [30].

O espectro de absorção de um material é a fração da energia provinda da radiação incidente absorvida pelo material em alguma região do espectro eletromagnético. Se a energia é proveniente de fótons, então o fenômeno, bem como o espectro, é chamado de fotoabsorção. O espectro de fotoabsorção é determinado, principalmente, pela composição atômica e molecular do material, e no caso de moléculas, é determinado pelos átomos que as compõem. Outros fatores que podem alterar o espectro são as interações entre as moléculas, estrutura cristalina (no caso de sólidos), a interação entre moléculas vizinhas (no caso da fase condensada, pois o espectro muda consideravelmente em relação ao da fase gasosa, devido às interações entre moléculas vizinhas ser mais intensa nas fases líquida e sólida do que na fase gasosa), e também fatores do ambiente, como temperatura, pressão, e presença de campos elétrico e magnético externos.

Tabela 2.1: Caracterização do espectro de absorção. Adaptado de [30, 42–49, 194].

Comprimento de onda (nm)	Frequência (Hz)	Energia (eV)	Faixa do Espectro	Tipo Espectroscópico
$10^{12} \lesssim \lambda \lesssim 10^6$	$3,00 \times 10^6 \lesssim \nu \lesssim 3,00 \times 10^8$	$1,24 \times 10^{-9} \lesssim E \lesssim 1,24 \times 10^{-6}$	Rádio	Ressonância de Spin
$10^9 \lesssim \lambda \lesssim 10^6$	$3,00 \times 10^8 \lesssim \nu \lesssim 3,00 \times 10^{11}$	$1,24 \times 10^{-6} \lesssim E \lesssim 1,24 \times 10^{-3}$	Micro-ondas	Rotacional
$10^6 \lesssim \lambda \lesssim 750$	$3,00 \times 10^{11} \lesssim \nu \lesssim 4,00 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^{-3} \lesssim E \lesssim 1,70$	Infravermelho	Vibracional
$750 \lesssim \lambda \lesssim 10$	$4,00 \times 10^{14} \lesssim \nu \lesssim 3,00 \times 10^{16}$	$1,70 \lesssim E \lesssim 124$	Visível e Ultravioleta	Eletrônica de valência
$10 \lesssim \lambda \lesssim 1,00 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{16} \lesssim \nu \lesssim 3,00 \times 10^{19}$	$124 \lesssim E \lesssim 1,24 \times 10^5$	Raios-X ^a	Eletrônica de caroço
$\lambda \lesssim 1,00 \times 10^{-2}$	$\nu \gtrsim 3,00 \times 10^{19}$	$E \gtrsim 1,24 \times 10^5$	Raios- γ	Nuclear

^aQue, em homenagem ao seu descobridor, o físico e engenheiro mecânico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, também é chamada de “Radiação Röntgen”.

A propriedade da radiação ser absorvida é maior se a sua frequência, ou comprimento de onda, corresponder à diferença de energia entre dois estados do sistema molecular, e a absorção que ocorre devido a uma única transição entre dois estados é chamada de linha de absorção (no caso de átomos) e banda de absorção (no caso de moléculas), e o conjunto das linhas ou bandas devidas a cada transição é chamado de espectro de absorção. Tal espectro é classificado de acordo com a natureza quanto-mecânica induzida na molécula pela radiação, a saber:

- Linhas de ressonância do spin eletrônico ocorrem quando o estado de spin eletrônico é alterado, e encontram-se na faixa das ondas de rádio.
- Linhas rotacionais, quando o estado rotacional é alterado, e encontram-se na faixa das micro-ondas.
- Linhas vibracionais, quando o estado vibracional é alterado, e encontram-se na região do infravermelho (curto e longo).
- Linhas eletrônicas estão associadas à excitação dos elétrons de camada externa (ou de valência), e encontram-se na região do visível e ultravioleta (curto e longo).
- ✕ Para excitação de elétrons de camada interna (ou de caroço), é necessária energia na faixa dos raios-X (moles e duros).
- Finalmente, as linhas nucleares estão relacionadas a transições entre os estados do núcleo atômico, e encontram-se na faixa dos raios- γ .

Note que, a depender da energia do fóton incidente, as mudanças nos estados podem se acoplar, dando origem a transições combinadas, como por exemplo transições roto-vibracionais e transições vibrônicas, que também aparecerão no espectro.

Para o ultravioleta, existem diversos nomes para seus comprimentos de onda, e neste trabalho, o tipo de espectroscopia tratado é a chamada Espectroscopia do Ultravioleta do Vácuo (do inglês *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*), que corresponde ao comprimento de onda entre 290 nm e 10 nm, correspondente a energias entre 4,3 eV e 124 eV [51, 52]. Este nome é devido ao fato de que o oxigênio (O_2) possui uma banda de absorção entre 120 nm e 190 nm, conhecida como Banda de Schumann-Runge¹ [195–202], e daí com objetivo de evitar contaminação residual em qualquer experimento nesta faixa de energia, há a necessidade de se retirar da câmara de experimento, e também de todo o aparato subsequente, qualquer oxigênio remanescente, requerendo tecnologias de vácuo a nível de Alto Vácuo (pressão entre 1 mbar a 10^{-8} mbar) até Ultra Alto Vácuo (pressão entre 10^{-8} mbar a 10^{-12} mbar). É por esta razão que esta faixa espectral é chamada de “Ultravioleta do Vácuo” ou “Ultravioleta a Vácuo” (do inglês *VUV: Vacuum Ultraviolet*) [51, 52].

Mais especificamente, o trabalho aqui desenvolvido é na faixa do Ultravioleta a Vácuo Distante, ou simplesmente Ultravioleta Distante (do inglês *Far Ultraviolet*) que corresponde a comprimentos de onda entre 280 nm e 115 nm e energias entre 4,4 eV e 10,8 eV, respectivamente. As outras faixas do VUV, a saber Ultravioleta Extremo e Raios-X moles, não fazem parte do escopo desta tese.

Para obter um espectro, seja de qualquer faixa de energia, utiliza-se a lei de Beer-Lambert-Bouguer, uma lei empírica desenvolvida de maneira independente por Pierre Bouguer em 1729, e aprimorada por Johann Heinrich Lambert em 1760 e August Beer em 1852 [203–207]. A lei baseia-se no fato de que a taxa de variação da intensidade, I , do feixe em relação ao caminho óptico, z , é proporcional à própria intensidade, a saber:

$$\frac{dI}{dz} = -\varepsilon I, \quad (2.1)$$

¹Que recebe este nome em homenagem a Victor Schumann e Carl David Tolmé Runge, os dois cientistas que nos idos tempos do fim do século XIX, a descreveram pela primeira vez, portanto, descobrindo o ultravioleta a vácuo. A palavra “vácuo” neste vocábulo deve ser entendida como a ausência de oxigênio molecular, noção comum do fim do século XIX, e não o conceito contemporâneo de vácuo.

onde ε é o coeficiente de extinção molecular, ou opacidade óptica. Se o caminho óptico tem comprimento total l , a intensidade inicial do feixe for I_0 , e a intensidade do feixe transmitida pela amostra for I_t , então a equação (2.1) pode ser resolvida para:

$$\frac{dI}{I} = -\varepsilon dz \Rightarrow \int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -\varepsilon \int_0^l dz \Rightarrow \ln I_t - \ln I_0 = -\varepsilon l \Rightarrow \ln \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = -\varepsilon l. \quad (2.2)$$

Definindo a absorbância, $\mathcal{A}$, como sendo:

$$\mathcal{A} \equiv \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right), \quad (2.3)$$

a equação (2.2) pode ser escrita como sendo:

$$\mathcal{A} = \varepsilon l, \quad (2.4)$$

e este resultado é conhecido como lei de Beer–Lambert–Bouguer. Esta é apenas uma das maneiras de se escrever, uma outra pode ser obtida resolvendo (2.2) para I_t , para obter:

$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon l}. \quad (2.5)$$

O coeficiente de extinção molecular é definido como sendo:

$$\varepsilon \equiv n \sigma_{\text{abs}}, \quad (2.6)$$

onde n é a densidade do número de moléculas da amostra, e σ_{abs} é a seção de choque absoluta de fotoabsorção². Daí, a equação (2.4) pode ser escrita como sendo:

$$\mathcal{A} = \varepsilon l \Rightarrow \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = n \sigma_{\text{abs}} l, \quad (2.7)$$

tal que, resolvendo para σ_{abs} , obtém-se:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{1}{nl} \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right), \quad (2.8)$$

e esta é a maneira de se obter seções de choque de fotoabsorção experimentalmente. A técnica para determinar σ_{abs} teoricamente será discutida na seção 2.2.

2.2 A Seção de Choque de Fotoabsorção

A interação da radiação com a matéria pode ser entendida como o problema de um sistema descrito por um hamiltoniano H_0 , que é submetido a uma perturbação dependente do tempo $V(t)$ [12,208], e por esta razão, vamos empregar o formalismo da teoria de perturbações dependente do tempo para obter uma expressão para a seção de choque de fotoabsorção. Considere um elétron atômico de carga q_e que interage com um fóton monocromático³ de comprimento de onda λ e frequência ω , tal que a relação de dispersão é:

$$\omega = ck, \quad (2.9)$$

²A unidade usual para seção de choque de fotoabsorção é o mega barn ($1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2 = 10^{-22} \text{ m}^2$), mas também aparece o ângström ao quadrado ($1 \text{ \AA}^2 = 10^{-16} \text{ cm}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$)

³O feixe deve ser suficientemente colimado e monoenergético, para garantir a exclusão dos efeitos de interferência e coerência entre as partículas do feixe.

onde c é a magnitude da velocidade da luz no vácuo, e

$$k \equiv |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.10)$$

é a magnitude do vetor de onda do fóton $\vec{k}$. Sob estas condições, pode-se admitir que o elétron está submetido a um campo eletromagnético no Calibre da Radiação [209–211], isto é⁴:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0; \quad (2.11a)$$

$$\phi(\vec{r}, t) = 0, \quad (2.11b)$$

onde $\phi(\vec{r}, t)$ e $\vec{A}(\vec{r}, t)$ são os potenciais escalar elétrico e vetorial magnético, respectivamente. O Hamiltoniano é, portanto, em Primeira Quantização, considerando um elétron de massa m_e e carga q_e :

$$H = \frac{1}{2m_e} \left[\vec{P} - q_e \vec{A}(\vec{R}, t) \right]^2 + V(\vec{R}) = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} + V(\vec{R}) - \frac{q_e}{m_e} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t), \quad (2.12)$$

onde, $\vec{P}$ é o operador momento linear, $\vec{R}$ é o operador posição, $V(\vec{R})$ é o operador energia potencial, e $\vec{A}(\vec{R}, t)$ também foi promovido a operador potencial vetor magnético. O termo que depende de $|\vec{A}|^2$ foi desprezado por ter magnitude muito menor do que $\vec{P} \cdot \vec{A}$. Para radiação monocromática, com polarização linear descrita por $\hat{\epsilon}$, o potencial vetor obedece uma equação de onda com velocidade c ,

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - \nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{0} \Rightarrow \square^2 \vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{0}, \quad (2.13)$$

onde $\square^2$ é o operador d'Alembertiano. A solução de (2.13) assume a forma de uma combinação linear de ondas planas, a saber [194]:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{\epsilon} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t} \right), \quad (2.14)$$

onde $A_0 \in \mathbb{R}$ é simplesmente uma constante com dimensão adequada. Inserindo (2.14) em (2.12), tem-se:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} + V(\vec{R}) - \frac{q_e A_0}{m_e} \vec{P} \cdot \hat{\epsilon} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R} - i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R} + i\omega t} \right). \quad (2.15)$$

Definindo o Hamiltoniano do sistema não perturbado, que pode ser por exemplo, estendido para o Hamiltoniano de um sistema molecular, como sendo:

$$H_0 \equiv \frac{\vec{P}^2}{2m_e} + V(\vec{R}) \quad (2.16)$$

e a perturbação dependente do tempo, no Calibre da Radiação com $A_0 \in \mathbb{R}$:

$$W(\vec{R}, t) \equiv -\frac{q_e A_0}{m_e} \vec{P} \cdot \hat{\epsilon} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R} - i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R} + i\omega t} \right), \quad (2.17)$$

tem-se que:

$$H(t) = H_0 + W(t), \quad (2.18)$$

e daí, o sistema está na forma padrão para ser tratado com teoria de perturbação. Sejam $|\Phi_n\rangle$ os auto-estados de H_0 , tal que:

$$H_0 |\Phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n\rangle, \quad (2.19)$$

⁴Uma outra importante consequência da escolha do calibre da radiação é a de que os operadores $\vec{P}$ e $\vec{A}(\vec{R}, t)$ comutam, ou seja: $[\vec{P}, \vec{A}(\vec{R}, t)] = \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) - \vec{A}(\vec{R}, t) \cdot \vec{P} = \vec{0}$

onde $E_n^{(0)}$ é o auto-valor de energia para o sistema não perturbado. Se expandirmos o estado do sistema perturbado, $|\Psi(t)\rangle$, em termos dos auto-estados do sistema não perturbado, isto é:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(t) |\Phi_n\rangle, \quad (2.20)$$

e usando teoria de perturbações dependente do tempo em primeira ordem (já é o suficiente para o caso aqui tratado), encontra-se o seguinte resultado para os coeficientes de expansão $c_n(t)$ [12]:

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle \Phi_n | W(t') | \Phi_i \rangle e^{i\omega_{ni}t'}, \quad (2.21)$$

onde $|\Phi_i\rangle$ é o estado inicial do sistema, ou seja, o estado onde o sistema se encontra antes da perturbação ser acionada, e ω_{ni} é a frequência de transição, definida por:

$$\omega_{ni} \equiv \frac{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}}{\hbar}. \quad (2.22)$$

Se $|\Phi_f\rangle$ for estado final do sistema, tal que:

$$H_0 |\Phi_f\rangle = E_f^{(0)} |\Phi_f\rangle, \quad (2.23)$$

então, a equação (2.21) torna-se:

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle \Phi_f | W(t') | \Phi_i \rangle e^{i\omega_{fi}t'}, \quad (2.24)$$

e daí, injetando (2.17) em (2.24), tem-se que:

$$\begin{aligned} c_f^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left\langle \Phi_f \left| -\frac{q_e A_0}{m_e} \vec{P} \cdot \hat{\epsilon} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R} - i\omega t'} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R} + i\omega t'} \right) \right| \Phi_i \right\rangle e^{i\omega_{fi}t'} \Rightarrow \\ &\Rightarrow c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left(-\frac{q_e A_0}{m_e} \hat{\epsilon} \cdot \langle \Phi_f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{P} | \Phi_i \rangle \right) e^{-i\omega t'} e^{i\omega_{fi}t'} + \left(-\frac{q_e A_0}{m_e} \hat{\epsilon} \cdot \langle \Phi_f | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{P} | \Phi_i \rangle \right) e^{+i\omega t'} e^{i\omega_{fi}t'}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

definindo:

$$W_{fi} \equiv -\frac{q_e A_0}{m_e} \hat{\epsilon} \cdot \langle \Phi_f | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{P} | \Phi_i \rangle \Rightarrow W_{fi}^\dagger \equiv -\frac{q_e A_0}{m_e} \hat{\epsilon} \cdot \langle \Phi_f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{P} | \Phi_i \rangle, \quad (2.26)$$

tem-se que:

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left(W_{fi}^\dagger e^{-i\omega t'} e^{i\omega_{fi}t'} + W_{fi} e^{+i\omega t'} e^{i\omega_{fi}t'} \right), \quad (2.27)$$

e agora, efetuando a integração:

$$\begin{aligned} c_f^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' W_{fi}^\dagger e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' W_{fi} e^{i(\omega+\omega_{fi})t'} = -\frac{i}{\hbar} W_{fi}^\dagger \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi}-\omega)} - \frac{i}{\hbar} W_{fi} \frac{e^{i(\omega+\omega_{fi})t} - 1}{i(\omega+\omega_{fi})} \Rightarrow \\ &\Rightarrow c_f^{(1)}(t) = W_{fi}^\dagger \frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi}-\omega)} + W_{fi} \frac{1 - e^{i(\omega+\omega_{fi})t}}{\hbar(\omega+\omega_{fi})}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

e desta expressão, nota-se que no limite de tempos muito longos, $c_f^{(1)}(t)$ só é apreciável se:

$$\omega + \omega_{fi} \approx 0 \Rightarrow E_f^{(0)} \approx E_i^{(0)} - \hbar\omega; \quad (2.29a)$$

$$\omega - \omega_{fi} \approx 0 \Rightarrow E_f^{(0)} \approx E_i^{(0)} + \hbar\omega, \quad (2.29b)$$

e daí, devido a (2.29b), quando o primeiro termo de (2.28) é relevante, o segundo é desprezível, e vice-versa. Note que não há conservação da energia se o sistema é tratado como isolado. A aparente falta de conservação de energia é compensada pela energia cedida pelo ou recebida do potencial externo $W(t)$: Na emissão estimulada, o sistema cede um quanta de energia $\hbar\omega$ ao potencial $W(t)$, e só é possível se o estado inicial do sistema é um estado excitado; E na absorção, o sistema recebe um quanta de energia $\hbar\omega$ do potencial $W(t)$, e termina em algum estado excitado. Portanto, pode-se concluir que uma perturbação harmônica dependente do tempo é uma fonte ou um ralo inexorável de energia. Na figura 2.1, tem-se uma representação pictórica dos processos discutidos.

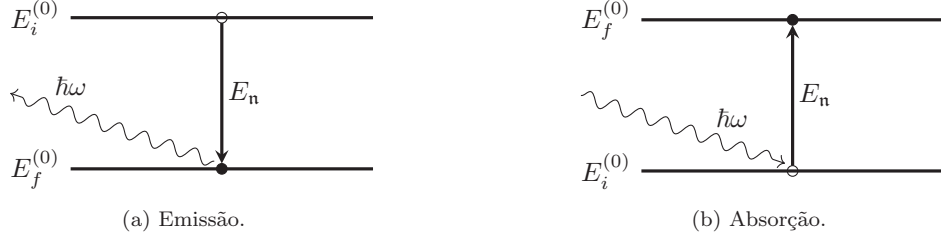


Figura 2.1: Representação pictórica dos processos de (a) emissão: O sistema cede um quanta de energia $\hbar\omega$ ao potencial $W(t)$, e só é possível se o estado inicial do sistema é um estado excitado; e (b) absorção: O sistema recebe um quanta de energia $\hbar\omega$ do potencial $W(t)$, e termina em algum estado excitado. O fenômeno da emissão espontânea só pode ser explicado em Segunda Quantização, e não será tratado por este trabalho. Consulte a referência [212] para mais detalhes.

Agora, restringindo exclusivamente ao processo de absorção, objeto fundamental do estudo aqui desenvolvido, somente o primeiro termo de (2.28) é relevante, logo:

$$c_f^{(1)}(t) = W_{fi}^\dagger \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)} \right], \quad (2.30)$$

tal que, tomando o módulo quadrado de (2.30), que está relacionado à probabilidade de transição do sistema após absorver um fóton com energia $\hbar\omega$, tem-se que:

$$\begin{aligned} |c_f^{(1)}(t)|^2 &= |W_{fi}^\dagger|^2 \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)} \right|^2 = |W_{fi}^\dagger|^2 \left\{ \frac{[1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}][1 - e^{-i(\omega_{fi} - \omega)t}]}{\hbar^2(\omega_{fi} - \omega)^2} \right\} = \\ &= |W_{fi}^\dagger|^2 \left\{ \frac{1 - [e^{i(\omega - \omega_{fi})t} + e^{-i(\omega - \omega_{fi})t}] + 1}{\hbar^2(\omega_{fi} - \omega)^2} \right\} = |W_{fi}^\dagger|^2 \left[\frac{2 - \{2 \cos[(\omega - \omega_{fi})t]\}}{\hbar^2(\omega_{fi} - \omega)^2} \right], \end{aligned}$$

identificando a frequência auxiliar como sendo $\bar{\omega} \equiv \omega - \omega_{fi}$, tem-se que:

$$|c_f^{(1)}(t)|^2 = 2|W_{fi}^\dagger|^2 \left[\frac{1 - \cos(\bar{\omega}t)}{\hbar^2\bar{\omega}^2} \right]. \quad (2.31)$$

Na situação onde este formalismo é aplicável, não há apenas um estado final, mas um grupo de estados finais, todos com energia relativamente próxima da energia do estado inicial não perturbado, a saber, $E_i^{(0)}$. Dito de outra maneira, o estado final forma um contínuo de energia nas vizinhanças de $E_i^{(0)}$. E daí, o interesse é na probabilidade total, ou seja, na soma das probabilidades de transição sobre todos os estados finais com $E_f^{(0)} \approx E_i^{(0)}$. Com efeito, a taxa de transição, $w_{i \rightarrow f}$, é dada por:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{d}{dt} \left[\sum_{f, E_f^{(0)} \approx E_i^{(0)}} |c_f^{(1)}(t)|^2 \right]. \quad (2.32)$$

É costumeiro introduzir a densidade de estados finais como sendo o número de estados finais com energia entre E e $E + dE$, $g(E) dE$, para escrever a soma da equação (2.32) como sendo:

$$\sum_{f, E_f^{(0)} \approx E_i^{(0)}} |c_f^{(1)}(t)|^2 \implies \int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) |c_f^{(1)}(t)|^2, \quad (2.33)$$

inserindo (2.31) em (2.33), tem-se que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) |c_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \left[\frac{1 - \cos(\bar{\omega}t)}{\bar{\omega}^2} \right], \quad (2.34)$$

impondo a condição $E_f^{(0)} \approx E_i^{(0)}$, pode-se retirar $g(E)$ e $|W_{fi}^\dagger|^2$ da equação (2.34), pois estas variam muito lentamente, para obter:

$$\frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \left[\frac{1 - \cos(\bar{\omega}t)}{\bar{\omega}^2} \right] = \frac{2}{\hbar^2} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left[\frac{1 - \cos(\bar{\omega}t)}{\bar{\omega}^2} \right]. \quad (2.35)$$

Escrevendo $E = \hbar\bar{\omega}$ e como pode-se escrever $1 - \cos(\bar{\omega}t) = 2 \sin^2\left(\frac{\bar{\omega}t}{2}\right)$, (2.35) fica:

$$\frac{2}{\hbar^2} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left[\frac{1 - \cos(\bar{\omega}t)}{\bar{\omega}^2} \right] = \frac{4}{\hbar} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{\omega} \frac{1}{\bar{\omega}^2} \sin^2\left(\frac{\bar{\omega}t}{2}\right), \quad (2.36)$$

fazendo uma simples mudança de variável $\theta = \frac{\bar{\omega}t}{2}$, tem-se que:

$$\begin{aligned} \frac{4}{\hbar} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{\omega} \frac{1}{\bar{\omega}^2} \sin^2\left(\frac{\bar{\omega}t}{2}\right) &= \frac{4}{\hbar} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta \frac{2}{t} \frac{\sin^2 \theta}{\theta^2} = \\ &= \frac{2}{\hbar} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 t \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta \frac{\sin^2 \theta}{\theta^2}, \end{aligned} \quad (2.37)$$

usando a bem conhecida integral do pico de difração [213–222]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\theta \frac{\sin^2 \theta}{\theta^2} = \pi, \quad (2.38)$$

tem-se que:

$$\sum_{f, E_f^{(0)} \approx E_i^{(0)}} |c_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 t. \quad (2.39)$$

E daí, tomando a derivada temporal de (2.39), tem-se que a taxa de transição, dada anteriormente pela equação (2.32), torna-se simplesmente:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2. \quad (2.40)$$

Note que a função que integramos sobre $\bar{\omega}$, cujo gráfico está na figura (2.2), é uma sequência delta, isto é:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1 - \cos(\bar{\omega}t)}{\bar{\omega}^2} = \pi t \delta(\bar{\omega}) = \pi t \delta(\omega - \omega_{fi}), \quad (2.41)$$

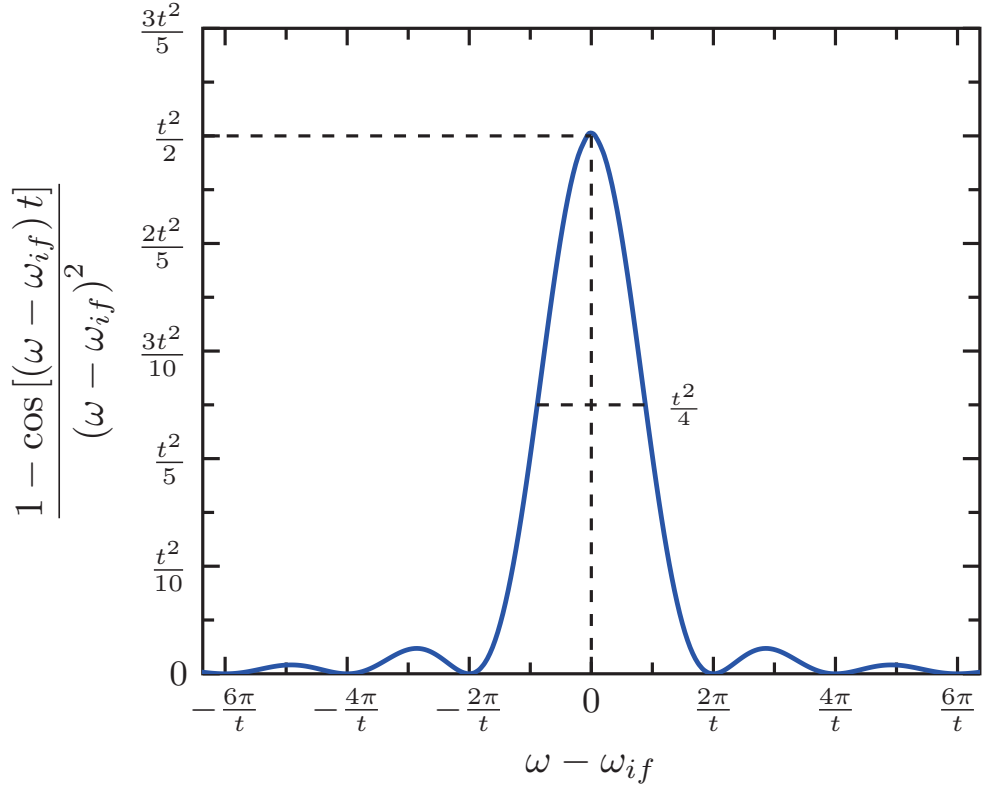


Figura 2.2: Gráfico para a sequência delta com t fixo em função de $\omega - \omega_{if}$. Note o máximo afiado, de largura $\frac{2\pi}{t}$ e magnitude $\frac{t^2}{2}$, quando $\omega = \omega_{if}$. Típica característica de uma função admissível que gera uma sequência delta.

e daí, recuperamos a regra de ouro de Fermi para $w_{i \rightarrow f}$, usando simplesmente a propriedade de escalonamento da delta:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} g(E) |W_{fi}^\dagger|^2 \delta [E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega]. \quad (2.42)$$

Está faltando o $|W_{fi}^\dagger|^2$, que é escrito como sendo:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \left| -\frac{q_e A_0}{m_e} \hat{\epsilon} \cdot \langle \Phi_f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{P} | \Phi_i \rangle \right|^2 = \frac{q_e^2 |A_0|^2}{m_e^2} \left| \langle \Phi_f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{P} | \Phi_i \rangle \right|^2 \quad (2.43)$$

logo, tem-se que:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{q_e^2 |A_0|^2}{m_e^2} \left| \langle \Phi_f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{P} | \Phi_i \rangle \right|^2, \quad (2.44)$$

podemos expandir a exponencial que aparece no elemento de matriz em (2.44) em série de Taylor, a saber:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{1}{s!} (i\vec{k} \cdot \vec{R})^s = 1 + i\vec{k} \cdot \vec{R} - \frac{1}{2!} (\vec{k} \cdot \vec{R})^2 - \frac{i}{3!} (\vec{k} \cdot \vec{R})^3 + \frac{1}{4!} (\vec{k} \cdot \vec{R})^4 + \frac{i}{5!} (\vec{k} \cdot \vec{R})^5 + \dots, \quad (2.45)$$

e, considerando o caso das transições ópticas, que correspondem ao escopo deste trabalho, podemos tomar apenas o primeiro termo da expansão em (2.45), pois o comprimento de onda da radiação incidente é da ordem de $1000 \text{ \AA}$ a $2000 \text{ \AA}$, enquanto que o raio atômico é da ordem de $1 \text{ \AA}$ a $10 \text{ \AA}$, portanto é razoável aproximar $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \approx 1$. O primeiro termo corresponde ao dipolo elétrico, e os termos de ordem superior correspondem a dipolo magnético, quadrupolo elétrico, quadrupolo magnético, e assim por diante, e podem ser diferentes de zero, mas a magnitude será desprezível frente ao termo de dipolo. Portanto,

tem-se que [12, 208]:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{q_e^2 |A_0|^2}{m_e^2} \left| \left\langle \Phi_f \left| \mathbb{1} \hat{\epsilon} \cdot \vec{P} \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2 = \frac{q_e^2 |A_0|^2}{m_e^2} \left| \left\langle \Phi_f \left| \hat{\epsilon} \cdot \vec{P} \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2, \quad (2.46)$$

usando a relação de comutação:

$$[\vec{R}, \vec{P}^2] = 2i\hbar \vec{P}, \quad (2.47)$$

e o Hamiltoniano H_0 dado por (2.16), tem-se que:

$$[\vec{R}, H_0] = \frac{i\hbar}{m_e} \vec{P} \Rightarrow \vec{P} = \frac{m_e}{i\hbar} [\vec{R}, H_0] = \frac{m_e}{i\hbar} (\vec{R}H_0 - H_0\vec{R}), \quad (2.48)$$

portanto, inserindo (2.48) em (2.46) tem-se que:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{q_e^2 |A_0|^2}{m_e^2} \left| \left\langle \Phi_f \left| \frac{m_e}{i\hbar} \hat{\epsilon} \cdot (\vec{R}H_0 - H_0\vec{R}) \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2 = \frac{q_e^2 |A_0|^2}{\hbar^2} \left| \left\langle \Phi_f \left| \hat{\epsilon} \cdot (\vec{R}H_0 - H_0\vec{R}) \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2, \quad (2.49)$$

unando o fato que H_0 é hermitiano, escrevemos (2.49) como sendo:

$$\begin{aligned} |W_{fi}^\dagger|^2 &= \frac{q_e^2 |A_0|^2}{\hbar^2} \left| \left\langle \Phi_f \left| \hat{\epsilon} \cdot [\vec{R}E_i^{(0)} - E_f^{(0)}\vec{R}] \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2 = \frac{q_e^2 |A_0|^2}{\hbar^2} \left| \left\langle \Phi_f \left| \hat{\epsilon} \cdot [E_i^{(0)} - E_f^{(0)}] \vec{R} \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2 = \\ &= \frac{q_e^2 |A_0|^2}{\hbar^2} [E_f^{(0)} - E_i^{(0)}]^2 \left| \langle \Phi_f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{R} | \Phi_i \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (2.50)$$

definindo os elementos de matriz do operador momento de dipolo da transição, $\vec{D}_{if}$, como sendo:

$$\vec{D}_{if} \equiv \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle = \langle \Phi_i | q_e \vec{R} | \Phi_f \rangle, \quad (2.51)$$

pode-se escrever (2.50) como sendo:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{|A_0|^2}{\hbar^2} [E_f^{(0)} - E_i^{(0)}]^2 \left| \langle \Phi_f | q_e \hat{\epsilon} \cdot \vec{R} | \Phi_i \rangle \right|^2 = \frac{|A_0|^2}{\hbar^2} [E_f^{(0)} - E_i^{(0)}]^2 \left| \langle \Phi_i | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2, \quad (2.52)$$

e pelo fato do operador momento de dipolo aparecer em (2.52) é que a aproximação aqui tomada tem o nome de “aproximação de dipolo elétrico”. Note que $\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}$ é a componente do momento de dipolo elétrico na direção $\hat{\epsilon}$, entre os estados i e f , e é por isto que por vezes é chamado de momento de dipolo da transição. Admitindo que θ é o ângulo entre o versor de polarização e o vetor $\vec{D}$, então pode-se escrever:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{|A_0|^2}{\hbar^2} [E_f^{(0)} - E_i^{(0)}]^2 \left| \langle \Phi_f | |\vec{D}| \cos \theta | \Phi_i \rangle \right|^2 = \frac{|A_0|^2}{\hbar^2} [E_f^{(0)} - E_i^{(0)}]^2 \left| \langle \Phi_i | |\vec{D}| | \Phi_f \rangle \right|^2 \cos^2 \theta, \quad (2.53)$$

onde $|\vec{D}|$ é o módulo do operador momento de dipolo, que, para não carregar demais a notação, identificamos $\left| \langle \Phi_i | |\vec{D}| | \Phi_f \rangle \right|^2 = \left| \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2$, para então escrever:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{|A_0|^2}{\hbar^2} [E_f^{(0)} - E_i^{(0)}]^2 \left| \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2 \cos^2 \theta. \quad (2.54)$$

Para radiação isotrópica e não polarizada, $\hat{\epsilon}$ pode assumir qualquer orientação aleatoriamente, e portanto, pode-se substituir $\cos^2 \theta$ simplesmente pela média zenital de uma esfera [208], a saber [213, 214, 216–219]:

$$\cos^2 \theta = \langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{zenital}} \equiv \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} d\lambda \lambda^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda^3}{3} \Big|_{-1}^{+1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} = \frac{1}{3}, \quad (2.55)$$

onde fizemos $\lambda = \cos \theta$ então $d\lambda = -\sin \theta d\theta$. Daí, com (2.55) em (2.54) tem-se que:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{|A_0|^2}{3\hbar^2} \left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right]^2 \left| \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2. \quad (2.56)$$

Definindo a força de oscilador no calibre de comprimento⁵, uma quantidade adimensional, como sendo:

$$f_L^{i \rightarrow f} \equiv \frac{2m_e}{3\hbar^2 q_e^2} \left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right] \left| \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2, \quad (2.57)$$

e usando (2.22), escrevemos (2.56) como sendo:

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{|A_0|^2}{\hbar^2} \left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right]^2 \left| \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2 = \frac{|A_0|^2 q_e^2}{2m_e} \left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right] \left\{ \frac{2m_e}{3\hbar^2 q_e^2} \left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right] \left| \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2 \right\} \Rightarrow$$

$$|W_{fi}^\dagger|^2 = \frac{\hbar \omega_{fi} q_e^2 |A_0|^2}{2m_e} f_L^{i \rightarrow f}, \quad (2.58)$$

finalmente, podemos escrever a taxa de transição (2.40) como sendo:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{\pi \omega_{fi} q_e^2 |A_0|^2}{m_e} f_L^{i \rightarrow f} g(E). \quad (2.59)$$

Com a equação (2.59), pode-se obter uma expressão para a seção de choque de absorção, que é definida pela razão entre o fluxo de energia transmitida pelo fluxo de energia incidente, isto é:

$$\sigma_{\text{abs}}(E) \equiv \frac{\mathcal{F}_{\text{tran}}}{\mathcal{F}_{\text{inc}}} = \frac{\text{POTÊNCIA ABSORVIDA NA TRANSIÇÃO } i \rightarrow f}{\text{FLUXO DE ENERGIA DA RADIAÇÃO INCIDENTE}}, \quad (2.60)$$

e daí, o fluxo de energia transmitida é dado por:

$$\mathcal{F}_{\text{tran}} = \hbar \omega w_{i \rightarrow f} = \frac{\pi \hbar \omega_{fi} q_e^2 |A_0|^2}{m_e} f_L^{i \rightarrow f} g(E), \quad (2.61)$$

lembrando que $\hbar \omega$ é a energia absorvida em cada processo de absorção. Para o fluxo incidente, basta aplicar a teoria eletromagnética [194], pois:

$$\mathcal{F}_{\text{inc}} \equiv \langle c\mathcal{E} \rangle_t, \quad (2.62)$$

onde $\langle \cdot \rangle_t$ denota a média temporal, e $\mathcal{E}$ é a densidade de energia do campo eletromagnético da radiação incidente, a saber:

$$\mathcal{E} \equiv \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 |\vec{E}|^2 + \frac{1}{\mu_0} |\vec{B}|^2 \right), \quad (2.63)$$

que usando o fato:

$$c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}, \quad (2.64)$$

pode ser escrita como sendo:

$$\mathcal{E} \equiv \frac{\epsilon_0}{2} \left(|\vec{E}|^2 + c^2 |\vec{B}|^2 \right), \quad (2.65)$$

portanto, é necessário determinar $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e $\vec{B}(\vec{r}, t)$. Para isto, basta notar que no calibre da radiação,

⁵Esta expressão para a força de oscilador é dita Forma do Calibre do Comprimento (do inglês: “*Length Gauge*”) da Força de Oscilador, pela maneira que se apresenta o elemento de matriz que envolve o operador momento de dipolo. Esta é a razão do sub-índice “L” em $f_L^{i \rightarrow f}$. Há outras formas, chamadas de Forma do Calibre da Velocidade ($f_V^{i \rightarrow f}$, do inglês: “*Velocity Gauge*”) e Forma do Calibre da Aceleração ($f_A^{i \rightarrow f}$, do inglês: “*Acceleration Gauge*”), que não serão abordadas neste trabalho. Veja, por exemplo, as referências [223–225].

como não há potencial escalar elétrico, tem-se que:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.66)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t). \quad (2.67)$$

Com efeito, escrevendo o potencial vetor da seguinte maneira:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{\epsilon} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t} \right) = 2A_0 \hat{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (2.68)$$

tem-se que:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} = (-\omega) 2A_0 \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = -2\omega A_0 \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (2.69)$$

Para o campo magnético

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = -(\vec{k} \times \hat{\epsilon}) 2A_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = -2k A_0 (\hat{k} \times \hat{\epsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (2.70)$$

onde $\hat{k}$ é o versor que define a direção de propagação da onda, e é perpendicular ao vetor de polarização $\hat{\epsilon}$. Com (2.69) e (2.70) em (2.65), tem-se que:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{\epsilon_0}{2} \left[\left| -2\omega A_0 \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right|^2 + c^2 \left| -2k A_0 (\hat{k} \times \hat{\epsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right|^2 \right] = \\ &= \frac{4\epsilon_0 |A_0|^2}{2} \left[\omega^2 |\hat{\epsilon}|^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + k^2 c^2 |\hat{k} \times \hat{\epsilon}|^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right] = \\ \mathcal{E} &= 2\epsilon_0 |A_0|^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \left(\omega^2 |\hat{\epsilon}|^2 + k^2 c^2 |\hat{k} \times \hat{\epsilon}|^2 \right), \end{aligned} \quad (2.71)$$

como $\hat{k}$ e $\hat{\epsilon}$ são ortonormais entre si ($|\hat{k}| = |\hat{\epsilon}| = 1$, e $\hat{k} \cdot \hat{\epsilon} = 0$), então $\hat{k} \times \hat{\epsilon}$ resulta num vetor unitário, tal que $|\hat{k} \times \hat{\epsilon}|^2 = 1$, e além disso, usando a relação de dispersão $\omega = ck$, pode-se escrever (2.71) como sendo:

$$\mathcal{E} = 4\epsilon_0 \omega^2 |A_0|^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (2.72)$$

dessa maneira, o fluxo incidente fica:

$$\mathcal{F}_{\text{inc}} = \langle c\mathcal{E} \rangle_t = 4\epsilon_0 c \omega^2 |A_0|^2 \left\langle \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\rangle_t. \quad (2.73)$$

Calculando a média temporal sobre um período ($\frac{2\pi}{\omega}$):

$$\left\langle \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\rangle_t = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (2.74)$$

fazendo uma simples mudança de variável $\tau = \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \Rightarrow d\tau = -\omega dt$, tal que (2.74) fica:

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) &= -\frac{1}{2\pi} \int_{\vec{k} \cdot \vec{r}}^{\vec{k} \cdot \vec{r} - 2\pi} d\tau \sin^2 \tau = -\frac{1}{4\pi} \int_{\vec{k} \cdot \vec{r}}^{\vec{k} \cdot \vec{r} - 2\pi} d\tau [1 - \cos(2\tau)] = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \left[\tau \Big|_{\vec{k} \cdot \vec{r}}^{\vec{k} \cdot \vec{r} - 2\pi} - \frac{\sin(2\tau)}{2} \Big|_{\vec{k} \cdot \vec{r}}^{\vec{k} \cdot \vec{r} - 2\pi} \right] = -\frac{1}{4\pi} \left[\vec{k} \cdot \vec{r} - 2\pi - \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\sin(2\vec{k} \cdot \vec{r} - 4\pi) - \sin(2\vec{k} \cdot \vec{r})}{2} \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{4\pi} \left[-2\pi - \frac{\sin(2\vec{k} \cdot \vec{r}) \cos(4\pi) - \cos(2\vec{k} \cdot \vec{r}) \sin(4\pi) - \sin(2\vec{k} \cdot \vec{r})}{2} \right] = \\
&= -\frac{1}{4\pi} \left[-2\pi - \frac{\sin(2\vec{k} \cdot \vec{r}) - \sin(2\vec{k} \cdot \vec{r})}{2} \right] = -\frac{1}{4\pi} (-2\pi) = \frac{1}{2},
\end{aligned}$$

portanto

$$\left\langle \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\rangle_t = \frac{1}{2}, \quad (2.75)$$

e daí, inserindo (2.75) em (2.73), tem-se que:

$$\mathcal{F}_{\text{inc}} = \langle c\mathcal{E} \rangle_t = 2\epsilon_0 c \omega^2 |A_0|^2. \quad (2.76)$$

Com efeito, inserindo (2.61) e (2.76) em (2.60), deve-se ter:

$$\sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\mathcal{F}_{\text{tran}}}{\mathcal{F}_{\text{inc}}} = \frac{\pi \hbar \omega \omega_{fi} q_e^2 |A_0|^2}{2m_e \epsilon_0 c \omega^2 |A_0|^2} f_L^{i \rightarrow f} g(E), \quad (2.77)$$

tal que, no limite aqui discutido:

$$\sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\mathcal{F}_{\text{tran}}}{\mathcal{F}_{\text{inc}}} = \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} f_L^{i \rightarrow f} g(E), \quad (2.78)$$

que é a expressão para a seção de choque de absorção, para uma linha de absorção, na aproximação de dipolo, bastante adequada para transições ópticas. Por se tratar de um fenômeno de absorção, a integral desta seção de choque deve resultar numa constante, conforme a regra de soma de oscilação da teoria eletromagnética. A força de oscilador, definida por (2.57) respeita a chamada regra de soma de Thomas–Reiche–Kuhn [226–228], estabelecida por [12, 208]:

$$\sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i \rightarrow n} = 1, \quad (2.79)$$

onde a soma corre sobre todos os n possíveis estados finais, e por isto, cada um dos possíveis estados finais, f , são identificados por n . Portanto, escrevendo (2.78) como sendo a soma sobre todas as seções de choque de cada uma das linhas de absorção:

$$\sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i \rightarrow n} g_n(E), \quad (2.80)$$

e integrando sobre todas as frequências possíveis:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i \rightarrow n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega g_n(E), \quad (2.81)$$

admitindo que a densidade de estados tenha a forma mais simples possível, isto é, uma delta de Dirac:

$$g_n(E) = \delta[E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega] = \frac{1}{\hbar} \delta(\omega - \omega_{fi}), \quad (2.82)$$

e aplicando a regra de soma de Thomas–Reiche–Kuhn, tem-se que:

$$\frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i \rightarrow n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega g_n(E) = \frac{\pi q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \delta(\omega - \omega_{fi}) = \frac{\pi q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c}, \quad (2.83)$$

que é, de fato, a regra de soma de oscilação da teoria eletromagnética e independe da forma do Hamiltoniano⁶. Este é um resultado já bem conhecido [194], e é um dos primeiros resultados de que a teoria quântica conduz aos resultados clássicos corretos [12].

Contudo, a densidade de estados não assume a forma de uma delta de Dirac nos fenômenos de absorção da natureza, e de fato, por vezes $g(E)$ é chamada de perfil normalizado. Se supusermos, em primeira aproximação (ou na aproximação chamada vertical), que a densidade de estados assume a forma de uma gaussiana⁷, centrada na energia de cada estado excitado, E_n , e de largura Γ , tem-se que:

$$g_n(E) = G \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\Gamma^2} \right], \quad (2.84)$$

onde G é uma constante a se encontrar por normalização. Para tal, basta inserir (2.84) em (2.80), e integrar sobre todas as energias possíveis:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sigma_{\text{abs}}(E) &= \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i \rightarrow n} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\Gamma^2} \right] = \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \Rightarrow \\ G \int_{-\infty}^{+\infty} dE \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\Gamma^2} \right] &= 1, \end{aligned} \quad (2.85)$$

ao fazer $\xi = \frac{E - E_n}{\Gamma\sqrt{2}}$, então $dE = \Gamma\sqrt{2}d\xi$, e daí (2.85) fica:

$$G \int_{-\infty}^{+\infty} dE \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\Gamma^2} \right] = \Gamma\sqrt{2}G \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} = 1, \quad (2.86)$$

usando a bem conhecida integral gaussiana [213–222]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} = \sqrt{\pi}, \quad (2.87)$$

tem-se que (2.86) fica:

$$\Gamma\sqrt{2}G \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} = \Gamma\sqrt{2\pi}G = 1,$$

e daí:

$$G = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}}, \quad (2.88)$$

e, portanto, inserindo (2.88) em (2.84) tem-se que:

$$g_n(E) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\Gamma^2} \right], \quad (2.89)$$

finalmente, escrevemos a seção de choque de absorção na aproximação vertical:

$$\sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c \Gamma\sqrt{2\pi}} \sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i \rightarrow n} \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\Gamma^2} \right]. \quad (2.90)$$

Na prática, abordar as infinitas possíveis transições é impossível e a soma deve ser truncada em um número finito, a saber o número de estados excitados, N_{exct} , o que não invalida a regra de soma de

⁶ A constante $\frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c}$ é, em unidades de MbeV, o número “mágico” 109,75 MbeV.

⁷ Este trabalho não é o primeiro, e nem o único, a usar perfil gaussiano para seção de choque de fotoabsorção. Como exemplo, ficam as referências [229, 230].

Thomas–Reiche–Kuhn. E daí, truncando (2.90) em N_{exct} , e admitindo que todas as transições partem do estado fundamental molecular, pode-se identificar o estado inicial, i , como sendo o estado fundamental (aqui, será rotulado como “0”), tem-se que:

$$\sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \frac{\pi}{\Gamma \sqrt{2\pi}} \sum_{n=1}^{N_{\text{exct}}} f_L^{0 \rightarrow n} \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\Gamma^2} \right], \quad (2.91)$$

que é a expressão utilizada para obter as seções de choque de fotoabsorção, de maneira teórica, apresentadas no capítulo III. Note que esta fórmula possui apenas dois parâmetros livres: O número de estados excitados, determinado pelo método de maneira a cobrir todo o alcance de energia, ou seja, de 4,4 eV a 10,8 eV; e a largura de cada gaussiana, Γ , que é escolhida com base no erro sistemático entre o experimento e a teoria. Admite-se que erros de até 1,0 eV são aceitáveis, e portanto, uma boa estimativa para a largura de cada gaussiana é um quarto desse erro, ou seja $\Gamma = 0,25$ eV. No entanto, ainda precisamos de uma maneira para calcular as forças de oscilador para cada um dos estados excitados, e neste trabalho para obter tal quantidade, foi empregado como carro-chefe deste trabalho, o Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês *TD-DFT: Time-Dependent Density-Functional Theory*), a ser discutido na seção C.1 do apêndice C⁸.

⁸Um outro exemplo do uso do TD-DFT para obter força de oscilador está na referência [231], que foi consultada no anseio da compreensão do método.

2.3 Alguns Fenômenos Espectroscópicos de Interesse

Nesta seção, serão discutidos alguns dos efeitos fenomenológicos muito interessantes oriundos da interação de fótons com moléculas, a saber, Estados de Rydberg e o Efeito Jahn–Teller.

2.3.1 Os Estados de Rydberg

Em um experimento de fotoabsorção, o espectro não é composto apenas pelas largas estruturas geradas por excitações do tipo valência. Além delas, também aparecem estruturas muito mais finas, que são atribuídas às progressões vibracionais do acoplamento vibrônico, que não serão discutidas em profundidade aqui por estarem fora do objetivo da tese, e também ao efeito “puramente eletrônico” que são as transições de Rydberg [232]. Nas figuras (2.3) e (2.4), há uma representação esquemática de como estas estruturas aparecem na seção de choque de fotoabsorção, bem como sua diferença.

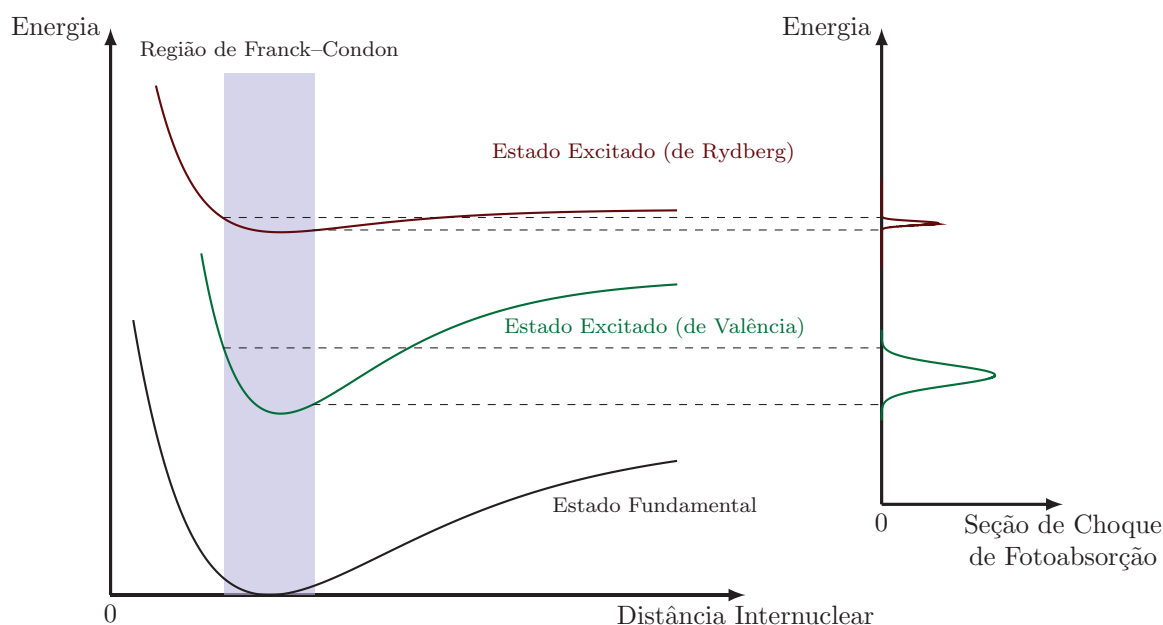


Figura 2.3: Representação esquemática da diferença entre estados de valência e estados de Rydberg num espectro de fotoabsorção. A linha preta representa o estado fundamental, enquanto que a linha verde representa um estado excitado de valência arbitrário e a linha encarnada representa um estado excitado de Rydberg arbitrário. O retângulo azul sombreado é a região de Franck–Condon. Note que a largura da banda é proporcional à profundidade do poço de energia potencial que representa o estado excitado, pois, a sobreposição (dentro da região de Franck–Condon) aumenta conforme a profundidade do poço aumenta, refletindo em estruturas mais largas na seção de choque. Esta largura também é afetada pelo deslocamento horizontal na curva do estado excitado, conforme nota-se na figura.

Observe na figura (2.3), pode-se inferir aspectos da seção de choque usando o princípio de Franck–Condon. A curva de energia potencial preta representa o estado fundamental eletrônico, enquanto que as outras duas representam estados eletronicamente excitados. A curva verde, que aqui representa um estado de valência, apresenta um poço de potencial de profundidade maior do que a do estado de Rydberg, representado pela curva encarnada. A região de Franck–Condon, representada pelo retângulo azul, define os pontos de início e fim de uma estrutura isolada associada a uma transição eletrônica. Por meio de um reflectograma (a figura da seção de choque em função da energia que aparece à direita), pode-se esboçar a seção de choque atribuída a cada tipo de transição eletrônica. Como o poço formado pela curva de energia potencial de um estado de valência é fundo, pelo princípio de Franck–Condon, a estrutura gerada na seção de choque típica de um estado de valência será larga. Ao passo que, como o poço formado pela curva de energia potencial de um estado de Rydberg é raso, pelo princípio de Franck–Condon, a estrutura

gerada na seção de choque típica de um estado de Rydberg será estreita. Esta largura também é afetada pelo deslocamento horizontal na curva do estado excitado, conforme evidenciado na figura (2.3). Sobre a magnitude, esta é determinada pela sobreposição entre os orbitais envolvidos na transição e o operador momento de dipolo.

No entanto, estruturas estreitas que aparecem no espectro podem não ser advindas apenas de estados de Rydberg. Se a resolução do aparato experimental for suficiente, podem aparecer estruturas finas e *quasi*-periódicas que estão relacionadas ao acoplamento vibrônico de um estado eletrônico específico. Nestes casos, o princípio de Franck–Condon também explica a largura das estruturas, analogamente à discussão anterior, com está exemplificado na figura (2.4), em que a curva de energia potencial preta representa o estado fundamental eletrônico e a curva bordo representa um estado eletronicamente excitado, com os modos vibracionais dos estados fundamental e excitado também adequadamente representados. A sobreposição de auto-funções explicam a magnitude, mas aqui, é a sobreposição entre funções que representam os estados vibracionais. A parte eletrônica é responsável apenas por aumentar a magnitude de cada uma das estruturas vibrônicas, mas não por explicá-las, de fato.

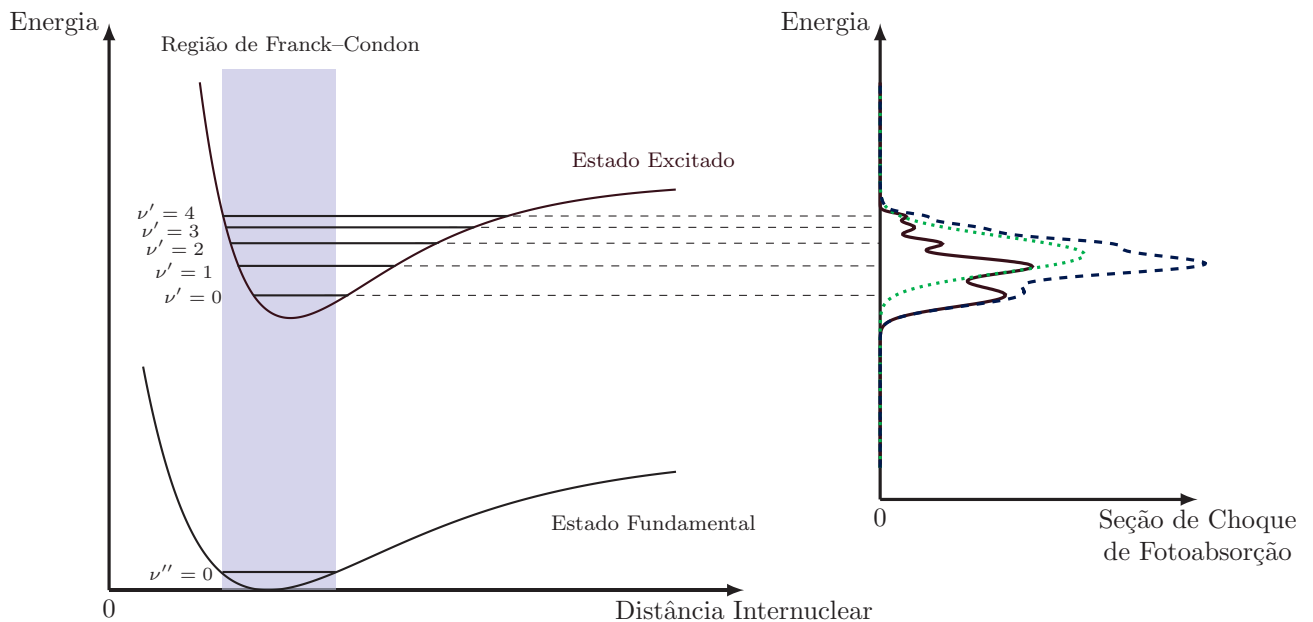


Figura 2.4: Representação esquemática da progressão vibracional dentro de um estado excitado de valência arbitrário. A linha preta representa o estado fundamental e a linha bordo representa um estado excitado de valência arbitrário. O retângulo azul sombreado é a região de Franck–Condon. Na seção de choque, a linha bordo é a seção de choque vibracional, e o pontilhado verde é o estado eletrônico excitado. A linha tracejada azul é a convolução das seções de choque eletrônica e vibracional. Note que o acoplamento vibrônico aparece na seção de choque como estruturas *quasi*-periódicas associadas a um único estado eletronicamente excitado. À medida que ν' aumenta, a magnitude da seção de choque, bem como sua largura, diminuem, pois, a sobreposição (dentro da região de Franck–Condon) diminui conforme o espaçamento entre ν' diminui.

Numa transição eletrônica, o seu caráter é definido pelo orbital ao qual o elétron é promovido (o de partícula), pouco importando o orbital de saída (o de buraco). Isto é, não importa se o orbital de buraco assume o caráter de par isolado (também conhecido como par solitário ou par não-ligante), $n_{\text{átomo}}$ (do inglês: *lone pair*), π ou σ (lembre-se que os orbitais de caroço não aparecem aqui, pois não há energia suficiente para excitar um elétron a partir de um orbital de caroço na faixa de energia de interesse nesse estudo). O relevante é o orbital de partícula, que pode bem localizado assumindo o caráter π^* ou σ^* , definindo uma transição dita de *valência*; ou um orbital bastante delocalizado, cuja representação espacial pode ser razoavelmente comparável aos orbitais característicos do átomo de hidrogênio, recebendo assim, o nome de *orbital de Rydberg*, o que define uma transição de *Rydberg*. Os orbitais de Rydberg são

caracterizados de acordo com a nomenclatura usual daqueles do átomo de Hidrogênio, isto é, de acordo com o grau (ou seja, o número quântico azimutal ℓ) dos harmônicos esféricos que aparecem na função de onda obtida ao resolver a equação de Schrödinger [232].

Uma Série de Rydberg é o conjunto de todas as transições eletrônicas de Rydberg, e qualquer série de Rydberg sempre converge para algum estado eletrônico do cátion, determinado pelas energias de ionização. A nomenclatura de estados, transições, séries de Rydberg são nomeados em homenagem ao físico sueco Johannes Robert Rydberg, por seus avanços na espectroscopia atômica, no final do século XIX [233]. As famosas “linhas” de Lyman, Balmer, Ritz–Paschen, Brackett e Pfund do átomo de hidrogênio, e a de von Pickering do átomo de Hélio são todas Séries de Rydberg, por exemplo ver [232].

Para determinar os membros de uma Série de Rydberg, usa-se a Teoria do Defeito Quântico, já bem estabelecido para átomos, íons e moléculas [234,235]. Essa teoria usa um parâmetro, que é nulo para o átomo de hidrogênio e íons mono-eletrônicos (como He^+ , Li^{++} , Be^{+++} , B^{++++} , H_2^+ , HeH^{++} , *et cætera*), para corrigir o valor das n -ésimas energias de excitação de um espectro com base na fórmula de Bohr para as auto-energias do átomo de hidrogênio, que passa a ser denominada “equação de Rydberg”, e toma a forma:

$$E_n = (\#E_I)_{\mathfrak{R}} - \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 (n - \delta_\ell)^2} = (\#E_I)_{\mathfrak{R}} - \frac{\text{Ry}}{(n - \delta_\ell)^2} = (\#E_I)_{\mathfrak{R}} - \frac{13,61 \text{ eV}}{(n - \delta_\ell)^2}, \quad (2.92)$$

onde E_n é a energia do n -ésimo estado excitado, E_I é o valor da energia de ionização da molécula, sendo que o símbolo “ $\#$ ” assume os valores 1, 2, 3, $\dots$, para representar a primeira, segunda, terceira, e assim por diante, diferentes energias de ionização do sistema molecular, e o rótulo “ $\mathfrak{R}$ ” assume os símbolos “ad” se a energia de ionização for adiabática, e “v” se for vertical. Das constantes da natureza, m_e é a massa do elétron, q_e é a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\hbar$ é a constante de Dirac⁹. Não obstante, n é o famoso número quântico principal, e δ_ℓ é um parâmetro conhecido como defeito quântico, que depende do número quântico azimutal (ℓ), e é responsável por determinar a natureza do estado de Rydberg para o qual a promoção do elétron ocorre, sendo suas primeiras Séries de Rydberg:

- $\ell = 0$: ns , para orbitais s (do inglês, *sharp*);
- $\ell = 1$: np , para orbitais p (do inglês, *principal*);
- $\ell = 2$: nd , para orbitais d (do inglês, *diffuse*);
- $\ell = 3$: nf , para orbitais f (do inglês, *fundamental*).

Contudo, não é qualquer valor do número quântico principal que pode gerar um estado de Rydberg molecular. Isto depende do átomo mais pesado que constitui a molécula, pois é ele quem determina, por meio da sua distribuição eletrônica, quais são os possíveis valores de n para os quais se inicia uma série de Rydberg. Por exemplo, suponha que um composto possua como átomo mais pesado o átomo de xenônio (Xe), que possui 54 prótons e 54 elétrons ($Z_{\text{Xe}} = 54$). Sua distribuição eletrônica é a seguinte: $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$. Portanto, a sua camada de valência é a camada O, para a qual, $n = 5$. Níveis (combinação camada e sub-níveis) ocupados não podem gerar estados de Rydberg, portanto, a série de Rydberg ns para este composto com xenônio se inicia com o estado $6s$, assim como a série np , que também se inicia com $n = 6$ (estado $6p$). Já as séries nd e nf podem começar em $5d$ e $5f$ respectivamente, porque os estados $5d$ e $5f$ estão vazios (e assim por diante).

⁹Agrupando as constantes, obtemos a unidade de energia rydberg, que equivale a meio hartree, a saber:

$$1\text{Ry} \equiv \frac{1\text{Ha}}{2} = \frac{1}{2} \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = \frac{27,21138624598(1)}{2} \text{ eV} = 13,60569806681(9) \text{ eV} \approx 13,61 \text{ eV}. \quad (2.93)$$

Os valores de δ_ℓ determinam a Série de Rydberg, e com efeito, são conhecidos e organizados de acordo com os períodos da Classificação Periódica de Mendeleev dos Elementos Químicos. Estes valores diminuem conforme o número quântico ℓ aumenta [236, 237]. Portanto, para os átomos de Hélio (He), Lítio (Li), Berílio (Be), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N), Oxigênio (O), Flúor (F) e Neônio (Ne), o defeito quântico assume os valores e determina o caráter do estado¹⁰ de acordo com a tabela 2.2.

Tabela 2.2: Valores do defeito quântico para os elementos do primeiro e segundo períodos da Classificação Periódica de Mendeleev dos Elementos Químicos (He, Li, Be, B, C, N, O, F e Ne) [232, 238–246].

Valores do Defeito Quântico	Caráter do Estado Excitado
$0,70 \lesssim \delta_0 \lesssim 1,00$	s
$0,50 \lesssim \delta_1 \lesssim 0,70$	p
$0,35 \lesssim \delta_1 \lesssim 0,50$	p'
$0,20 \lesssim \delta_1 \lesssim 0,35$	p''
$0,10 \lesssim \delta_2 \lesssim 0,20$	d
$0,05 \lesssim \delta_2 \lesssim 0,10$	d'
$0,00 \lesssim \delta_2 \lesssim 0,05$	d''

E ainda, para os átomos de Sódio (Na), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Silício (Si), Fósforo (P), Enxofre (S), Cloro (Cl) e Argônio (Ar), isto é, terceiro período da Classificação Periódica de Mendeleev dos Elementos Químicos, o defeito quântico assume os valores e determina o caráter do estado de acordo com a tabela 2.3.

Tabela 2.3: Valores do defeito quântico para os elementos do primeiro e segundo períodos da Classificação Periódica de Mendeleev dos Elementos Químicos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, e Ar) [232, 238–246].

Valores do Defeito Quântico	Caráter do Estado Excitado
$1,70 \lesssim \delta_0 \lesssim 2,00$	s
$1,50 \lesssim \delta_1 \lesssim 1,70$	p
$1,35 \lesssim \delta_1 \lesssim 1,50$	p'
$1,20 \lesssim \delta_1 \lesssim 1,35$	p''
$0,60 \lesssim \delta_2 \lesssim 0,70$	d
$0,20 \lesssim \delta_2 \lesssim 0,60$	d'
$0,00 \lesssim \delta_2 \lesssim 0,20$	d''

Alguns estados são classificados com apóstrofes ($\prime$), pois, por exemplo, é esperado que se encontre no espectro três Séries de Rydberg diferentes para $\ell = 1$, relacionados aos três valores possíveis do número quântico magnético, m_ℓ para $\ell = 1$ (orbitais p_x , p_y e p_z). No entanto, mesmo com alta resolução, vê-se no máximo duas ou três (três com muita sorte) Séries np de Rydberg (np , np' e np''). O mesmo raciocínio se aplica para $\ell = 2$, uma vez que espera-se encontrar no espectro, cinco Séries de Rydberg diferentes para

¹⁰Apesar da Série de Rydberg nf sem bem conhecida e documentada, esta e as mais altas (ng , nh , $\dots$) não são objeto de estudo deste trabalho, uma vez que na região de interesse (VUV) não há energia disponível o suficiente para excitar um elétron para uma Série de Rydberg nf ou mais alta.

$\ell = 2$, relacionados aos cinco valores possíveis do número quântico magnético, m_ℓ para $\ell = 2$ (orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), mas vê-se, no máximo, três Séries nd de Rydberg (nd , nd' e nd'').

Entre as aplicações dos estados de Rydberg, podemos citar, por exemplo, as transições entre termos atômicos [247], estabilização de compostos e dissociação neutra [239, 248–252], aplicações em física da luz e *laser* [253–255], dissociação iônica [256], estados-pai de ressonâncias de Fano–Feshbach e de caroço excitado [236, 257–264], e mais alguns que podem ser encontrados nas referências [238, 239].

Um exemplo de representação dos estados de Rydberg num espectro de fotoabsorção está na figura (2.5), para a molécula de nitroetano ($C_2H_5NO_2$). As hastes verticais em preto (séries ns), vermelho (séries np) e verde (séries nd) que aparecem no painel representam a posição, em energia, de todos os estados de Rydberg que foi possível determinar para esta molécula, na região do ultravioleta a vácuo.

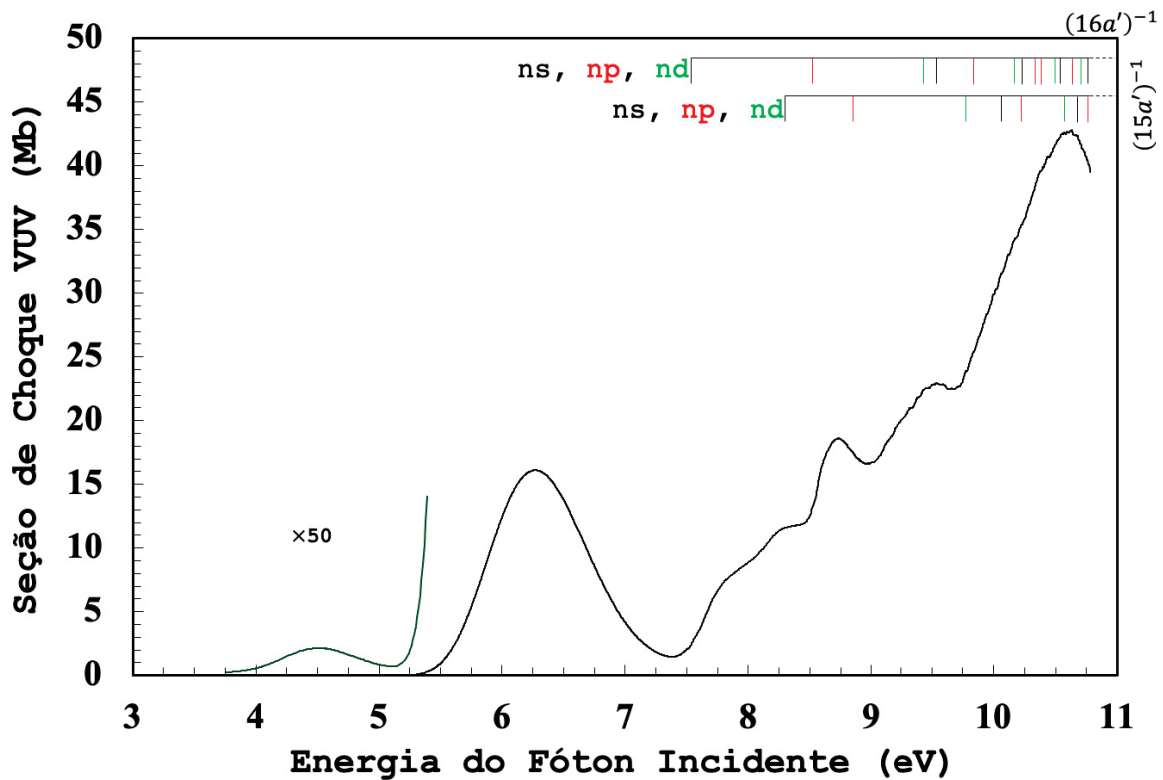


Figura 2.5: Exemplo de representação de Séries de Rydberg ns , np e nd convergindo para os estados eletrônicos do cátion, representados na figura, $(16a')^{-1} \tilde{X} \ ^2A'$ e $(15a')^{-1} \bar{A} \ ^2A'$ em um gráfico de seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo. Neste exemplo, a molécula em questão é o nitroetano ($C_2H_5NO_2$). Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta *Microsoft® Excel®* [265].

2.3.2 A Falha da Aproximação de Born–Oppenheimer: O Efeito Jahn–Teller

No início da década de 1930, já se reportava que havia uma limitação para as possíveis configurações de geometria de equilíbrio de sistemas não lineares e altamente simétricos, seja ela em fase condensada ou em fase gasosa [266–275]. Este fenômeno, embora muito importante do ponto de vista espectroscópico, tornava impossível a aplicação da Aproximação de Born–Oppenheimer para o tratamento de sistemas multi-eletrônicos, justamente por causa do movimento nuclear induzido no sistema devido a esta limitação na geometria de equilíbrio [276–285].

Para estes casos patológicos à época, não era possível explicar o porquê da geometria de equilíbrio prevista teoricamente para dado sistema, seja ele de fase condensada ou gasosa, não era ob-

servada experimentalmente. Foi somente em 1937 que Hermann Arthur Jahn e Edward Teller [286, 287] deduziram um teorema que deu uma explicação plausível para o problema, pois estabelecia que quando o estado eletrônico é dotado de um grau de degenerescência não-acidental, ou seja, a degenerescência não se origina única e puramente do spin, a configuração nuclear de tais sistemas não é estável, provocando uma perda de simetria local por meio de distorções em relação à geometria de equilíbrio. O estabelecido por Jahn e Teller foi, em suma, que, para sistemas degenerados e altamente simétricos, um determinado arranjo nuclear só é estável se a energia do sistema não apresenta dependência linear com deslocamentos nucleares suficientemente pequenos. Este resultado, um pouco mais rebuscado, ficou conhecido como Efeito (ou Acoplamento) Jahn–Teller, cujo teorema¹¹ que o batiza é enunciado aqui como o teorema 2.3.1.

Teorema 2.3.1 (Teorema de Jahn–Teller) *Alguns sistemas poliatômicos não-lineares em um estado eletrônico espacialmente degenerado se distorcem espontaneamente de tal forma que a degenerescência é eliminada e uma nova estrutura de equilíbrio de menor simetria é alcançada. Ou seja, para alguns sistemas moleculares altamente simétricos, estabilidade e degenerescência não são possíveis simultaneamente, a menos que a molécula seja linear.*

Portanto, este resultado sugere que existem sistemas onde o tratamento a núcleos fixos deve ser feito com alguma cautela, já que há a possibilidade da movimentação nuclear ser tamanha a ponto de tirar o sistema daquela que deveria ser a geometria de equilíbrio. A mudança na configuração nuclear também implica em alguma alteração nas operações de simetria do sistema, e tal qual a perda ou aumento de elementos simétricos, também mudando o grupo pontual de simetria ao qual o sistema pertence. O Efeito Jahn–Teller trata daqueles sistemas onde a simetria diminui, portanto, onde o grupo pontual do sistema deformado é de menor ordem do que o do sistema em equilíbrio e a degenerescência se desdobra em níveis não-degenerados. Existe também o exato oposto a isto, onde a simetria e a degenerescência aumentam, o chamado de Efeito (ou Acoplamento) Renner–Teller, deduzido por Rudolf Renner e Edward Teller quatro anos antes [290, 291] do estabelecimento do Efeito Jahn–Teller.

O Efeito Jahn–Teller possui por si próprio duas manifestações de naturezas diferentes, a saber, o denominado Efeito Jahn–Teller Estático, que acontece puramente devido à remoção ou acomodação de um elétron no sistema original [292–294], como visto por exemplo nos cátions do metano (CH_4) [185, 295] e do tetracloreto de carbono (CCl_4) [144], e no ânion do hexaclorobenzeno (C_6Cl_6) [138]. E também aquele conhecido como Efeito Jahn–Teller Dinâmico, onde a distorção ocorre devido ao acoplamento com algum dos modos normais de vibração de baixa energia do sistema [296–299], que é mais visto em espectroscopia de estados eletronicamente excitados, como por exemplo, no primeiro tripleto do metano [300].

Como este é um efeito que ocorre devido a alguma perturbação em um sistema degenerado, pode-se entendê-lo usando Teoria de Perturbação Independente do Tempo para estados degenerados. Para tal, admita que exista pelo menos um auto-valor g_a vezes degenerado, a saber E_a para a equação de Schrödinger de um sistema molecular na aproximação de Born–Oppenheimer:

$$H_N \psi_{a\mu}(\vec{r}_i; \vec{R}_{\text{eq}}) = E_a(\vec{R}_{\text{eq}}) \psi_{a\mu}(\vec{r}_i; \vec{R}_{\text{eq}}), \quad \forall \mu = 1, 2, 3, \dots, g_a, \quad (2.94)$$

onde H_N é o hamiltoniano de N elétrons na aproximação de Born–Oppenheimer, $\vec{r}_i$ são as coordenadas eletrônicas e $\vec{R}_{\text{eq}}$ é o arranjo nuclear de equilíbrio. Na configuração de equilíbrio, o hamiltoniano em (2.94) é invariante por transformações do grupo de simetria arbitrário G_h ao qual o sistema pertence, e por esta razão, as auto-funções (salientando que a dependência de tais auto-funções é paramétrica com $\vec{R}_{\text{eq}}$) ortonormais $\psi_{a\mu}(\vec{r}_i; \vec{R}_{\text{eq}})$ são chamadas de *parceiras* da representação irredutível Γ_i de G_h .

Considere deslocamentos dos núcleos a partir das posições de equilíbrio que podem ser escritos em termos das coordenadas normais do sistema, $\vec{Q}_k$, onde $k = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{vib}}$ sendo N_{vib} o número de

¹¹Inicialmente, o teorema foi desenvolvido para sistemas neutros, mas foi logo generalizado para íons por John Hasbrouck van Vleck [288, 289], em 1939.

graus de liberdade vibracionais do sistema¹². Pode-se escrever $\vec{R}$ como sendo:

$$\vec{R} = \vec{R}_{\text{eq}} + \sum_{k=1}^{N_{\text{vib}}} \Delta_k \vec{Q}_k, \quad (2.95)$$

onde as amplitudes de vibração Δ_k são chamadas de *deslocamentos normais*, e o conjunto de todos os $\vec{Q}_k$, onde $k = 1, 2, 3, \dots$, N_{vib} definem os modos normais de vibração da molécula. Aplicando a Teoria de Perturbação Independente do Tempo para estados degenerados [6–8, 10–22], a correção de energia em primeira ordem, $E_{a\alpha}^{(1)}$, onde α designa os diferentes níveis de energia desdobrados, será dada pela α -ésima raiz da equação secular para a matriz de perturbação, $\mathbf{W}$ cujos elementos $W_{\mu\nu}$, são obtidos via:

$$W_{\mu\nu} = \sum_{k=1}^{N_{\text{vib}}} \Delta_k \int d^3r_i \psi_{a\mu}^*(\vec{r}_i; \vec{R}_{\text{eq}}) W \psi_{a\nu}(\vec{r}_i; \vec{R}_{\text{eq}}), \quad (2.96)$$

onde W é o operador que representa a perturbação discutida. Logo, sempre haverá dependência linear da energia com o deslocamento de $\vec{R}_{\text{eq}}$ para $\vec{R}$ a menos que todos os elementos de (2.96) se anulem. Isto pode acontecer se $W = \mathbf{0}$ (é trivial), ou se uma linha ou coluna inteira de $\mathbf{W}$ for nula por simetria. No entanto, Jahn e Teller mostraram que existe pelo menos um modo normal para o qual isto não ocorre quando se trata de estados degenerados.

A outra perspectiva pela qual se pode analisar o Efeito Jahn–Teller é aquela proposta por William Lee Clinton e Bernard Rice [301] em 1959, que reformularam o Efeito Jahn–Teller através do Teorema de Güttinger–Feynman–Hellmann, proposto por Paul Güttinger, Richard Phillips Feynman e Hans Gustav Adolf Hellmann [302–304], a saber:

Teorema 2.3.2 (Teorema de Güttinger–Feynman–Hellmann) *Sejam $\Psi_\lambda(\vec{r})$ e E_λ a auto-função e o auto-valor de energia de uma Equação de Schrödinger estacionária para um dado operador Hamiltoniano $H(\lambda)$, onde λ é um parâmetro:*

$$H(\lambda)\Psi_\lambda(\vec{r}) = E_\lambda\Psi_\lambda(\vec{r}). \quad (2.97)$$

A derivada total do auto-valor de energia em relação ao parâmetro λ é igual ao valor esperado da derivada do hamiltoniano em relação a λ , isto é:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle, \quad (2.98)$$

ou seja, uma vez determinada a distribuição espacial das partículas pela resolução da equação de Schrödinger, todas as forças no sistema podem ser calculadas usando a eletrodinâmica clássica.

Portanto, se a equação de Schrödinger do sistema molecular for:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}) = E(\vec{R})\Psi(\vec{r}), \quad (2.99)$$

mas agora, com $H(\vec{r}, \vec{R})$ sendo o hamiltoniano total do sistema molecular na aproximação de Born–Oppenheimer, se tratarmos $\vec{Q}_k$ como um parâmetro e aplicarmos o teorema 2.3.2, obtemos o resultado de Clinton e Rice para a força generalizada associada a uma coordenada do modo normal, a qual os núcleos estão sujeitos, como sendo:

$$\vec{F}_k(\vec{R}, \vec{Q}_k) = -\vec{\nabla}_{\vec{Q}_k} E(\vec{R}) = -\left\langle \Psi \left| \vec{\nabla}_{\vec{Q}_k} H(\vec{r}, \vec{R}) \right| \Psi \right\rangle = -\int d^3r \Psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{Q}_k} H(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}), \quad (2.100)$$

¹²Para moléculas não-lineares contendo M núcleos: $N_{\text{vib}} = 3M - 6$; Para moléculas lineares contendo M núcleos: $N_{\text{vib}} = 3M - 5$.

onde $\vec{\nabla}_{\vec{Q}_k}$ é o operador nabla em relação às coordenadas normais.

Portanto, uma dada configuração nuclear inicial será instável se $\vec{F}_k$ for diferente de zero, e distorcer-se-á de maneira espontânea, até atingir uma outra configuração geométrica, mas de simetria diferente da inicial, em que esta força seja nula. Contudo, pode ocorrer de que, mesmo com o arranjo inicial não sendo estável, a simetria da configuração de equilíbrio ainda ser a mesma daquela do arranjo inicial. Neste caso, esta configuração é atingida por um movimento que segue um modo vibracional totalmente simétrico, que não é o caso do Efeito Jahn–Teller.

Do ponto de vista da teoria de grupos, segue que, como H é invariante pelas operações do grupo, $\vec{\nabla}_{\vec{Q}_k} H(\vec{r}, \vec{R})$, bem como $\vec{Q}_k$, se transformam de acordo com a representação irredutível $\Gamma_k \subset G_h$. Admitindo que $\Psi(\vec{r})$ se transforma de acordo com $\Gamma_\Psi \subset G_h$, para que a integral em (2.100) não se anule identicamente, o produto direto dos três componentes deve conter a representação trivial do grupo, isto é:

$$\Gamma_\Psi \otimes \Gamma_k \otimes \Gamma_\Psi \supset \Gamma_{\text{trivial}}, \quad (2.101)$$

como consequência direta, as únicas coordenadas ativas onde o Efeito Jahn–Teller é admissível são aquelas referentes a modos normais simétricos por inversão, pois $\Gamma_\Psi \otimes \Gamma_\Psi \supset \Gamma_k$. Não obstante, note que se Γ_Ψ for unidimensional, o que equivale a dizer que o estado não é degenerado, terá-se que $\Gamma_\Psi \otimes \Gamma_\Psi = \Gamma_{\text{trivial}}$, e o único meio de relaxação do sistema será por um modo vibracional totalmente simétrico, e daí, conclui-se que o Efeito Jahn–Teller não afeta estados não-degenerados. Por outro lado se Γ_Ψ for multidimensional, o que equivale a dizer que o estado é degenerado, sempre haverá uma ou mais $\Gamma_k \neq \Gamma_{\text{trivial}}$ tais que $\Gamma_\Psi \otimes \Gamma_\Psi \supset \Gamma_k$, e daí, o integrando de (2.100) conterá a representação trivial, e não há argumentos de simetria que forcem $\vec{F}_k(\vec{R}, \vec{Q}_k) = \vec{0}$. Portanto, sempre que $\Psi(\vec{r})$ se transforme de acordo com uma representação irredutível multidimensional de G_h , isto é, o estado que $\Psi(\vec{r})$ representa é degenerado, pode ocorrer o Efeito Jahn–Teller.

Se não existir alguma outra razão que faça com que a força $\vec{F}_k$ seja nula, o sistema vai se distorcer espontaneamente até que o verdadeiro equilíbrio seja atingido em uma configuração de simetria mais baixa, e, em geral, na nova simetria, a degenerescência é total ou parcialmente removida. Esta é uma exigência fundamental para ocorrência da distorção.

Sobre a magnitude do Efeito Jahn–Teller, esta dependerá da intensidade de $\vec{F}_k(\vec{R}, \vec{Q}_k)$, que por sua vez, é diretamente proporcional à sobreposição entre $\Psi(\vec{r})$ e $\vec{\nabla}_{\vec{Q}_k} H(\vec{r}, \vec{R})$. Isto significa que energias potenciais de curto alcance que variam consideravelmente em uma região suficientemente pequena do espaço, em conjunto com funções de onda bastante localizadas, devem resultar em efeitos Jahn–Teller fortes. No caso contrário, com variações muito brandas e funções delocalizadas, a magnitude da força será desprezível e o Efeito Jahn–Teller não ocorre.

Por último, mas não menos importante, o tratamento perturbativo discutido foi apenas de primeira ordem, mas no entanto, pode acontecer da força em (2.100) não ser nula mesmo que a correção perturbativa em primeira ordem do Efeito Jahn–Teller o seja. Neste caso, existe o chamado Efeito Jahn–Teller de Segunda Ordem (do inglês, *SOJTE: Second-Order Jahn–Teller Effect*), que é muitas vezes desprezível frente ao de primeira ordem, mas não o é quando a primeira ordem se anula. Este efeito envolve apenas uma coordenada $\vec{Q}_k$ e depende, de acordo com a Teoria de Perturbação Estacionária de segunda ordem para estados degenerados [6–8, 10–22], da separação entre os níveis não-perturbados, isto é, de $E_a^{(0)} - E_b^{(0)}$. Fisicamente, o que ocorre é o acoplamento entre os estados vibracionais dos níveis pertinentes [63].

Capítulo III

RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados para as cinco moléculas citadas na introdução (Capítulo I) deste trabalho. Para todas as moléculas, as bases utilizadas nos cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (estática e dinâmica), foram as bases aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) [305], e os funcionais são aqueles brevemente discutidos na subseção B.3.3 da seção B.3 do apêndice B. Todos os cálculos DFT, TD-DFT, (HF, CCSD e EOM-CCSD, quando necessários) foram realizados utilizando o pacote GAMESS [187, 188]. No que concerne às curvas de energia potencial, estas são obtidas relativamente à energia mais baixa, ou seja, tomando como zero de energia potencial a energia do estado fundamental (no caso das curvas para conformêros diferentes, o zero de energia potencial é a energia do conformêro mais estável).

3.1 Os Nitrocarbonetos $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($n = 1, 2$)

Esta seção é dedicada aos resultados dos dois nitrocarbonetos investigados neste trabalho.

3.1.1 O Nitrometano (CH_3NO_2)

O nitrometano apresenta dois conformêros¹ com relação à posição do grupo NO_2 , a saber o conformêro eclipsado (do inglês *eclipsed*) e o conformêro estrelado (do inglês *staggered*), que estão esquematicamente representados na figura (3.1).

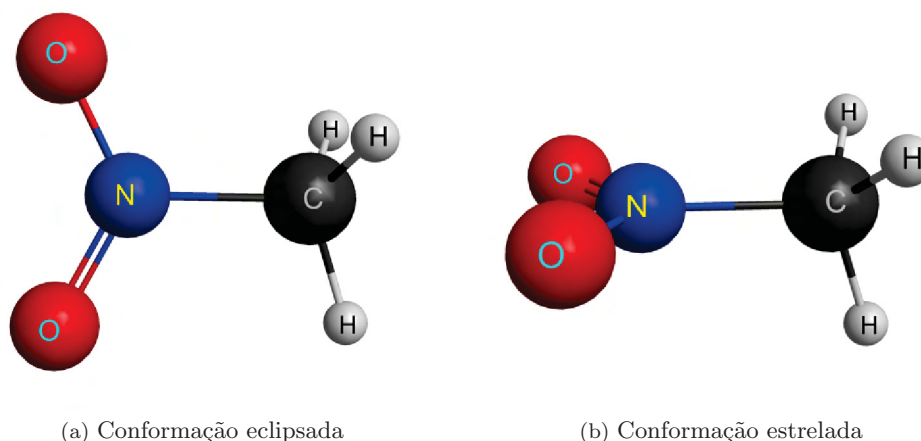


Figura 3.1: Modelo de hastes e esferas para a molécula de nitrometano (CH_3NO_2), nas conformações (a) eclipsada e (b) estrelada, obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Para investigar qual das duas conformações é a mais estável, foi feita uma curva de energia potencial para a rotação rígida do grupo NO_2 no sentido anti-horário, utilizando o cálculo computacio-

¹Para mais detalhes sobre análise conformacional, consulte, por exemplo, a referência [306].

nalmente mais barato, a saber DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ. Tal curva de potencial encontra-se na figura (3.2).

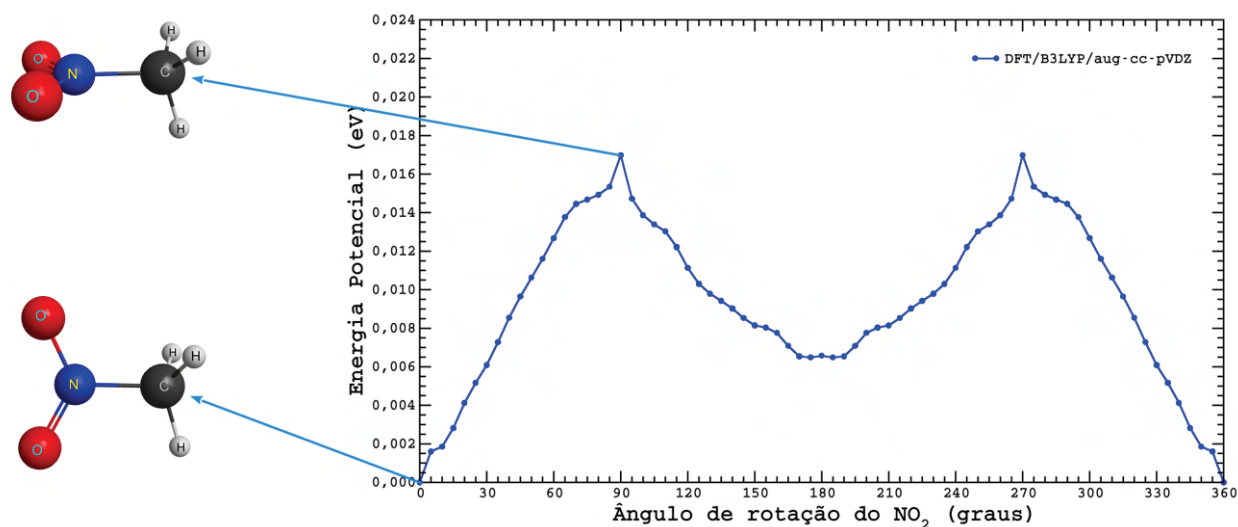


Figura 3.2: Curva de energia potencial para rotação rígida no sentido anti-horário do grupo NO_2 do nitrometano (linha azul com círculos). As duas conformações da molécula também estão indicadas na figura. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

O cálculo de energia em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ mostrou que a conformação eclipsada tem energia mais baixa do que a conformação estrelada, sendo portanto, a conformação mais estável. Note que, na figura (3.2), a partir de 180° , o padrão é refletido especularmente. Exatamente em 180° , o valor da energia não é zero eV, pois o grupo NO_2 não é simétrico em relação às ligações N-O (uma ligação é dupla e outra simples). Ainda, tem-se que a conformação estrelada é obtida quando o grupo NO_2 é rotacionado de 90° , e encontra-se num ponto de máximo de energia potencial, e um cálculo dos modos vibracionais na aproximação harmônica apresentou valores imaginários puros para alguns modos de vibração, sendo portanto instável. Por esta razão é que o espectro de estados eletronicamente excitado foi obtido apenas para a conformação eclipsada.

3.1.1.A O Protocolo Para Escolha da Melhor Combinação Funcional/Base Para Cálculos de Estados Excitados

Attila Szabo e Neil Sinclair Ostlund afirmaram, no âmbito do método Hartree-Fock: “A escolha de um conjunto de base é uma arte.” [23]. No que concerne aos métodos que envolvem funcional da densidade, como o DFT e o TD-DFT, há mais um ingrediente nesta composição que é a escolha adequada, além de um conjunto de base, de um funcional de troca-correlação (discutidos no apêndice B, seção B.3, subseção B.3.3). Portanto, parafraseando Szabo & Ostlund, para os métodos DFT e TD-DFT vale a máxima: “A escolha adequada de uma combinação funcional-base também é uma arte.” Portanto, desenvolvemos um protocolo para auxiliar nesta escolha que consiste em testar, através de cálculos de estados excitados com o método TD-DFT, algumas combinações funcionais-base para um número adequado de estados excitados para se cobrir a faixa de energia pertinente. Este protocolo dependerá de qual sistema será estudado, portanto, não sendo universal, no sentido de que a mesma combinação funcional-base que se adequou a uma molécula reflita no melhor resultado para outra molécula diferente. Precedendo, de fato o cálculo de estados excitados e da seção de choque de fotoabsorção, fez-se testes para os 40 primeiros estados excitados (o número necessário para cobrir a faixa de energia do Ultravioleta a Vácuo, a saber, de 4,4 a 10,8 eV) com a base aug-cc-pVDZ e variando os funcionais entre B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0. O resultado destes testes encontra-se na figura (3.3).

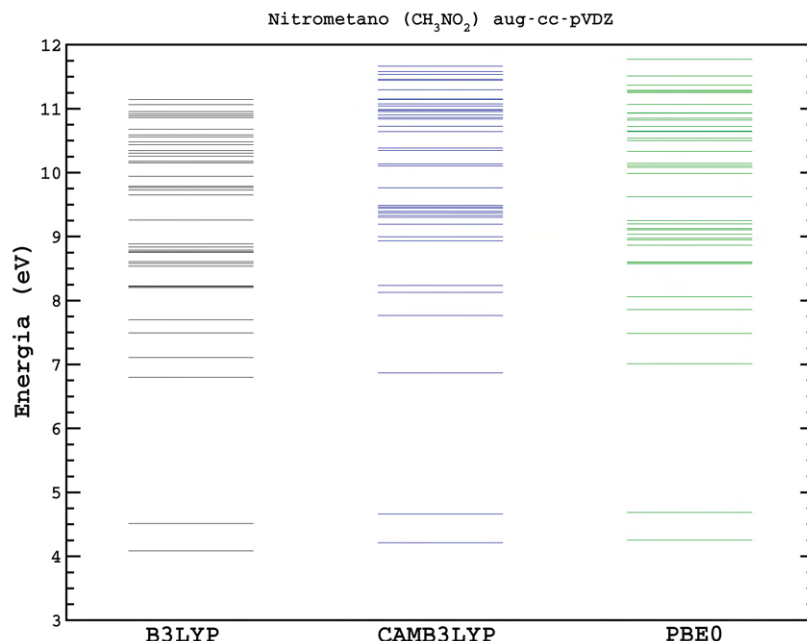


Figura 3.3: Espectro de estados excitados do nitrometano, obtidos via TD-DFT, mantendo fixa a base aug-cc-pVDZ e variando os funcionais entre B3LYP (barras horizontais pretas), CAM-B3LYP (azuis) e PBE0 (verdes). O eixo vertical é a energia de excitação para o estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

E com base no espectro da figura (3.3), pode-se notar que o primeiro estado excitado é bastante sensível frente a mudança do funcional, e além disso, os funcionais CAM-B3LYP e PBE0 colocam os últimos estados excitados acima de 11 eV, que já ultrapassou a faixa de energia pertinente, e daí, concluímos que o funcional B3LYP é a escolha mais razoável para obter o espectro de estados excitados.

Um último teste, agora mantendo preso o funcional B3LYP e variando a base entre aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ foi feito, e encontra-se na figura (3.4).

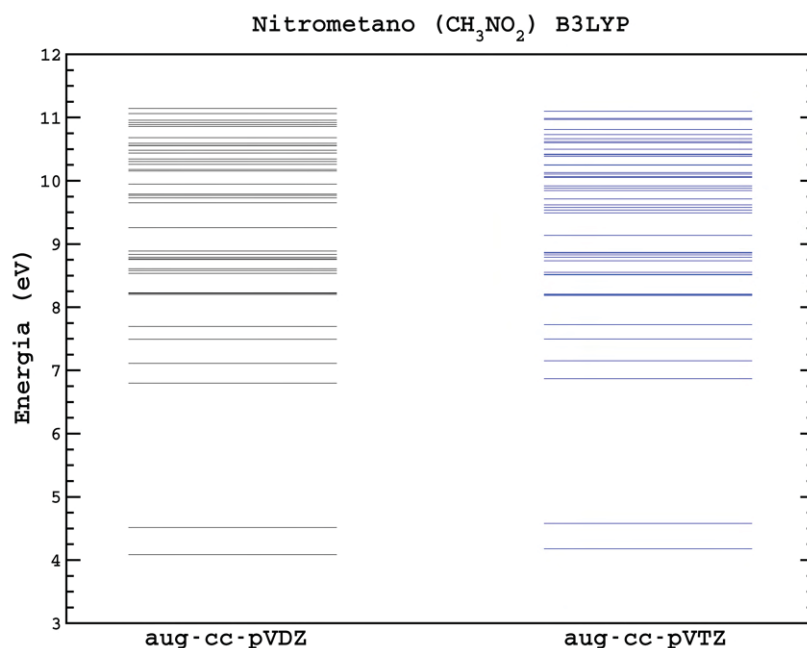


Figura 3.4: Espectro de estados excitados do nitrometano, obtidos via TD-DFT, mantendo fixo o funcional B3LYP e variando as bases entre aug-cc-pVDZ (barras horizontais pretas), aug-cc-pVTZ (azuis). O eixo vertical é a energia de excitação para o estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Analisando a figura (3.4), nota-se que há pouca diferença com relação à mudança de base (mantendo o funcional fixo) e, além disso, a base aug-cc-pVDZ descreveu melhor o primeiro estado excitado e é computacionalmente mais barata. Portanto, o esquema computacional escolhido para obter o espectro de estados eletronicamente excitados foi com funcional B3LYP e base aug-cc-pVDZ.

3.1.1.B O Espectro e a Seção de Choque

Na configuração determinada pelo protocolo descrito na subsubseção 3.1.1.A, foi possível obter a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, apresentadas na figura (3.5).

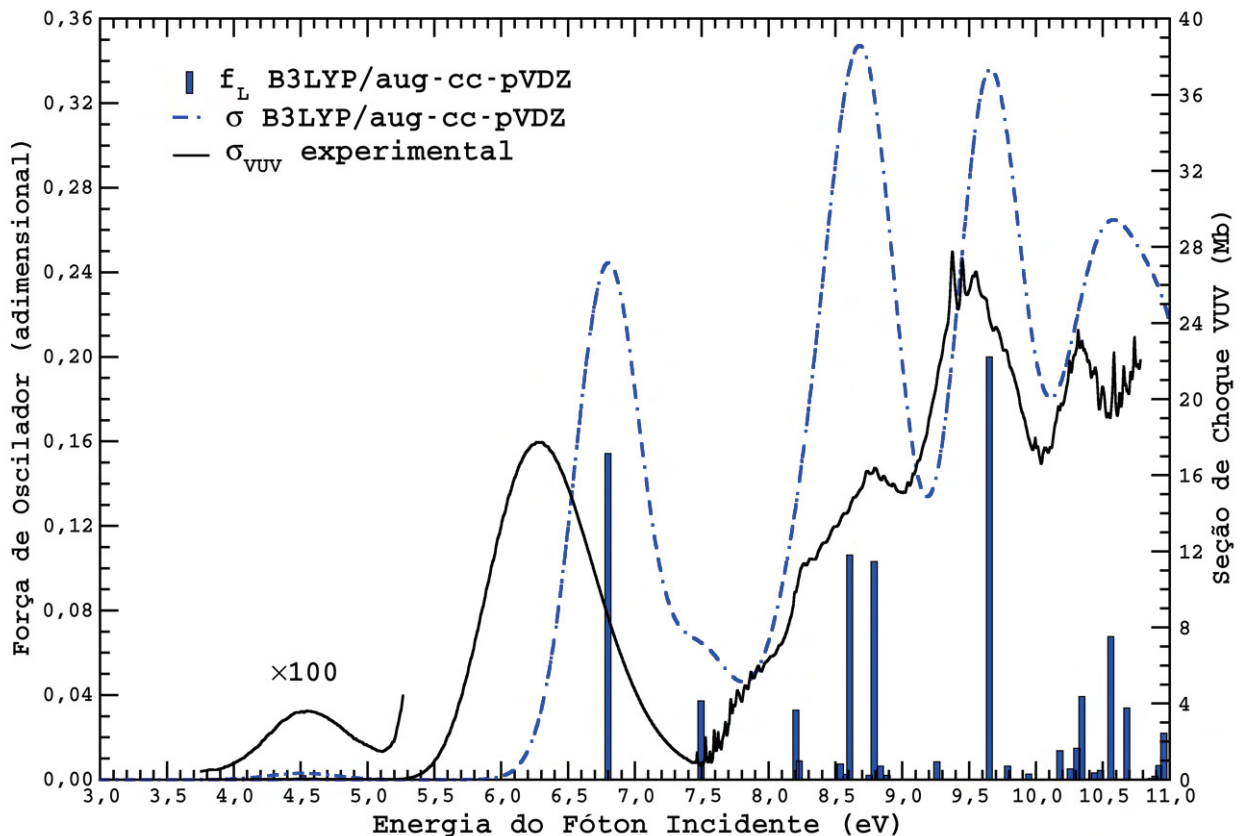


Figura 3.5: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitrometano. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 100 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Analisando a figura e o espectro de estados excitados, pode-se concluir que a primeira transição por volta de 4,5 eV, de baixíssima magnitude, é uma transição do tipo $\pi^* \leftarrow \bar{n}_O$. Já as transições de grande magnitude, por volta de 6,8 eV, 7,5 eV e 8,3 eV estão relacionadas às transições de valência do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$, e acima de 7,5 eV, aparecem transições bastante agrupadas e de diferentes magnitudes, que estão relacionadas a transições para estados de valência, de Rydberg, e mistura entre valência e Rydberg. Nota-se que o acordo entre resultados teóricos e experimentais é razoável, dentro do nível de cálculo efetuado. Além disso, as estruturas finas e *quasi*-periódicas que aparecem na seção de choque experimental são provenientes do acoplamento com os modos vibracionais da molécula, e não são levados em consideração na seção de choque teórica, fazendo com que a curva azul tracejada-pontilhada seja mais suave do que a curva preta cheia.

O nitrometano pertence ao grupo pontual C_s em seu estado eletrônico fundamental, e a configuração eletrônica de valência mais externa calculada em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ (que também vale para TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) do estado $\tilde{X}^1A'$ é: $\cdots(9a')^2(10a')^2(11a')^2(2a'')^2(3a'')^2(12a')^2(13a')^2$. O caráter dos orbitais moleculares do estado fundamental, conforme a figura (3.6), mostra que o HOMO, $13a'$, e o HOMO-1, $12a'$, são o par solitário $2p$ do oxigênio no plano molecular ($\bar{n}_O$), este último também apresentando caráter σ_{C-N} . Os orbitais HOMO-2, $3a''$, e HOMO-3, $2a''$, são de caráter $\pi_{N=O}$. As características de fotoabsorção foram principalmente atribuídas a excitações eletrônicas, devido à promoção de um elétron desses orbitais ocupados para orbitais vazios de valência, Rydberg e mistos de valência-Rydberg. A tabela (3.1) mostra valores de energia e de força de oscilador para as transições dominantes. Já a estrutura fina no espectro de fotoabsorção, que aparece na figura (3.5), quando não atribuída a uma transição de Rydberg, são transições vibrônicas a partir dos principais modos vibracionais fundamentais. O acordo do cálculo TD-DFT com o resultado experimental é bastante razoável, de tal maneira que não é necessário um cálculo de estrutura eletrônica mais sofisticado, como o EOM-CCSD, para este sistema.

Tabela 3.1: Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o nitrometano (CH_3NO_2) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes e outros trabalhos na literatura (energias todas em eV)^a.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes	E (eV) (exp.)	σ (Mb) (exp.)	E (eV) (exp.) [74]	E (eV) (exp.) [75]
$\tilde{X}^1A'$	—	—	—	—	—	—	—
$2^1A''$	4,5152	0,000019	$\pi^*(4a'') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(12a')(100\%)$	4,550	0,04	4,50	—
$2^1A'$	6,7992	0,154294	$\pi^*(4a'') \leftarrow \pi(3a'')(92\%)$	6,271	17,74	6,25	6,270
$3^1A'$	7,1096	0,000001	$3s(14a') \leftarrow \bar{n}_O(13a')(96\%)$	7,637	2,59	7,44	7,531
$4^1A'$	7,4942	0,037247	$3s(14a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(12a')(97\%)$	7,92(5)	5,98	7,80	7,974
$6^1A'$	8,2291	0,008778	$3p(15a') \leftarrow \bar{n}_O(13a')(76\%) + 3p/\sigma_{C-N}^*(16a') \leftarrow \bar{n}_O(13a')(20\%)$	8,38(3)(o)	12,13	8,07	8,257
$9^1A'$	8,7901	0,103134	$\pi^*(4a'') \leftarrow \pi(2a'')(61\%) + 3p/\sigma_{C-N}^*(16a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(12a')(30\%)$	8,803	16,33	8,30	8,531
$12^1A'$	9,6509	0,199996	$\sigma_{C-N}^*(17a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(12a')(80\%) + 3d(19a') \leftarrow \bar{n}_O(13a')(8\%)$	9,450	27,35	—	9,368
$19^1A'$	10,6802	0,033867	$5s(20a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(12a')(92\%)$	10,315	23,63	—	10,347
$19^1A''$	10,9566	0,021850	$4d(7a'') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(12a')(92\%)$	10,739	22,32	—	10,798

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).

Na figura (3.6), estão representados alguns dos orbitais responsáveis pelas transições, bem como suas representações irredutíveis dentro do grupo pontual ao qual a molécula pertence (C_s), e sua caracterização quanto ao caráter do orbital (além daqueles descritos no parágrafo anterior). Os orbitais desocupados que nela aparecem são os que contribuem nas excitações dominantes, que estão listados na tabela (3.1). Entre os desocupados, aparecem orbitais puramente de valência (LUMO), mistos (LUMO+4, LUMO+5 e LUMO+6) e o restante é pura, ou majoritariamente de Rydberg.

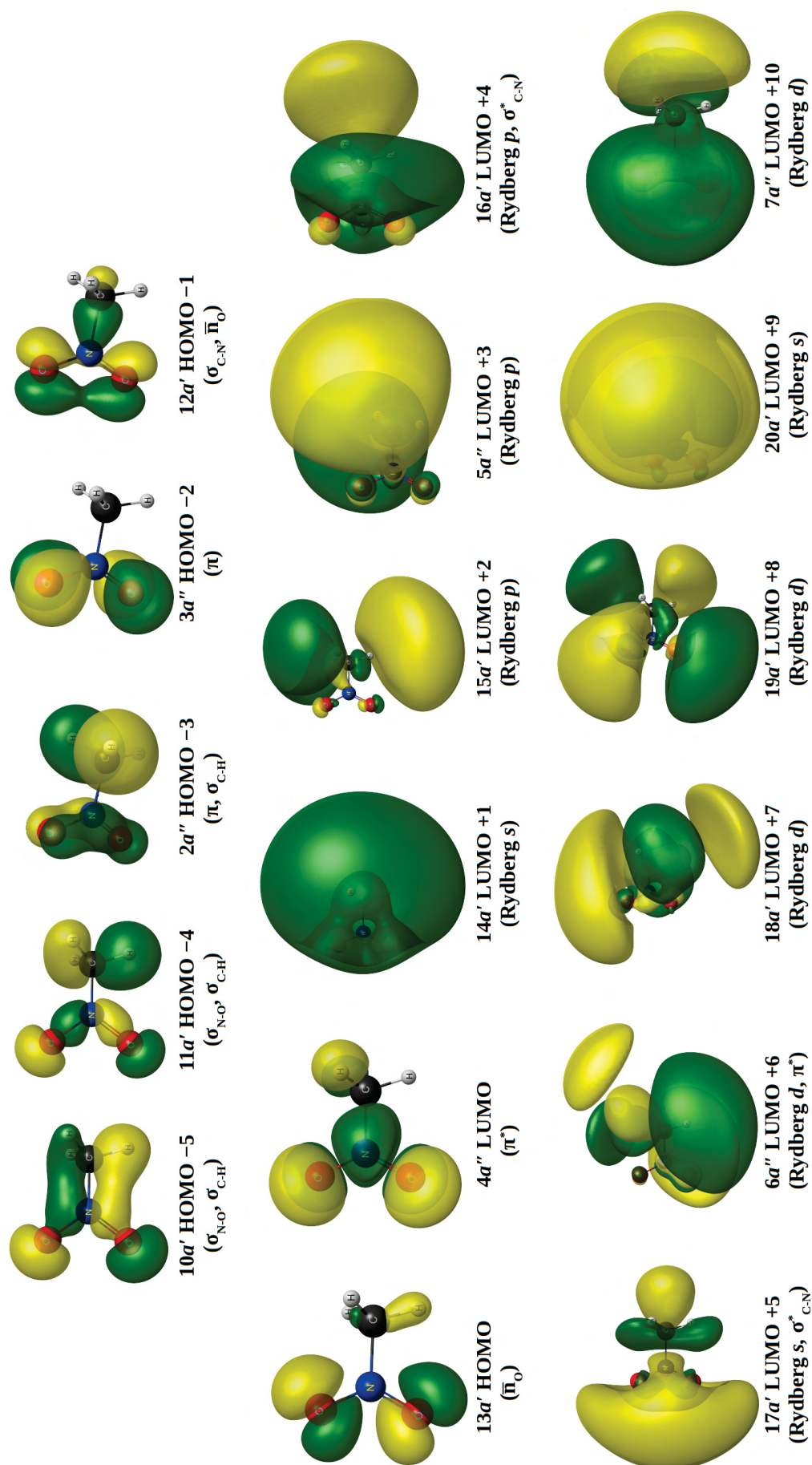


Figura 3.6: Representação de uma seleção adequada de orbitais do nitrometano, obtidos no cálculo TD-DFT com o funcional B3LYP e a base aug-cc-pVDZ, gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

3.1.1.C As Séries de Rydberg

As duas menores energias de ionização experimentais, uma delas adiabática e a outra vertical, necessárias para calcular os defeitos quânticos associados às transições para orbitais de Rydberg com a equação (2.92), são retiradas do trabalho de Rabalais [84] como sendo 11,07 eV $(13a')^{-1}$ e 11,73 eV $(12a')^{-1}$. Todos os possíveis membros das duas séries de Rydberg para as quais foi possível realizar a atribuição na região do VUV estão listados na tabela (3.2).

Tabela 3.2: Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(13a')^{-1}\tilde{X}^2A'$ e $(12a')^{-1}\tilde{A}^2A'$ do CH_3NO_2 comparados com um trabalho anterior^a. As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, estão omitidas^a.

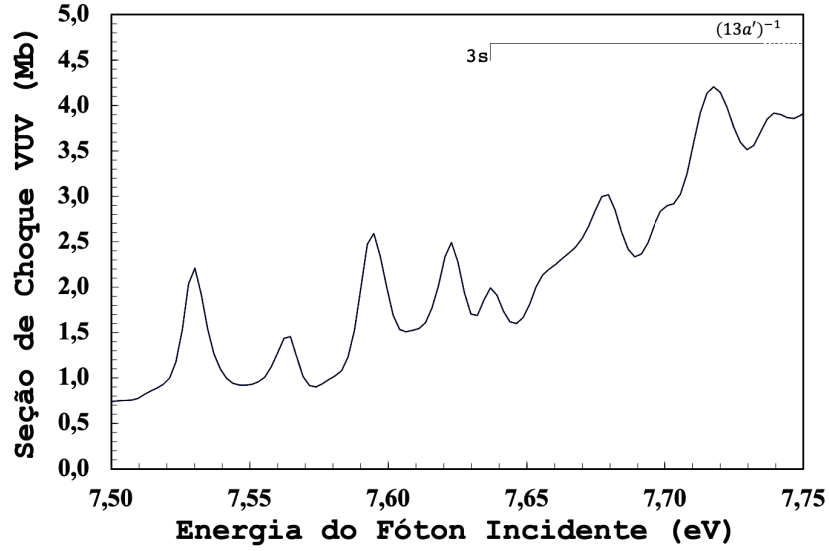
E_n	δ_ℓ	Atribuição	E_n [75]	E_n	δ_ℓ	Atribuição	E_n [75]
$(1E_I)_{\text{ad}} = 11,07 \text{ eV } (13a')^{-1}$				$(2E_I)_v = 11,73 \text{ eV } (12a')^{-1}$			
$(ns \leftarrow 13a')$				$(ns \leftarrow 12a')$			
7,637	1,01	3s	7,531	8,38(3)(o)	0,98	3s	8,257
9,552	1,01	4s	9,541	10,251	0,97	4s	10,247
10,251	0,92	5s	10,170				
10,54(3)(l)	0,92	6s	10,493				
$(np \leftarrow 13a')$				$(np \leftarrow 12a')$			
8,420	0,73	3p	8,732	9,08(3)(o)	0,73	3p	9,126
9,77(0)(o)	0,76	4p	9,761	10,445	0,75	4p	10,439
10,315	0,75	5p	10,309				
10,583	0,71	6p	10,573				
$(np' \leftarrow 13a')$				$(np' \leftarrow 12a')$			
8,803	0,55	3p'	8,792	9,450	0,56	3p'	9,315
9,91(1)(o)	0,57	4p'	9,806	10,583	0,55	4p'	10,493
10,39(3)(f)	0,52	5p'	10,347				
10,629	0,45	6p'	10,628				
$(nd \leftarrow 13a')$				$(nd \leftarrow 12a')$			
9,379	0,16	3d	9,518	10,01(5)(o)	0,18	3d	10,066
10,14(6)(o)	0,16	4d	—				
10,498	0,12	5d	—				
10,66(5)(o)	0,20	6d	—				

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).

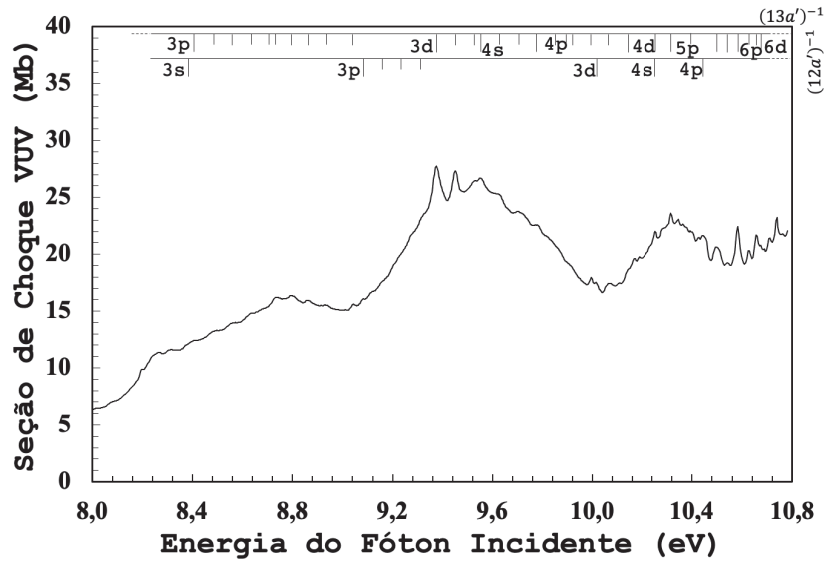
A seção de choque da fotoabsorção VUV acima de 7,5 eV consiste em uma série de picos agudos designados como estados ns , np , np' e nd de Rydberg, figuras (3.7a) e (3.7b), convergindo para os estados fundamental, $(13a')^{-1}\tilde{X}^2A'$, e primeiro excitados, $(12a')^{-1}\tilde{A}^2A'$, do cátion. Alguns dos membros da série Rydberg estão em boa concordância com os valores relatados por Walker e Fluendy [74] e Shastri *et al.* [75], mas conseguimos atribuir $n > 3$ membros da série $nd(13a')^{-1}$.

O primeiro membro de uma série ns encontra-se em 7,637 eV, como aparece na tabela (3.2), é atribuído à excitação $(3s \leftarrow (13a')^{-1})$, com um defeito quântico $\delta_\ell = 1,01$, e coincide com um componente de um padrão de excitação vibracional. O membro $4s$ aparece em 9,552 eV com um defeito quântico de 1,01, mostrando também uma modesta excitação vibracional associada. A energia de excitação vertical calculada é atribuída a 9,650 eV, tabela (3.1), e é devida à transição $4s(19a') \leftarrow \bar{n}_O(13a')$ com a contribuição de uma estado de Rydberg $4p$. Características de Rydberg subsequentes são observadas até $n = 6$. Os primeiros membros das duas séries np ($np \leftarrow 13a'$) e ($np' \leftarrow 13a'$) estão associados a características de absorção em 8,420 e 8,803 eV ($\delta_\ell = 0,73$ e 0,55, respectivamente). Esta última também foi atribuída a contribuir para uma transição de valência $\pi^*(4a'') \leftarrow \pi(2a'')$, como está na tabela (3.1). A série np se estende até $n = 6$, com defeitos quânticos médios de $\delta_\ell = 0,74$ e 0,52, respectivamente. Os membros

$n = 3, 4$ e 6 da série nd também fazem parte de um padrão vibracional nesta região do espectro de absorção. Nossas atribuições também relatam a presença de uma série $nd(nd \leftarrow 13a')$, com a característica $n = 3$ em $9,379$ eV ($\delta_\ell = 0,16$), enquanto outras transições para membros superiores da série de Rydberg até $n = 6$ também são discerníveis. O primeiro membro da série nd e a característica em $10,66(5)$ eV são acoplados aos modos de C–N *stretching* e NO₂ *symmetric bending*[veja a tabela (F.5), subseção F.1.1, seção F.1 do apêndice F]. As séries de Rydberg convergindo para o primeiro estado excitado eletrônico do cátion estão listadas na tabela (3.2) e foram atribuídas às transições $(ns, np, np', nd \leftarrow 12a')$. Os primeiros membros da série ns, np, np', nd estão associados a características em $8,38(3)$ eV ($\delta_\ell = 0,98$), $9,08(3)$ eV ($\delta_\ell = 0,73$), $9,450$ eV ($\delta_\ell = 0,56$) e $10,01(5)$ eV ($\delta_\ell = 0,18$). A energia de excitação vertical calculada do estado $3s$ é de $7,510$ eV, com força de oscilador $f_L \approx 0,0363$, enquanto Shastri *et al.* [75] a relatam em $7,845$ eV, com força de oscilador $f_L \approx 0,0354$. As características de $10,251$ e $10,583$ eV atribuídas a $4s$ e $4p'$ também podem ser atribuídas a $5s(13a')^{-1}$ e $6p(13a')^{-1}$, juntamente com a excitação vibracional. Atribuições provisórias dessas séries foram feitas apenas para $n = 4$, pois os membros superiores estão fora da faixa de energia dos fótons investigada.



(a) Região entre 7,50 e 7,75 eV.



(b) Região entre 8,00 e 10,80 eV.

Figura 3.7: Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitrometano em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta *Microsoft® Excel®* [265].

3.1.1.D Curvas de Energia Potencial Para a Ligação C–N

Um estudo da dinâmica de fotodissociação ultrarrápida para o nitrometano de Nelson *et al.* [87] a 266 nm ($\approx 4,661$ eV) revelou que a dissociação de NO_2 foi relativamente rápida (81 fs) em comparação com o processo de isomerização mais lento (452 fs) que pode ocorrer por meio da recombinação dos radicais CH_3 e NO_2 , produzindo CH_3ONO . Além disso, Nelson *et al.* [87] reportaram formação de NO_2 com um rendimento quântico de $\phi_{\text{NO}_2}(\text{CH}_3\text{NO}_2) = 0,24$.

Portanto, visando compreender se há algum estado pré dissociativo no espectro do nitrometano, uma curva de energia potencial para o estado fundamental e os dez primeiros estados excitados foi feita, estirando e comprimindo a ligação C – N na aproximação adiabática, e está mostrada na figura (3.8).

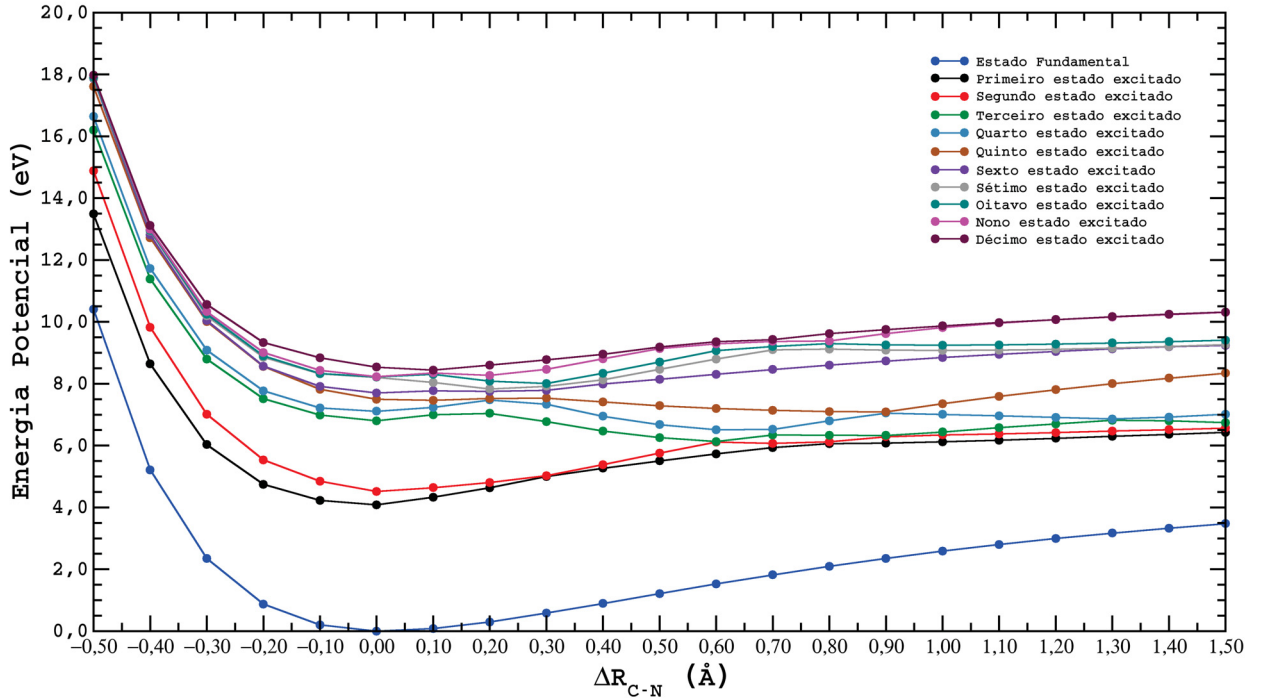


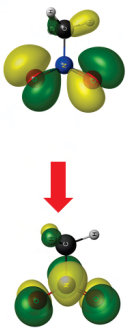
Figura 3.8: Curva de energia potencial para o estiramento e compressão da ligação C – N na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta Grace [307].

Os dois primeiros estados excitados apresentam um poço de potencial, mesmo quando a coordenada $\Delta R_{\text{C-N}}$ é aumentada, onde a dissociação só pode ser alcançada para $\Delta R_{\text{C-N}} > 0,6$ Å. Isto explica a ausência de caráter dissociativo nas bandas de absorção com pico em 4,550 e 6,271 eV, que está de acordo com o trabalho de Shastri *et al.* [75]. No entanto, à medida que a ligação C – N é estirada para 0,6 Å, o caráter bastante fraco da ligação $\text{C} \cdots \text{N}$ aparece nos orbitais HOMO–1 e HOMO–2, demonstrando o iminente caráter dissociativo envolvendo qualquer promoção de elétrons destes dois orbitais para LUMO e LUMO+1, para os quatro estados excitados de mais baixa energia [veja a figura (3.9)].

Na figura (3.8), para o estiramento de $\Delta R_{\text{C-N}} = 0,6$ Å, há um cruzamento evitado entre as curvas do segundo (vermelha) e terceiro (verde) estados excitados, indicando que pode haver conversão interna do caráter dos estados ao seguir a possível curva dissociativa diabaticamente, o que consequentemente, indica a presença de estados pré-dissociativos. Analisando os cinco primeiros estados excitados para $\Delta R_{\text{C-N}} = 0$ Å e $\Delta R_{\text{C-N}} = 0,6$ Å, vê-se que há esta conversão, como explicitado na figura (3.9).

$$\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$$

Primeiro estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO



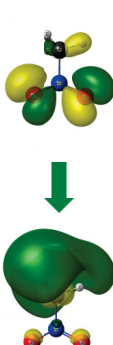
Segundo estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-1



Terceiro estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-2



Quarto estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO

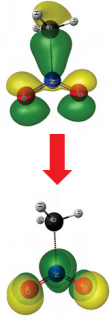


Quinto estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO-1

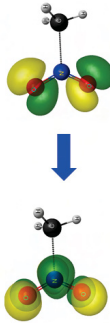


$$\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$$

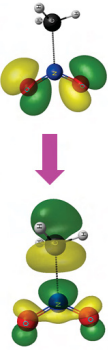
Primeiro estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO



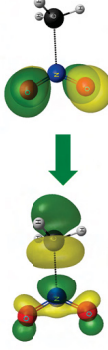
Segundo estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO-1



Terceiro estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-1



Quarto estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-2



Quinto estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO

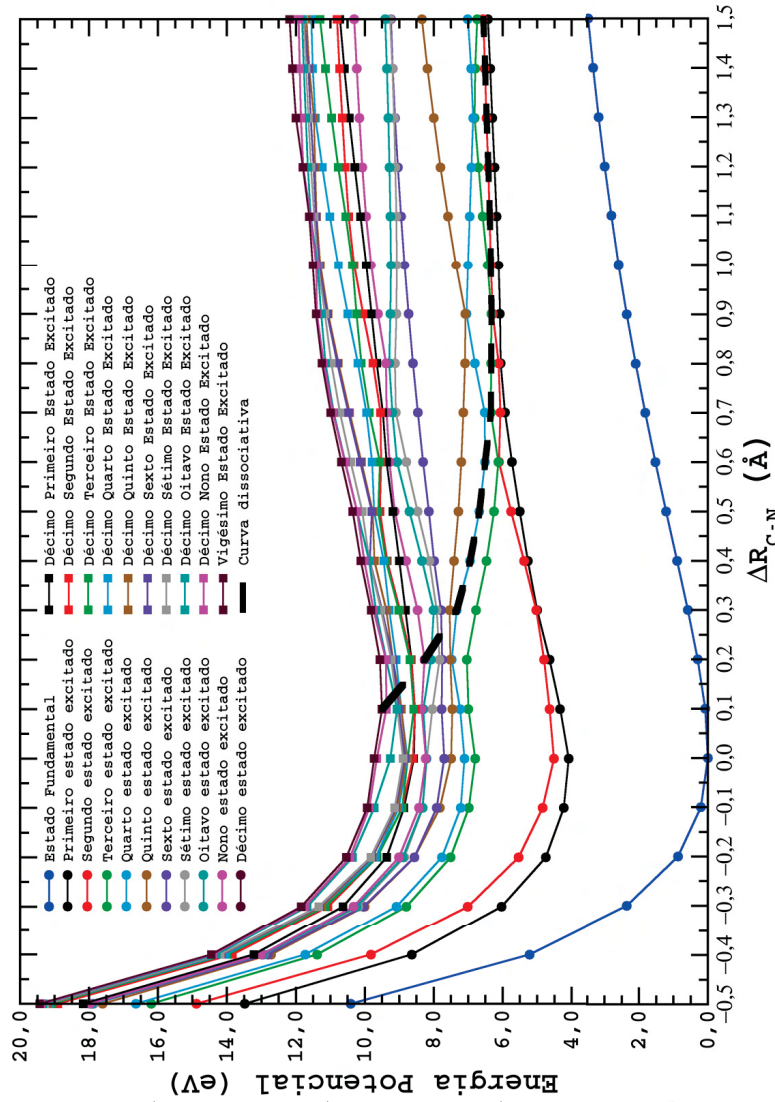
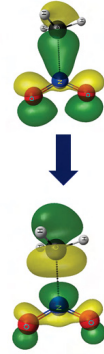
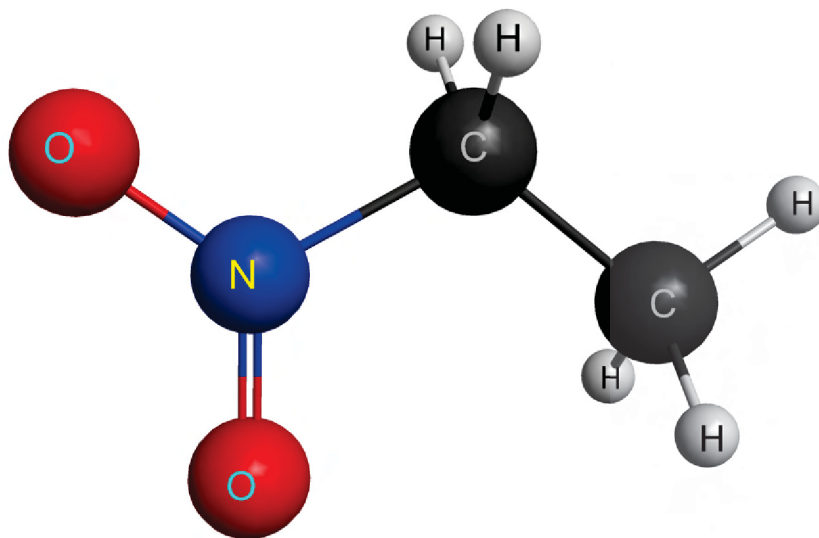


Figura 3.9: Painel com a curva de energia potencial (3.8) ao centro, com as respectivos estados excitados para $\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$ e $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

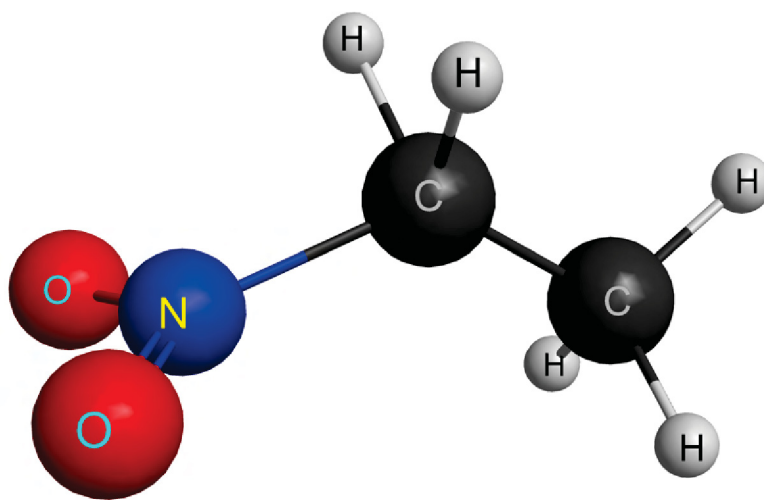
Logo, vê-se que há a conversão interna de estados, em particular, o quarto e o quinto estados excitados convertem-se de Rydberg a $\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$ para σ_{C-N}^* a $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$, e mais especificamente, o quarto estado excitado torna-se uma transição $\sigma_{C-N}^* \leftarrow \pi_{N=O}$, que é altamente dissociativo. Portanto, existe o caráter pré-dissociativo na molécula de nitrometano. Contudo, esta figura não explica completamente o resultado de fotodissociação ultrarrápida obtido por Nelson *et al.* [87], apenas oficializa que há estados pré-dissociativos que podem levar à dissociação.

3.1.2 O Nitroetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)

Assim como o nitrometano, o nitroetano também apresenta dois conformêros com relação à posição do grupo NO_2 , a saber o conformêro eclipsado (do inglês *eclipsed*) e o conformêro estrelado (do inglês *staggered*), que estão esquematicamente representados na figura (3.10)



(a) Conformação eclipsada



(b) Conformação estrelada

Figura 3.10: Modelo de hastes e esferas para a molécula de nitroetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), nas conformações (a) eclipsada e (b) estrelada, obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Para investigar qual das duas conformações é a mais estável, foi feita uma curva de energia potencial para a rotação rígida do grupo NO_2 no sentido anti-horário, utilizando o cálculo computacionalmente mais barato, a saber DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ. Tal curva de potencial encontra-se na figura (3.11).

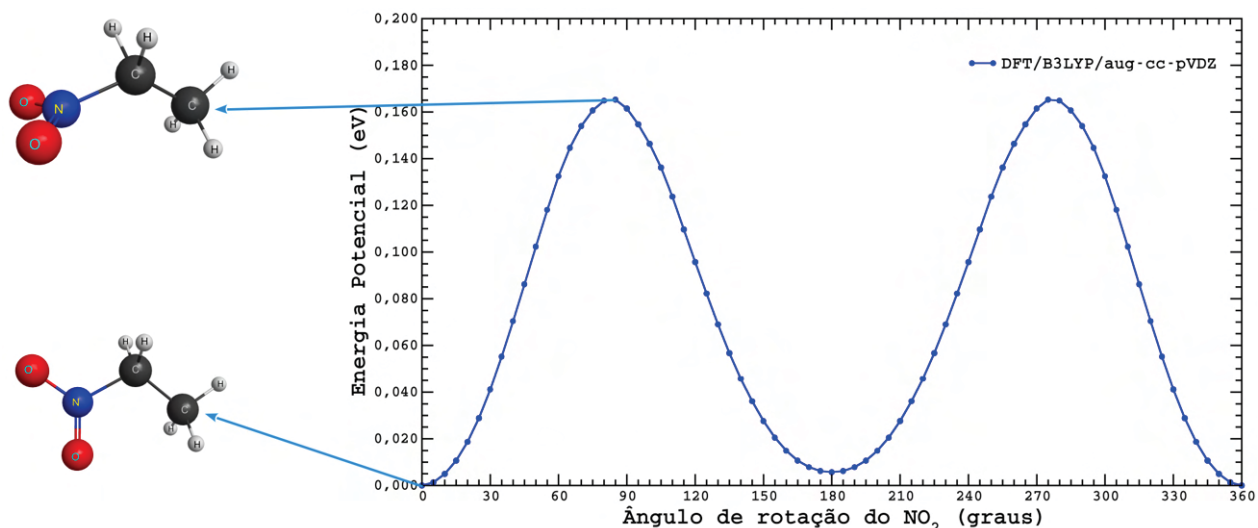


Figura 3.11: Curva de energia potencial para rotação rígida do grupo NO_2 no sentido anti-horário do nitroetano (linha azul com círculos). As duas conformações da molécula também estão indicadas na figura. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

O cálculo de energia em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ mostrou que a conformação eclipsada tem energia mais baixa do que a conformação estrelada, sendo portanto, a conformação mais estável. Note que, na figura (3.2), a partir de 180° , o padrão é refletido especularmente. Exatamente em 180° , o valor da energia deveria não é zero eV, pois o grupo NO_2 não é simétrico em relação às ligações N–O (uma ligação é dupla e outra simples). Ainda, tem-se que a conformação estrelada é obtida quando o grupo NO_2 é rotacionado de 90° , e encontra-se num ponto de máximo de energia potencial, e um cálculo dos modos vibracionais na aproximação harmônica apresentou valores imaginários puros para alguns modos de vibração, sendo portanto instável. Por esta razão é que o espectro de estados eletronicamente excitado foi obtido apenas para a conformação eclipsada.

Para determinar a melhor combinação funcional-base, seguiu-se o protocolo discutido na subseção 3.1.1.A, analogamente ao nitrometano. Os resultados em detalhes não serão replicados aqui, para evitar deixar muito massante. Precedendo, de fato, o cálculo de estados excitados e da seção de choque de fotoabsorção, fez-se testes para os 56 primeiros estados excitados (o número necessário para cobrir a faixa de energia do Ultravioleta a Vácuo, a saber, 4,4 a 10,8 eV) com a base aug-cc-pVDZ e variando os funcionais entre B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0. Os resultados foram similares aos obtidos para o nitrometano, e portanto a configuração escolhida para obter o espectro de estados eletronicamente excitados foi com funcional B3LYP e base aug-cc-pVDZ.

3.1.2.A O Espectro e a Seção de Choque

Nesta configuração, foi possível obter a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, apresentada na figura (3.12). Analisando a figura e o espectro de estados excitados, pode-se concluir que a primeira transição por volta de 4,5 eV, de baixíssima magnitude, é uma transição do tipo $\pi^* \leftarrow \bar{n}_O$. Já as transições de grande magnitude, por volta de 6,2 eV, 7,1 eV e 7,5 eV estão relacionadas à transições de valência do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$, mas acima de 7,5 eV, aparecem transições bastante agrupadas e de diferentes magnitudes, que estão relacionadas a transições para estados de valência, de Rydberg, e mistura entre valência e Rydberg. Nota-se que o acordo entre resultados teóricos e experimentais é razoável, dentro do nível de cálculo efetuado. Além disso, as estruturas finas e *quasi*-periódicas que aparecem na seção de choque experimental são provenientes do acoplamento com os modos vibracionais da molécula, e não são levados em consideração na seção de choque teórica, fazendo com que a curva azul tracejada-pontilhada seja mais suave do que a curva preta cheia.

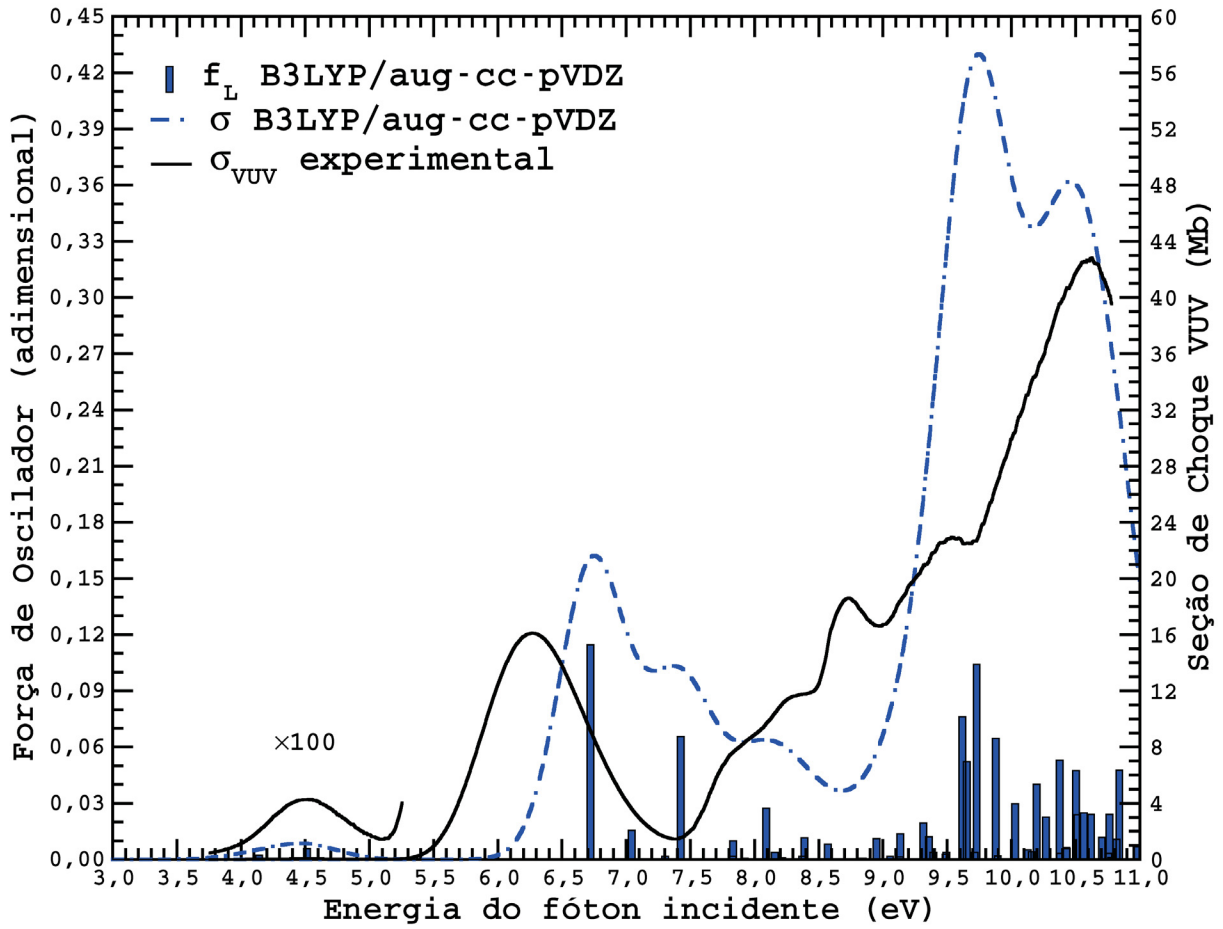


Figura 3.12: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitroetano. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 100 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

O nitroetano também pertence ao grupo pontual C_s em seu estado eletrônico fundamental, e a configuração eletrônica de valência mais externa calculada em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ (que também vale para TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) do estado $\tilde{X}^1A'$ é: $\cdots(2a'')^2(13a')^2(14a')^2(3a'')^2(4a'')^2(15a')^2(16a')^2$. O caráter dos orbitais moleculares do estado fundamental, conforme a figura (3.13), mostra que o HOMO, $16a'$, é majoritariamente o par solitário $2p$ do oxigênio no plano molecular ($\bar{n}_O$) com algum caráter residual σ_{C-C} , enquanto o HOMO-1, $15a'$, é ($\bar{n}_O$) apresentando caráter σ_{C-N} . O orbital HOMO-2, $4a''$, é de caráter $\pi_{N=O}$, e o orbital HOMO-3, $3a''$, é majoritariamente o par solitário $2p$ do oxigênio fora do plano molecular (n_O) com algum caráter residual σ_{C-H} . Outros orbitais moleculares dos quais a promoção de elétrons foi atribuída são o HOMO-4, $14a'$, e HOMO-5, $2a''$, com caracteres $\pi_{N=O}$ e σ_{C-C} , e σ_{N-O} com σ_{C-H} , respectivamente. As características de fotoabsorção foram principalmente atribuídas a excitações eletrônicas, devido à promoção de um elétron desses orbitais ocupados para orbitais vazios de valência, Rydberg e mistos de valência-Rydberg. A tabela (3.3) mostra valores de energia e de força de oscilador para as transições dominantes. Já a estrutura fina no espectro de fotoabsorção, que aparece na figura (3.12), quando não atribuída a uma transição de Rydberg, são transições vibrônicas a partir dos principais modos vibracionais fundamentais. O acordo do cálculo TD-DFT com o resultado experimental é bastante razoável, de tal maneira que não é necessário um cálculo de estrutura eletrônica mais sofisticado, como o EOM-CCSD, para este sistema.

Tabela 3.3: Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o nitroetano ($C_2H_5NO_2$) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes e outros trabalhos na literatura (energias todas em eV)^a.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes	E (eV) (exp.)	σ (Mb) (exp.)
$\tilde{X}^1A'$	—	—	—	—	—
$2^1A''$	4,5141	0,000057	$\pi^*(5a'') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(15a')(99\%)$	4,550	0,04
$2^1A'$	6,7218	0,114635	$\pi^*(5a'') \leftarrow \pi(4a'')(87\%)$	6,256	16,10
$5^1A'$	7,4246	0,065555	$\pi^*(5a'') \leftarrow \bar{n}/\sigma_{C-H}(3a'')(57\%) + 3s(17a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(15a')(34\%)$	7,847	7,76
$7^1A'$	8,0892	0,027286	$3p'(19a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-C}(16a')(56\%) + 3p(18a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(15a')(36\%)$	8,271	11,48
$12^1A'$	9,1360	0,013734	$3d(20a') \leftarrow \bar{n}_O(16a')(80\%)$	8,725	18,60
$17^1A'$	9,6191	0,076144	$\pi^*(5a'') \leftarrow \pi/\sigma_{C-H}(2a'')(43\%) + 3s(17a') \leftarrow \pi/\sigma_{C-C}(14a')(22\%) + 3d'(21a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(15a')(14\%)$	9,44(6)(f)	22,54
$19^1A'$	9,7298	0,104102	$3s(17a') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-C}(14a')(71\%) + \pi^*(5a'') \leftarrow \pi(2a'')(10\%)$	9,54(5)(f)	22,87

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).

Na figura (3.13), estão representados alguns dos orbitais responsáveis pelas transições, bem como suas representações irreduzíveis dentro do grupo pontual ao qual a molécula pertence (C_s), e sua caracterização quanto ao caráter do orbital (além daqueles descritos no parágrafo anterior). Os orbitais desocupados que nela aparecem são os que contribuem nas excitações dominantes, que estão listados na tabela (3.3). Entre os desocupados, aparecem orbitais puramente de valência (LUMO), mistos (LUMO+3 e LUMO+5) e o restante é pura, ou majoritariamente de Rydberg.

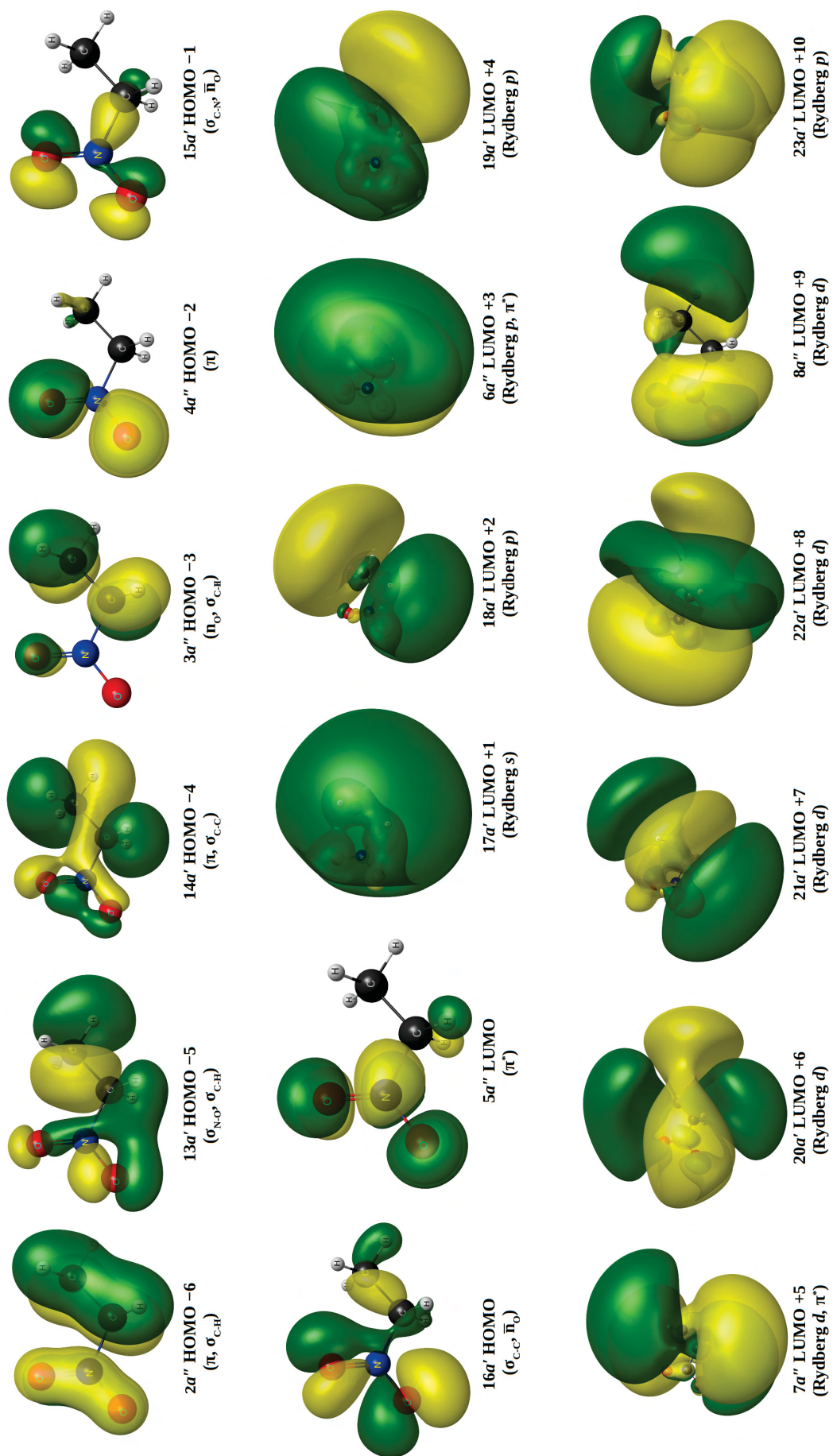


Figura 3.13: Representação de uma seleção adequada de orbitais do nitroetano, obtidos no cálculo TD-DFT com o funcional B3LYP e a base aug-cc-pVDZ, gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

3.1.2.B As Séries de Rydberg

As duas menores energias de ionização experimentais, todas verticais, necessárias para calcular os defeitos quânticos associados às transições para orbitais de Rydberg com a equação (2.92), são retiradas do trabalho de Mok *et al.* [86] como sendo 11,08 eV $(16a')^{-1}$ e 11,51 eV $(15a')^{-1}$. Todos os possíveis membros das duas séries de Rydberg para as quais foi possível realizar a atribuição na região do VUV estão listados na tabela (3.4).

Tabela 3.4: Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(16a')^{-1}\tilde{X}^2A'$ e $(15a')^{-1}\tilde{A}^2A'$ do $C_2H_5NO_2^a$. As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas^a.

E_n	δ_ℓ	Atribuição	E_n	δ_ℓ	Atribuição
$(1E_1)_v = 11,08 \text{ eV } (16a')^{-1}$			$(2E_1)_v = 11,51 \text{ eV } (15a')^{-1}$		
$(ns \leftarrow 16a')$			$(ns \leftarrow 15a')$		
7,54(2)(o,f)	1,04	3s	8,26(6)(l)	0,95	3s
9,54(5)(l)	1,02	4s	10,05(6)(o)	0,94	4s
10,22(1)(o)	1,02	5s	10,65(2)(o,f)	1,02	5s
10,53(8)(o,f)	0,99	6s			
10,77(1)(o)	0,93	7s			
$(np \leftarrow 16a')$			$(np \leftarrow 15a')$		
8,52(1)(o,f)	0,69	3p	8,86(9)(o,f)	0,73	3p
9,82(4)(o,f)	0,71	4p	10,22(1)(o)	0,75	4p
10,34(1)(o,f)/10,38(0)(o)	0,71/0,59	5p	10,77(1)(o)	0,71	5p
10,59(7)(f)	0,69	6p			
$(nd \leftarrow 16a')$			$(nd \leftarrow 15a')$		
9,48(3)(f)	0,08	3d	9,79(7)(o,f)	0,18	3d
10,20(0)(o)	0,07	4d	10,60(6)(l,f)	0,12	4d
10,52(1)(o,f)	0,07	5d			
10,71(1)(o,f)	0,00	6d			

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).

O primeiro membro da série de Rydberg ns é atribuído a $(3s \leftarrow (16a'))$ em 7,54(2) eV e com um defeito quântico $\delta_\ell = 1,04$, enquanto outras transições para membros de Rydberg de ordem superior até $n = 7$ também são relatadas na tabela (3.4). Observe que o formato da banda de absorção onde o membro 4s é atribuído também pode ser devido a um caráter de valência (aproximadamente 43%, conforme a tabela (3.3)), e o valor ligeiramente maior do que 1,00 desse defeito quântico para o membro 4s é atribuído à influência da excitação vibracional observado nesta região do espectro (veja a tabela (F.12), subseção F.1.2, seção F.1 do apêndice F).

O membro mais baixo da série np ($np \leftarrow 16a'$) está associado à característica de absorção em 8,52(1) eV ($\delta_\ell = 0,69$). O aumento relativo no valor do defeito quântico para o membro 4p da série de Rydberg ($\delta_\ell = 0,71$) também pode ser atribuído à presença de uma excitação vibracional nesta região.

As atribuições na tabela (3.4) também relatam a presença de uma série nd ($nd \leftarrow 16a'$), com seu primeiro membro, o $n = 3$, em 9,48(3) eV ($\delta_\ell = 0,08$), enquanto outros membros foram atribuídos até $n = 6$.

Três séries de Rydberg convergindo para o primeiro estado excitado eletrônico do cátion também estão listadas na tabela (3.4), e foram atribuídas às transições $(ns, np, nd \leftarrow 15a')$. Os membros mais baixos das séries ns, np, nd estão associados a características em 8,26(6) eV ($\delta_\ell = 0,95$), 8,86(9) eV ($\delta_\ell = 0,73$) e 9,79(7) eV ($\delta_\ell = 0,18$). Notamos que as características em 10,22(1) e 10,77(1) eV atribuídas a $4p(15a')^{-1}$ e $5p(15a')^{-1}$ também são devidas a excitações do estado fundamental para os membros

Figura 3.14: Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de nitroetano em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta *Microsoft® Excel®* [265].



3.1.2.C Curvas de Energia Potencial Para a Ligação C–N

Analogamente ao que fizemos no nitrometano, visando compreender se há algum estado pré dissociativo no espectro do nitroetano, uma curva de energia potencial para o estado fundamental e os dez primeiros estados excitados foi feita, estirando e comprimindo a ligação C – N na aproximação adiabática, e está na figura (3.15).

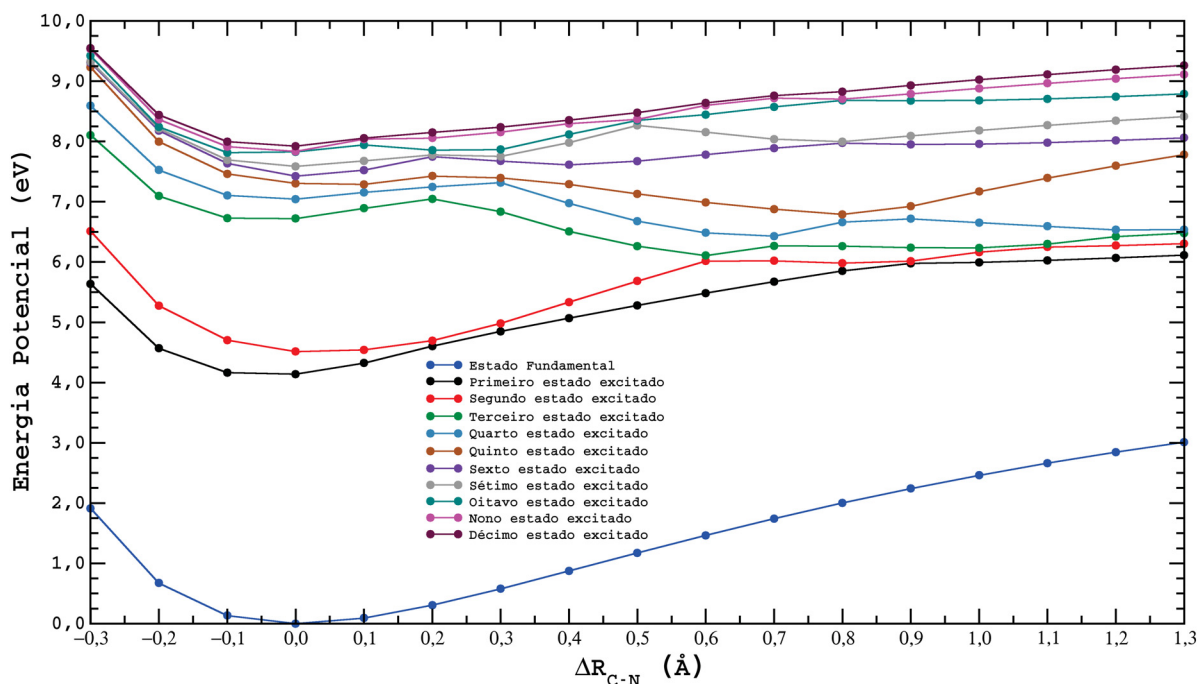


Figura 3.15: Curva de energia potencial para o estiramento e compressão da ligação C – N na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

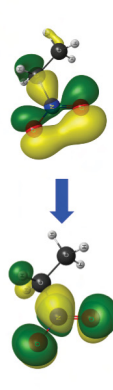
Nota-se que, na figura (3.15), para o estiramento de $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$, há um cruzamento evitado entre as curvas do segundo (vermelha) e terceiro (verde) estados excitados, indicando que pode haver conversão interna do caráter dos estados ao seguir as curvas diabaticamente, o que consequentemente, indica a presença de estados pré-dissociativos. Analisando os cinco primeiros estados excitados para $\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$ e $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$, vê-se que de, fato, há esta conversão, como explicitado na figura (3.16). Os dois estados excitados mais baixos apresentam um comportamento bastante semelhante ao observado no nitrometano, ou seja, a natureza ligante das curvas de energia potencial ocorre mesmo em valores maiores de ΔR_{C-N} , o que significa que as características de absorção no espectro são devidas a $\pi^*(5a'') \leftarrow \bar{n}_O/\sigma_{C-N}(15a')$ e $\pi^*(5a'') \leftarrow \pi(4a'')$, como observado anteriormente. Além disso, estudos de fotodissociação a 266 nm (4,661 eV) relataram radicais $\bullet OH$ e $NO\bullet$ vibracionalmente “frios” [96,97] o que significa que a dinâmica nuclear dos estados eletrônicos mais baixos do nitroetano são mecanismos complexos dentro das superfícies de energia potencial acessíveis em função dos diferentes graus de liberdade. No entanto, acima de 8 eV, o considerável cruzamento evitado relevante entre as diferentes curvas de energia potencial pode ser responsável pelo caráter dissociativo eficiente desses estados, alguns correlacionando-se com o limite assintótico por volta de 6,5 eV e em energias mais altas por volta de 8 eV. Além disso, relevante acima de 7 eV é a conversão de Rydberg (por exemplo, quarto estado excitado) para caráter de valência (por exemplo, terceiro estado excitado) à medida que a coordenada reativa muda dentro da descrição adiabática das curvas de energia potencial envolvidas.

$$\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$$

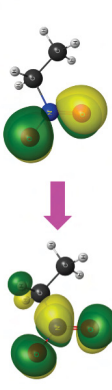
Primeiro estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO



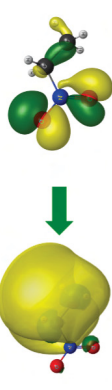
Segundo estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-1



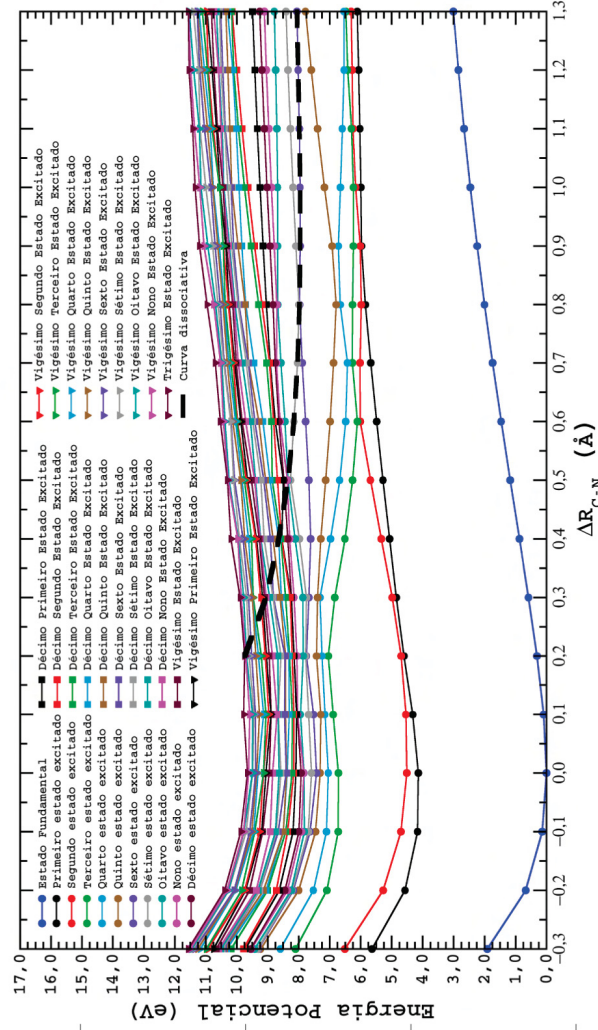
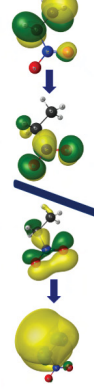
Terceiro estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-2



Quarto estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO

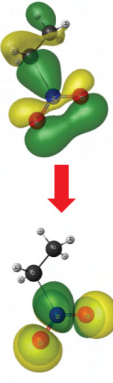


Quinto estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO-1
/ LUMO $\leftarrow$ HOMO-3

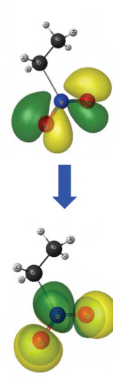


$$\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$$

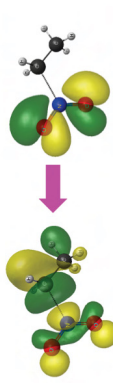
Primeiro estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO



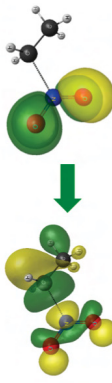
Segundo estado excitado – LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO-1



Terceiro estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-1



Quarto estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO-2



Quinto estado excitado – LUMO $\leftarrow$ HOMO

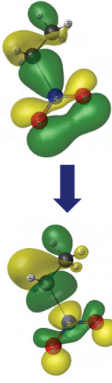


Figura 3.16: Painel com a curva de energia potencial (3.15) ao centro, com as respectivos estados excitados para $\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$ e $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Logo, vê-se que há a conversão interna de estados, em particular, o quarto e o quinto estados excitados convertem-se de Rydberg a $\Delta R_{C-N} = 0 \text{ \AA}$ para σ_{C-N}^* a $\Delta R_{C-N} = 0,6 \text{ \AA}$, e mais especificamente, o quarto estado excitado torna-se uma transição $\sigma_{C-N}^* \leftarrow \pi_{N=O}$, que é altamente dissociativo. Portanto, existe o caráter pré-dissociativo na molécula de nitroetano. E devido à profundidade dos poços de potencial das figuras (3.8) e (3.15), conclui-se que o caráter pré-dissociativo é mais prevalente no nitrometano do que no Nitretano. Vale mencionar que, a partir de uma análise atenta da figura (3.15), as curvas de energia potencial de nitroetano apresentam, para os estados excitados mais altos, um caráter mais ligado (poços de energia potencial mais profundos) do que no nitrometano. No entanto, os cruzamentos evitados entre diferentes estados eletrônicos são observados em valores de ΔR_{C-N} mais baixos (aproximadamente 0,2-0,3 Å) do que no nitrometano (aproximadamente 0,4 Å), resultando em uma estrutura fina menos extensa e, portanto, um caráter pré-dissociativo menos relevante.

3.2 Os Derivados do Benzeno 4-C₇H₇F e 1,2-C₆H₄Cl₂

Esta seção é dedicada aos resultados obtidos para os derivados do benzeno, um halotolueno (4-C₇H₇F) e um halobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂), investigados neste trabalho

3.2.1 O 4-Fluortolueno (4-C₇H₇F)

Das moléculas apresentadas nesta tese, o 4-fluortolueno é o último que apresenta dois confôrmeros, mas desta vez é com relação à posição do grupo CH₃, a saber o confôrmero eclipsado (do inglês *eclipsed*) e o confôrmero estrelado (do inglês *staggered*), que estão esquematicamente representados na figura (3.17).

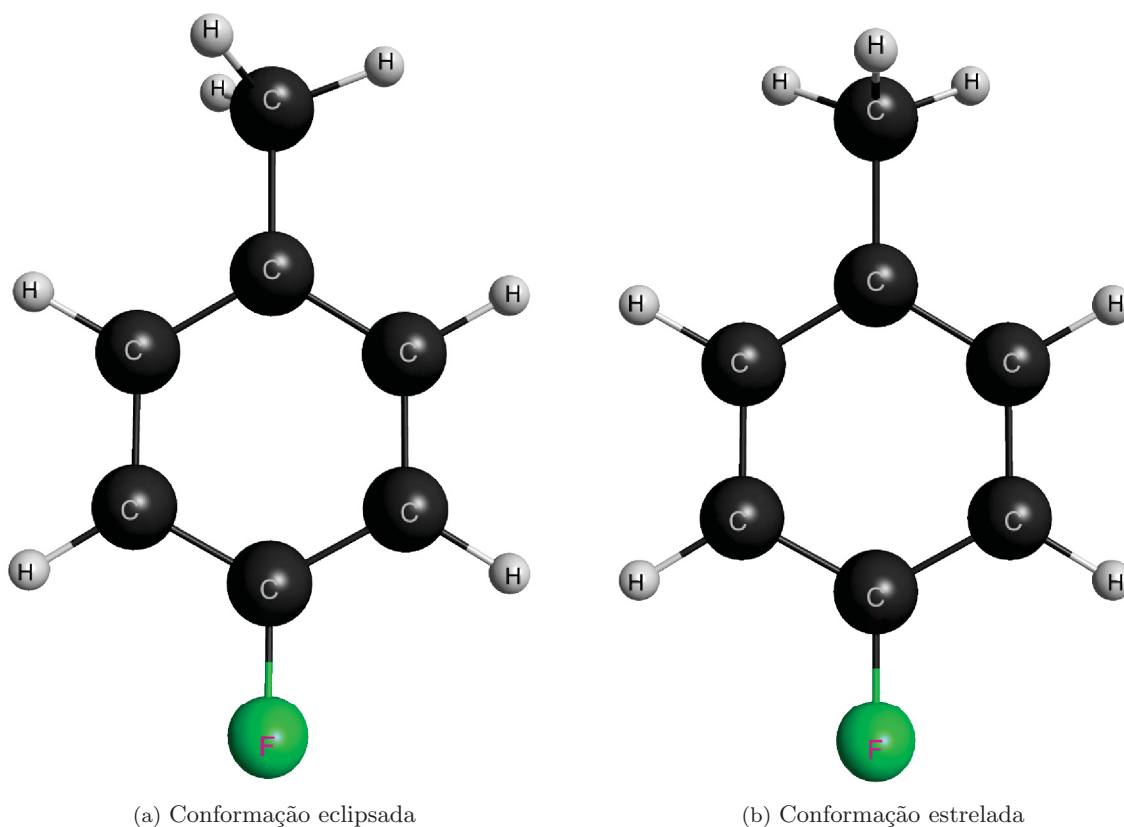


Figura 3.17: Modelo de hastes e esferas para a molécula de 4-fluortolueno (4-C₇H₇F), nas conformações (a) eclipsada e (b) estrelada, obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Para investigar qual das duas conformações é a mais estável, foi feita uma curva de energia potencial para a rotação semi-rígida do grupo CH₃ no sentido anti-horário, utilizando o cálculo computacionalmente mais barato, a saber DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Tal curva de potencial encontra-se na figura (3.18).

Como o confôrmero eclipsado é o mais estável, o zero de energia potencial é definido a partir da sua energia de estado fundamental. O primeiro, terceiro, quinto, sétimo, nono, décimo primeiro e décimo terceiro mínimos na figura (3.18) correspondem à conformação eclipsada, enquanto que o segundo, quarto, sexto, oitavo, décimo e décimo segundo mínimos correspondem à conformação estrelada (devido à simetria da molécula). A energia dos mínimos não é exatamente a mesma devido à aproximação de rotação semi-rígida.

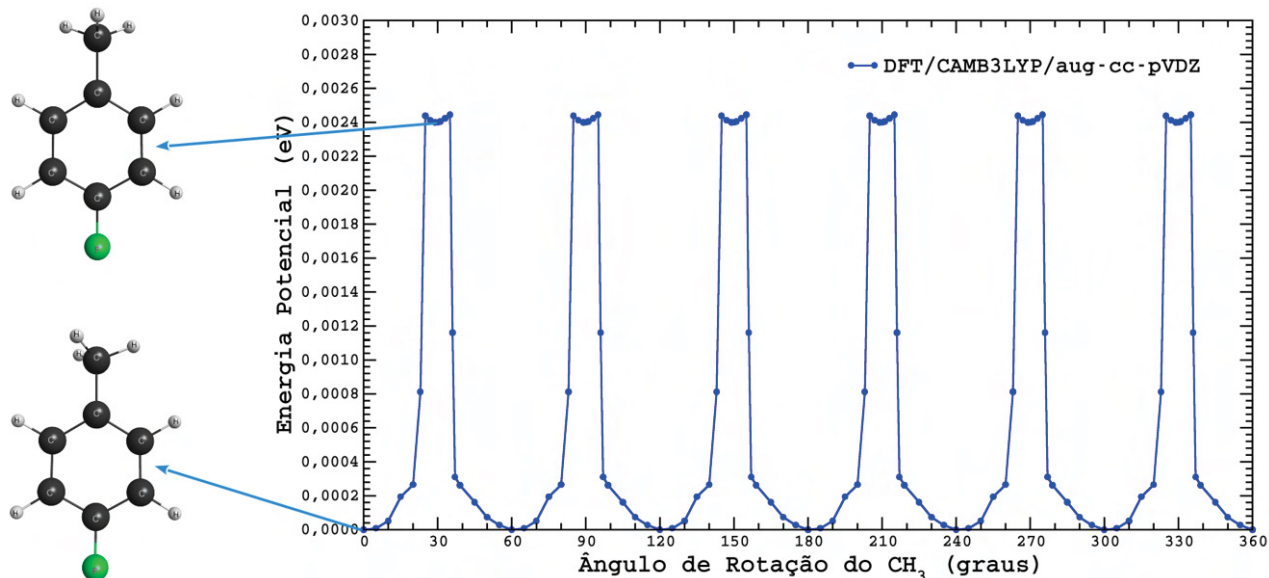


Figura 3.18: Curva de energia potencial para rotação semi-rígida do grupo CH_3 no sentido anti-horário do 4-fluortolueno (linha azul com círculos). As duas conformações da molécula também estão indicadas na figura. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Como as duas conformações encontram-se em mínimos de energia potencial, conclui-se que ambas são estáveis à temperatura ambiente, e devido à sua baixa diferença em energia (algo próximo de 2 meV), aplicando uma simples distribuição de Maxwell-Boltzmann [308–311],

$$n_{\text{estrelado}} = n_{\text{eclipsado}} \exp \left[-\frac{(E_{\text{estrelado}} - E_{\text{eclipsado}})}{k_B T} \right]; \quad n_{\text{estrelado}} + n_{\text{eclipsado}} = 1, \quad (3.1)$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann, $n_{\text{eclipsado(estrelado)}}$ representa a fração de conformêros eclipsados (estrelados) no gás, e $E_{\text{eclipsado(estrelado)}}$ é a energia do estado fundamental do conformêro eclipsado (estrelado) somada à energia de ponto zero, obtida via aproximação harmônica. Para $T = 298,15$ K, os dois conformêros coexistem na natureza numa proporção de 55% (eclipsado) e 45% (estrelado). Em comparação aos seus dois isômeros, o 2-fluortolueno possui apenas um conformêro estável [100], enquanto o 3- [101] e o 4-fluortolueno possuem dois conformêros estáveis.

Novamente, precedendo, de fato o cálculo de estados excitados e da seção de choque de fotoabsorção, fez-se testes para os 95 primeiros estados excitados (o número necessário para cobrir a faixa de energia do Ultravioleta a Vácuo) da conformação eclipsada, com a base aug-cc-pVDZ e variando os funcionais entre B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0. Nota-se que há pouca diferença com relação à mudança de base (mantendo o funcional fixo), e além disso, a base aug-cc-pVDZ descreveu melhor os estados de Rydberg e é computacionalmente mais barata, pois os cálculos com as variantes aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ são consideravelmente mais caros. Portanto, a configuração escolhida para obter o espectro de estados eletronicamente excitados foi com funcional CAM-B3LYP e base aug-cc-pVDZ. O protocolo para escolha desta melhor combinação é aquele discutido previamente na subsubseção 3.1.1.A.

3.2.1.A O Espectro e a Seção de Choque

Nesta configuração, foi possível obter a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, que primeiramente, apresentamos em comparação para as duas conformações da molécula, na figura (3.19).

Note que os resultados teóricos para as duas conformações são praticamente idênticos, portanto, podemos nos concentrar apenas no espectro da conformação mais estável, a eclipsada, cuja seção de choque

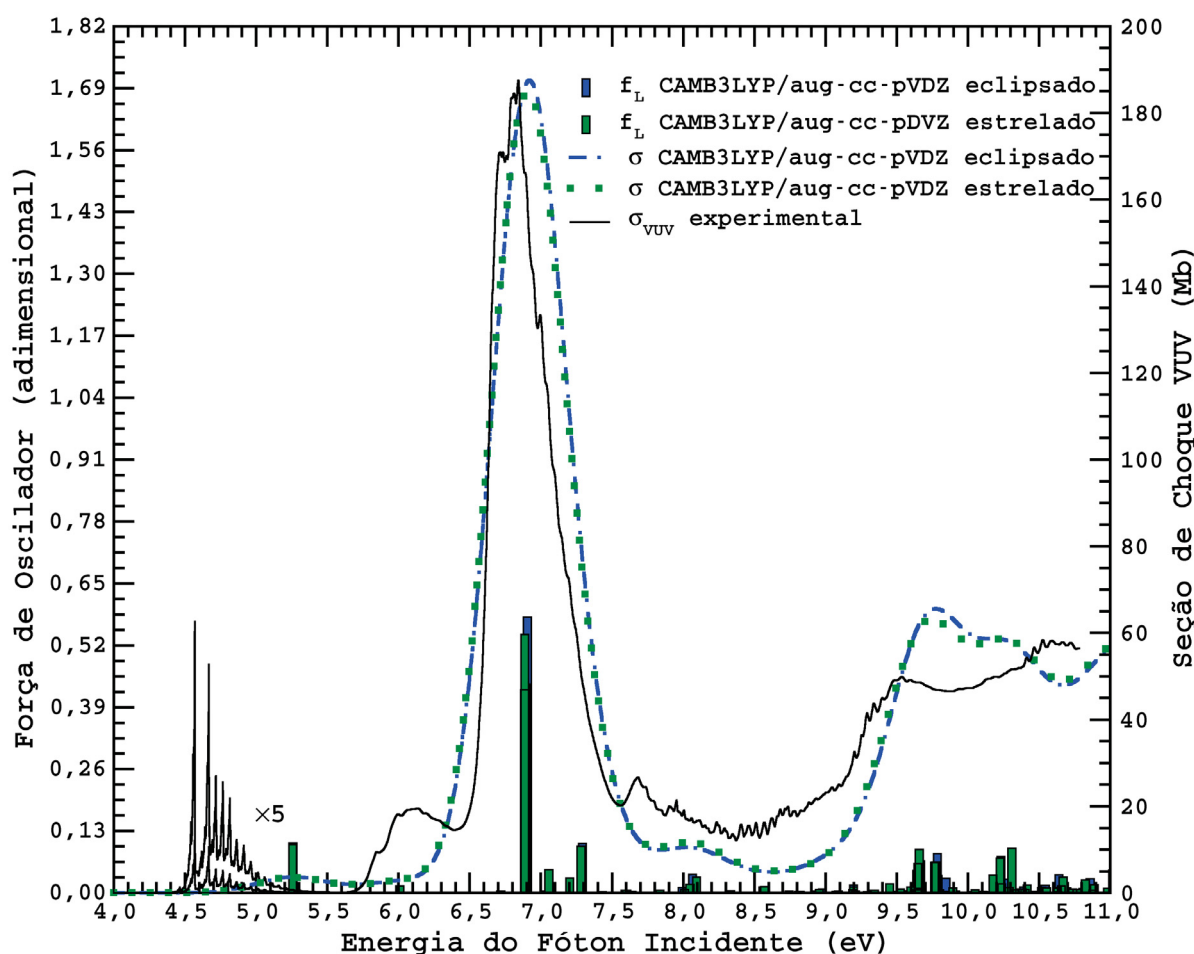


Figura 3.19: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para as duas conformações da molécula de 4-fluortolueno. Para o conformero eclipsado, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado; para a conformação estrelada, as barras verticais verdes representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha pontilhada verde é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado; já a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado está na figura (3.20).

Analisando a figura e o espectro de estados excitados, as primeiras estruturas em torno de 4,5 eV a 5,0 eV são relativas aos primeiros modos vibracionais excitados, e por esta razão são *quasi*-periódicas e muito estreitas, e fica claro que o primeiro estado excitado não é um estado dissociativo, pois a transição apresenta estrutura advinda de excitações vibracionais. Em 5,25 eV, nota-se um estado de baixa magnitude, que é uma transição mista do tipo $\pi^* \leftarrow n_F$ e $\pi^* \leftarrow \pi$, e por esta razão, a magnitude desta transição é de cerca de 21×10^{-3} , em contrapartida aos outros dois isômeros, cuja força de oscilador para a primeira transição é de magnitude muito mais baixa [100,101]. As transições de maior magnitude, próximo de 6,90 eV estão relacionadas com transições do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$, pois a sobreposição entre os orbitais responsáveis por tais transições é maior. Finalmente, acima de 7,50 eV, as transições para estados de Rydberg e mistos valência-Rydberg dominam, assim como no 2-fluortolueno [100] e 3-fluortolueno [101], bem como o acoplamento com os modos vibracionais, também presentes nesta região pelas estruturas finas e *quasi*-periódicas.

Nota-se que o acordo entre resultados teóricos e experimentais é bastante razoável, dentro do

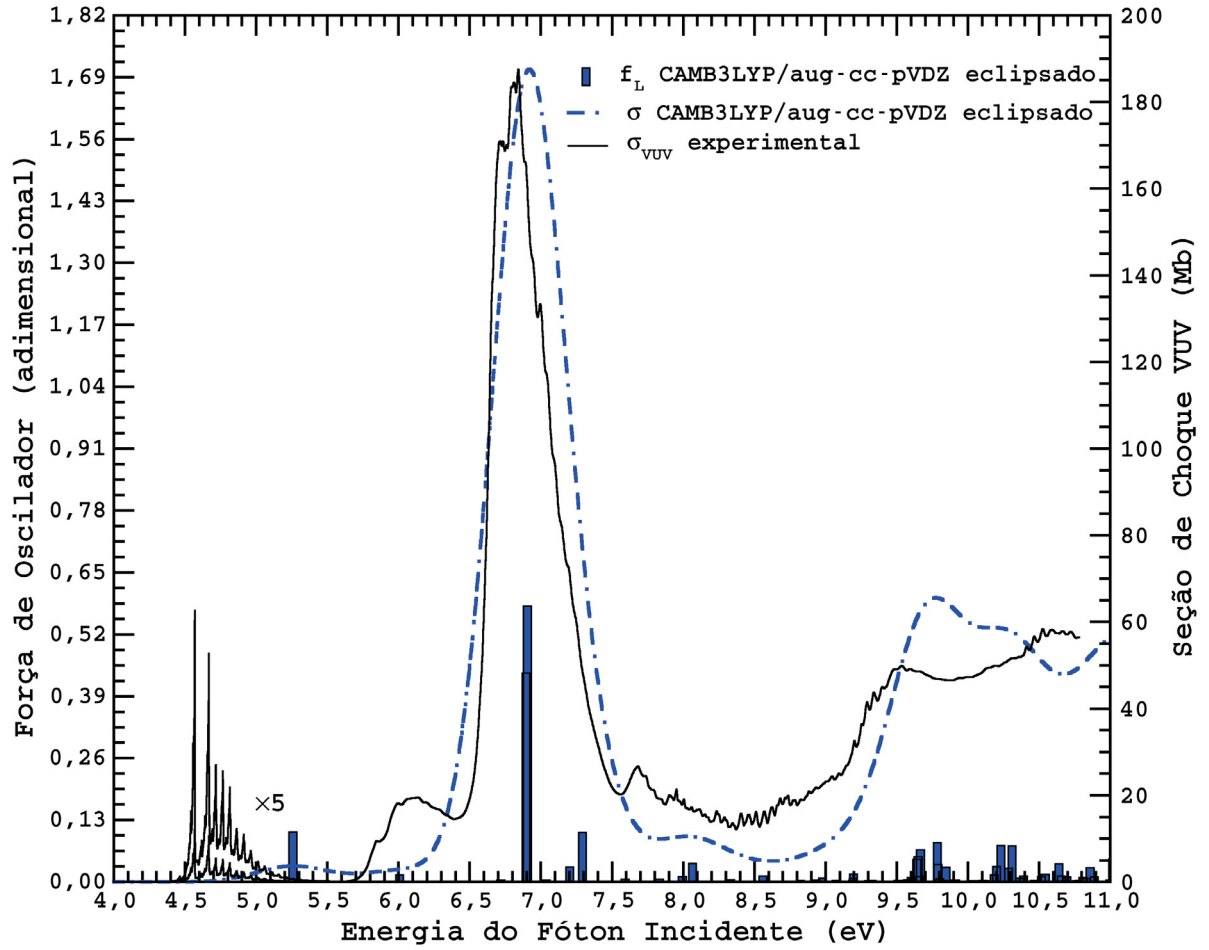


Figura 3.20: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de 4-fluortolueno, na conformação eclipsada. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

nível de cálculo efetuado, que não leva em conta o acoplamento com modos vibracionais. Além disso, para energias maiores do que a primeira energia de ionização adiabática, a saber $(1E_I)_{ad} = 8,795$ eV [312], há uma sobreposição com o contínuo ionizado, que não está contemplado no limite que foi empregado para obtenção da seção de choque teórica. Além disso, o acordo do primeiro estado excitado obtido no cálculo TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ com o resultado experimental ainda é razoável, pois um cálculo EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ mostra que o primeiro estado excitado está superestimado em, aproximadamente, 0,5 eV em relação ao resultado experimental, ao passo que o resultado obtido via TD-DFT superestima este resultado em, aproximadamente 0,7 eV. Fora este primeiro estado excitado, o acordo do cálculo EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ é ligeiramente melhor do que o TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para energias menores do que 8 eV.

O 4-fluortolueno pertence ao grupo pontual C_s em seu estado eletrônico fundamental, e a configuração eletrônica de valência mais externa calculada em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ (que também vale para TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) do estado $\tilde{X}^1A'$ é: $\cdots (16a')^2 (17a')^2 (18a')^2 (1a'')^2 (19a')^2 (20a') (2a'')^2 (21a')^2 (22a')^2 (23a')^2 (3a'')^2 (24a')^2 (4a'')^2 (5a'')^2$.

O caráter dos orbitais moleculares ocupados, conforme a figura (3.21), mostra que o HOMO, $5a''$, é o par solitário $2p$ do flúor fora do plano molecular (n_F) e também π . O orbital HOMO-1, $4a''$, é puramente de caráter π . O HOMO-2, $24a'$, é uma combinação do par solitário $2p$ do flúor no plano molecular ($\bar{n}_F$) com σ_{C-C} e σ_{C-H} . O orbital ocupado HOMO-3, $3a''$, é predominantemente π com alguma contribuição n_F . Os orbitais HOMO-4, $23a'$, HOMO-5, $22a'$, e HOMO-6, $21a'$, contêm contribuições de σ_{C-C} e σ_{C-H} , sendo que estes dois últimos apresentam também n_F , ao passo que o HOMO-4 apresenta σ_{C-F} . Os orbitais HOMO-7, $2a''$, e HOMO-10, $1a''$, são ambos π e n_F . E, finalmente, os orbitais HOMO-8, $20a'$, e HOMO-9, $19a'$, são uma combinação de σ_{C-C} e σ_{C-H} , sendo que o HOMO-9 também apresenta σ_{C-F} . As características de fotoabsorção foram principalmente atribuídas a excitações eletrônicas, devido à promoção de um elétron desses orbitais ocupados para orbitais vazios de valência, Rydberg e mistos de valência-Rydberg. A tabela (3.5) mostra valores de energia e de força de oscilador para as transições dominantes. Já a estrutura fina no espectro de fotoabsorção, que aparece na figura (3.20), quando não atribuída a uma transição de Rydberg, são transições vibrônicas a partir dos principais modos vibracionais fundamentais.

Tabela 3.5: Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o conformero eclipsado do 4-fluortolueno ($4-C_7H_7F$) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes (energias todas em eV)^a.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes	E (eV) (exp.)	σ (Mb) (exp.)
$\tilde{X}^1A'$	—	—	—	—	—
$2^1A'$	5,2588	0,020852	$\pi^*(6a'') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (73%) + $\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(4a'')$ (15%)	4,568	12,52
$3^1A'$	6,0093	0,014670	$\pi^*(7a'') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (50%) + $\pi^*(6a'') \leftarrow \pi(4a'')$ (35%)		
$1^1A''$	6,1615	0,000228	$3s(25a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (88%)		
$2^1A''$	6,6940	0,000051	$3p(26a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (85%)		
$3^1A''$	6,7195	0,003687	$3p'(27a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (74%)		
$4^1A''$	6,7627	0,000044	$3s(25a') \leftarrow \pi(4a'')$ (75%) + $3p(26a') \leftarrow \pi(4a'')$ (11%)		
$4^1A'$	6,8971	0,437922	$\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(4a'')$ (67%) + $\pi^*(6a'') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (19%)	5,95(5)	18,15
$5^1A'$	6,9055	0,579098	$\pi^*(6a'') \leftarrow \pi(4a'')$ (55%) + $\pi^*(7a'') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (36%)	6,13(5)	19,55
$5^1A''$	7,0382	0,003658	$3d(28a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (37%) + $3d'(29a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (17%) + $3d''(30a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (17%)		
$6^1A''$	7,2042	0,030926	$3p(26a') \leftarrow \pi(4a'')$ (89%)		
$6^1A'$	7,2939	0,103517	$\pi^*/3p''(8a'') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (76%) + $\pi^*/4p(9a'') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (11%)		
$7^1A''$	7,4322	0,000017	$3d(28a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (44%) + $3d'(29a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (23%) + $3p'(27a') \leftarrow \pi(4a'')$ (19%)	6,84(2)	187,48
$8^1A''$	7,4584	0,000001	$3p'(27a') \leftarrow \pi(4a'')$ (58%) + $3d'(29a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (17%)		
$9^1A''$	7,5926	0,005122	$4d(30a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (54%) + $3d(28a') \leftarrow \pi/n_F/\sigma_{C-H}(5a'')$ (16%)		
$10^1A''$	7,6353	0,000068	$3d(28a') \leftarrow \pi(4a'')$ (33%) + $4d(30a') \leftarrow \pi(4a'')$ (24%) + $3d'(29a') \leftarrow \pi(4a'')$ (14%) + $4p'(31a') \leftarrow \pi(4a'')$ (12%)	7,68(2)	26,72

^aO último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas.

Na figura (3.21), estão representados alguns dos orbitais responsáveis pelas transições, bem como suas representações irreduzíveis dentro do grupo pontual ao qual a molécula pertence (C_s), e sua caracterização quanto ao caráter do orbital. Entre os desocupados, aparecem orbitais puramente de valência (LUMO+1 e LUMO+4), mistos (LUMO+7) e o restante é puro, ou majoritariamente de Rydberg.

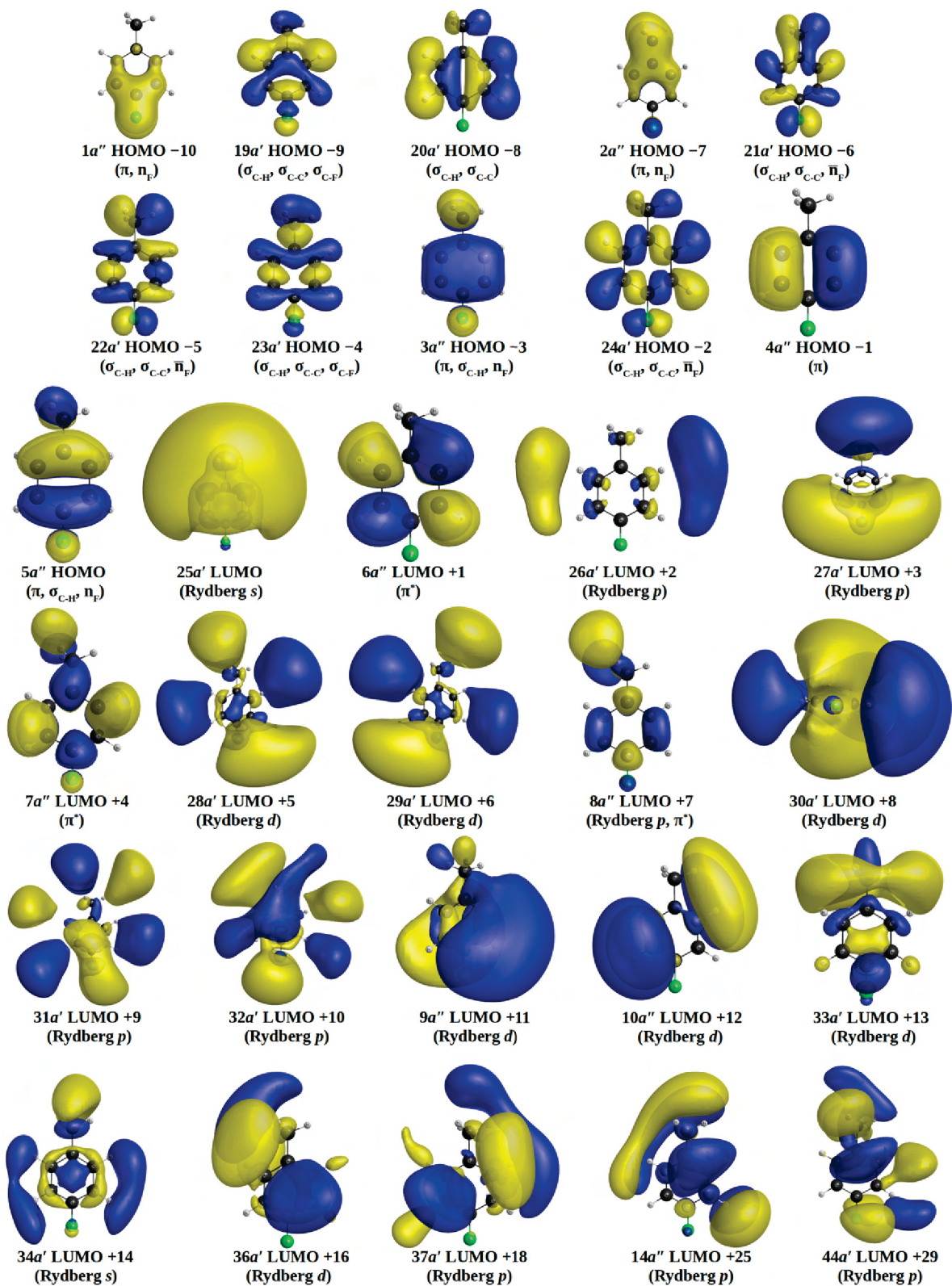


Figura 3.21: Representação de uma seleção adequada de orbitais do conformero eclipsado do 4-fluortolueno, obtidos no cálculo TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP e a base aug-cc-pVDZ, gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

3.2.1.B As Séries de Rydberg

As cinco menores energias de ionização experimentais, uma adiabática e quatro verticais, necessárias para calcular os defeitos quânticos associados às transições para orbitais de Rydberg com a equação (2.92), são retiradas dos trabalhos de Watanabe *et al.* [312] como sendo 8,795 eV $(5a'')^{-1}$ (a única adiabática), e de Palmer *et al.* [313], a saber, 9,600 eV $(4a'')^{-1}$, 11,910 eV $(24a')^{-1}$, 12,680 eV $(3a'')^{-1}$, e 13,180 eV $(23a')^{-1}$ (verticais). Todos os possíveis membros das duas séries de Rydberg para as quais foi possível realizar a atribuição na região do VUV estão listados na tabela (3.6).

Tabela 3.6: Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(5a'')^{-1}\tilde{X}^2A''$, $(4a'')^{-1}\tilde{A}^2A''$, $(24a')^{-1}\tilde{B}^2A'$, $(3a'')^{-1}\tilde{C}^2A'$, e $(23a')^{-1}\tilde{D}^2A''$ do 4-C₇H₇F. Infelizmente, não foi possível determinar membros das Séries $(nd, nd' \leftarrow 3a'')$ e $(np, np', nd, nd' \leftarrow 23a')$ relacionados às quarta e quinta energias de ionização vertical, respectivamente. As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas^a.

E_n	δ_ℓ	Atribuição	E_n	δ_ℓ	Atribuição	E_n	δ_ℓ	Atribuição
$(1E_I)_{ad} = 8,795 \text{ eV } (5a'')^{-1}$			$(2E_I)_v = 9,600 \text{ eV } (4a'')^{-1}$			$(3E_I)_v = 11,910 \text{ eV } (24a')^{-1}$		
$(ns \leftarrow 5a'')$			$(ns \leftarrow 4a'')$			$(ns \leftarrow 24a')$		
5,55(5)(o,f)	0,95	3s	6,19(8)(l)	1,00	3s	8,512	1,00	3s
7,31(0)(o,f)	0,97	4s	8,098	0,99	4s	10,410	0,99	4s
7,953	0,98	5s	8,771	0,95	5s			
8,241	1,05	6s	9,043	1,06	6s			
8,409	1,07	7s	9,204	1,14	7s			
8,512	1,08	8s	9,291	1,36	8s			
8,568	1,27	9s						
8,622	1,16	10s						
8,66(1)(o)	0,96	11s						
8,682	1,07	12s						
$(np \leftarrow 5a'')$			$(np \leftarrow 4a'')$			$(np \leftarrow 24a')$		
5,99(8)(l)	0,79	3p	6,94(6)(o)	0,74	3p	9,15(4)(o)	0,78	3p
7,46(0)(l,f)	0,81	4p	8,31(0)(o)	0,75	4p	10,59(2)(l)	0,79	4p
8,059	0,70	5p	8,86(6)(o)	0,69	5p			
8,31(0)(o)	0,71	6p	9,096	0,80	6p			
8,457	0,66	7p	9,253	0,74	7p			
			9,340	0,76	8p			
			9,400	0,75	9p			
$(np' \leftarrow 5a'')$			$(np' \leftarrow 4a'')$			$(np' \leftarrow 24a')$		
6,73(3)(l)	0,43	3p'	7,45(5)(o,f)	0,48	3p'	9,73(6)(l,f)	0,50	3p'
7,737	0,42	4p'	8,49(5)(o,f)	0,49	4p'			
8,151	0,41	5p'	8,936	0,47	5p'			

Continua na próxima página

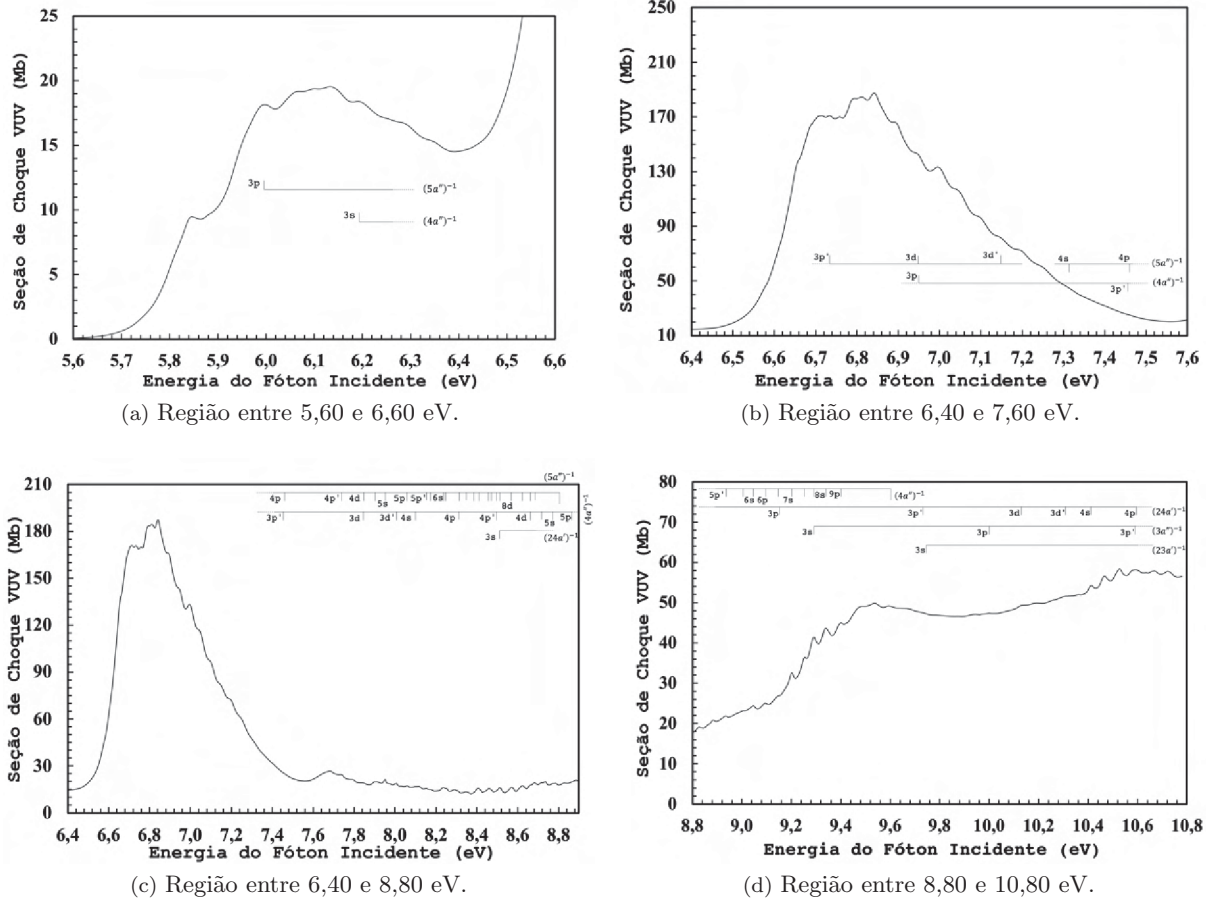
8,346	0,50	6p'	9,15(4)(o)	0,48	6p'			
8,46(9)(o)	0,55	7p'	9,291	0,36	7p'			
(nd ← 5a'')			(nd ← 4a'')			(nd ← 24a')		
6,94(6)(o)	0,29	3d	7,84(0)(o)	0,22	3d	10,12(9)(l,f)	0,24	3d
7,84(0)(o)	0,23	4d	8,66(1)(o)	0,19	4d			
8,16(8)(o)	0,34	5d	9,01(0)(f)	0,20	5d			
8,38(6)(o,f)	0,24	6d	9,204	0,14	6d			
8,49(5)(o,f)	0,28	7d						
8,568	0,27	8d						
(nd' ← 5a'')			(nd' ← 4a'')			(nd' ← 24a')		
7,14(8)(f)	0,13	3d'	8,007	0,08	3d'	10,31(5)(l,f)	0,08	3d'
7,900	0,10	4d'	8,716	0,08	4d'			
8,235	0,07	5d'	9,050	0,02	5d'			
8,409	0,07	6d'						
8,512	0,08	7d'						
N/E	N/A	8d'						
8,622	0,16	9d'						
$(4E_I)_v = 12,680 \text{ eV } (3a'')^{-1}$			$(5E_I)_v = 13,180 \text{ eV } (23a')^{-1}$					
(ns ← 3a'')			(ns ← 23a')					
9,291	1,00	3s	9,74(3)(o,f)	1,01	3s			
(np ← 3a'')								
10,00(3)(f)	0,75	3p						
(np' ← 3a'')								
10,58(3)(l)	0,45	3p'						

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca. N/E: Não Encontrado; N/A: Não Atribuído (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).

Fim da tabela

O primeiro membro da transição de Rydberg $ns \leftarrow 5a''$ convergindo para o estado fundamental eletrônico do cátion $(5a'')^{-1}$ é pouco visível no espectro de absorção em 5,55(5) eV, com um defeito quântico $\delta_\ell = 0,95$, como consta na tabela (3.6). Membros superiores até $n = 12$ estão listados na tabela (3.6), enquanto aqueles em 8,409 eV (7s), 8,512 eV (8s), 8,568 eV (9s), 8,622 eV (10s) e 8,66(1) eV (11s) também foram atribuídos aos membros Rydberg $6d'(5a'')^{-1}$, $7d'(5a'')^{-1}$, $8d'(5a'')^{-1}$, $8d(5a'')^{-1}$, $9d'(5a'')^{-1}$ e $4d'(4a'')^{-1}$, respectivamente. Os membros $n = 3$ das séries np e np' estão associados aos picos em 5,99(8) e 6,73(3) eV com $\delta_\ell = 0,79$ e $\delta_\ell = 0,43$ e se estendem até $n = 7$. A característica em 8,31(0) (6p) também é atribuída a $4p(4a'')^{-1}$. Os membros mais baixos da série nd estão em 6,94(6) e 7,84(0) eV, com defeitos quânticos de 0,29 e 0,23, o primeiro também atribuído a $3p(4a'')^{-1}$, o último a $3d(4a'')^{-1}$, enquanto o membro $3d'$ está relacionado ao pico em 7,14(8) eV ($\delta_\ell = 0,13$). Observe-os nas

figuras (3.22a), (3.22b), (3.22c) e (3.22d).



3.2.2 O 1,2-Diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂)

O 1,2-diclorobenzeno, que apresenta apenas uma conformação, e está representado esquematicamente na figura (3.23).

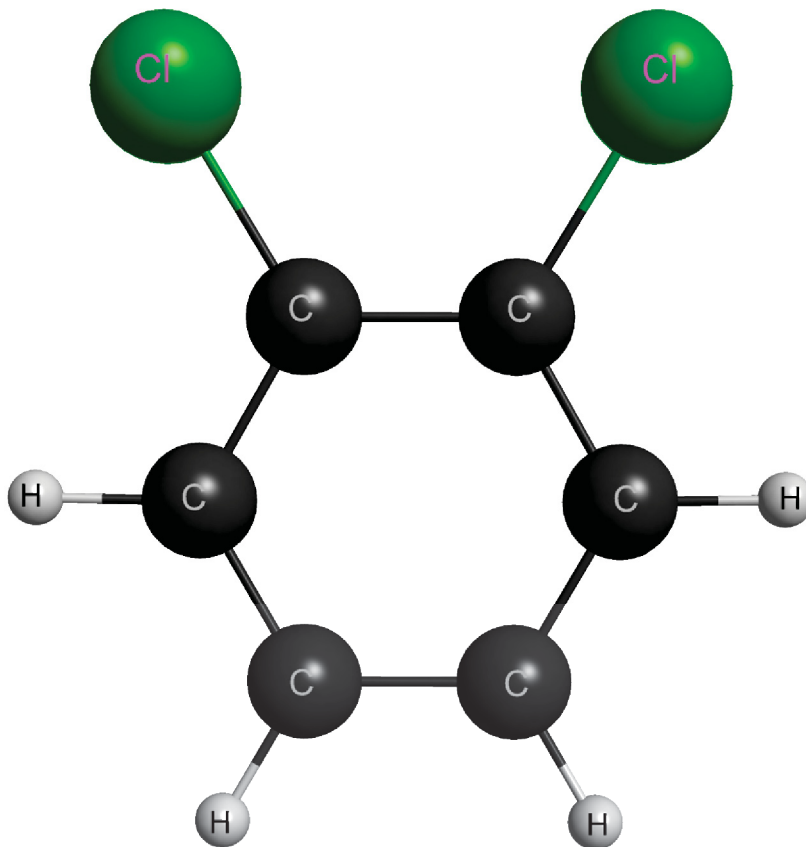


Figura 3.23: Modelo de hastes e esferas para a molécula de 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂) obtida com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Mais uma vez, antes de prosseguir com o cálculo de estados excitados e da seção de choque de fotoabsorção, seguindo o protocolo estabelecido na subsubseção 3.1.1.A fez-se testes para os 160 primeiros estados excitados (o número necessário para cobrir a faixa de energia do Ultravioleta a Vácuo) com a base aug-cc-pVDZ e variando os funcionais entre B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0. Os resultados foram similares aos obtidos para o 4-fluortolueno, com o acréscimo considerável de custo computacional, mesmo para a menor das bases. Portanto a configuração escolhida para obter o espectro de estados eletronicamente excitados foi com funcional CAM-B3LYP e base aug-cc-pVDZ.

3.2.2.A O Espectro e a Seção de Choque

Nesta configuração, foi obtida a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, apresentada na figura (3.24). Analisando a figura e o espectro de estados excitados, as primeiras estruturas em torno de 4,5 eV a 5,0 eV são relativas aos primeiros modos vibracionais excitados, e por esta razão são *quasi*-periódicas e muito estreitas, e fica claro que o primeiro estado excitado não é um estado dissociativo, pois a transição apresenta estrutura advinda de excitações vibracionais. Em 5,20 eV, nota-se um estado de baixa magnitude, que é uma transição mista do tipo $\pi^* \leftarrow n_{Cl}$ e $\pi^* \leftarrow \pi$, e por esta razão, a magnitude desta transição é de cerca de 10^{-2} . As transições de maior magnitude, próximo de 6,50 eV estão relacionadas com transições do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$,

pois a sobreposição entre os orbitais responsáveis por tais transições é maior. Finalmente, acima de 7,80 eV, as transições para estados de Rydberg e mistos valência-Rydberg dominam, assim como no 2-fluortolueno [100], 3-fluortolueno [101], e 4-fluortolueno, bem como o acoplamento com os modos vibracionais, também presentes nesta região pelas estruturas finas e *quasi*-periódicas.

Nota-se que o acordo entre resultados teóricos e experimentais é bastante razoável, dentro do nível de cálculo efetuado, que não leva em conta o acoplamento com modos vibracionais. Além disso, para energias maiores do que a primeira energia de ionização adiabática, a saber $(1E_I)_{ad} = 9,075$ eV [312,314], há uma sobreposição com o contínuo ionizado, que não está contemplado no limite que foi empregado para obtenção da seção de choque teórica. A única discrepância considerável é com relação ao primeiro estado eletronicamente excitado. No entanto, um cálculo adicional em nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ mostrou que a única diferença relevante refere-se apenas à esta banda de absorção mais baixa em 4,854 eV, que apresenta uma melhor concordância (diferença menor do que 5%) com o valor experimental em 4,626 eV neste nível de cálculo.

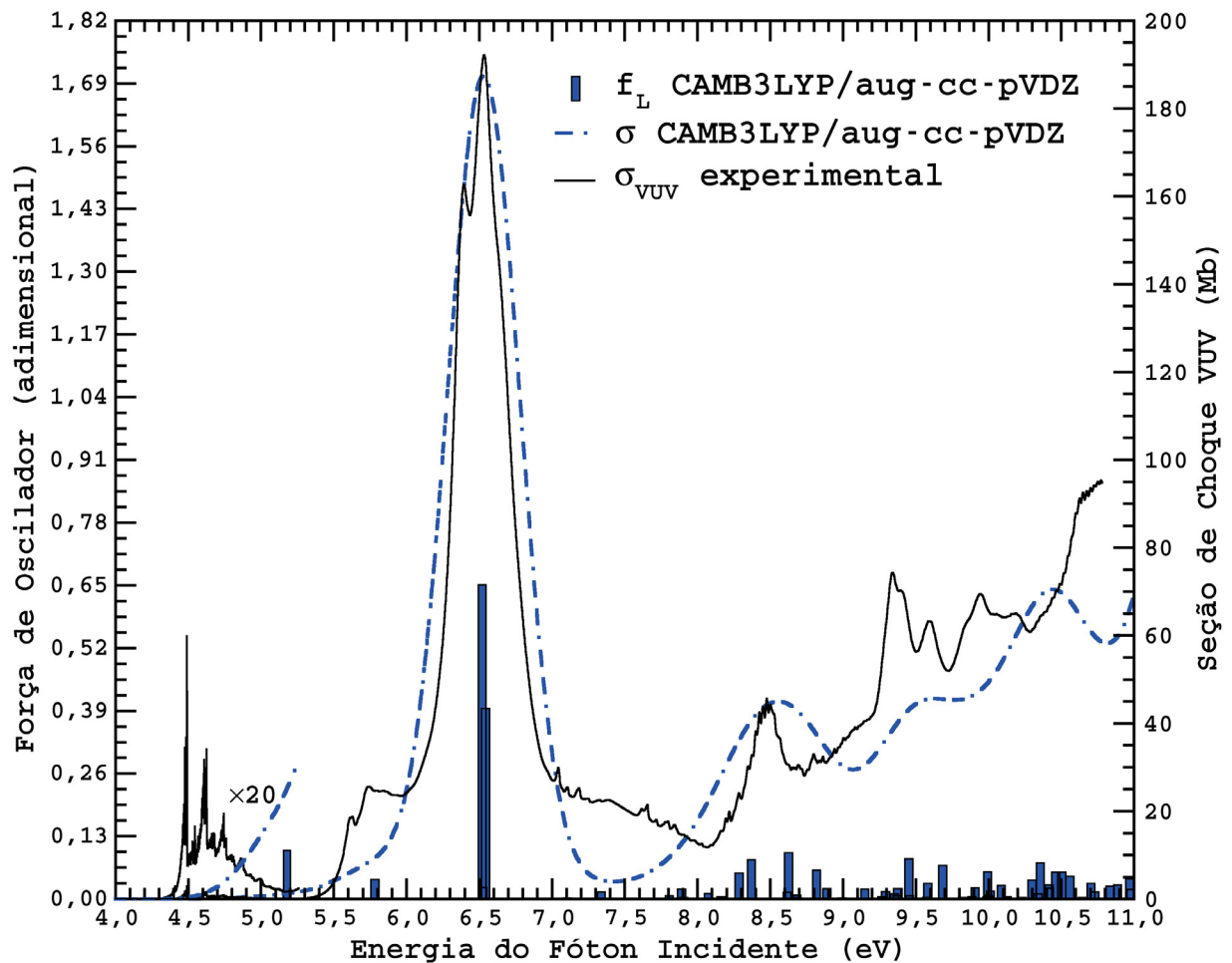


Figura 3.24: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de 1,2-diclorobenzeno. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 20 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

O 1,2-diclorobenzeno pertence ao grupo pontual C_{2v} em seu estado eletrônico fundamental, e a configuração eletrônica de valência mais externa calculada em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ (que também vale para TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) do estado $\tilde{X}^1A_1$ é: $\dots(2b_1)^2(13b_2)^2(15a_1)^2(2a_2)^2(3b_1)^2(16a_1)^2(14b_2)^2(3a_2)^2(4b_1)^2$. O caráter dos orbitais ocupados exibido na figura (3.25) mostra que o HOMO, $4b_1$, é o orbital de par solitário do cloro $3p$ (n_{Cl}) fora do plano molecular e também π . O HOMO-1, $3a_2$, também é n_{Cl} e π , o HOMO-2, $14b_2$, e o HOMO-3, $16a_1$, são todos $\bar{n}_{Cl}$ no plano molecular com caráter σ_{C-C} . Outros orbitais a partir dos quais elétrons podem ser excitados HOMO-4, $3b_1$ e HOMO-5, $2a_2$, são n_{Cl} e $\bar{n}_{Cl}$, ambos com caráter π , enquanto HOMO-6, $2b_1$, possuem caráter ligante $\sigma_{C-Cl}/\sigma_{C-C}$ e $\bar{n}_{Cl}/\pi$, respectivamente. As características de fotoabsorção foram principalmente atribuídas a excitações eletrônicas, devido à promoção de um elétron desses orbitais ocupados para orbitais vazios de valência, Rydberg e mistos de valência-Rydberg. A tabela (3.7) mostra valores de energia e de força de oscilador para as transições dominantes. Já a estrutura fina no espectro de fotoabsorção, que aparece na figura (3.24), quando não atribuída a uma transição de Rydberg, são transições vibrônicas a partir dos principais modos vibracionais fundamentais.

Tabela 3.7: Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o 1,2-diclorobenzeno ($1,2-C_6H_4Cl_2$) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes. Transições proibidas, $^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$, omitidas (energias todas em eV)^a.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes	E (eV) (exp.)	σ (Mb) (exp.)
$\tilde{X}^1A_1$	—	—	—	—	—
2^1A_1	5,1802	0,004973	$\pi^*(5b_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (63%) + $\pi^*(4a_2) \leftarrow n_{Cl}/\pi(3a_2)$ (35%)	4,626	1,7
1^1B_2	5,7838	0,040515	$\pi^*(4a_2) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (65%) + $\pi^*(5b_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(3a_2)$ (33%)	5,740	25,59
3^1A_1	6,5211	0,650255	$\pi^*(4a_2) \leftarrow n_{Cl}/\pi(3a_2)$ (61%) + $\pi^*(5b_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (35%)	6,536	192,01
2^1B_1	6,5247	0,023841	$4s/\sigma_{C-Cl}^*(17a_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (57%) + $4s/\sigma_{C-Cl}^*(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (30%)		
4^1A_1	7,8919	0,020371	$4p/\pi^*(6b_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (54%) + $\sigma_{C-Cl}^*/\sigma_{C-H}^*(19a_1) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\sigma_{C-C}(16a_1)$ (13%)	7,185	25,25
6^1A_1	8,3708	0,081479	$\pi^*(5b_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(3b_1)$ (63%)	7,656	21,44
7^1B_2	8,6272	0,095138	$5d/\pi^*(5a_2) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (58%) + $\pi^*(5b_1) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\pi(2a_2)$ (28%)	8,475	45,64
11^1B_2	9,4533	0,082889	$4p(15b_2) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\sigma_{C-C}(16a_1)$ (33%) + $3d/\sigma_{C-Cl}^*(20a_1) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\sigma_{C-C}(14b_2)$ (15%) + $\sigma_{C-Cl}^*/\sigma_{C-H}^*(29a_1) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\sigma_{C-C}(14b_2)$ (11%) + $3d(16b_2) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\sigma_{C-C}(16a_1)$ (11%) + $6d/\pi^*(6a_2) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (11%)	9,167	40,52
21^1B_1	9,9942	0,055670	$6s/\sigma_{C-Cl}^*(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (20%) + $\sigma_{C-Cl}^*/\sigma_{C-H}^*(19a_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(4b_1)$ (18%) + $6d/\sigma_{C-Cl}^*(19b_2) \leftarrow n_{Cl}/\pi(3a_2)$ (11%)	9,343	74,32
18^1B_2	10,3566	0,074168	$4d/\pi^*(9b_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(3a_2)$ (41%) + $4d/\pi^*(10b_1) \leftarrow n_{Cl}/\pi(3a_2)$ (12%)	9,94(1)	69,49
21^1A_1	10,4631	0,055256	$3d(21a_1) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\sigma_{C-C}(16a_1)$ (25%) + $5s/\sigma_{C-Cl}^*(18a_1) \leftarrow \sigma_{C-Cl}/\sigma_{C-C}(15a_1)$ (23%) + $\sigma_{C-Cl}^*/\sigma_{C-H}^*(19a_1) \leftarrow \sigma_{C-Cl}/\sigma_{C-C}(15a_1)$ (16%)	—	—
22^1A_1	10,5052	0,055441	$\pi^*(5b_1) \leftarrow \bar{n}_{Cl}/\pi(2b_1)$ (81%)	—	—

^aO último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas.

Na figura (3.25), estão representados alguns dos orbitais responsáveis pelas transições, bem como suas representações irreduzíveis dentro do grupo pontual ao qual a molécula pertence (C_{2v}), e sua caracterização quanto ao caráter do orbital. Entre os desocupados, aparecem orbitais puramente de valência (LUMO, LUMO+1, LUMO+5 e LUMO+7), mistos (LUMO+2, LUMO+4, LUMO+9, LUMO+11, LUMO+14 e LUMO+15) e o restante é pura, ou majoritariamente de Rydberg.

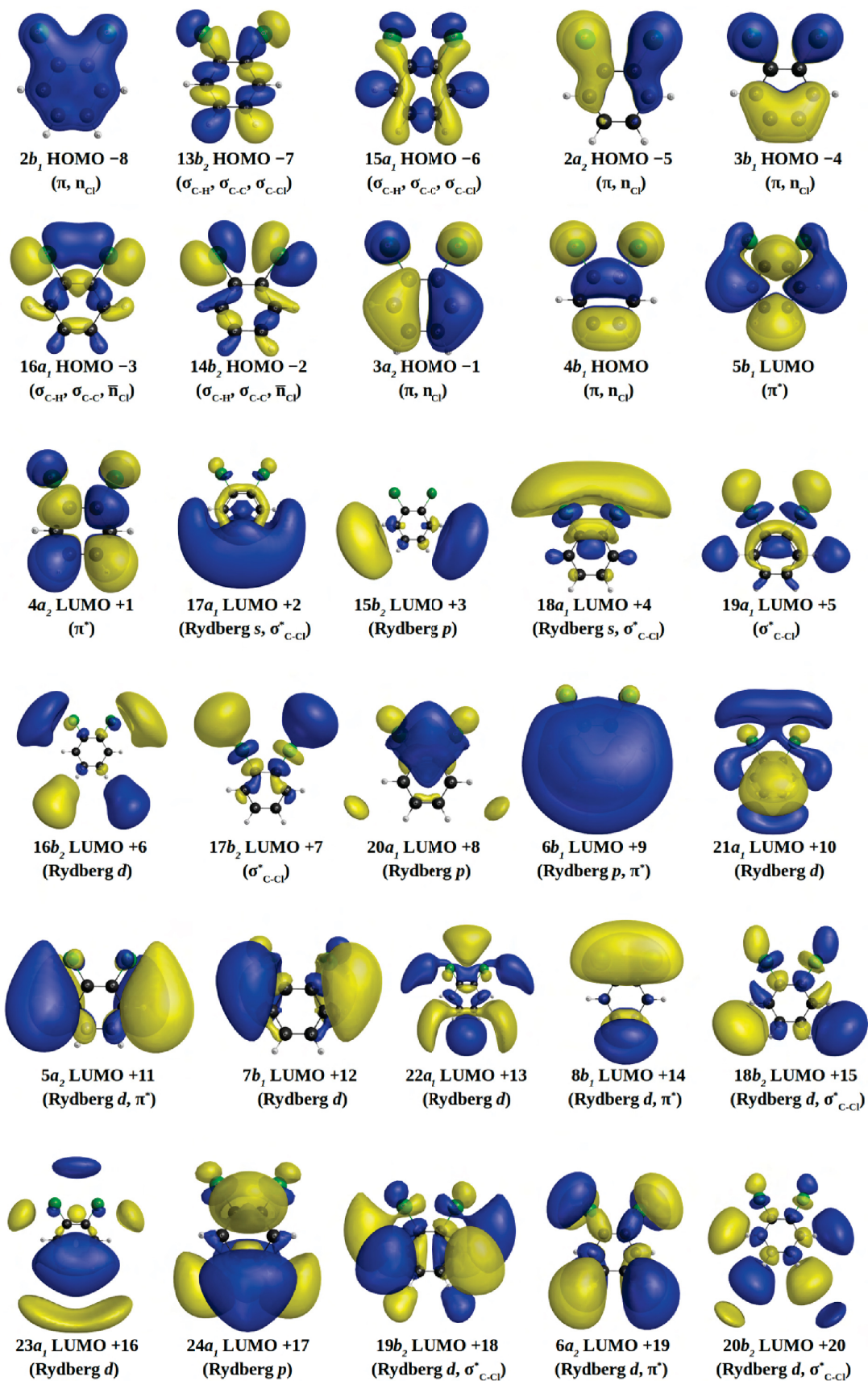


Figura 3.25: Representação de uma seleção adequada de orbitais do 1,2-diclorobenzeno, obtidos no cálculo TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP e a base aug-cc-pVDZ, gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

3.2.2.B As Séries de Rydberg

As menores energias de ionização experimentais, necessárias para calcular os defeitos quânticos associados às transições para orbitais de Rydberg com a equação (2.92), são retiradas do trabalho de Holland *et al.* [140] como sendo 9,075 eV $(4b_1)^{-1}$, 11,236 eV $(14b_2)^{-1}$, 11,769 eV $(16a_1)^{-1}$, e 11,897 eV $(3b_1)^{-1}$, e são todas verticais. Todos os possíveis membros das duas séries de Rydberg para as quais foi possível realizar a atribuição na região do VUV estão listados na tabela (3.8). Note que não houve tentativa de atribuir séries de Rydberg convergentes para $(3a_2)^{-1}\tilde{A}^2A_2$ [$(2E_1)_v = 9,643$ eV] e $(2a_2)^{-1}\tilde{E}^2A_2$ [$(6E_1)_v = 12,372$ eV], pois as transições eletrônicas $^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ são proibidas por dipolo.

Tabela 3.8: Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos do cátion $(4b_1)^{-1}\tilde{X}^2B_1$, $(14b_2)^{-1}\tilde{B}^2B_2$, $(16a_1)^{-1}\tilde{C}^2A_1$ e $(3b_1)^{-1}\tilde{D}^2B_1$ do 1,2-C₆H₄Cl₂. Séries de Rydberg convergindo para $(3a_2)^{-1}\tilde{A}^2A_2$ [$(2E_1)_v = 9,643$ eV] e $(2a_2)^{-1}\tilde{E}^2A_2$ [$(6E_1)_v = 12,372$ eV] são omitidas porque as transições $^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ são proibidas por dipolo devido à regras de seleção de simetria do grupo C_{2v}. Infelizmente, não foi possível determinar membros da Série $(np' \leftarrow 3b_1)$ relacionados à quinta energia de ionização vertical. As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas^a.

E_n	δ_ℓ	Atribuição	E_n	δ_ℓ	Atribuição	E_n	δ_ℓ	Atribuição
$(1E_1)_v = 9,075$ eV $(4b_1)^{-1}$			$(3E_1)_v = 11,236$ eV $(14b_2)^{-1}$			$(4E_1)_v = 11,769$ eV $(16a_1)^{-1}$		
$(ns \leftarrow 4b_1)$			$(ns \leftarrow 14b_2)$			$(ns \leftarrow 16a_1)$		
5,73(5)(l)	1,98	4s	7,84(5)(l)	2,00	4s	8,375	2,00	4s
7,656	1,90	5s	9,75(5)(o,f)	1,97	5s	10,25(7)(o,f)	2,00	5s
8,25(7)(o,f)	1,92	6s	10,38(6)(l)	2,00	6s			
8,54(8)(o,f)	1,92	7s	10,70(3)(l)	1,95	7s			
8,71(6)(o,f)	1,84	8s						
8,799	1,98	9s						
8,862	2,00	10s						
$(np \leftarrow 4b_1)$			$(np \leftarrow 14b_2)$			$(np \leftarrow 16a_1)$		
6,394	1,75	4p	8,54(8)(o,f)	1,75	4p	9,087	1,75	4p
7,78(1)(o,f)	1,76	5p	9,94(1)(l)	1,76	5p	10,491	1,74	5p
8,31(8)(o)	1,76	6p	10,46(8)(l)	1,79	6p			
8,58(9)(o)	1,71	7p	10,72(5)(l)	1,84	7p			
8,72(2)(o)	1,79	8p						
8,81(8)(o)	1,72	9p						
8,87(8)(f)	1,69	10p						
8,92(0)(o,f)	1,63	11p						
$(np' \leftarrow 4b_1)$			$(np' \leftarrow 14b_2)$			$(np' \leftarrow 16a_1)$		
N/E	N/A	4p'	9,05(3)(o,f)	1,50	4p'	9,60(4)(l)	1,49	4p'
7,98(4)(o,f)	1,47	5p'	10,11(3)(o,f)	1,51	5p'	10,65(2)(l)	1,51	5p'
8,426	1,42	6p'	10,55(2)(o)	1,54	6p'			

Continua na próxima página

8,62(8)(o)	1,48	7p'	10,77(0)(l)	1,54	7p'			
8,75(0)(o,f)	1,53	8p'						
8,84(0)(l,f)	1,39	9p'						
8,89(7)(o,f)	1,26	10p'						
8,92(6)(o,f)	1,44	11p'						
(nd ← 4b ₁)			(nd ← 14b ₂)			(nd ← 16a ₁)		
7,31(5)(l,f)	0,22	3d	9,51(5)(o,f)	0,19	3d	10,00(5)(o)	0,22	3d
8,12(2)(o,f)	0,22	4d	10,31(1)(o,f)	0,16	4d			
8,475	0,24	5d	10,65(2)(l)	0,17	5d			
8,67(3)(l,f)	0,18	6d						
8,78(4)(o)	0,16	7d						
(nd' ← 4b ₁)			(nd' ← 14b ₂)			(nd' ← 16a ₁)		
N/E	N/A	3d'	9,68(6)(l,f)	0,04	3d'	10,21(8)(o,f)	0,04	3d'
8,222	0,01	4d'	10,36(7)(l,f)	0,04	4d'			
8,52(7)(o)	0,02	5d'	10,67(5)(l)	0,07	5d'			
8,69(5)(l)	0,02	6d'						
8,799	0,02	7d'						
8,862	0,01	8d'						
(5E_I)_v = 11,897 eV (3b₁)⁻¹								
(ns ← 3b ₁)								
8,501	2,00	4s						
10,382	2,00	5s						
(np ← 3b ₁)								
9,20(8)(o)	1,75	4p						
10,604	1,76	5p						
(nd ← 3b ₁)								
10,13(8)(l,f)	0,22	3d						
(nd' ← 3b ₁)								
10,36(7)(l,f)	0,02	3d'						

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca. N/E: Não Encontrado; N/A: Não Atribuído (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).

Fim da tabela

O caráter de Rydberg das características de absorção é notavelmente observado acima de 5,2 eV, com estrutura fina sobreposta a ele. Em moléculas poliatômicas como o 1,2-diclorobenzeno, o espectro de fotoabsorção mostra a maioria das transições vibrônicas bastante intensificadas, tipicamente acima

dos membros mais baixos da série de Rydberg. Uma pesquisa bibliográfica não mostra atribuições de Rydberg anteriores.

A transição de Rydberg mais baixa ($n = 4$) convergindo para o estado fundamental eletrônico do cátion, $(4b_1)^{-1}$, é atribuída à excitação ($4s \leftarrow 4b_1$), com o primeiro membro a 5,73(5) eV e apresentando um defeito quântico $\delta_\ell = 1,98$. Outros membros de Rydberg de ordem superior da série ns , até $n = 11$, também são relatados na tabela (3.8). O primeiro membro da série np ($np \leftarrow 4b_1$) apresenta uma característica de absorção em 6,394 eV ($\delta_\ell = 1,75$), enquanto que para a série ($np' \leftarrow 4b_1$) não foi possível obter uma característica discernível no espectro de absorção para o seu primeiro membro ($4p'$). A tabela (3.8) também inclui duas séries nd , a saber ($nd \leftarrow 4b_1$) e ($nd' \leftarrow 4b_1$), onde apenas $3d$ é visível em 7,31(5) eV ($\delta_\ell = 0,22$), não sendo possível localizar o $3d'$. Outras transições para os membros de Rydberg nd e nd' , até $n = 7$ e 8, também são visíveis. As características em 8,54(8), 8,799 e 8,862 eV também podem ser atribuídas a $4p(14b_2)^{-1}$, $7d'(4b_1)^{-1}$ e $8d'(4b_1)^{-1}$, respectivamente. Observe-os nas figuras (3.26a), (3.26b) e (3.26c).

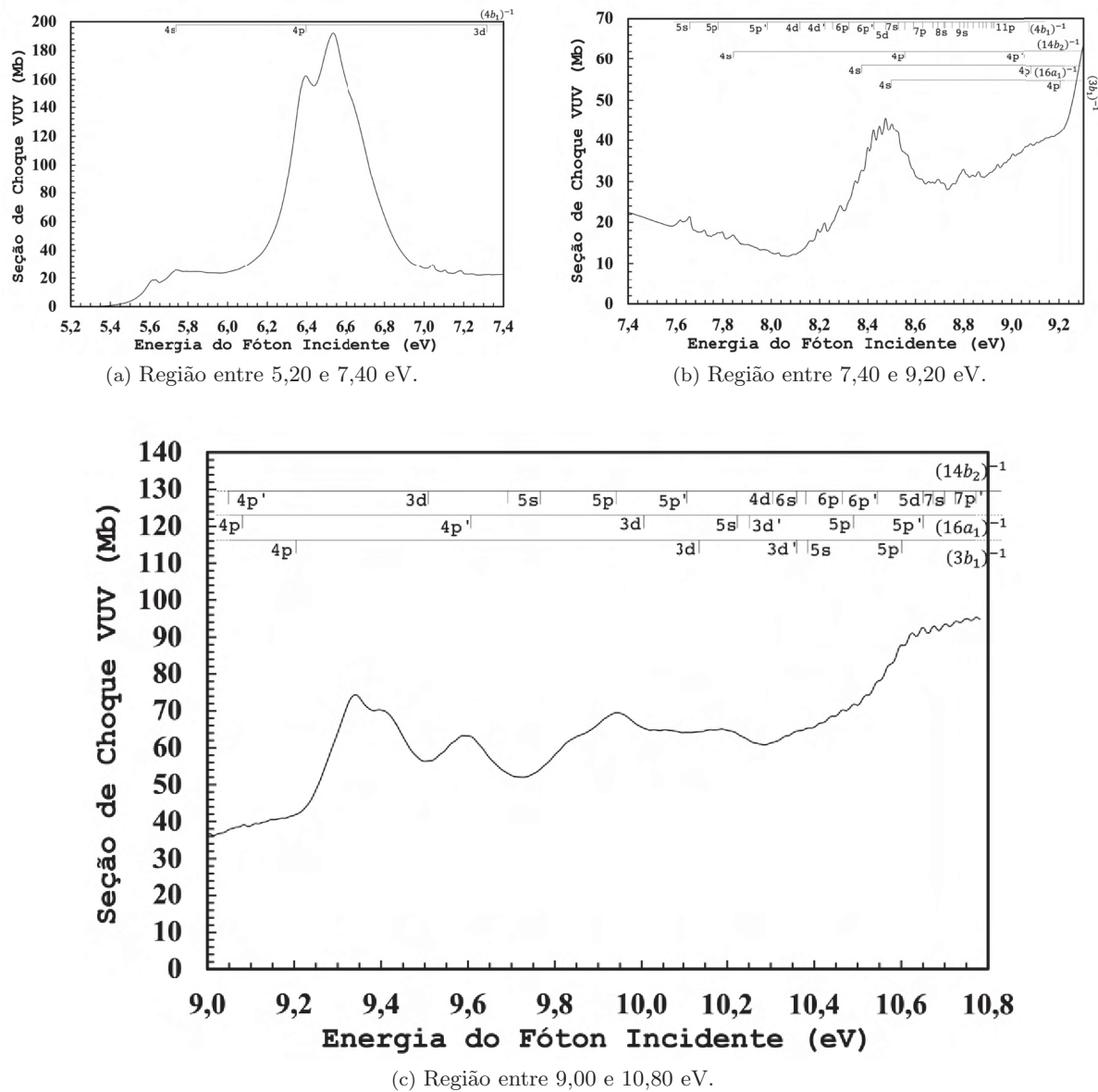


Figura 3.26: Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de Ortodichlorobenzene em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta *Microsoft® Excel®* [265].

A série de Rydberg convergindo para o segundo estado eletronicamente excitado do cátion, $(14b_2)^{-1}$, está listada na tabela (3.8), e foi atribuída às transições $(ns, np, np', nd, nd' \leftarrow 14b_2)$. Os primeiros membros dessas séries ($n = 4$ ou $n = 3$) estão associados a características em 7,84(5) eV ($\delta_\ell = 2,00$), 8,54(8) eV ($\delta_\ell = 1,75$), 9,05(3) eV ($\delta_\ell = 1,50$), 9,51(5) eV ($\delta_\ell = 0,19$) e 9,68(6) eV ($\delta_\ell = 0,04$). As características em 10,65(2) e 10,36(7) eV também podem ser atribuídas a $5p'(16a_1)^{-1}$ e $3d'(3b_1)^{-1}$.

A série de Rydberg convergindo para o terceiro estado eletronicamente excitado do cátion, $(16a_1)^{-1}$, foi atribuída às transições $(ns, np, np', nd, nd' \leftarrow 16a_1)$. Os primeiros membros dessas séries ($n = 4$ ou $n = 3$) apresentam características em 8,375 eV ($\delta_\ell = 2,00$), 9,087 eV ($\delta_\ell = 1,75$), 9,60(4) eV ($\delta_\ell = 1,49$), 10,00(5) eV ($\delta_\ell = 0,22$) e 10,36(7) eV ($\delta_\ell = 0,02$).

A série de Rydberg convergindo para o quarto estado eletronicamente excitado do cátion, $(3b_1)^{-1}$, foi atribuída às transições $(ns, np, nd, nd' \leftarrow 3b_1)$. Estas apresentam apenas alguns membros até $n = 5$ para as séries ns e np , com apenas $n = 3$ para nd . Infelizmente, não foi possível determinar membros para a série $(nd' \leftarrow 3b_1)$ convergindo para este estado catiônico. Atribuições para membros mais altos não foram realizadas porque eles se encontram fora da faixa de energia dos fótons investigada. Todos aqueles que foram possíveis de se determinar estão esquematicamente representado nos quatro painéis da figura (3.26).

As informações sobre os modos que contribuem para o espectro foram obtidas a partir dos principais modos vibracionais no espectro experimental de fotoelétrons de Holland *et al.* [140]. Estes são provenientes dos modos *in-plane ring breathing with C-Cl stretching*, $\nu'_7(a_1)$, *in-plane ring breathing with C-C stretching*, $\nu'_8(a_1)$, *in-plane ring breathing*, $\nu'_9(a_1)$, *symmetric C-Cl stretching*, $\nu'_{10}(a_1)$ e *in-plane C-Cl bending*, $\nu'_{11}(a_1)$ (veja a tabela (F.33), seção F.3 do apêndice F).

3.2.2.C A Curva de Energia Potencial Para o Modo Vibracional C-Cl *stretching*: Formação de Cl[•]

Realizamos cálculos em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-ccpVDZ no grupo de simetria $\mathbf{C}_1$ para obter curvas de energia potencial ao longo das coordenadas normais dos modos de vibração *symmetric C-Cl stretching*, $\nu'_{10}(a_1)$, e *in-plane C-Cl bending*, $\nu'_{11}(a_1)$. Os resultados para os dez primeiros estados excitados singletos juntamente com o estado fundamental estão mostrados nas figuras (3.27) e (3.28).

A figura (3.27) mostra que todos os estados possuem caráteres ligantes ao longo da coordenada do modo *symmetric C-Cl stretching*. A primeira transição eletrônica singlete-singlete excitada no espectro de fotoabsorção da figura (3.24), é atribuída a $\pi^*(5b_1) \leftarrow n_{\text{Cl}}/\pi(4b_1)$ (63%) + $\pi^*(4a_2) \leftarrow n_{\text{Cl}}/\pi(3a_2)$ (35%), $(1\ ^1B_2 \leftarrow \tilde{X}\ ^1A_1)$, e uma inspeção detalhada mostra vários *quanta* do modo *symmetric C-Cl stretching* na faixa de energia de 4,2 a 5,3 eV. Agora, olhando a curva de energia potencial, pode-se notar alguns cruzamentos evitados que são mais perceptíveis para os quatro estados excitados mais baixos entre 0,3 a_0 e 1,0 a_0 . Dentro da descrição da dinâmica nuclear de um comportamento adiabático nesses cruzamentos evitados, a natureza eletrônica do orbital inicialmente acessível pode mudar seu caráter à medida que os modos vibracionais dentro da estrutura molecular relaxam [veja a figura (3.29)]. Verificamos o caráter de algumas das transições eletrônicas do estado fundamental para cada estado excitado em diferentes deslocamentos interatômicos para inferir mecanismos internos de conversão. Esses resultados estão na figura (3.29) (veja, por exemplo, para o segundo e o terceiro estados excitados) e mostram a mudança de Rydberg para o caráter de valência à medida que se passa do encurtamento para o alongamento da ligação. Em alguns casos, há também a conversão interna de valência, de π^* para σ^* . Em energias mais altas, os poços de energia potencial tendem a ser mais rasos, o que pode resultar em um caráter mais dissociativo. Além disso, esses estados parecem quase degenerados na distância de equilíbrio $\Delta Q_{10} = 0\ a_0$ (por exemplo, do quarto ao sétimo estados excitados), porque se originam dos mesmos orbitais moleculares, ou seja, o HOMO ($n_{\text{Cl}}/\pi, 4b_1$) ou o HOMO-1 ($n_{\text{Cl}}/\pi, 3a_2$). Juntamente com os

estados remanescentes em energias acima de 7,0 eV, todos eles apresentam cruzamentos evitados ligeiramente acima da distância internuclear de equilíbrio. Isso pode gerar um caráter adiabático importante, que pode ser responsável pela conversão interna de Rydberg para valência no limite assintótico, onde a excisão da ligação C–Cl pode ser um mecanismo predominante, gerando radicais neutros de cloro, $\text{Cl}^\bullet$.

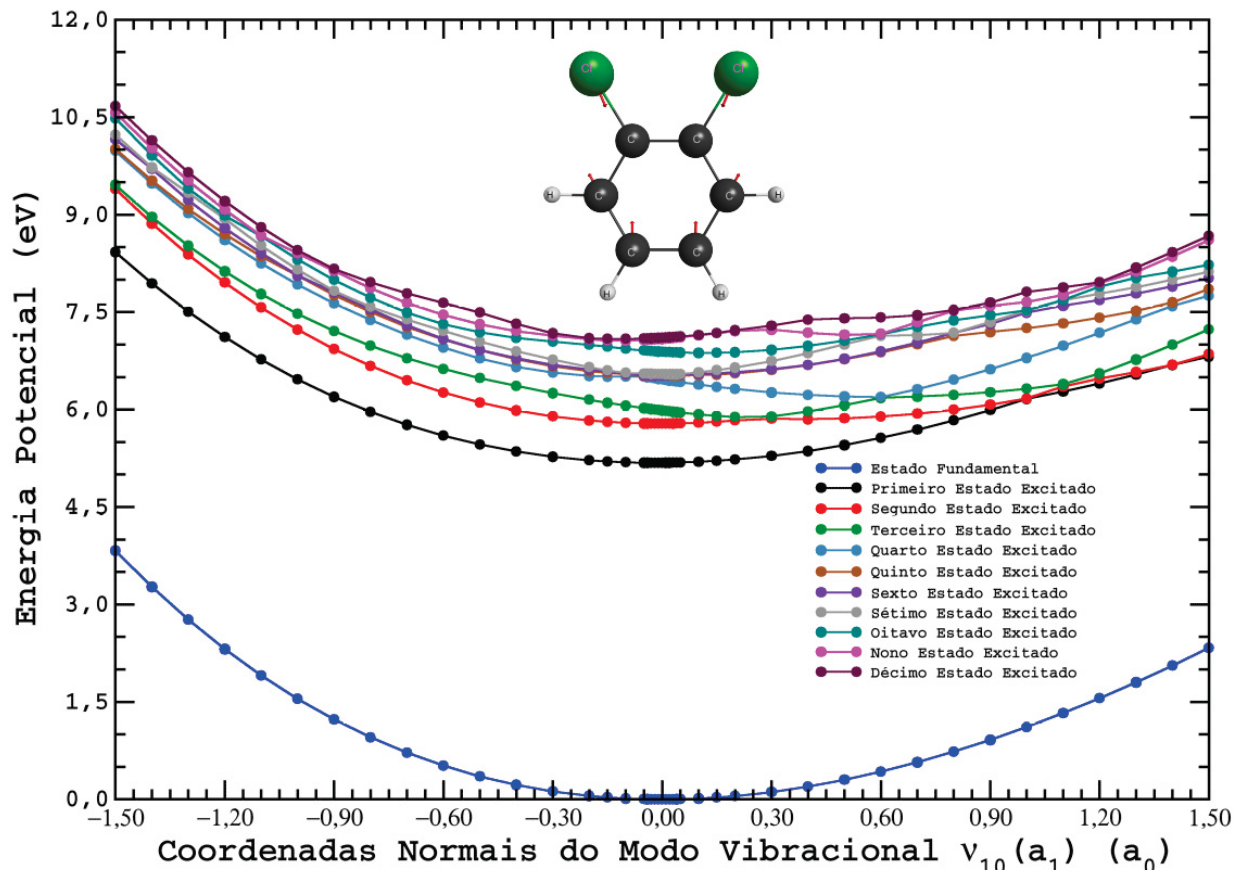


Figura 3.27: Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{10}(a_1)$ (*symmetric C–Cl stretching*) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane* C–Cl *bending*. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

3.2.2.D A Curva de Energia Potencial Para o Modo Vibracional *in-plane* C–Cl *bending*: Formação de Cl_2

Atentando-se na figura (3.28), ao longo do modo *in-plane* C–Cl *bending*, ν'_{11} . Uma comparação próxima com a figura (3.27) mostra semelhanças para os valores positivos das coordenadas normais, enquanto diferenças significativas são notadas à medida que os dois átomos de cloro são aproximados (parte para ΔQ_{11} negativa da curva (3.28)). No estado excitado mais baixo, à medida que se curvam as ligações C–Cl abaixo da distância internuclear e à medida que a barreira de aproximadamente 2 eV (a $-1,20 a_0$) é ultrapassada, os dois átomos de cloro podem se unir e arrebentar as ligações C–Cl, produzindo Cl_2 . Isso está em boa concordância com os dados de espectrometria de massa de tempo de voo de Kumar *et al.* [138] sobre o efeito geométrico das posições dos átomos de cloro em moléculas

de hexaclorobenzeno (C_6Cl_6) e 1,2-diclorobenzeno, produzindo o íon Cl_2^- . Neste estudo, através do experimento de transferência de elétrons reportado por Kumar *et al.* [138], essa formação de ânion é obtida após a captura de um elétron de baixa energia, com as duas ligações C–Cl mais próximas sendo excisadas enquanto os átomos de cloro se aproximam. Além disso, Kumar *et al.* [138] também demonstraram, com os métodos de extrapolação termoquímica quântica G4MP2 [315, 316] e CBS–QB3 [317, 318], que, nas moléculas neutras, o Cl_2 também pode ser formado por meio de estados de transição com uma barreira estimada para ser menor do que 2,0 eV. A curva de energia potencial do estado excitado mais baixo é quase degenerada com a do segundo estado excitado e, à medida que o modo de coordenada normal se afasta, ou seja, em direção a valores positivos, este estado pode atingir, com quase nenhum gasto energético, estados dissociativos em seus limites assintóticos próximos a algo em torno de $1,2 a_0$, onde pode ocorrer conversão interna de Rydberg para valência, como mostra a figura (3.30).

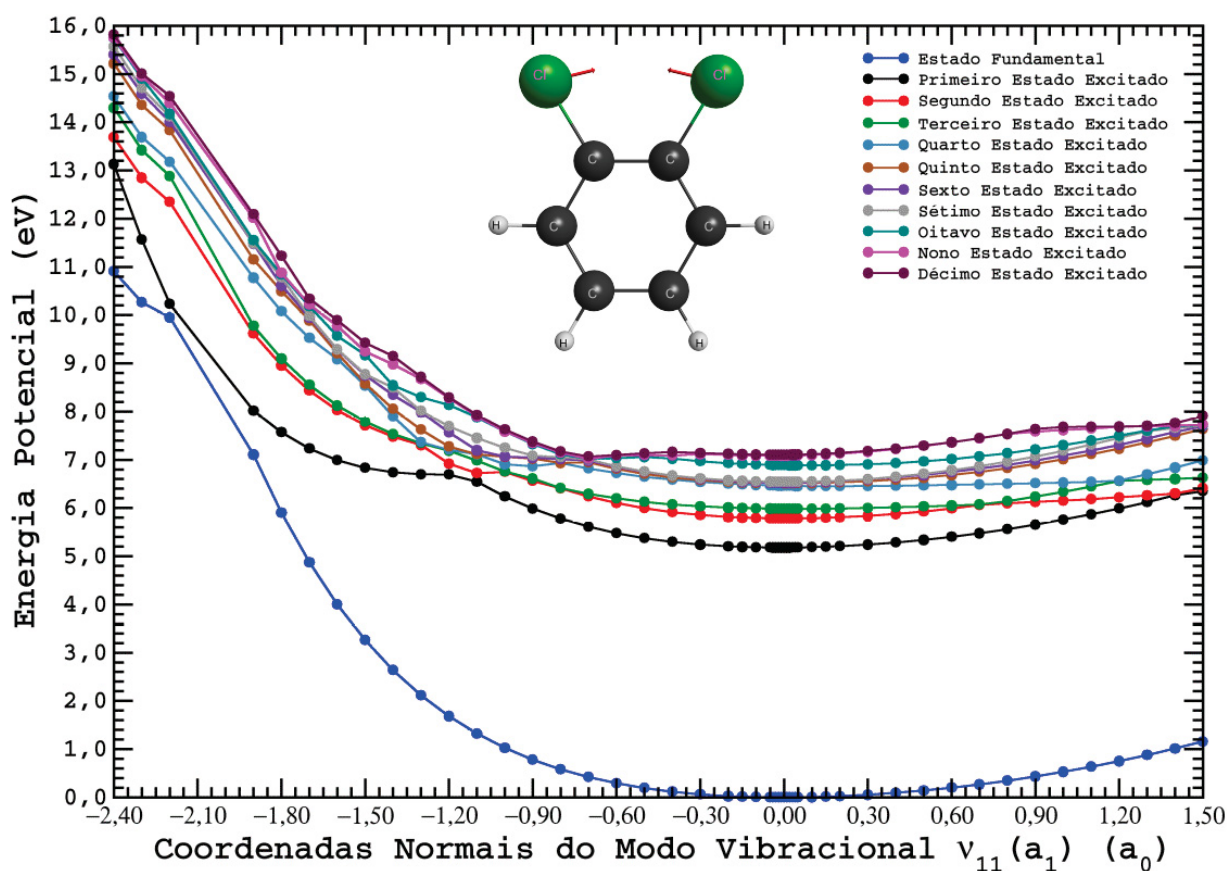


Figura 3.28: Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{11}(a_1)$ (*in-plane* C–Cl bending) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane* C–Cl bending. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta Grace [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica MacMolPlt [98].

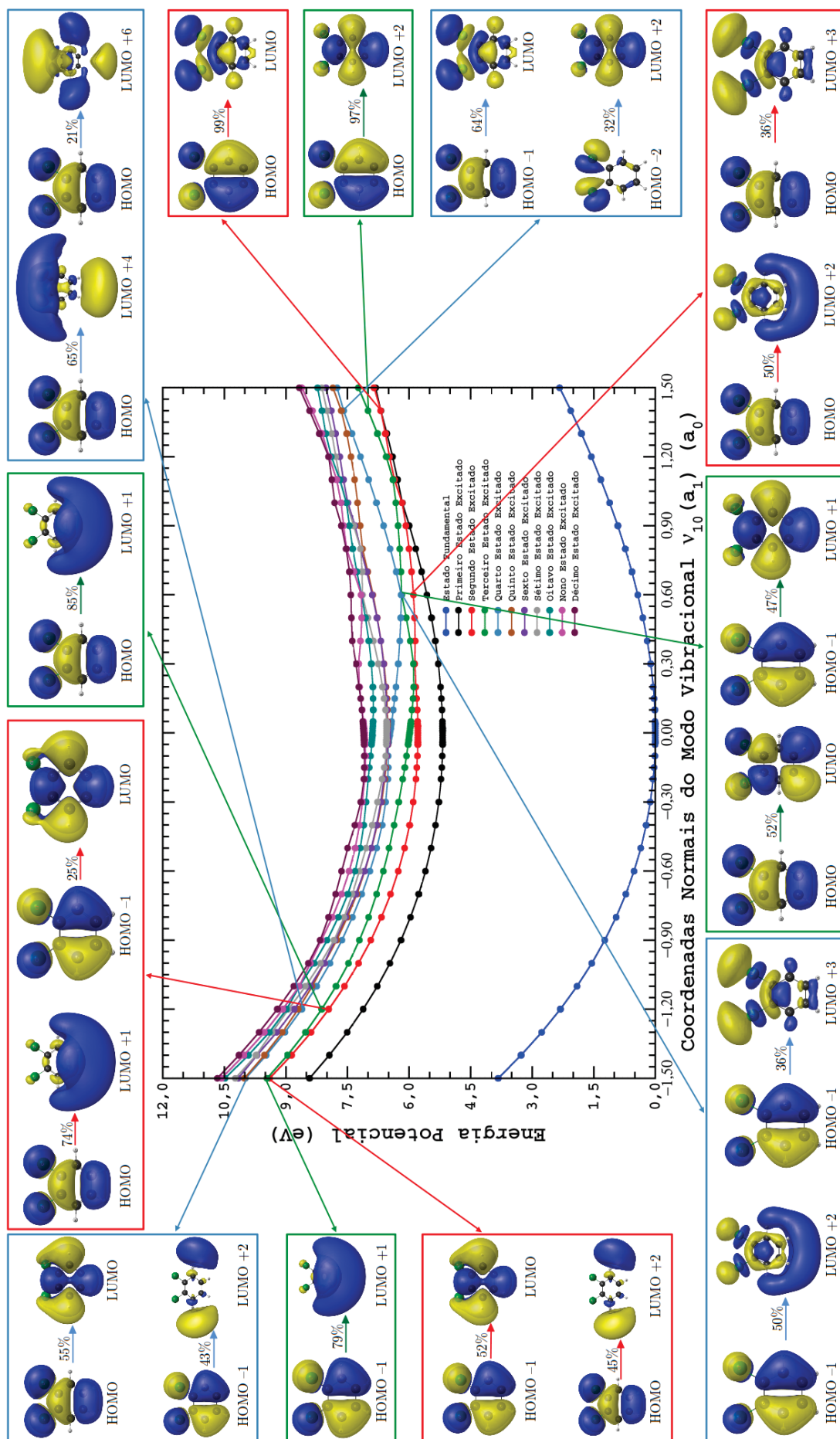


Figura 3.29: Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{10}(a_1)$ (*symmetric C-Cl stretching*) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane C-Cl bending*. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

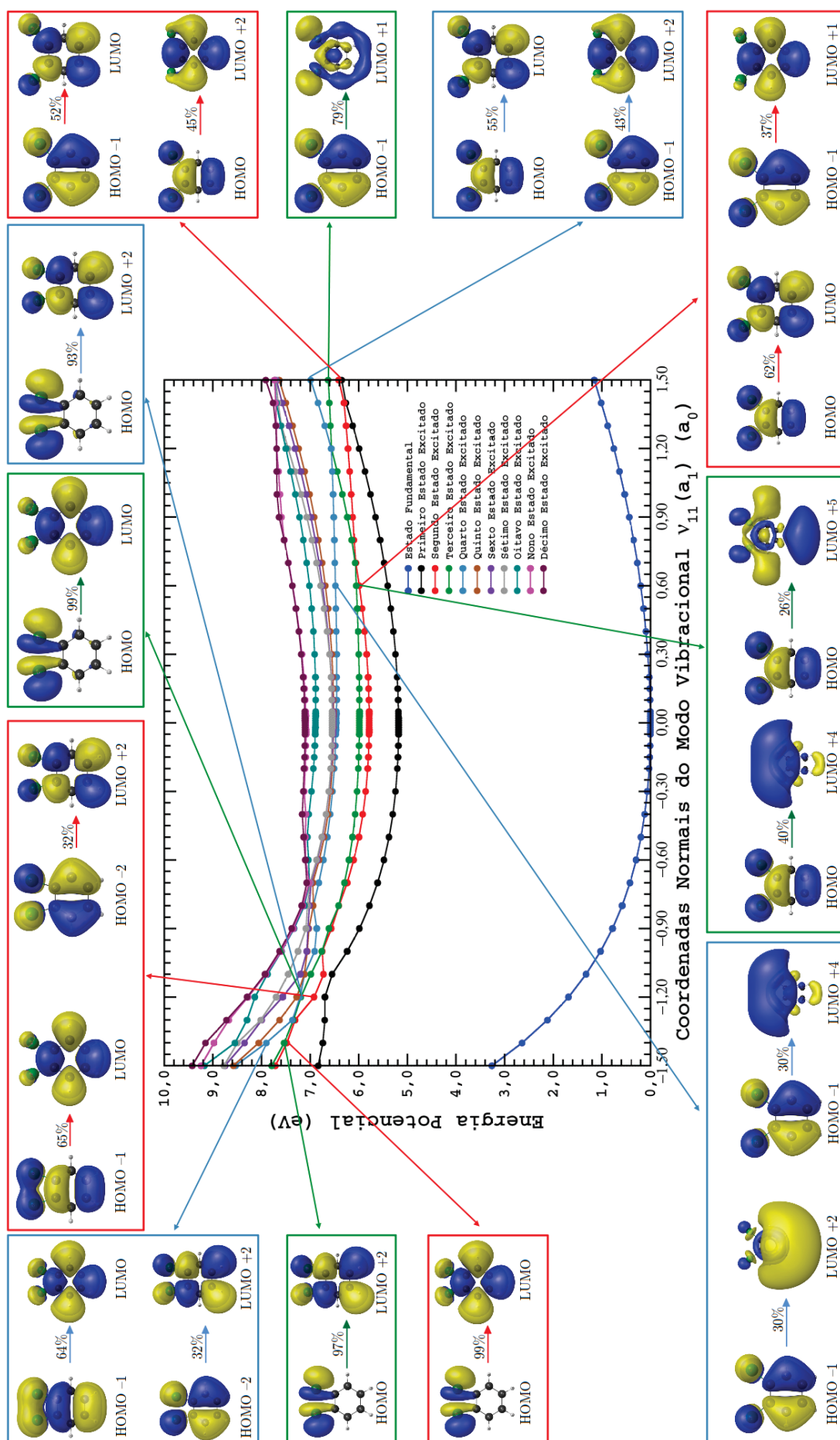


Figura 3.30: Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_{11}(a_1)$ (*in-plane* C-Cl bending) da molécula de 1,2-diclorobenzeno na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado, linha cinza é o sétimo estado excitado, linha azul-petróleo é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado e a linha encarnada é o décimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *in-plane* C-Cl bending. Gráfico central gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta Grace [307], e orbitais moleculares gerados com a interface gráfica MacMolPlt [98].

3.3 O Halogeneto Não-Cíclico: Tetracloreto de Carbono ou Tetraclorometano (CCl_4)

Finalmente, o último sistema molecular tratado nesta tese, o tetracloreto de carbono, que apresenta apenas uma conformação estável, que está devidamente apresentada na figura (3.31).

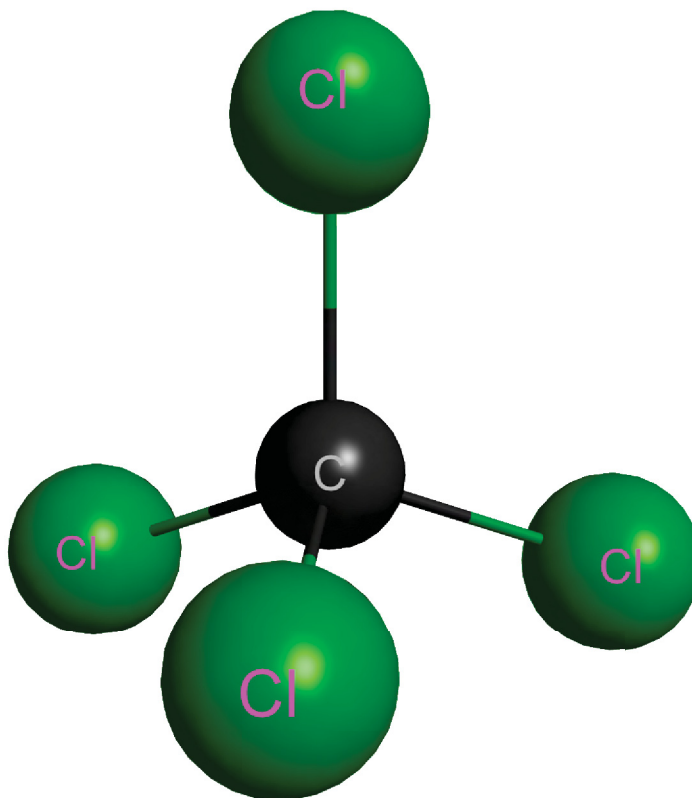


Figura 3.31: Modelo de hastes e esferas para a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4), obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. O tetracloreto de carbono pertence ao grupo pontual $\mathbf{T}_d$.

Pela última vez neste trabalho, antes de prosseguir com o cálculo de estados excitados e da seção de choque de fotoabsorção, seguindo o protocolo estabelecido na subsubseção 3.1.1.A fez-se testes para os 76 primeiros estados excitados no grupo pontual $\mathbf{T}_d$ (o número necessário para cobrir a faixa de energia do Ultravioleta a Vácuo) com a base aug-cc-pVDZ e variando os funcionais entre B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0. A configuração que melhor representou o espectro experimental foi com o funcional PBE0 e a base aug-cc-pVDZ, e esta foi escolhida para obter o espectro de estados eletronicamente excitados do CCl_4 .

3.3.1 O Espectro e a Seção de Choque

Na configuração TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ, foi obtida a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, apresentada na figura (3.32). Analisando a figura e o espectro de estados excitados, as primeiras estruturas em torno de 6,0 eV a 8,0 eV são transições do tipo $\sigma^* \leftarrow n_{\text{Cl}}$ de baixa magnitude, e por esta razão, a magnitude desta transição é de cerca de 10^{-1} . As transições de maior magnitude, entre 8,0 e 9,3 eV estão relacionadas com transições de valência do tipo $\sigma^* \leftarrow \sigma$, pois a sobreposição entre os orbitais responsáveis por tais transições é maior, e também transições para orbitais de Rydberg, que podem se originar tanto em orbitais σ quanto em orbitais n_{Cl} . Finalmente, acima de 7,80 eV, as transições para estados de Rydberg dominam (note que não há

transição atribuída para estados mistos valência-Rydberg, porque eles não estão presentes no espectro teórico). O acoplamento com os modos vibracionais, também presentes nesta região pelas estruturas finas e *quasi*-periódicas aparece, mas é menos visível do que nos derivados do benzeno e no nitrometano.

Nota-se que o acordo entre resultados teóricos e experimentais é bastante razoável, dentro do nível de cálculo efetuado, que não leva em conta o acoplamento com modos vibracionais. Um cálculo adicional em nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ mostrou-se pior do que o resultado com TD-DFT, e por isto, não será mencionado além daqui. Contudo, note que o primeiro estado que aparece no espectro experimental por volta de 6,156 eV não é detectado pelo cálculo teórico, pois este é feito na aproximação de Born-Oppenheimer, que não deu conta de descrever adequadamente tal estado. Este interessante fato, relacionado com o Efeito Jahn-Teller, será discutido posteriormente nesta seção

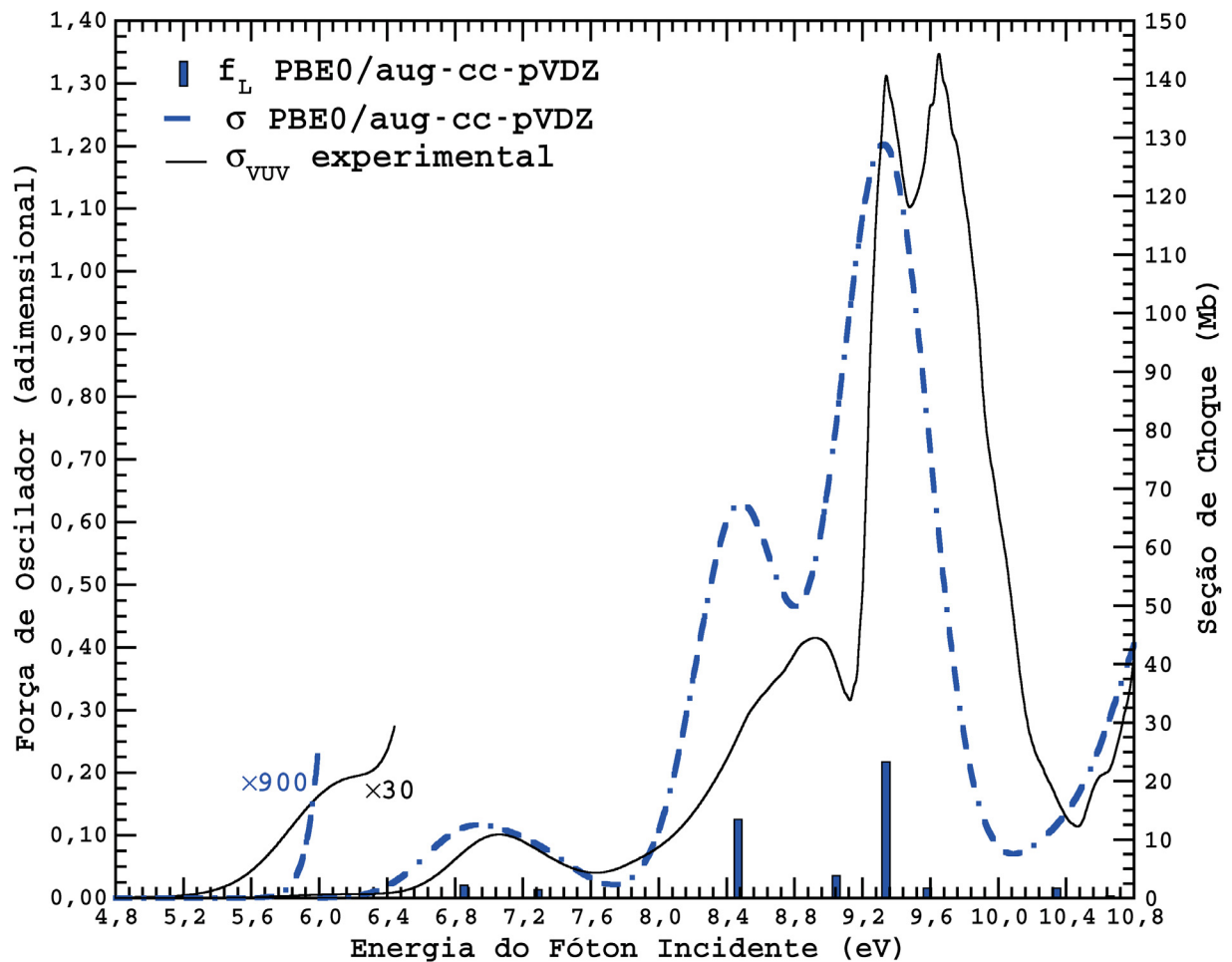


Figura 3.32: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 30 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

O tetracloreto de carbono pertence ao grupo pontual T_d , que é triplamente degenerado. Para uma análise adequada, os cálculos de estados excitados devem ser feitos no sub-grupo abeliano do T_d que possua o maior número de representações irredutíveis, a saber, o grupo C_{2v} . A configuração eletrônica de valência mais externa calculada em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ (que também vale para TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ) do estado $\tilde{X}^1A_1$, no grupo C_{2v} , é: $\cdots (14a_1)^2 (3a_2)^2 (15a_1)^2 (8b_1)^2 (8b_2)^2 (9b_2)^2 (4a_2)^2 (9b_1)^2$. Já no grupo T_d , esta se apresenta como sendo: $\cdots (2e)^4 (7t_2)^6 (2t_1)^6$. O caráter dos orbitais

ocupados² exibido na figura (3.33) mostra que o HOMO, $9b_1$, é o orbital de par solitário $3p$ do cloro (n_{Cl}), assim como os orbitais HOMO-1, $4a_2$, HOMO-2, $9b_2$, HOMO-6, $3a_2$ e HOMO-7, $14a_1$, também são n_{Cl} . Os outros orbitais a partir dos quais elétrons podem ser excitados, a saber HOMO-3, $8b_2$, HOMO-4, $8b_1$, e HOMO-5, $15a_1$, possuem caráter n_{Cl}/σ . Já os orbitais desocupados exibem as seguintes características, a saber, o LUMO, $16a_1$, é de valência, com caráter σ^* , assim como os orbitais LUMO+1, $10b_2$, LUMO+2, $10b_1$, e LUMO+3, $17a_1$. O orbital LUMO+4, $18a_1$, é Rydberg s , enquanto que os orbitais LUMO+5, $11b_1$, LUMO+6, $11b_2$, e LUMO+7, $19a_1$, são Rydberg p . Finalmente, os orbitais LUMO+8, $5a_2$, e LUMO+9, $20a_1$, são Rydberg d .

As características de fotoabsorção foram principalmente atribuídas a excitações eletrônicas, devido à promoção de um elétron desses orbitais ocupados para orbitais vazios de valência, Rydberg e mistos de valência-Rydberg. A tabela (3.9) mostra valores de energia e de força de oscilador para as transições dominantes. Já a estrutura fina no espectro de fotoabsorção, que aparece na figura (3.32), quando não atribuída a uma transição de Rydberg, são transições vibrônicas a partir dos principais modos vibracionais fundamentais.

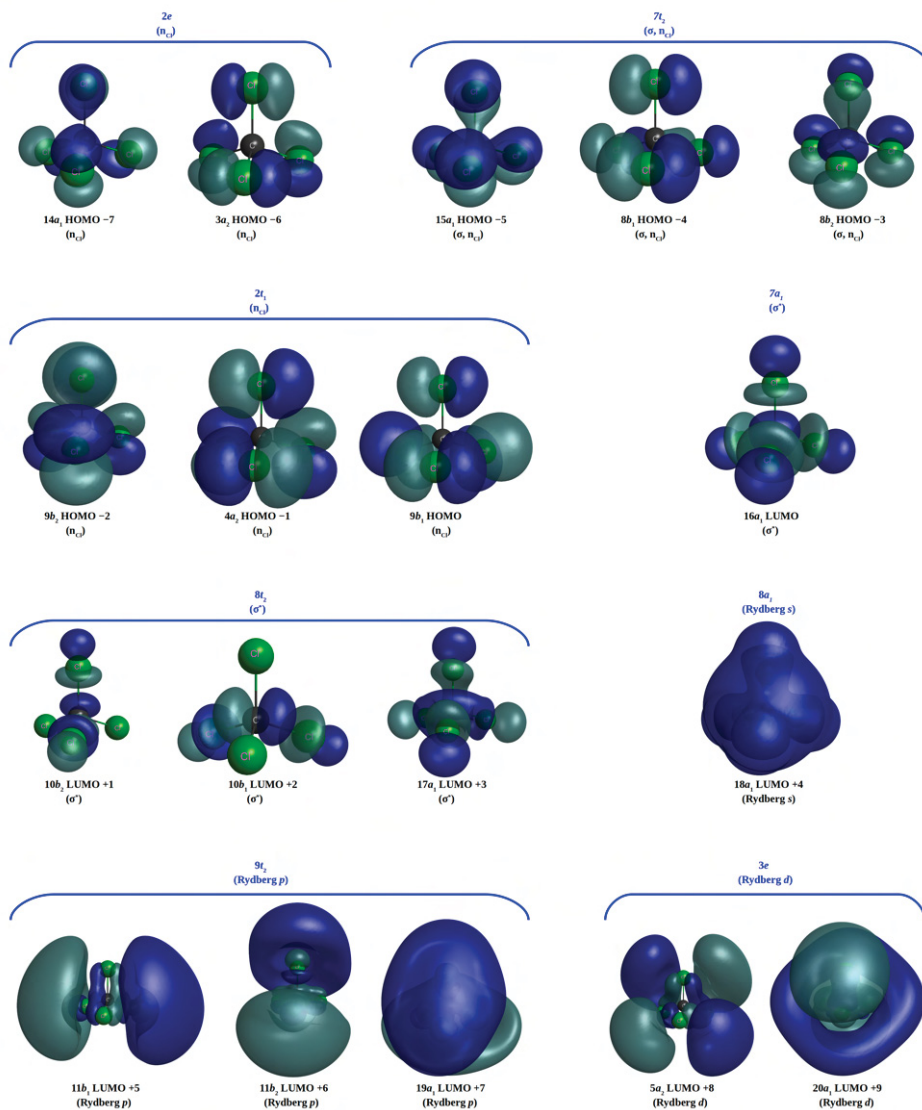


Figura 3.33: Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do tetracloreto de carbono, gerados em nível TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_{2v} (descrição em preto) e T_d (descrição em azul), obtidos com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

²Veja o destaque em azul da figura (3.33) para a descrição dentro do grupo T_d .

Tabela 3.9: Energias de excitação vertical, transições dominantes e forças de oscilador calculadas (TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ) para o tetracloreto de carbono (CCl_4) comparadas, sempre que possível, com os dados experimentais correspondentes. Transições proibidas, ${}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1$, ${}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1$, $E \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1$, $T_1 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1$ (T_d), omitidas.

Estado (C_{2v})	Estado (T_d)	E (eV)	f_L (adimensional)	Transições Dominantes	E (eV) (exp.)	σ (Mb) (exp.)
$\tilde{X}{}^1A_1$	$\tilde{X}{}^1A_1$	—	—	—	—	—
$2{}^1A_1$	$1{}^1T_2$	6,8534	0,020178	$\sigma^*(16a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (87%)	7,06(1)	10,67
$1{}^1B_2$				$\sigma^*(16a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_2)$ (87%)		
$1{}^1B_1$				$\sigma^*(16a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_1)$ (87%)		
$3{}^1B_1$	$3{}^1T_2$	8,4680	0,125469	$\sigma^*(10b_2) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (42%) + $\sigma^*(17a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_2)$ (42%)	8,92(9)	44,48
$3{}^1B_2$				$\sigma^*(10b_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (42%) + $\sigma^*(17a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_1)$ (42%) + $\sigma^*(10b_2) \leftarrow n_{Cl}(3a_2)$ (6%)		
$4{}^1A_1$				$\sigma^*(10b_2) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_2)$ (42%) + $\sigma^*(10b_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_1)$ (42%)		
$4{}^1B_2$	$4{}^1T_2$	9,0468	0,035801	$\sigma^*(10b_1) \leftarrow n_{Cl}(3a_2)$ (60%) + $\sigma^*(10b_2) \leftarrow n_{Cl}(14a_1)$ (20%) + $4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_2)$ (4%)	9,343	140,41
$4{}^1B_1$				$\sigma^*(10b_2) \leftarrow n_{Cl}(3a_2)$ (60%) + $\sigma^*(10b_1) \leftarrow n_{Cl}(14a_1)$ (20%) + $4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_1)$ (4%)		
$5{}^1A_1$				$\sigma^*(17a_1) \leftarrow n_{Cl}(14a_1)$ (80%) + $4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (4%)		
$5{}^1B_1$	$5{}^1T_2$	9,3393	0,217086	$4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_1)$ (54%) + $4p'(11b_2) \leftarrow n_{Cl}(4a_2)$ (16%) + $\sigma^*(10b_2) \leftarrow n_{Cl}(3a_2)$ (8%)	9,652	144,31
$5{}^1B_2$				$4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_2)$ (54%) + $4p(11b_1) \leftarrow n_{Cl}(4a_2)$ (16%) + $\sigma(10b_1) \leftarrow n_{Cl}(3a_2)$ (6%)		
$6{}^1A_1$				$4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (54%) + $4p(11b_1) \leftarrow n_{Cl}(9b_1)$ (16%) + $4p'(11b_2) \leftarrow n_{Cl}(9b_2)$ (16%)		
$7{}^1A_1$	$6{}^1T_2$	9,5838	0,015665	$4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (41%) + $4p(11b_1) \leftarrow n_{Cl}(9b_1)$ (28%) + $4p'(11b_2) \leftarrow n_{Cl}(9b_2)$ (28%)	10,26(4)	22,16
$6{}^1B_2$				$4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_2)$ (41%) + $4p(11b_1) \leftarrow n_{Cl}(4a_2)$ (28%)		
$6{}^1B_1$				$4s(18a_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_1)$ (41%) + $4p'(11b_2) \leftarrow n_{Cl}(4a_2)$ (28%)		
$8{}^1A_1$	$7{}^1T_2$	10,3442	0,015496	$4p(11b_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_1)$ (41%) + $4p'(11b_2) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(8b_2)$ (41%) + $3d(5a_2) \leftarrow n_{Cl}(4a_2)$ (14%)	—	—
$7{}^1B_1$				$4p(11b_1) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (41%) + $3d'(20a_1) \leftarrow n_{Cl}(9b_1)$ (11%)		
$7{}^1B_2$				$4p'(11b_2) \leftarrow n_{Cl}/\sigma(15a_1)$ (41%) + $3d'(20a_1) \leftarrow n_{Cl}(9b_2)$ (11%)		

^aO último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas.

3.3.2 A Quebra de Simetria: Efeito Jahn–Teller no Primeiro Estado Excitado

Após a excitação eletrônica a partir do estado fundamental de simetria degenerada de T_d , a molécula de CCl_4 se distorce, removendo a degenerescência e formando um sistema com menor simetria do que aquele na geometria de equilíbrio. Portanto, a transição de valência mais baixa a 6,156 eV, com uma seção de choque de 0,68 Mb, resulta de uma quebra de simetria relacionada à distorção causada pelo Efeito Jahn–Teller do tetracloreto de carbono no seu primeiro estado excitado. Isso não é obtido a partir dos cálculos presentes, onde a estrutura molecular é mantida congelada durante a excitação eletrônica. Note, na figura (3.34), que há um estado detectado experimentalmente próximo a 6,0 eV, mas que não aparece no cálculo a núcleos fixos na geometria de equilíbrio. Por esta razão, este é um estado dito *sombrio*, também conhecido como estado escuro ou opticamente proibido (do inglês, *dark state*), que só poderá ser visto teoricamente, se tornando portanto um estado *brilhante*, também conhecido como estado luminoso ou opticamente permitido (do inglês, *bright state*), se fizermos a movimentação dos núcleos de maneira adequada. Este estado é, na geometria de equilíbrio, proibido por regras de seleção dipolares de simetria, por se tratar de uma transição ${}^1T_1 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1$, que não é permitida por dipolo no grupo T_d .

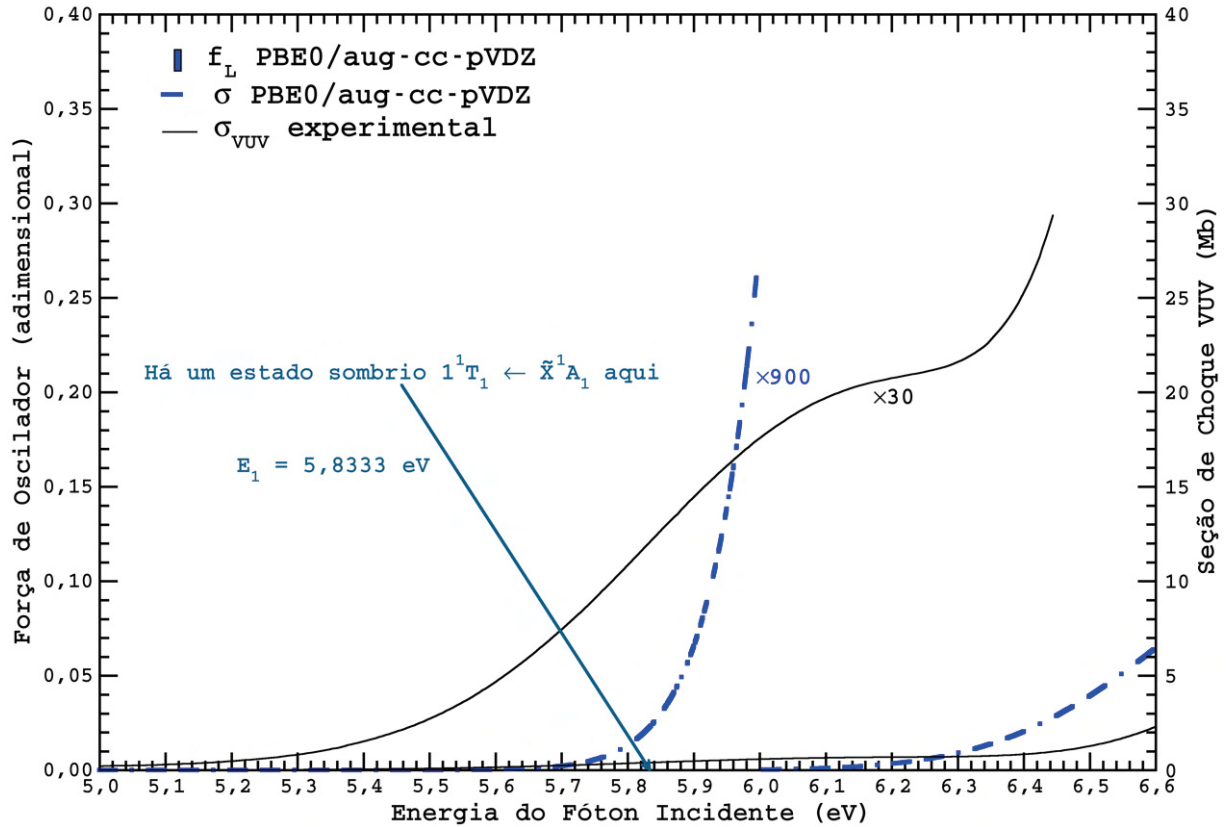


Figura 3.34: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono. As barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 30 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Para entender a intrincada dinâmica nuclear subjacente que governa tal transição eletrônica, investigamos as curvas de energia potencial para os sete estados singletos excitados mais baixos ao longo do modo *degenerate deformation*, $\nu'_4(t_2)$ (em unidades a_0), pois tal modo foi reportado como estar populado à temperatura ambiente por Chakraborty *et al.* [159, 160]. Os cálculos foram realizados em nível TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ no grupo de simetria C_1 e estão na figura (3.35). Observando a figura (3.35),

ela mostra que todos os estados excitados são degenerados na posição equilíbrio e se dividem à medida que nos afastamos da posição de referência, ou seja, $0 a_0$. Os estados excitados triplamente degenerados mais baixos dão origem a uma curva de energia potencial bastante rasa [linha preta na figura (3.35)] por volta de $-0,9 a_0$ (e até mesmo em torno de $1,0 a_0$), que corresponde à primeira transição eletrônica singleto–singleto com força de oscilador não nula, com valor em torno de $f_L = 0,001404$, e com uma energia de excitação vertical teórica de 5,833 eV, em razoável concordância com o valor experimental de 6,156 eV, que é atribuído à promoção de um elétron do orbital de par solitário n_{Cl} para um orbital molecular σ^* antiligante. As curvas de energia potencial apresentadas na figura (3.35) mostram como a quebra de simetria remove parcialmente a degenerescência e permite descrever corretamente a banda de absorção cujo máximo está em 6,156 eV. E também é um exemplo da falha da aproximação de Born–Oppenheimer, pois um cálculo a núcleos fixos não descreve a banda mencionada.

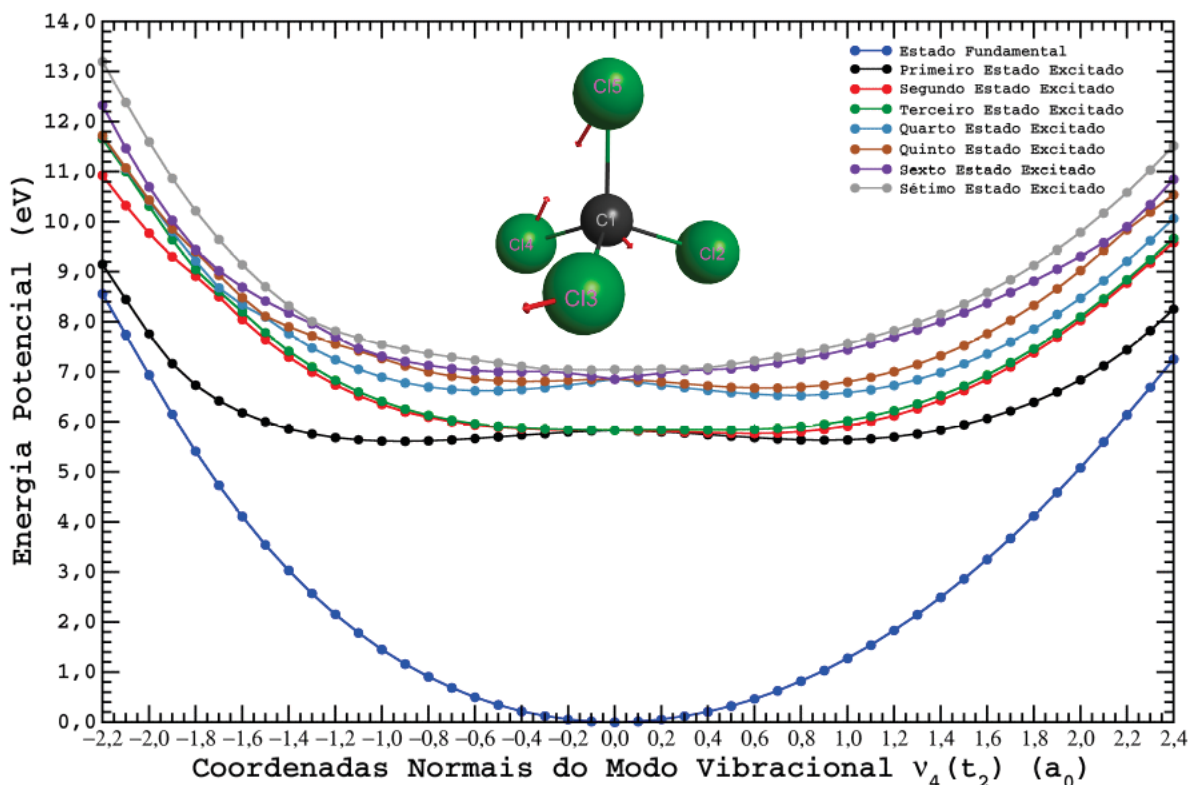


Figura 3.35: Curva de energia potencial para o modo vibracional $\nu_4(t_2)$ (*degenerate deformation*) da molécula de tetracloreto de carbono na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha azul-acinzentada é o quarto estado excitado, linha marrom é o quinto estado excitado, linha roxa é o sexto estado excitado e a linha cinza é o sétimo estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção oscilatória do modo vibracional *degenerate deformation*. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

É interessante notar que o estado fundamental eletrônico do cátion do tetracloreto de carbono não é estável no grupo pontual T_d , e sua estrutura molecular sofre uma mudança de geometria considerável para reduzir sua simetria, tornando-se assim mais estável. Esse é o chamado Efeito Jahn–Teller Estático para o cátion CCl_4^+ , que também é conhecido para a molécula precursora do tetracloreto de carbono, o metano (CH_4), cujo cátion CH_4^+ também apresenta o Efeito Jahn–Teller Estático [295], assim outros tetrahaletos de carbono (CX_4^+ , $X = F, Cl, Br$) [144] também o apresentam. O efeito Jahn–Teller para o primeiro estado eletronicamente excitado do metano neutro também é conhecido, e aparece, por exemplo, em espalhamento de elétrons por moléculas de metano [319].

3.3.3 As Séries de Rydberg

As menores energias de ionização experimentais, necessárias para calcular os defeitos quânticos associados às transições para orbitais de Rydberg com a equação (2.92), são retiradas do trabalho de Basset e Lloyd [170]. As atribuições foram feitas para a segunda energia de ionização adiabática de $(2E_I)_{\text{ad}} = 12,270 \text{ eV } (7t_2)^{-1}$. Todos os possíveis membros das cinco séries de Rydberg para as quais foi possível realizar a atribuição na região do VUV estão listados na tabela (3.10). Note que não houve tentativa de atribuir séries de Rydberg convergentes para $(2t_1)^{-1} \tilde{X} \ ^2T_1$, pois as transições eletrônicas $^1T_1 \leftarrow \tilde{X} \ ^1A_1$ são proibidas por dipolo. Séries de Rydberg convergindo para energias de ionização mais altas estão fora do alcance de energia do fóton VUV.

Tabela 3.10: Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para o estado eletrônico do cátion $(7t_2)^{-1} \tilde{A} \ ^2T_2$ do CCl_4 . Séries de Rydberg convergindo para $(2t_1)^{-1} \tilde{X} \ ^2T_1$ [$(1E_I)_{\text{ad}} = 11,470 \text{ eV}$] são omitidas porque as transições $^1T_1 \leftarrow \ ^1A_1$ são proibidas por dipolo devido à regras de simetria do grupo $\mathbf{T_d}$. As séries de Rydberg que convergem para energias de ionização mais elevadas situam-se fora da faixa de energia do espectro de fotoabsorção atual, e portanto, também estão omitidas^a.

E_n	δ_ℓ	Atribuição
$(2E_I)_{\text{ad}} = 12,270 \text{ eV } (7t_2)^{-1}$		
$(ns \leftarrow 7t_2)$		
8,29(2)(l)	1,98	$4s$
10,74(9)(o,f)	2,00	$5s$
$(np \leftarrow 7t_2)$		
9,60(4)(o)	1,74	$4p$
$(np' \leftarrow 7t_2)$		
10,26(4)(o,f)	1,39	$4p'$
$(nd \leftarrow 7t_2)$		
10,61(5)(o)	0,13	$3d$
$(nd' \leftarrow 7t_2)$		
10,74(9)(o,f)	0,00	$3d'$

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).

Estados de Rydberg neste espectro de fotoabsorção só são observado acima de 8,5 eV, porque a excitação eletrônica do estado fundamental neutro do CCl_4 para a série de Rydberg convergindo para o estado fundamental eletrônico do cátion $(2t_1)^{-1}$ é proibida por dipolo. A transição de Rydberg mais baixa ($n = 4$) convergindo para o primeiro estado excitado eletrônico iônico, $(7t_2)^{-1}$ é atribuída à excitação $(4s \leftarrow 7t_2)$, com o primeiro membro em 8,92(9) eV e com um defeito quântico $\delta_\ell = 1,98$. Outros trabalhos relatam tal característica em 8,859 eV [153], 8,94 eV [156], 8,853 eV [155] e 8,87 eV [183]. O membro $5s$ de Rydberg ($5s \leftarrow 7t_2$) da série está em 10,74(9) eV com $\delta_\ell = 2,00$. O primeiro membro da série np ($4p \leftarrow 7t_2$) possui uma característica de absorção em 9,60(4) eV, $\delta_\ell = 1,74$, enquanto Causley e Russell [153] relataram em 9,611 eV, Ho [156] em 9,67 eV e Russell *et al.* [155] em 9,596 eV. Para a série $(np' \leftarrow 7t_2)$, a característica de absorção $n = 4$ atribuída está em 10,26(4) eV com um defeito quântico $\delta_\ell = 1,39$, e é o $(4p' \leftarrow 7t_2)$. Finalmente, também foi possível determinar um membro de cada uma das séries $(nd \leftarrow 7t_2)$ e $(nd' \leftarrow 7t_2)$, onde apenas $3d$ e $3d'$ são discerníveis em 10,61(5) eV, $\delta_\ell = 0,13$ ($3d \leftarrow 7t_2$) e 10,74(9) eV, $\delta_\ell \approx 0,00$ ($3d' \leftarrow 7t_2$), com a primeira relatada por Ho [156] em 10,63 eV. Nenhuma atribuição adicional para membros superiores da série de Rydberg foi realizada porque essas características estão fora da faixa de energia dos fótons investigada. As transições de Rydberg no

espectro de absorção são acompanhadas por estruturas finas, cujas principais contribuições são dos modos *degenerate stretching* e *degenerate deformation* (veja a tabela (F.40), seção F.4 do apêndice F).. Todas os membros de séries de Rydberg que foram possíveis de se identificar estão representados esquematicamente na figura (3.36).

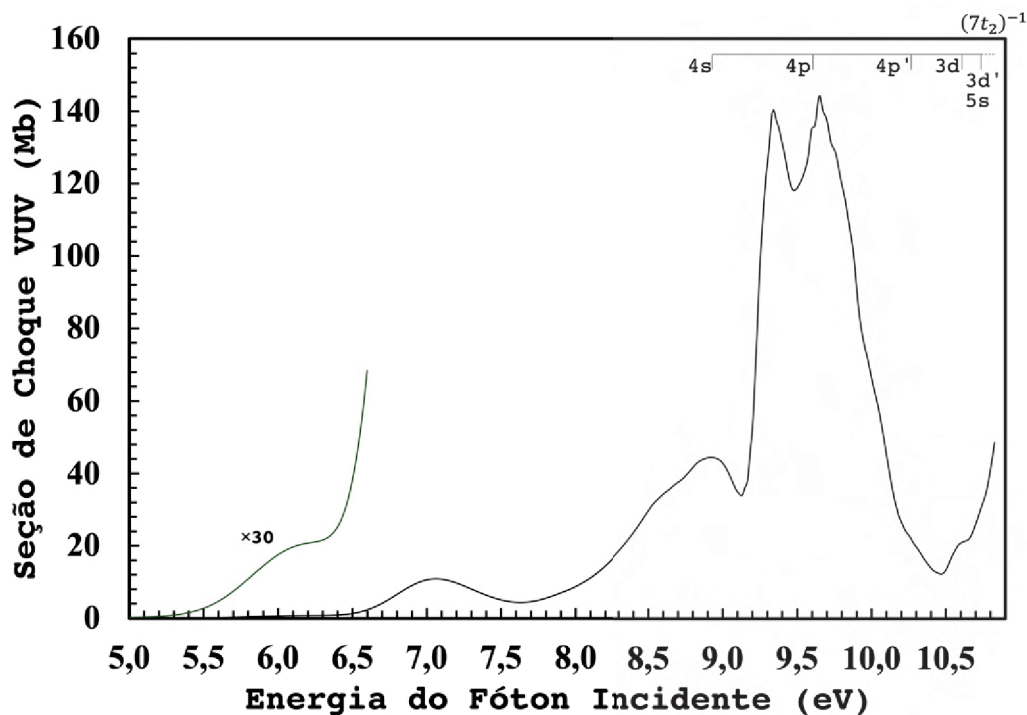


Figura 3.36: Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono em linha preta cheia e em linha verde escura para a região magnificada em 30 vezes, com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta *Microsoft® Excel®* [265].

3.3.4 As Curvas de Energia de Potencial: Dissociação e Formação de Cloro

Para investigar uma possível dissociação molecular neutra com formação de cloro atômico, fizemos curvas de energia potencial estirando e comprimindo de maneira rígida as coordenadas reativas C1–Cl3 e Cl2–C1–Cl3, com os resultados mostrados nas figuras (3.37) e (3.38). A remoção de um ou dois átomos de cloro, já em energias maiores do que 6 eV, pode ocorrer por meio do acesso aos estados eletrônicos excitados mais baixos dentro da região de Franck–Condon. Na figura (3.37), mostra-se que, após a excitação eletrônica a partir do estado fundamental, os estados excitados triplamente degenerados na geometria de equilíbrio da molécula neutra são acessados. À medida que o pacote de ondas nucleares evolui, um único átomo de cloro pode ser formado acima do limite assintótico com um excesso de energia cinética (o primeiro e o segundo estados excitados duplamente degenerados, linhas preta e vermelha, respectivamente) ou pode simplesmente tunelar através da barreira, desde que a amplitude da função de onda seja diferente de zero (terceiro estado excitado, linha verde).

No entanto, quando duas ligações C–Cl são estiradas, a formação de Cl + Cl pode não ser operativa em toda a faixa de energia do estado fundamental até 8 eV, como mostra a figura (3.38). Isso se deve à profundidade das curvas de energia potencial acessíveis dentro da região de Franck–Condon, que dificilmente pode levar aos limites assintóticos. Isso demonstra o mecanismo relevante de flexão (ou dobramento, do inglês “*bending*”) C–Cl que pode estar operando com radical diclorometileno, $\text{CCl}_2^\bullet$, o que está em perfeita concordância com espectroscopia de fluorescência [165, 166] e a formação vista por espectrometria de massa de tempo de voo do íon CCl_2^+ em experimentos de transferência de elétrons [184].

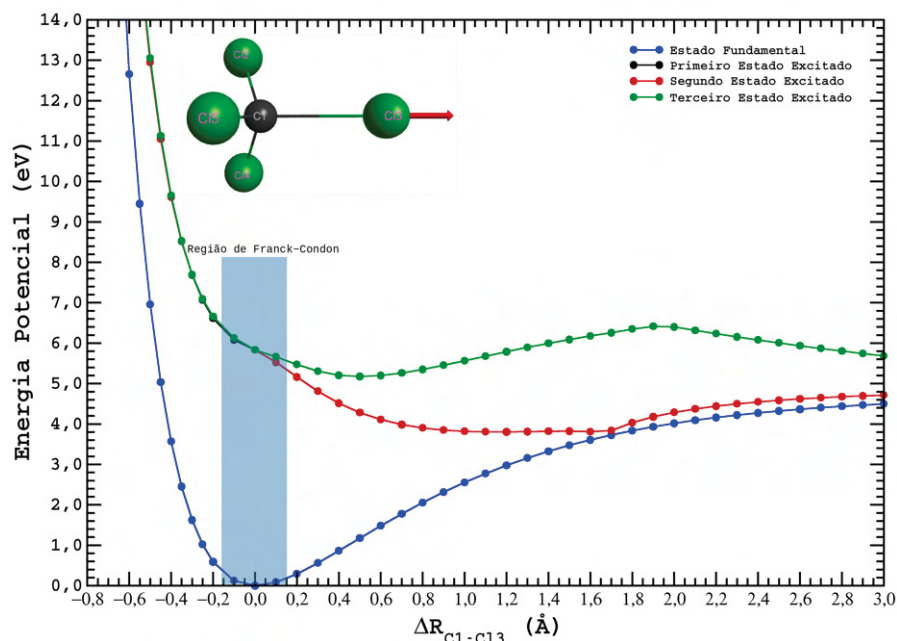


Figura 3.37: Curva de energia potencial para compressão e estiramento da ligação C1-Cl3 da molécula de tetracloreto de carbono na aproximação adiabática. Todas as curvas têm círculos. O retângulo azul sombreado é a região de Franck-Condon. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado e a linha verde é o terceiro estado excitado. A seta vermelha no modelo de hastes e esferas da molécula representa a direção do movimento ao longo da ligação C1-Cl3. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

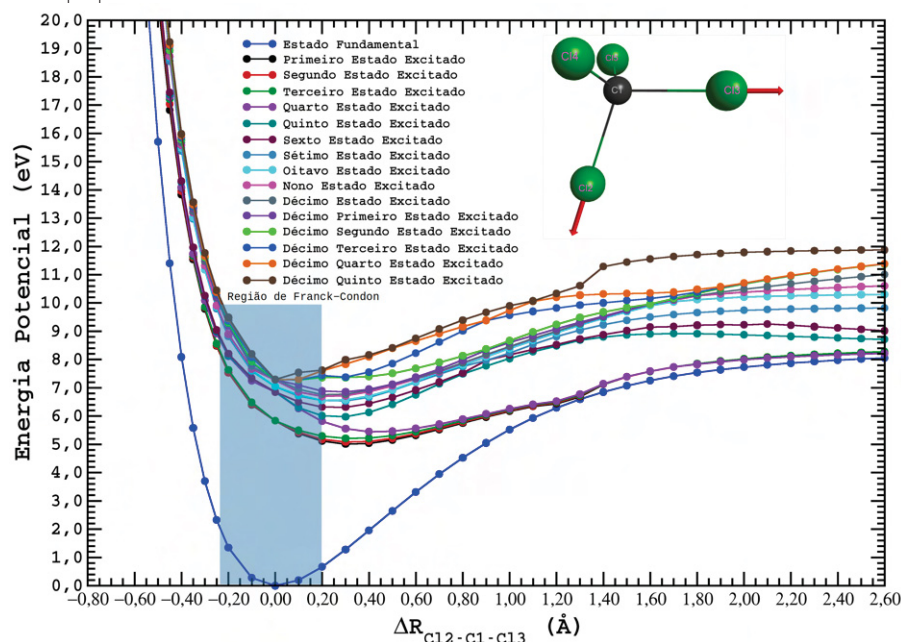


Figura 3.38: Curva de energia potencial para compressão e estiramento das ligações C1-Cl3 e C1-Cl2 da molécula de tetracloreto de carbono na aproximação adiabática. O retângulo azul sombreado é a região de Franck-Condon. Todas as curvas têm círculos. Linha azul é o estado fundamental, linha preta é o primeiro estado excitado, linha vermelha é o segundo estado excitado, linha verde é o terceiro estado excitado, linha roxa é o quarto estado excitado, linha verde-petróleo é o quinto estado excitado, linha encarnada é o sexto estado excitado, linha azul-acinzentada é o sétimo estado excitado, linha ciano é o oitavo estado excitado, linha magenta é o nono estado excitado, linha cinza é o décimo estado excitado, linha púrpura é o décimo primeiro estado excitado, linha verde claro é o décimo segundo estado excitado, linha azul real é o décimo terceiro estado excitado, linha laranja é o décimo quarto estado excitado e a linha marrom é o décimo quinto estado excitado. As setas vermelhas no modelo de hastes e esferas da molécula representam a direção do movimento ao longo das ligações C1-Cl3 e C1-Cl2. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307], e modelo de hastes-e-esferas da molécula gerado com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Capítulo IV

AS CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi realizado o estudo do espectro de estados eletronicamente excitados por cálculos de estrutura eletrônica e por fotoabsorção do ultravioleta a vácuo. Também foi realizado o cálculo de seções de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, no regime do Ultravioleta a Vácuo, para nitrocarbonetos (nitrometano e nitroetano), derivados do Benzeno (4-fluortolueno e 1,2-diclorobenzeno) e um halogeneto não-cíclico (tetracloreto de carbono). Os estados fundamentais dos sistemas moleculares foram descritos (otimização da geometria) utilizando o método da Teoria do Funcional da Densidade [25–28, 320–323] (descrito na seção B.3 do Apêndice B), com o auxílio do pacote GAMESS [187, 188] e da interface gráfica MacMolPlt [98]. A partir da geometria otimizada de cada sistema molecular, foram obtidos espectros de estados eletronicamente excitados, em acoplamento de spin apenas singlete, utilizando o método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo em resposta linear [28, 324–331], que também está disponível no pacote GAMESS. Com os resultados do espectro de estados excitados (energias de excitação e forças de oscilador), foi possível obter a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado (o desenvolvimento de um programa para obter tal seção de choque foi parte integrante do desenvolvimento deste trabalho, e está no Apêndice D). Para ambos os sistemas, determinamos estados de valência, estados de Rydberg nas transições dentro da faixa de energia conhecida por VUV.

Foram obtidas, também, curvas de potencial para os estados fundamental e alguns eletronicamente excitados, que auxiliaram na compreensão de alguns fenômenos aqui estudados. Através dessas curvas, foi possível prever o caráter pré-dissociativo (um estado dito super-excitado) dos dois nitrocarbonetos, e sua maior significância no nitrometano do que no nitroetano. Observou-se, para estes dois sistemas, a conversão interna de orbitais de Rydberg em orbitais de valência para inferir sobre o caráter pré-dissociativo em relação ao referido estado eletronicamente excitado. Obter curvas de energia potencial também mostrou-se uma ferramenta bastante eficaz para uma análise refinada de características do ortodichlorobenzeno e do tetracloreto de carbono. Para este halobenzeno, foram feitas duas curvas, mas dessa vez, não apenas variando rigidamente uma coordenada dita reativa, como foi no caso da coordenada definida pela ligação C–N nos nitrocarbonetos. Desta vez, tais curvas foram obtidas variando as coordenadas de um modo vibracional específico, a saber, o modo $\nu_{11}(a_1)$ (*in-plane* C–Cl *bending*) e o modo $\nu_{10}(a_1)$ (*symmetric* C–Cl *stretching*). A construção dita “seguindo” o modo vibracional é mais robusta do que a variação rígida de uma única coordenada específica, e possibilitou analisar a dissociação molecular neutra, resultando em fragmentos de $\text{Cl}^\bullet$ e Cl_2 . Nestas curvas, foi observada a conversão interna de orbitais de Rydberg em orbitais de valência e ainda, vimos que a dissociação neutra que gera cloro molecular é mediada por uma barreira, ao passo que a mesma, quando iônica, não apresenta barreira.

No caso do halogeneto não-cíclico, o uso de curvas de energia potencial, além de mostrarem dissociação neutra gerando Cl e 2Cl , também tornou possível mostrar que o primeiro estado excitado é

um estado dito sombrio, proibido por regras de seleção de simetria *a priori*, mas que torna-se um estado dito brilhante aparecendo no espectro devido ao acoplamento vibracional com o modo $\nu_4(t_2)$ (*degenerated deformation*), que está populado no gás da câmara experimental. Dessa maneira, a transição não aparece naquela energia na geometria de equilíbrio, mas aparece numa distorcida, alcançada por uma relaxação Devida ao efeito Jahn–Teller. Essa foi a primeira explicação para o aparente “desaparecimento” deste estado num espectro de estados eletronicamente excitados.

Estes resultados permitem boas análise do espectro de estados eletronicamente excitados por fotoabsorção das moléculas de nitrometano, nitroetano, 4-fluortolueno, 1,2-diclorobenzeno, e tetracloreto de carbono. Importante e relevantes dados para o estudo e compreensão destes sistemas moleculares. Nossos resultados, em grande maioria, são inéditos e contribuíram de alguma maneira para a literatura e para o estado da arte da linha de pesquisa. Além disso, estes resultados podem auxiliar a indústria química na busca por substituintes de reagentes potencialmente perigosos.

No futuro, usando a metodologia aqui apresentada, mas adicionado do efeito do acoplamento spin–órbita, poderá ser estudado qualquer sistema que tenha em sua composição átomos mais pesados do que o argônio, para os quais, o efeito spin–órbita passa a ser relevante. A começar, por exemplo, por sistemas tetraédricos como o tetrafluoreto de estanho (SnF_4), tetracloreto de estanho (SnCl_4), tetrabrometo de carbono (CBr_4) e tetraiodeto de carbono (CI_4).

Capítulo V

PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

Os seguintes artigos científicos são resultados do trabalho desta tese:

1. **Electronic State Spectroscopy of Nitromethane and Nitroethane**

de autoria de Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Márcio Henrique Franco Bettega, Nykola Claire Jones, Søren Vrønning Hoffmann, Alessandra de Souza Barbosa e Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry A*, da *American Chemical Society*, volume 127, fascículo 6, páginas 1445 a 1457, no ano de 2023, cujo alguma parte dos resultados foram apresentados na seção 3.1 do capítulo III da presente tese. A referência completa está abaixo:

DALAGNOL, L. V. S.; BETTEGA, M. H. F.; JONES, N. C.; HOFFMANN, S. V.; SOUZA BARBOSA, A.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Electronic State Spectroscopy of Nitromethane and Nitroethane**. *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **127(6)**: 1445–1457, (2023).

2. **Valence and Rydberg Excitations of 4-Fluorotoluene in the 4.3–10.8 eV Photoabsorption Energy Region**

de autoria de Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Sarvesh Sharma Kumar, Ana Isabel Lozano Martínez, Márcio Henrique Franco Bettega, Nykola Claire Jones, Søren Vrønning Hoffmann, Alessandra de Souza Barbosa e Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, publicado na revista *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, da *Elsevier*, volume 327, página inicial 109125, no ano de 2024, cujo alguma parte dos resultados foram apresentados na subseção 3.2.1 da seção 3.2 do capítulo III da presente tese. A referência completa está abaixo:

DALAGNOL, L. V. S.; KUMAR, S.; LOZANO, A. I.; BETTEGA, M. H. F.; JONES, N. C.; HOFFMANN, S. V.; SOUZA BARBOSA, A.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Valence and Rydberg Excitations of 4-Fluorotoluene in the 4.3–10.8 eV Photoabsorption Energy Region**. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **327**: 109125, (2024).

3. **On The Valence Shell Spectroscopy of 1,2-Dichlorobenzene**

de autoria de Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Sarvesh Sharma Kumar, Alessandra de Souza Barbosa, Umma Salma Akther, Nykola Claire Jones, Søren Vrønning Hoffmann, Márcio Henrique Franco Bettega e Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, publicado na revista *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, da *Elsevier*, volume 461, página inicial 116153, no ano de 2024, cujo alguma parte dos resultados foram apresentados na subseção 3.2.2 da seção 3.2 do capítulo III da presente tese. A referência completa está abaixo:

DALAGNOL, L. V. S.; KUMAR, S.; SOUZA BARBOSA, A.; AKTHER, U. S.; JONES, N. C.; HOFFMANN, S. V.; BETTEGA, M. H. F.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **On The Valence Shell Spectroscopy of 1,2-Dichlorobenzene.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **461**: 116153, (2024).

4. Symmetry Breaking in the Lowest-Lying Excited-State of CCl₄: Valence Shell Spectroscopy in the 5.0–10.8 eV Photon Energy Range

de autoria de Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Sarvesh Sharma Kumar, Alessandra de Souza Barbosa, Umma Salma Akther, Nykola Claire Jones, Søren Vrønning Hoffmann, Márcio Henrique Franco Bettega e Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, publicado na revista *Molecules*, do *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, volume 29, fascículo 23, página inicial 5619, no ano de 2024, cujo alguma parte dos resultados foram apresentados na seção 3.3 do capítulo III da presente tese. A referência completa está abaixo:

DALAGNOL, L. V. S.; KUMAR, S.; SOUZA BARBOSA, A.; AKTHER, U. S.; JONES, N. C.; HOFFMANN, S. V.; BETTEGA, M. H. F.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Symmetry Breaking in the Lowest-Lying Excited-State of CCl₄: Valence Shell Spectroscopy in the 5.0–10.8 eV Photon Energy Range.** *Molecules*, **29(23)**: 5619, (2024).

Além dos supracitados, também foram publicados os seguintes artigos, durante o período de doutoramento:

1. Joint experimental and theoretical study on low-energy elastic electron scattering by gaseous alkynes: Differential cross sections, shape resonances, and methylation effects

de autoria de Murtadha Abdulrasul Khakoo, Gillian Tatreau, J. Greg Childers, Karina Oen, J. Fernandez, Bornha A. Hlousek, Mateusz Zawadzki, Fernanda Pilla Bardela, Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Giseli Maria Moreira, Márcio Henrique Franco Bettega e Alessandra de Souza Barbosa, publicado na revista *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, da *American Physical Society*, volume 104, fascículo 4, página inicial 042809, no ano de 2022. A referência completa está abaixo:

KHAKOO, M. A.; TATREAU, G.; CHILDERS, J. G.; OEN, K.; FERNANDEZ, J.; HLOUSEK, B. A.; ZAWADZKI, M.; BARDELA, F. P.; DALAGNOL, L. V. S.; MOREIRA, G. M.; BETTEGA, M. H. F.; e SOUZA BARBOSA, A.. **Joint Experimental and Theoretical Study on Low-Energy Elastic Electron Scattering by Gaseous Alkynes: Differential Cross Sections, Shape Resonances, and Methylation Effects.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **104(4)**: 042809, (2022).

2. Low-Energy Electron and Positron Scattering by *para*-Difluorobenzene

de autoria de Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Giseli Maria Moreira, Alessandra de Souza Barbosa e Márcio Henrique Franco Bettega, publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, da *American Chemical Society*, volume 127, fascículo 31, páginas 6486 a 6494, no ano de 2023. A referência completa está abaixo:

DALAGNOL, L. V. S.; MOREIRA, G. M.; SOUZA BARBOSA, A.; e BETTEGA, M. H. F.. **Low-Energy Electron and Positron Scattering by *para*-Difluorobenzene.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **127(31)**: 6486–6494, (2023).

3. **Applications of the Schwinger Multichannel Method in Elastic Collisions of Slow-Electrons with the Benzoic Acid Molecule**

de autoria de Giseli Maria Moreira, Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Alessandra de Souza Barbosa e Márcio Henrique Franco Bettega, publicado na revista *Journal of Applied Physics*, do *American Institute of Physics*, volume 137, fascículo 14, página inicial 144701, no ano de 2025. A referência completa está abaixo:

MOREIRA, G. M.; DALAGNOL, L. V. S.; SOUZA BARBOSA, A.; e BETTEGA, M. H. F.. **Applications of the Schwinger Multichannel Method in Collisions of Slow-Electrons with the Benzoic Acid Molecule.** *Journal of Applied Physics*, **137(14)**: 144701, (2025).

4. **Key Spectroscopic Features of Pyrazine Lowest-Lying $^1B_{1u}$ and $^1B_{2u}$ States**

de autoria de Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Edvaldo Bandeira da Silva, Márcio Henrique Franco Bettega e Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, publicado na revista *Chemical Physics Letters*, da *Elsevier*, volume 870, página inicial 142075, no ano de 2025. Este artigo foi escolhido pelos editores, professor Doutor Benjamin Dietzek-Ivanšić, professor Doutor Ke-Li Han, professor Doutor Amir Karton, e professor Doutor David Peter Tew, para ser a capa do volume 870 da revista *Chemical Physics Letters*, como pode ser verificado [aqui](#). A referência completa está abaixo:

DALAGNOL, L. V. S.; BANDEIRA, E.; BETTEGA, M. H. F.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Key Spectroscopic Features of Pyrazine Lowest-Lying $^1B_{1u}$ and $^1B_{2u}$ States.** *Chemical Physics Letters*, **870**: 142075, (2025).

Capítulo VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REED, Michael Charles e SIMON, Barry Martin. **Methods of Modern Mathematical Physics I: Functional Analysis**. 1. ed. New York City: Harcourt Brace Jovanovich & World INC., 1972.
- [2] WHITTAKER, Edmund Taylor e WATSON, George Neville. **A Course of Modern Analysis**. 5. ed. Cambridge: Cambridge University Press Ltd., 2021.
- [3] BRAGA, Carmem Lys Ribeiro. **Notas de Física–Matemática: Equações Diferenciais, Funções de Green e Distribuições**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física LTDA., 2006.
- [4] LOPES, Artur Oscar. **Textuniversitários, Volume XVIII: Uma Breve Introdução à Matemática da Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física LTDA., 2022.
- [5] VON NEUMANN, John. **Mathematical Foundations of Quantum Mechanics**. 3. ed. Princeton: Princeton University Press NPC., 2018.
- [6] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **Princípios de Mecânica Quântica**. 2. ed. Moscou: Mir, 1986.
- [7] PIZA, Antônio Fernando Ribeiro de Toledo. **Mecânica Quântica**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (EdUSP) LTDA., 2003.
- [8] GRIFFITHS, David Jeffrey. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall Education Limited, 2011.
- [9] COHEN–TANNOUDJI, Claude; DIU, Bernard e LALOË, Franck. **Quantum Mechanics, Volume I: Basic Concepts, Tools, and Applications**. 2. ed. Weinheim: John Wiley & Sons–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.
- [10] COHEN–TANNOUDJI, Claude; DIU, Bernard e LALOË, Franck. **Quantum Mechanics, Volume II: Quantum Scattering, Angular Momentum, Spin, and Approximation Methods**. 2. ed. Weinheim: John Wiley & Sons–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.
- [11] SAKURAI, Jun John e NAPOLITANO, Jim. **Mecânica Quântica Moderna**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman LTDA., 2013.
- [12] SAKURAI, Jun John e NAPOLITANO, Jim. **Modern Quantum Mechanics**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press Ltd., 2020.

- [13] SAKURAI, Jun John. **Advanced Quantum Mechanics**. 1. ed. Reading: Addison–Wesley Publishing Company INC., 1967.
- [14] SCHWABL, Franz. **Quantum Mechanics**. 4. ed. New York City: Springer–Verlag Berlin und Heidelberg GmbH & Co. KG, 2007.
- [15] SHANKAR, Ramamurti. **Principles of Quantum Mechanics**. 2. ed. New York City: Plenum Press Co., 2011.
- [16] SCHIFF, Leonard Isaac. **Quantum Mechanics**. 3. ed. New York City: McGraw–Hill Publishing Company INC., 1968.
- [17] MERZBACHER, Eugen. **Quantum Mechanics**. 3. ed. New York City: John Wiley & Sons INC., 1998.
- [18] MESSIAH, Albert. **Quantum Mechanics: Two Volumes Bound As One**. 1. ed. Mineola: Dover Publications INC., 2017.
- [19] BOHM, Arno Rudolf. **Quantum Mechanics: Foundations and Applications**. 3. ed. New York City: Springer–Verlag Berlin und Heidelberg GmbH & Co. KG, 1993.
- [20] DAVYDOV, Alexandr Sergeyevitch. **Quantum Mechanics**. 1. ed. Peaks Island: NEO Press Publishing Ltd., 1967.
- [21] GOTTFRIED, Kurt e YAN, Tung–Mow. **Quantum Mechanics: Fundamentals**. 2. ed. New York City: Springer Science+Business Media LLC., 2003.
- [22] BRANSDEN, Brian Harold e JOACHAIN, Charles Jean. **Quantum Mechanics**. 2. ed. Harlow: Pearson Prentice Hall Education Limited, 2000.
- [23] SZABO, Attila e OSTLUND, Neil Sinclair. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 3. ed. Mineola: Dover Publications INC., 1996.
- [24] LEVINE, Ira Noel. **Quantum Chemistry**. 5. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall INC., 1970.
- [25] MORGON, Nelson Henrique e COUTINHO, Kaline Rabelo (Editores). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física LTDA., 2007.
- [26] VIANNA, José David Mangueira; FAZZIO, Adalberto e CANUTO, Sylvio Roberto Accioly (Editores). **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física LTDA., 2004.
- [27] PARR, Robert Ghormley e YANG, Weitao. **International Series of Monographs on Chemistry, Volume XVI: Density–Functional Theory of Atoms and Molecules**. 1. ed. New York City: Oxford University Press Ltd., 1989.
- [28] GONZÁLEZ, Leticia e LINDH, Roland (Editores). **Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons INC., 2021.
- [29] TRSIC, Milan e PINTO, Melissa Fabíola Siqueira. **Química Quântica: Fundamentos e Aplicações**. 1. ed. Barueri, São Paulo: Manole LTDA., 2009.
- [30] ATKINS, Peter William; DE PAULA, Julio César e FRIEDMAN, Ronald Samuel. **Quanta, Matter and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry**. 1. ed. Oxford: Oxford University Press Ltd., 2009.

- [31] JOHNSON III, W. N.; HARNDEN JR., F. R.; e HAYMES, R. C.. **The Spectrum of Low-Energy Gamma Radiation From the Galactic-Center Region.** *The Astrophysical Journal*, **172**: L1-L7, (1972).
- [32] WALSH, C.; LOOMIS, R. A.; ÖLBERG, K. I.; KAMA, M.; VAN'T HOFF, M. L. R.; MILLAR, T. J.; AIKAWA, Y.; HERBST, E.; WEAVER, S. L. W.; e NOMURA, H.. **First Detection of Gas-Phase Methanol in a Protoplanetary Disk.** *The Astrophysical Journal Letters*, **823(1)**: L10, (2016).
- [33] MCGUIRE, B. L.; CARROLL, P. B.; LOOMIS, R. A.; FINNERAN, I. A.; JEWELL, P. R.; REMIJAN, A. J.; e BLAKE, G. A.. **Discovery of the Interstellar Chiral Molecule Propyleneoxide ($\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$).** *Science*, **352(6292)**: 1449-1452, (2016).
- [34] HABBING, R. J. e McDONALD, G. H.. **Methyl Cyanide in Orion-KL.** *Astronomy and Astrophysics*, **252(2)**: 705-711, (1991).
- [35] MEHRINGER, D. M.; PEARSON, J. C.; KEENE, J.; e PHILLIPS, T. G.. **Detection of Vibrationally Excited Ethyl Cyanide in the Interstellar Medium.** *The Astrophysical Journal*, **608(1)**: 303-313, (2004).
- [36] CAMPBELL, L. e BRUNGER, M. J.. **Modelling of Plasma Processes in Cometary and Planetary Atmospheres.** *Plasma Sources Science and Technology*, **22(1)**: 013002, (2013).
- [37] ROUEFF, E. e LIQUE, F.. **Molecular Excitation in the Interstellar Medium: Recent Advances in Collisional, Radiative, and Chemical Processes.** *Chemical Reviews*, **113(12)**: 8906-8938, (2013).
- [38] ZHENG, W.; JIA, L.; e HUANG, F.. **Vacuum-Ultraviolet Photon Detections.** *iScience*, **23(6)**: 101145, (2020).
- [39] CHEN, Francis Feng-Hsiang. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion.** 3. ed. New York City: Springer-Verlag Berlin und Heidelberg GmbH & Co. KG, 2016.
- [40] CHEN, Francis Feng-Hsiang. **Industrial applications of low-temperature plasma physics.** *Physics of Plasmas*, **2(6)**: 2164-2175, (1995).
- [41] SELWYN, G. S.; HERRMANN, H. W.; PARK, J.; e HENINS, I.. **Materials Processing Using an Atmospheric Pressure, RF-Generated Plasma Source.** *Contributions to Plasma Physics*, **41(6)**: 610-619, (2001).
- [42] BERNSTEIN, Richard Barry. **Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist.** 1. ed. London: Plenum Press Co., 1979.
- [43] BERKOWITZ, Joseph. **Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy.** 1. ed. San Diego: Academic Press INC., 1979.
- [44] MARR, Geoffrey Vickers. (Editor) **Handbook on Synchrotron Radiation Volume II: Vacuum Ultraviolet and Soft X-Rays Processes.** 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV., 1987.
- [45] TRUHLAR, Donald Gene. **Adiabatic Theory of Chemical Reactions.** *The Journal of Chemical Physics*, **53(5)**: 2041-2044, (1970).
- [46] TRUHLAR, D. G.; RICE, J. K.; KUPPERMANN, A.; TRAJMAR, S.; e CARTWRIGHT, D. C.. **Differential and Integral Cross Sections for Excitation of the 2^1P State of Helium by Electron Impact.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **1(3)**: 778-802, (1970).

- [47] TRUHLAR, D. G.; RICE, J. K.; TRAJMAR, S.; e CARTWRIGHT, D. C.. **The importance of polarization for electron scattering in the intermediate energy region.** *Chemical Physics Letters*, **9(4)**: 299–305, (1971).
- [48] BLAIS, N. C. e TRUHLAR, D. G.. **A multiproperty empirical potential energy surface for the reaction $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$.** *The Journal of Chemical Physics*, **83(11)**: 5546–5558, (1985).
- [49] REEVES, M. S.; CHATFIELD, D. C.; e TRUHLAR, D. G.. **Preconditioned complex generalized minimal residual algorithm for dense algebraic variational equations in quantum reactive scattering.** *The Journal of Chemical Physics*, **99(4)**: 2739–2751, (1993).
- [50] RABALAIS, John Wayne. **Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy.** 1. ed. New York City: John Wiley & Sons INC., 1977.
- [51] SAMSON, James Andrew Robertson e EDERER, David Lynch (Editores). **Vacuum Ultraviolet Spectroscopy.** 1. ed. San Diego: Academic Press INC., 2000.
- [52] SÁNDORFY, Camille; AUSLOOS, Pierre Jean e ROBIN, Melvin Bernard (Editores). **NATO Advanced Study Institutes Series. Series C–Mathematical and Physical Sciences, Volume VIII: Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum–Ultraviolet.** 1. ed. Dordrecht: David Reidel Publishing Company BV., 1974.
- [53] DRAINE, Bruce Thomas. **Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium.** 1. ed. Princeton: Princeton University Press NPC., 2011.
- [54] ADAMOVICH, I. V.; CHOI, I.; JIANG, N.; KIM, J-H; KESHAV, S.; LEMPERT, W. R; MINTUSOV, E.; NISHIARA, M.; SAMIMY, M.; e UDDI, M.. **Plasma Assisted Ignition and High–Speed Flow Control: Non–Thermal and Thermal Effects.** *Plasma Sources Science and Technology*, **18(3)**: 034018, (2009).
- [55] SINGLETON, D. R.; KUTHI, A.; SANDERS, J. M.; GUNDERSEN, M. A.; SIMONE, A.; e PENDLETON, S. J.. **Low Energy Compact Power Modulators for Transient Plasma Ignition.** *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **18(4)**: 1084–1090, (2011).
- [56] SEVIK, J.; WALLNER, T.; PAMMINGER, M.; SCARCELLI, R.; SINGLETON, D.; e SANDERS, J.. **Extending Lean and Exhaust Gas Recirculation–Dilute Operating Limits of a Modern Gasoline Direct–Injection Engine Using a Low–Energy Transient Plasma Ignition System.** *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **138(11)**: 112807, (2016).
- [57] HILBORN, Robert Clarence. **Einstein Coefficients, Cross Sections, f Values, Dipole Moments, and all that.** *American Journal of Physics*, **50(11)**: 982–986, (1982).
- [58] HATANO, Yoshihiko. **Interaction of Vacuum Ultraviolet Photons With Molecules: Formation and Dissociation Dynamics of Molecular Superexcited States.** *Physics Reports*, **313(3)**: 109–169, (1999).
- [59] BERKOWITZ, Joseph. **The Quantum Yield of Ionization.** *Physics Essays*, **13(2)**: 248–255, (2000).
- [60] COTTON, Frank Albert. **Chemical Applications of Group Theory.** 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons INC., 1990.
- [61] OLIVEIRA, Gelson Manzoni de. **Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da Espectroscopia Vibracional.** 1. ed. Porto Alegre: Bookman LTDA., 2009.

- [62] ALTMAN, Simon Leonardo; HERZIG, Peter. **Point-Group Theory Tables**. 2. ed. Wien: Universität Wien Phaidra Akademische Presse GmbH, 2011.
- [63] FAZZIO, Adalberto e WATARI, Kazunori. **Introdução à Teoria de Grupos Aplicada em Moléculas e Sólidos**. 2. ed. Santa Maria: Editora da Universidade Federal de Santa Maria, 2009.
- [64] FRANCK, James. **Elementary Processes of Photochemical Reactions**. *Transactions of the Faraday Society*, **21**: 536–542, (1926).
- [65] CONDON, Edward Uhler. **A Theory of Intensity Distribution in Band Systems**. *Physical Review*, **28(6)**: 1182–1201, (1926).
- [66] CONDON, Edward Uhler. **Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules**. *Physical Review*, **32(6)**: 858–872, (1928).
- [67] PALMER, R. M.; RIDLEY, T.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; CORENO, M.; DE SIMONE, M.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Interpretation of the Vacuum Ultraviolet Photoabsorption Spectrum of Iodobenzene by *ab initio* Computations**. *The Journal of Chemical Physics*, **142(13)**: 134302, (2015).
- [68] EDEN, S.; LIMÃO-VIEIRA, P.; HOFFMANN, S. V.; e MASON, N. J.. **VUV Photoabsorption in CF₃X (X=Cl, Br, I) Fluoro-Alkanes**. *Chemical Physics*, **323(2–3)**: 313–333, (2006).
- [69] PEREIRA, Maria Alice Santos; TAVARES, Pedro António de Brito; e LIMÃO-VIEIRA, Paulo Manuel Assis Loureiro (Editores). **Bioanalysis: Advanced Materials, Methods, and Devices Volume VIII. Radiation in Bioanalysis: Spectroscopic Techniques and Theoretical Methods**. 1. ed. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019.
- [70] RUSSELL, John Blair. **Química Geral, Volume II**. 2. ed. São Paulo: Pearson Universidades LTDA., 1994.
- [71] WEXLER, Philip. **Encyclopedia of Toxicology**. 3. ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press INC., 2014.
- [72] KELLER-RUDEK, H.; MOORTGAT, G. K.; SANDER, R.; e SÖRENSEN, R.. **The MPI–Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest**. *Earth System Science Data*, **5(2)**: 365–373, (2013).
- [73] **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling**, Evaluation Number 12, NASA, Jet Propulsion Laboratory, JPL, Publication 97–4, January 15, 1997.
- [74] WALKER, I. C. e FLUENDY, M. A.. **Spectroscopy and Dynamics of Nitromethane (CH₃NO₂) and its Anionic States**. *International Journal of Mass Spectrometry*, **205(1–3)**: 171–182, (2001).
- [75] SHASTRI, A.; DAS, A. K.; SUNANDA, K.; e RAJASEKHAR, B. N.. **Electronic States of Nitromethane: Experimental and Theoretical Studies**. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **276**: 107933, (2021).
- [76] McALLISTER, Tim. **Electron Impact Excitation Spectra in an Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer**. *The Journal of Chemical Physics*, **57(8)**: 3353–3355, (1972).
- [77] GOEBBERT, D. J.; PICHUGIN, K.; e SANOV, A.. **Low-Lying Electronic States of CH₃NO₂ via Photoelectron Imaging of the Nitromethane Anion**. *The Journal of Chemical Physics*, **131(16)**: 164308, (2009).

- [78] FLICKER, W. M.; MOSHER, O. A.; e KUPPERMANN, A.. **Variable Angle Electron–Impact Excitation of Nitromethane.** *The Journal of Chemical Physics*, **72**(4): 2788–2794, (1980).
- [79] LINNETT, J. W. e AVERY, W. H.. **Infra–Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules IV: Allene.** *The Journal of Chemical Physics*, **6**(11): 686–691, (1938).
- [80] SMITH, D. C.; PAN, C. Y.; e NIELSEN, J. R.. **Vibrational Spectra of the Four Lowest Nitroparaffins.** *The Journal of Chemical Physics*, **18**(5): 706–712, (1950).
- [81] JONES, W. J. e SHEPPARD, N.. **The Gas–Phase Infrared Spectra of Nitromethane and Methyl Boron Difluoride: Fine Structure Caused by Internal Rotation.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **304**(1477): 135–155, (1968).
- [82] COURTECUISSÉ, S.; CANSELL, F.; FABRE, D.; e PETITET, J. P.. **Comparative Raman Spectroscopy of Nitromethane–H₃, Nitromethane–D₃, and Nitroethane up to 20 GPa.** *The Journal of Chemical Physics*, **108**(17): 7350–7355, (1998).
- [83] KOBAYASHI, T.; e NAGAKURA, S.. **Photoelectron Spectra of Nitro–Compounds.** *Chemistry Letters*, **1**(10): 903–907, (1972).
- [84] RABALAIS, John Wayne. **Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Electronic Structure of Nitromethane and Nitrobenzene.** *The Journal of Chemical Physics*, **57**(2): 960–967, (1972).
- [85] RAO, Chintamani Nagesa Ramachandra. **Photoelectron Spectra of C–Nitro & N–Nitro Compounds.** *Indian Journal of Chemistry*, **14A**(3): 147–149, (1976).
- [86] MOK, C. Y.; CHIN, W. S.; e HUANG, H. H.. **He (I) and He (II) Photoelectron Spectra of Simple Nitroalkanes.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **57**(2): 213–222, (1991).
- [87] NELSON, T.; BJORGAARD, J.; GREENFIELD, M.; BOLME, C.; BROWN, K.; McGrane, S.; SCHARFF, R. J.; e TRERIAK, S.. **Ultrafast Photodissociation Dynamics of Nitromethane.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **120**(4): 519–526, (2016).
- [88] RODRÍGUEZ, J. D.; GONZÁLEZ, M. G.; RUBIO-LAGO, L.; BAÑARES, L.; SAMARTZIS, P. C.; e KITSOPOULOS, T. N.. **Stereodynamics of the Photodissociation of Nitromethane at 193 Nm: Unravelling the Dissociation Mechanism.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **117**(34): 8175–8183, (2013).
- [89] CAMPBELL, I. M. e GOODMAN, K.. **Rate Constants for Reactions of Hydroxyl Radicals with Nitromethane and Methyl Nitrite Vapours at 292 K.** *Chemical Physics Letters*, **36**(3): 382–384, (1975).
- [90] LIU, R.; HUIE, R. E.; KURYLO, M. J.; e NIELSEN, O. J.. **The Gas Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with a Series of Nitroalkanes over the Temperature Range 240–400 K.** *Chemical Physics Letters*, **167**(6): 519–523, (1990).
- [91] MURRELL, J. N.; VIDAL, B.; e GUEST, M. F.. **Structure and Electronic Properties of the Nitromethyl Anion, Nitromethane and Aci–Nitromethane.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **71**(0): 1577–1582, (1975).

- [92] LOPES, A. R.; SANCHEZ, S. d'A.; e BETTEGA, M. H. F.. **Low-Energy Electrons by Nitromethane**. *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **83**(6): 062713, (2011).
- [93] ANTUNES, R.; ALMEIDA, D.; MARTINS, G.; MASON, N. J.; GARCIA, G.; MANEIRA, M. J. P.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Negative Ion Formation in Potassium–Nitromethane Collisions**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**(39): 12513–12519, (2010).
- [94] ALIZADEH, E.; FERREIRA DA SILVA, F.; ZAPPA, F.; MAURACHER, A.; PROBST, M.; DENIFL, S.; BACHER, A.; MÄRK, T. D.; LIMÃO-VIEIRA, P.; e SCHEIER, P.. **Dissociative Electron Attachment to Nitromethane**. *International Journal of Mass Spectrometry*, **271**(1–3): 15–21, (2008).
- [95] GOODEVE, Janet Wallace. **The Absorption Spectra of Ethyl Nitrate, Ethyl Nitrite, and Nitroethane**. *Transactions of the Faraday Society*, **30**: 504–508, (1934).
- [96] YUE, X. F.; SUN, J. L.; WEI, Q.; YIN, H. M.; e HAN, K. L.. **Photodissociation Dynamics of Nitromethane and Nitroethane at 266 nm**. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **20**(4): 401–406, (2007).
- [97] LI, Y.; SUN, J.; HAN, K.; HE, G.; e LI, Z.. **The Dynamics of NO Radical Formation in the UV 266 nm Photodissociation of Nitroethane**. *Chemical Physics Letters*, **421**(1–3): 232–236, (2006).
- [98] BODE, B. M. e GORDON, M. S.. **MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS**. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, **16**(3): 133–138, (1998).
- [99] VILLATA, L. S.; ROSSO, J. A.; GONZALEZ, M. C.; e MÁRTIRE, D. O.. **Kinetics of the Reactions of $\text{O}^{\bullet-}$ and $\text{HO}^{\bullet}$ with α,α,α -Trifluorotoluene and 4-Fluorotoluene**. *Journal of Chemical Research, Synopses*, **5**(1): 172–173, (1997).
- [100] RANDI, P. A. S.; KUMAR, S. S.; LOZANO, A. I.; BETTEGA, M. H. F.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; SOUZA BARBOSA, A.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Valence and Rydberg Excitations of 2-Fluorotoluene in the 4.4–10.8 eV Photoabsorption Energy Region**. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **303**: 108597, (2023).
- [101] BANDEIRA, E.; KUMAR, S. S.; LOZANO, A. I.; BETTEGA, M. H. F.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; SOUZA BARBOSA, A.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Valence and Rydberg Excitations of 3-Fluorotoluene in the 4.4–10.8 eV Photoabsorption Energy Region**. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **312**: 108796, (2024).
- [102] YANG, S. K.; LIU, S. Y.; CHEN, H. F.; e LEE, Y. P.. **Molecular Elimination in Photolysis of *o*- and *p*-Fluorotoluene at 193 nm: Internal Energy of HF Determined With Time-Resolved Fourier Transform Spectroscopy**. *The Journal of Chemical Physics*, **123**(22): 224304, (2005).
- [103] TIMBERS, P. J.; PARMENTER, C. S.; e MOSS, D. B.. **Acceleration of Intramolecular Vibrational Redistribution by Methyl Internal Rotation II: A Comparison of *m*-Fluorotoluene and *p*-Fluorotoluene**. *The Journal of Chemical Physics*, **100**(2): 1028–1034, (1994).
- [104] DAVIES, A. R.; KEMP, D. J.; e WRIGHT, T. G.. **Methyl–Torsion–Facilitated Internal Energy Delocalization Following Electronic Excitation in *m*-Fluorotoluene: Can Meta and Para Substitution be Directly Compared?** *American Institute of Physics Advances*, **10**(12): 125206, (2020).

- [105] CHIBA, T.; OKUYAMA, K.; e FUJII, A.. **Observation of Evidence for the $\pi^* - \sigma^*$ Hyperconjugation in the S_1 State of *o*-, *m*-, and *p*-Fluorotoluenes by Double-Resonance Infrared Spectroscopy.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **120(28)**: 5573–5580, (2016).
- [106] CVITAŠ, T. e HOLLAS, J. M.. **A Partial Analysis of Rotational Structure in the 2710 Å System *p*-Fluorotoluene.** *Molecular Physics*, **20(4)**: 645–654, (1971).
- [107] GARDNER, A. M.; WHALLEY, L. E.; KEMP, D. J.; TUTTLE, W. D.; e WRIGHT, T. G.. **Identification of Separate Isoenergetic Routes for Vibrational Energy Flow in *p*-Fluorotoluene.** *The Journal of Chemical Physics*, **151(15)**: 154302, (2019).
- [108] GARDNER, A. M.; TUTTLE, W. D.; WHALLEY, L. E.; e WRIGHT, T. G.. **Direct Observation of Vibrational Energy Dispersal: Via Methyl Torsions.** *Chemical Science*, **9(8)**: 2270–2283, (2018).
- [109] GASCOOKE, J. R.; STEWART, L. D.; SIBLEY, P. G.; e LAWRENCE, W. D.. **Pervasive Interactions Between Methyl Torsion and Low Frequency Vibrations in S_0 and S_1 *p*-Fluorotoluene.** *The Journal of Chemical Physics*, **149(7)**: 074301, (2018).
- [110] KEMP, D. J.; WHALLEY, L. E.; GARDNER, A. M.; TUTTLE, W. D.; WARNER, L. G.; e WRIGHT, T. G.. **Complexity Surrounding an Apparently Simple Fermi Resonance in *p*-Fluorotoluene Revealed Using Two-Dimensional Laser-Induced Fluorescence (2D-LIF) Spectroscopy.** *The Journal of Chemical Physics*, **150(6)**: 064306, (2019).
- [111] SCOTT, D. W.; MESSERLY, J. F.; TODD, S. S.; HOSSENLOPP, I. A.; DOUSLIN, D. R.; e McCULLOUGH, J. P.. **4-Fluorotoluene: Chemical Thermodynamic Properties, Vibrational Assignment, and Internal Rotation.** *The Journal of Chemical Physics*, **37(4)**: 867–878, (1962).
- [112] TUTTLE, W. D.; GARDNER, A. M.; WHALLEY, L. E.; e WRIGHT, T. G.. **Vibration and Vibration-Torsion Levels of the S_1 state of *para*-Fluorotoluene in the 580–830 cm^{-1} Range: Interactions and Coincidences.** *The Journal of Chemical Physics*, **146(24)**: 244310, (2017).
- [113] GARDNER, A. M.; TUTTLE, W. D.; WHALLEY, L. E.; CLAYDON, A.; CARTER, J. H.; e WRIGHT, T. G.. **Torsion and Vibration-Torsion Levels of the S_1 and Ground Cation Electronic States of *para*-Fluorotoluene.** *The Journal of Chemical Physics*, **145(12)**: 124307, (2016).
- [114] SUSSKIND, Joel. **Microwave Spectrum, Barrier to Internal Rotation, and Torsion-Vibration Interaction in *ortho*-Fluoro Toluene.** *The Journal of Chemical Physics*, **53(6)**: 2492–2501, (1970).
- [115] ROTTSTEGGE, J.; HARTWIG, H.; e DREIZLER, H.. **The Rotational Spectrum, Structure and Barrier V_6 to Internal Rotation of *p*-Fluorotoluene.** *Journal of Molecular Structure*, **478(1–3)**: 37–47, (1999).
- [116] STEWART, L. D.; GASCOOKE, J. R.; e LAWRENCE, W. D.. **A Strong Interaction Between Torsion and Vibration in S_0 and S_1 *m*-Fluorotoluene.** *The Journal of Chemical Physics*, **150(17)**: 174303, (2019).
- [117] OKUYAMA, K.; MIKAMI, N.; e ITO, M.. **Internal Rotation of the Methyl Group in the Electronically Excited State: *o*-, *m*-, and *p*-Fluorotoluene.** *The Journal of Chemical Physics*, **89(26)**: 5617–5625, (1985).

- [118] RAJAPPAN NAIR, K. P.; HERBERS, S.; NGUYEN, H. V. L.; e GRABOW, J. U.. **The Structure and Low-Barrier Methyl Torsion of 3-Fluorotoluene.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **242**: 118709, (2020).
- [119] JACOBSEN, S.; ANDRESEN, U.; e MÄDER, H.. **Microwave Spectra of *o*-Fluorotoluene and its ^{13}C Isotopic Species: Methyl Internal Rotation and Molecular Structure.** *Structural Chemistry*, **14(2)**: 217–225, (2003).
- [120] HERBERS, S.; BUSCHMANN, P.; WANG, J.; LENGSELD, K. G.; RAJAPPAN NAIR, K. P.; e GRABOW, J. U.. **Reactivity and Rotational Spectra: The Old Concept of Substitution Effects.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22(20)**: 11490–11497, (2020).
- [121] DAVIES, A. R.; KEMP, D. J.; e WRIGHT, T. G.. **Unpicking Vibration–Vibration and Vibration–Torsion Interactions in *m*-Fluorotoluene.** *Journal of Molecular Spectroscopy*, **381**: 111522, (2021).
- [122] HAMMOND, V. J.; PRINCE, W. C.; TEEGAN, J. P.; e WALSH, A. D.. **The Absorption Spectra of Some Substituted Benzenes and Naphthalenes in the Vacuum Ultra-Violet.** *Discussions of the Faraday Society*, **9**: 53–60, (1950).
- [123] CAVE, W. T. e THOMPSON, H. W.. **The Ultra-Violet Absorption Spectra of Fluorinated Toluenes.** *Discussions of the Faraday Society*, **9**: 35–46, (1950).
- [124] LI, L.; ZHANG, D.; HU, W.; YANG, Y.; ZHANG, S.; YUAN, R.; PINGJIANG, L.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; e ZHANG, Y.. **Improving VOC Control Strategies in Industrial Parks Based on Emission Behavior, Environmental Effects, and Health Risks: A Case Study Through Atmospheric Measurement and Emission Inventory.** *Science of The Total Environment*, **865(1)**: 161235, (2023).
- [125] MASTEN, S. J.; SHU, M.; GALBRAITH, M. J.; e DAVIES, S. H. R.. **Oxidation of Chlorinated Benzenes Using Advanced Oxidation Processes.** *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **13(2)**: 265–282, (1996).
- [126] ROOZBEH, A.; BASSI, M. de J.; PEREIRA, A. B.; ROMAN, L. S.; BUCKUP, T.; e HEISLER, I. A.. **Energy Transfer in Aqueously Dispersed Organic Semiconductor Nanoparticles.** *The Journal of Physical Chemistry C: Energy, Materials and Catalysis*, **124(51)**: 27946–27953, (2020).
- [127] MA, Z.; ZHAO, B.; GONG, Y.; DENG, J.; e TAN, Z.. **Green-Solvent-Processable Strategies for Achieving Large-Scale Manufacture of Organic Photovoltaics.** *Journal of Materials Chemistry A: Materials With Applications in Energy & Sustainability*, **7(40)**: 22826–22847, (2019).
- [128] XIE, C.; HEUMÜLLER, T.; GRUBER, W.; TANG, X.; CLASSEN, A.; SCHULDES, I.; BIDWELL, M.; SPÄTH, A.; FINK, R. H.; UNRUH, T.; McCULLOCH, I.; LI, N.; e BRABEC, C. B.. **Overcoming Efficiency and Stability Limits in Water-Processing Nanoparticulate Organic Photovoltaics by Minimizing Microstructure Defects.** *Nature Communications*, **9(1)**: 5335–5346, (2018).
- [129] ZHOU, H.; ZHANG, Y.; MAI, C. K.; COLLINS, S. D.; BAZAN, G. C.; NGUYEN, T. Q.; e HEEGER, A. J.. **Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%.** *Advanced Materials*, **27(10)**: 1767–1773, (2015).
- [130] SHACH-CAPLAN, M.; NARKIS, M.; e SILVERSTEIN, M. S.. **Modified Suspension-PVC Particles as Absorbents of Ortho-Dichlorobenzene From Water.** *Polymers for Advanced Technologies*, **14(2)**: 83–95, (2003).

- [131] BABENKO, V. A. e SYCHEV, A. A.. **Study of Two-Photon Excitation Spectra of Organic Compounds Absorbing in the UV Region.** *Quantum Electronics*, **34(12)**: 1121–1123, (2004).
- [132] ARISTIZABAL, B.; MONTESDECORREA, C.; SERYKH, A.; HETRICK, C.; e AMIRIDIS, M.. **In Situ FTIR Study of the Adsorption and Reaction of *ortho*-Dichlorobenzene on Pd-Co Sulfated Zirconia Catalysts.** *Journal of Catalysis*, **258(1)**: 95–102, (2008).
- [133] CARR, Timothy William. **Plasma Chromatography off Isomeric Dihalogenated Benzene.** *Journal of Chromatographic Science*, **15(2)**: 85–88, (1977).
- [134] CHRISTOPHOROU, L. G.; COMPTON, R. N.; HURST, G. S.; e REINHARDT, P. W.. **Dissociative Electron Capture by Benzene Derivatives.** *The Journal of Chemical Physics*, **45(2)**: 536–547, (1977).
- [135] BEREI, K.; GADO, J.; KERESZTURI, A.; SZATMARY, Z.; e VASS, Sz.. **Moderation and Absorption Effects on hot Replacement Reactions of ^{38}Cl Atoms in Mixtures of *ortho*-Dichlorobenzene and Hexafluorobenzene.** *The Journal of Chemical Physics*, **94(16)**: 2362–2367, (1989).
- [136] GABER, A.; RIESE, M.; e GROTEMEYER, J.. **Mass Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy of *o*-, *m*-, and *p*-Dichlorobenzenes. Influence of the Chlorine Position on Vibrational Spectra and Ionization Energy.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **112(3)**: 425–434, (2007).
- [137] MUNTEAN, F.; HEUMANN, L.; e ARMENTROUT, P. B.. **Modeling Kinetic Shifts in Threshold Collision-Induced Dissociation. Case Study: Dichlorobenzene Cation Dissociation.** *The Journal of Chemical Physics*, **116(13)**: 5593–5602, (2002).
- [138] KUMAR, S. S.; ROMERO, J.; PROBST, M.; MAIHOM, T.; GARCÍA, G.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Sensing the *ortho* Positions in C_6Cl_6 and $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ from Cl_2^- Formation upon Molecular Reduction.** *Molecules*, **27(15)**: 4820–4833, (2022).
- [139] ZHU, R.-S.; ZHANG, H.; WANG, G.-J.; GU, X.-B.; HAN, K.-L.; HE, G.-Z.; e LOU, N.-Q.. **Photodissociation of *o*-dichlorobenzene at 266 nm.** *Chemical Physics*, **248(2–3)**: 285–292, (1999).
- [140] HOLLAND, D. M. P.; POWIS, I.; TROFIMOV, A. B.; BODZUK, I. L.; SOSHNIKOV, D. Yu.; POTTS, A. W.; e KARLSON, L.. **A Study of the Valence Shell Electronic Structure and Photoionisation Dynamics of *Ortho*-Dichlorobenzene, *Ortho*-Bromochlorobenzene and Trichlorobenzene.** *Chemical Physics*, **448(1)**: 61–75, (2015).
- [141] GREEN, John Henry Spencer. **Vibrational Spectra of Benzene Derivatives IX: *o*-Disubstituted Compounds.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **26(9)**: 1913–1923, (1970).
- [142] SOMMERER, T. J. e KUSHNER, M. J.. **Monte Carlo-Fluid Model of Chlorine Atom Production in Cl_2 , HCl , and CCl_4 Radio-Frequency Discharges for Plasma Etching.** *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **10(5)**: 2179–2187, (1992).
- [143] LINN, J. H. e SWARTZ JR., W. E.. **An XPS Study of the Plasma Etching of Aluminum with CCl_4 .** *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, **18(5)**: 335–352, (1985).

- [144] KIME, Y. J.; DRISCOLL, D. C.; e DOWBEN, P. A.. **The Stability of the Carbon Tetrahalide Ions.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **18(2)**: 335–352, (1987).
- [145] DOHERTY, Richard Edward. **A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States Part I: Historical Background; Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene.** *Environmental Forensics*, **1(2)**: 69–81, (2000).
- [146] LIANG, Q.; NEWMAN, P. A.; DANIEL, J. S.; REIMANN, S.; HALL, B. D.; DUTTON, G.; e KUIJPERS, L. J. M.. **Constraining the Carbon Tetrachloride (CCl₄) Budget Using its Global Trend and Inter-Hemispheric Gradient.** *Geophysical Research Letters*, **41(14)**: 5307–5315, (2014).
- [147] SHERRY, D.; McCULLOCH, A.; LIANG, Q.; REIMANN, S.; e NEWMAN, P. A.. **Current Sources of Carbon Tetrachloride (CCl₄) in our Atmosphere.** *Environmental Research Letters*, **13(2)**: 024004, (2018).
- [148] ZHANG, W.; IBUKI, T.; e BRION, C. E.. **Absolute Dipole Differential Oscillator Strengths for Inner Shell Spectra From High Resolution Electron Energy Loss Studies of the Freon Molecules CF₄, CF₃Cl, CF₂Cl₂, CFCl₃ and CCl₄.** *Chemical Physics*, **160(3)**: 435–450, (1992).
- [149] MOLINA, M. J. e ROWLAND, F. S.. **Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone.** *Nature*, **249(5460)**: 810–812, (1974).
- [150] MATEJČÍK, Š.; FOLTIN, V.; STANO, M.; e SKALNÝ, J. D.. **Temperature Dependencies in Dissociative Electron Attachment to CCl₄, CCl₂F₂, CHCl₃ and CHBr₃.** *International Journal of Mass Spectrometry*, **223–224**: 9–19, (2003).
- [151] OSTER, T.; KÜHN, A.; e ILLENBERGER, E.. **Gas Phase Negative Ion Chemistry.** *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **89(1)**: 1–72, (1989).
- [152] CARLSON, T. A.; KRAUSE, M. O.; GRIMM, F. A.; KELLER, P.; e TAYLOR, J. W.. **Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy of CCl₄: The Cooper Minimum in Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, **77(11)**: 5340–5347, (1982).
- [153] CAUSLEY, G. C. e RUSSELL, B. R.. **The Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of the group IVA Tetrachlorides.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **11(4)**: 383–397, (1977).
- [154] LEE, L. C. e SUTO, M.. **Fluorescence Yields From Photodissociative Excitation of Chloromethanes by Vacuum Ultraviolet Radiation.** *Chemical Physics*, **114(3)**: 423–429, (1987).
- [155] RUSSELL, B. R.; EDWARDS, L. O.; e RAYMONDA, J. W.. **Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of the Chloromethanes.** *Journal of the American Chemical Society*, **95(7)**: 2129–2133, (1973).
- [156] HO, Grace Hsiuying. **Absolute Photoabsorption Cross Section of CCl₄ in the Energy Range 6–250 eV.** *Chemical Physics*, **226(1–2)**: 101–111, (1998).
- [157] CARLON, N. R.; PAPANASTASLOU, D. K.; FLEMING, E. L.; JACKMAN, C. H.; NEWMAN, P. A.; e BURKHOLDER, J. B.. **UV Absorption Cross Sections of Nitrous Oxide (N₂O) and Carbon Tetrachloride (CCl₄) Between 210 and 350 K and the Atmospheric Implications.** *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10(13)**: 6137–6149, (2010).

- [158] BIEHL, H.; BOYLE, K. J.; SECCOMBE, D. P.; SMITH, D. M.; TUCKETT, R. P.; BAUMGÄRTEL, H.; e JOCHIMS, H. W.. **Vacuum–UV Fluorescence Spectroscopy of CCl₄, SiCl₄ and GeCl₄ in the Range 9–25 eV.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **97(1–2)**: 89–113, (1998).
- [159] CHAKRABORTY, T. e RAI, S. N.. **Comparative Study of Infrared and Raman Spectra of CCl₄ in Vapour and Condensed Phases: Effect of LO–TO Splitting Resulting from Hetero–Isotopic TD–TD Interactions.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **65(2)**: 406–413, (2006).
- [160] CHAKRABORTY, T. e VERMA, A. L.. **Vibrational Spectra of CCl₄: Isotopic Components and Hot Bands. Part I.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **58(5)**: 1013–1023, (2002).
- [161] WALLINGTON, T. J.; PIVESSO, B. P.; LIRA, A. M.; ANDERSON, J. E.; NIELSEN, C. J.; ANDERSEN, N. H.; e HODNEBROG, Ø.. **CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, and CCl₄: Infrared Spectra, Radiative Efficiencies, and Global Warming Potentials.** *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **174**: 56–64, (2016).
- [162] MORINO, Y.; NAKAMURA, Y.; e IJIMA, T.. **Mean Square Amplitudes and Force Constants of Tetrahedral Molecules I: Carbon Tetrachloride and Germanium Tetrachloride.** *The Journal of Chemical Physics*, **32(3)**: 643–652, (1960).
- [163] DAVIS, D. D.; SCHMIDT, J. F.; NEELEY, C. M.; e HANRAHAN, R. J.. **Effect of Wavelength in the Gas–Phase Photolysis of Carbon Tetrachloride at 253.7, 184.9, 147.0, and 106.7 nm.** *The Journal of Physical Chemistry*, **79(1)**: 11–17, (1975).
- [164] HANF, A.; LÄUTER, A.; e VOLPP, H.–R.. **Absolute Chlorine Atom Quantum Yield Measurements in the UV and VUV Gas–Phase Laser Photolysis of CCl₄.** *Chemical Physics Letters*, **368(3–4)**: 445–451, (2003).
- [165] IBUKI, T.; TAKAHASHI, N.; HIRAYA, A.; e SHOBATAKE, K.. **CCl₂($\tilde{A}^1B_1$) Radical Formation in VUV Photolyses of CCl₄ and CBrCl₃.** *The Journal of Chemical Physics*, **85(10)**: 5717–5722, (1986).
- [166] TIEE, J. J.; WAMPLER, F. B.; e RICE, W. W.. **UV Laser Photochemistry of CCl₄ and CCl₃F.** *The Journal of Chemical Physics*, **72(5)**: 2925–2927, (1980).
- [167] VON NIESSEN, W.; ÅSBRINK, L.; e BIERI, G.. **30.4 nm He (II) Photoelectron Spectra of Organic Molecules Part VI: Halogeno–Compounds (C, H, X; X = Cl, Br, I).** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **26(2)**: 173–201, (1982).
- [168] DIXON, R. N.; MURRELL, J. N.; e NARAYAN, B.. **The Photoelectron Spectra of the Halomethanes.** *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, **20(4)**: 611–623, (2006).
- [169] DEWAR, M. J. S. e WORLEY, S. D.. **Photoelectron Spectra of Molecules I: Ionization Potentials of Some Organic Molecules and Their Interpretation.** *The Journal of Chemical Physics*, **50(2)**: 654–667, (1969).
- [170] BASSETT, P. J. e LLOYD, D. R.. **Photoelectron Spectra of Halides Part I: Tetrafluorides and Tetrachlorides of Group IVB.** *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, **A(0)**: 641–645, (1971).

- [171] WATANABE, Kenichi. **Ionization Potentials of Some Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, **26(3)**: 542–547, (1957).
- [172] ROSZAK, S.; VIJAYAKUMAR, M.; BALASUBRAMANIAN, K.; e KOSKI, W. S.. **A Multireference Configuration Interaction Study of Photoelectron Spectra of Carbon Tetrahalides.** *Chemical Physics Letters*, **208(3–4)**: 225–231, (1993).
- [173] YING, J. F. e LEUNG, K. T.. **Absolute Transition Probability Measurement of Valence–Shell Electronic Structure of CF₄ and CCl₄: Bethe Surfaces, and Dipole–Dominated Preionization–Edge Valence and Rydberg States.** *The Journal of Chemical Physics*, **100(10)**: 7120–7134, (1994).
- [174] WANG, L.–H.; DU, X.–J.; XU, Y.–C.; NIE, Z.–W.; WANG, D.–H.; WANG, S.–X.; e ZHU, L.–F.. **Generalized Oscillator Strengths for the Valence Shell Excitations in Carbon Tetrachloride Studied by Fast Electron Impact.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **126(3)**: 453–461, (2022).
- [175] LIMÃO–VIEIRA, P.; HORIE, M.; KATO, H.; HOSHINO, M.; BLANCO, F.; GARCÍA, G.; BUCKMAN, S. J.; e TANAKA, H.. **Differential Elastic Electron Scattering Cross Sections for CCl₄ by 1.5–100 eV Energy Electron Impact.** *The Journal of Chemical Physics*, **135(23)**: 234309, (2011).
- [176] BURTON, G. R.; CHAN, W. F.; COOPER, G.; e BRION, C. E.. **Valence– and Inner–Shell (Cl 2p, 2s; C 1s) Photoabsorption and Photoionization of Carbon Tetrachloride. Absolute Oscillator Strength (5–400 eV) and Dipole–Induced Breakdown Pathways.** *Chemical Physics*, **181(1–2)**: 147–172, (1994).
- [177] NATALENSE, A. P. P.; BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G.; e LIMA, M. A. P.. **Low–Energy Electron Scattering by CF₄, CCl₄, SiCl₄, SiBr₄, and SiI₄.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*. **52(1)**: R1–R4, (1994).
- [178] VARELLA, M. T. do N.; NATALENSE, A. P. P.; BETTEGA, M. H. F.; e LIMA, M. A. P.. **Low–Energy Electron Scattering by CF₄, CCl₄, SiCl₄, SiBr₄, and SiI₄.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*. **60(5)**: 3684–3693, (1999).
- [179] AZEVEDO, D. L.; BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G.; e LIMA, M. A. P.. **Scattering of Low–Energy Electrons by TiCl₄, GeCl₄, SiCl₄ and CCl₄: A Comparison of Elastic Cross Sections.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **33(24)**: 5467–5478, (2000).
- [180] JOUCOSKI, E. e BETTEGA, M. H. F.. **Elastic Scattering of Low–Energy Electrons by Carbon, Silicon, Germanium and Tin Tetrahalides.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **35(24)**: 4953–4968, (2002).
- [181] MOREIRA, G. M.; BARBOSA, A. S.; PASTEGA, D. F.; e BETTEGA, M. H. F.. **Low–Energy Electron Scattering by Carbon Tetrachloride.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **49(3)**: 035202, (2016).
- [182] GAYNOR, J. D.; WETTERER, A. M.; COCHRAN, R. M.; VALENTE, E. J.; e MAYER, S. G.. **Vibrational Spectroscopy of the CCl₄ ν_1 Mode: Effect of Thermally Populated Vibrational States.** *Journal of Chemical Education*, **92(11)**: 1949–1952, (2015).
- [183] WATANABE, N. e TAKAHASHI, M.. **Theoretical Study of Valence Shell Excitation by Electron Impact in CCl₄.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **127(8)**: 1866–1873, (2023).

- [184] REGETA, K.; KUMAR, S.; CUNHA, T.; MENDES, M.; LOZANO, A. I.; PEREIRA, P. J. S.; GARCÍA, G.; MOUTINHO, A. M. C.; BACCHUS-MONTABONEL, M.-C.; e LIMÃO-VIEIRA, P.. **Combined Experimental and Theoretical Studies on Electron Transfer in Potassium Collisions with CCl_4** . *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **124**(16): 3220–3227, (2020).
- [185] KLEYN, A. W. e MOUTINHO, A. M. C.. **Negative Ion Formation in Alkali–Atom–Molecule Collisions**. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34**(14): R1–R44, (2001).
- [186] LACMANN, K.; MANEIRA, M. J. P.; MOUTINHO, A. M. C.; e WEIGMANN, U.. **Total and Double Differential Cross Sections of Ion–Pair Formation in Collisions of K atoms with SnCl_4 and CCl_4** . *The Journal of Chemical Physics*, **100**(10): 7120–7134, (1994).
- [187] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSESKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DOPIUS, M.; e MONTGOMERY JR., J. A.. **GAMESS: The General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems**. *Journal of Computational Chemistry*, **14**(11): 1347–1363, (1993).
- [188] BARCA, G. M. J.; BERTONI, C.; CARRINGTON, L.; DATTA, D.; DE SILVA, N.; DEUSTUA, J. E.; FEDOROV, D. G.; GOUR, J. R.; GUNINA, A. O.; GUIDEZ, E.; HARVILLE, T.; IRLE, S.; IVANIC, J.; KOWALSKI, K.; LEANG, S. S.; LI, H.; LI, W.; LUTZ, J. J.; MAGOULAS, I.; MATO, J.; MIRONOV, V.; NAKATA, H.; PHAM, B. Q.; PIECUCH, P.; POOLE, D.; PRUITT, S. R.; RENDELL, A. P.; ROSKTOP, L. B.; RUEDENBERG, K.; SATTASATHUCHANA, T.; SCHMIDT, M. W.; SHEN, J.; SLIPCHENKO, L.; SOSONKINA, M.; SUNDRIYAL, V.; TIWARI, A.; GALVEZ VALLEJO, J. L.; WESTHEIMER, B.; WLOCH, M.; XU, P.; ZAHARIEV, F.; e GORDON, M. S.. **Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system**. *The Journal of Chemical Physics*, **152**(15): 154102, (2020).
- [189] TANTAU, Till. **The TikZ and PGF Packages**. Disponível em <http://sourceforge.net/projects/pgf>.
- [190] FEUERSÄNGER, Christian. **The PGFPLOTS Package**. Disponível em <http://sourceforge.net/projects/pgfplots>.
- [191] LAMPORT, Leslie Benjamin. **L^AT_EX: A Document Preparation System (User’s Guide and Reference Manual)**. 1. ed. Reading: Addison–Wesley Professional Publishing Company INC., 1986.
- [192] LAMPORT, Leslie Benjamin. **L^AT_EX: A Document Preparation System (User’s Guide and Reference Manual) Updated for L^AT_EX 2_ε**. 2. ed. Reading: Addison–Wesley Professional Publishing Company INC., 1994.
- [193] KNUTH, Donald Ervin. **The T_EX Book**. 1. ed. Reading: Addison–Wesley Professional Publishing Company INC., 1983.
- [194] JACKSON, John David. **Classical Electrodynamics**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons INC., 1999.
- [195] SCHUMANN, Victor. **Von Den Lichtstrahlen Kleinster Wellenlänge**. *Science*, **20**(506): 216–217, (1892).
- [196] SCHUMANN, Victor. **Photography of Light of Short Wave–Length**. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, **6**(34): 66–67, (1894).

- [197] SCHUMANN, Victor. **Ueber ein verbessertes Verfahren zur Herstellung ultravioletttempfindlicher Platten.** *Annalen der Physik*, **310(6)**: 349–374, (1901).
- [198] RUNGE, Carl David Tolmé. **Die Wellenlängen der ultravioletten Aluminiumlinien.** *Annalen der Physik*, **291(5)**: 44–48, (1895).
- [199] RUNGE, Carl David Tolmé. **Einige spectroscopische Beobachtungen mit dem grossen Refractor der Lick–Sternwarte.** *Astronomische Nachrichten*, **145(14–15)**: 227–228, (1898).
- [200] LYMAN, Theodore. **Preliminary Measurement of the Short Wave–Lengths Discovered by Schumann.** *Nature*, **69(1794)**: 465, (1904).
- [201] LYMAN, Theodore. **The Extension of the Spectrum Beyond the Schumann Region.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1(6)**: 368–371, (1915)
- [202] YOSHINO, K.; FREEMAN, D. E.; e PARKINSON, W. H.. **Atlas of the Schumann–Runge Absorption Bands of O₂ in the Wavelength Region 175–205 nm.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **13(1)**: 207–227, (1984)
- [203] BOUGUER, Pierre. **Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumière.** 1. ed. Paris: Chez Claude Jombert, 1729.
- [204] LAMBERT, Johann Heinrich. **Photometria Sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Vmbræ.** 1. ed. Augsburg: Eberhard Klett, 1760.
- [205] BEER, August. **Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten.** *Annalen der Physik und Chemie*, **162(5)**: 78–88, (1852).
- [206] GERWARD, Leif. **The Bouguer–Lambert–Beer Absorption Law.** *International Radiation Physics Society Bulletin: Newsletter of the International Radiation Physics Society*, **21(1)**: 4–8, (2007).
- [207] MAYERHÖFER, T. G.; PAHLOW, S.; e POPP, J.. **The Bouguer–Beer–Lambert Law: Shining Light on the Obscure.** *ChemPhysChem*, **21(18)**: 2029–2046, (2020).
- [208] BRANSDEN, Brian Harold e JOACHAIN, Charles Jean. **Physics of Atoms and Molecules.** 1. ed. Harlow: Longman Scientific & Technical Group of United Kingdom Limited, 1983.
- [209] DIRAC, Paul Adrien Maurice. **The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **114(767)**: 243–265, (1927)
- [210] ROSE, Morris Edgar. **The Structure of Matter Series: Multipole Fields.** 1. ed. London: Chapman & Hall Ltd., 1955.
- [211] HEITLER, Walter Heinrich. **The Quantum Theory of Radiation.** 3. ed. Oxford: Clarendon Press Ltd., 1957.
- [212] FETTER, Alexander Lees e WALECKA, John Dirk. **International Series in Pure and Applied Physics: Quantum Theory of Many–Particle Systems.** 1. ed. New York City: McGraw–Hill Publishing Company INC., 1971.
- [213] BUTKOV, Eugene. **Física Matemática.** 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC) LTDA., 1978.
- [214] ARFKEN, George Brown e WEBER, Hans–Jurgen. **Física Matemática: Métodos Matemáticos para Engenharia e Física** 5. ed. Rio de Janeiro: Campus Elsevier LTDA., 2005.

- [215] SPIEGEL, Murray Ralph; LIPSCHUTZ, Seymour; e LIU, John. **Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman LTDA., 2012.
- [216] BYRON JR., Frederick William e FULLER, Robert Works. **Mathematics of Classic and Quantum Physics: Two Volumes Bound as One**. 1. ed. Mineola: Dover Publications INC., 1992.
- [217] MORGENAU, Henry e MURPHY, George Moseley. **The Mathematics of Physics and Chemistry, Volume I**. 2. ed. Princeton: David Van Nostrand Company INC., 1956.
- [218] MORSE, Philip McCord e FESHBACH, Herman. **Methods of Theoretical Physics, Part I**. 1. ed. New York City: McGraw–Hill Publishing Company INC., 1953.
- [219] MORSE, Philip McCord e FESHBACH, Herman. **Methods of Theoretical Physics, Part II**. 1. ed. New York City: McGraw–Hill Publishing Company INC., 1953.
- [220] ABRAMOWITZ, Milton e STEGUN, Irene Ann. **Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs and Mathematical Tables** 9. ed. Mineola: Dover Publications INC., 1972.
- [221] GRADSHTEYN, Izrail Solomonovich e RYZHIK, Iosif Moiseevich. **Table of Integral, Series and Products. Corrected and Enlarged Edition**. 5. ed. New York City: Academic Press INC., 1981.
- [222] DWIGHT, Herbert Bristol. **Mathematical Texts For Colleges: Tables of Integrals and Other Mathematical Data**. 3. ed. New York City: The MacMillan Company Ltd., 1957.
- [223] ROGINSKY, D. V. I.; KLAPISCH, M.; e COHEN, M.. **Electric Dipole Oscillator Strengths: Length and Velocity!** *Chemical Physics Letters*. **95(6)**: 568–572, (1983).
- [224] FULTON, Tanya. **Identity of “Velocity” and “Length” Forms of Electric Dipole Atomic Transition Matrix Elements in the Hartree–Fock Approximation**. *Nuclear Physics A: Nuclear and Hadronic Physics*, **443(1)**: 77–90, (1985).
- [225] SAVUKOV, I. M. e JOHNSON, W. R.. **Equality of Length–Form and Velocity–Form Transition Amplitudes in Relativistic Many–Body Perturbation Theory**. *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **62(5)**: 052506, (2000).
- [226] THOMAS, Wolfgang. **Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustande zugeordnet sind (Vorläufige Mitteilung)**. *Die Naturwissenschaften*, **13(28)**: 627–627, (1925).
- [227] REICHE, F. e KUHN, W.. **Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind**. *Zeitschrift Für Physik*, **34(1)**: 510–525, (1925).
- [228] KUHN, Werner. **Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien**. *Zeitschrift Für Physik*, **33(1)**: 408–412, (1925).
- [229] PRLJ, A.; MARSILI, E.; HUTTON, L.; HOLLAS, D.; SHCHEPANOVSKA D.; GLOWACKI, D. R.; SLAVÍČEK, P.; e CURCHOD, B. F. E.. **Calculating Photoabsorption Cross–Sections for Atmospheric Volatile Organic Compounds**. *American Chemical Society Earth and Space Chemistry*, **6(1)**: 207–217, (2022).
- [230] BRALICK, A. K.; MITCHELL, E. C.; DONER, A. C.; WEBB, A. R.; CHRISTIANSON, M. G.; TURNEY, J. M.; ROTAVERA, B.; e SCHAEFER III, H. F.. **Simulation of the VUV Absorption Spectra of Oxygenates and Hydrocarbons: A Joint Theoretical–Experimental Study**. *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **127(17)**: 3743–3756, (2023).

- [231] APPEL, Heiko. **Oscillator Strengths From Time-Dependent Density-Functional Theory**. 1999. 51 f. Dissertação (Mestrado)-Graduate School-New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey, New Brunswick, New Jersey, 1999.
- [232] SÁNDORFY, Camille. (Editor). **Understanding Chemical Reactivity, Volume XX: The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry: Low and High Rydberg States**. 1. ed. New York City: Kluwer Academic Publishers BV., 1999.
- [233] RYDBERG, Johannes Robert. **On the Structure of the Line-Spectra of the Chemical Elements**. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science Series* 5, **29(179)**: 331-337, (1890).
- [234] GREENE, C.; FANO, U.; e STRINATI, G.. **General Form of the Quantum-Defect Theory**. *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **19(4)**: 1485-1509, (1979).
- [235] SEATON, Michael John. **Quantum Defect Theory**. *Reports on Progress in Physics*, **46(2)**, 167-257, (1983).
- [236] SPENCE, David. **Systematics of Feshbach Resonances in the Molecular Halogens**. *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **10(4)**: 1045-1052, (1974).
- [237] THEODOSIOU, Constantine Evangelos. **Evaluation of Penetration Effects in High- ℓ Rydberg States**. *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **28(5)**: 3098-3101, (1983).
- [238] JUNGEN, Christian. **Molecular Applications of Quantum Defect Theory**. 1. ed. New York City: Chemical Rubber Company Press LLC., 1996.
- [239] GREENE, C. H. e JUNGEN, Ch.. **Molecular Applications of Quantum Defect Theory**. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, **21(1)**: 51-121, (1985).
- [240] THEODOSIOU, C. E.; INOKUTI, M.; e MANSON, S. T.. **Quantum Defect Values for Positive Atomic Ions**. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **35(3)**: 473-486, (1986).
- [241] LINDHOLM, Einar. **Rydberg Series in Small Molecules I: Quantum Defects in Rydberg Series**. *Arkiv För Fysik*, **40(6)**: 97-101, (1969).
- [242] DERRICK, P. J.; ÅSBRINK, L.; EDQVIST, O.; JONSSON B.-Ö.; e LINDHOLM, E.. **Rydberg Series in Small Molecules X: Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structure of Furan**. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **6(3-4)**: 161-175, (1971).
- [243] ÅSBRINK, L.; FRIDH, C.; JONSSON B.-Ö.; e LINDHOLM, E.. **Rydberg Series in Small Molecules XVII: Photoelectron, UV, Mass and Electron Impact Spectra of Pyridazine**. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **8(3)**: 229-240, (1972).
- [244] RAYNOR, S. e HERSCHBACH, D. R.. **Electronic Structure of Rydberg States of Triatomic Hydrogen, Neon Hydride, Hydrogen Fluoride (H_2F), H_3O , NH_4 and CH_5 Molecules**. *The Journal of Physical Chemistry*, **86(18)**: 3592-3598, (1982).
- [245] FELPS, W. S.; MCGLYNN, S. P.; e FINDLEY, G. L.. **Molecular Rydberg Transitions: Cyanogen Chloride**. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **86(1)**: 71-85, (1981).

- [246] GIULIANI, A.; MOTTE-TOLLET, F.; DELWICHE, J.; HEINESCH, J.; MASON, N. J.; GINFELL, J. M.; WALKER, I. C.; JONES, N. C.; HUBIN-FRANSKIN, M.-J.. **Electronic Excitation and Oscillator Strength of Ethyl Iodide by VUV Photoabsorption and Electron Energy Loss Spectroscopy.** *The Journal of Chemical Physics*, **110**(21): 10307–10315, (1999).
- [247] FANO, Ugo. **Sullo Spettro di Assorbimento dei Gas Nobili Presso il Limite Dello Spettro d'Arco.** *Il Nuovo Cimento*, **12**(3): 154–161, (1935).
- [248] MULLIKEN, Robert Sanderson. **Rydberg and Valence-Shell Character as Functions of Internuclear Distance in Some Excited States of CH, NH, H₂, and N₂.** *Chemical Physics Letters*, **14**(2): 141–144, (1972).
- [249] MULLIKEN, Robert Sanderson. **Rydberg States and Rydbergization.** *Accounts of Chemical Research*, **9**(1): 7–12, (1976).
- [250] MULLIKEN, Robert Sanderson. **Rydberg and Valence-Shell States and Their Interaction.** *Chemical Physics Letters*, **46**(2): 197–200, (1977).
- [251] SIMONS, Jack. **Do Not Forget the Rydberg Orbitals.** *The Journal of Chemical Physics*, **156**(10): 100901, (2022).
- [252] CHERGUI, M. e SCHWENTNER, N.. **Experimental Evidence to Rydbergization of Antibonding Molecular Orbitals.** *Chemical Physics Letters*, **219**(3–4): 237–242, (1994).
- [253] BERG, J. M.; MURPHY, J. E.; HARRIS, N. A.; e FIELD, R. W.. **Observation and Analysis of Core-Penetrating Rydberg States of Calcium Monofluoride.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **48**(4): 3012–3029, (1993).
- [254] KAMPSCHULTE, T.; SCHULZE, J.; LUGGENHÖLSCHER, D.; BOWDEN, M. D.; e CZARNETZKI, U.. **Laser Spectroscopic Electric Field Measurement in Krypton.** *New Journal of Physics*, **9**(1), 18, (2007).
- [255] KAY, J. J.; COY, S. L.; WONG, B. M.; JUNGEN, Ch.; e FIELD, R. W.. **A Quantum Defect Model for the *s*, *p*, *d*, and *f* Rydberg Series of CaF.** *The Journal of Chemical Physics*, **135**(11): 114313, (2011).
- [256] JOCHIM, B.; SIEMERING, R.; ZOHRABI, M.; VOZNYUK, O.; MAHOWALD, J. B.; SCHMITZ, D. G.; BETSCH, K. J.; BERRY, B.; T. SEVERT, T.; KLING, N. G.; BURWITZ, T. G.; CARNES, K. D.; KLING, M. F.; BEN-ITZHAK, I.; WELLS, E.; e DE VIVIE-RIEDLE, R.. **The Importance of Rydberg Orbitals in Dissociative Ionization of Small Hydrocarbon Molecules in Intense Laser Fields.** *Scientific Reports*, **7**(1): 4441, (2017).
- [257] GRESTEAU, F.; HALL, R. I.; HUETZ, A.; VICHON, D.; e MAZEAU, J.. **Decay of Feshbach Resonances in NO II: Dynamic Coupling to Rydberg States.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **12**(17): 2937–2945, (1979).
- [258] WINSTEAD, C. L. e LANGHOFF, P. W.. **Hilbert-Space Formulation of Feshbach-Fano Methods for Atomic and Molecular Photoionization: Optimal Choice of Zeroth-Order States in Shape-Resonance Channels.** *Chemical Physics Letters*, **151**(4–5): 417–424, (1988).
- [259] WINSTEAD, C. L. e LANGHOFF, P. W.. **Feshbach-Fano Formalism in Hilbert Space: Application to Shape Resonances in Molecular Photoionization.** *The Journal of Chemical Physics*, **95**(5): 3107–3118, (1991).

- [260] WINSTEAD, C. L. e MCKOY, B. V.. **Electron Collisions With Nitrous Oxide.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **57(5)**: 3589–3957, (1998).
- [261] MIROSHNICHENKO, A. E.; FLACH, S.; e KIVSHAR, Y. S.. **Fano Resonances in Nanoscale Structures.** *Reviews of Modern Physics*, **82(3)**: 2257–2298, (2010).
- [262] SÁNDOR, N.; GONZÁLEZ-FÉREZ, S.; JULIENNE, P. S.; e PUPILLO, G.. **Rydberg Optical Feshbach Resonances in Cold Gases.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **96(3)**: 032719, (2017).
- [263] THOMAS, O.; LIPPE, C.; EICHERT, T.; e OTT, H.. **Experimental Realization of a Rydberg Optical Feshbach Resonance in a Quantum Many-Body System.** *Nature Communications*, **9(1)**: 2238, (2018).
- [264] BELLO, R. T.; BORRÀS, V. J.; GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, J.; e MARTÍN, F.. **Electronic Coherences in Argon Through Interfering One- and Two-Photon Ionization Processes in the Vicinity of Feshbach Resonances.** *Physical Review Research*, **4(4)**: 043028, (2022).
- [265] MICROSOFT CORPORATION™. **Microsoft® Excel®: An Included Software of Microsoft® Office® 2019 Package. Version 16.44.** Redmond: Microsoft Corporation, 2019. Disponível para *download* sob licença em: <https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/previous-versions/microsoft-office-2019>.
- [266] BETHE, Hans Albrecht. **Termaufspaltung in Kristallen.** *Annalen der Physik*, **395(2)**: 133–208, (1929).
- [267] KRAMERS, Hendrik Anthony. **Théorie Générale de la Rotation Paramagnétique dans les Cristaux.** *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen*, **33(1)**: 959–972, (1930).
- [268] KLEIN, Martin Jesse. **On a Degeneracy Theorem of Kramers.** *American Journal of Physics*, **20(2)**: 65–71, (1952).
- [269] MEIJER, Paul Herman Ernst. **A Group Theoretical Proof of Kramers' Theorem.** *Physica*, **26(1)**: 61–65, (1960).
- [270] WIGNER, Eugene Paul. **Ueber de elastischen Eigenschwingungen symmetrischer Systeme.** *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen: Mathematisch-Physikalische Klasse*, **37(1)**: 133–146, (1930).
- [271] WIGNER, Eugene Paul. **Ueber die Operation der Zeitumkehr in der Quantenmechanik.** *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen: Mathematisch-Physikalische Klasse*, **39(1)**: 546–559, (1932).
- [272] LANDAU, Lev Davidovich. **Über Die Bewegung der Elektronen in Kristallgitter.** *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, **3(1)**: 644–645, (1933).
- [273] MULLIKEN, Robert Sanderson. **Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence IV: Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond.** *Physical Review*, **43(4)**: 279–302, (1933).
- [274] WILSON JR., Edgar Bright. **The Degeneracy, Selection Rules, and Other Properties of the Normal Vibrations of Certain Polyatomic Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, **2(7)**: 432–439, (1934).

- [275] DREISCH, Th. e KALLSCHEUER, O. **Die Absorption anorganischer Farbsalzlösungen im nahen Ultrarot.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **45B(1)**: 19–41, (1940).
- [276] KUPKA, Hans Jürgen. **Transitions in Molecular Systems.** 1. ed. Darmstadt: John Wiley & Sons–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [277] CONDON, Edward Uhler e SHORTLEY, George Hiram. **The Theory of Atomic Spectra.** 5. ed. Cambridge: Cambridge University Press Ltd., 1959.
- [278] HERZBERG, Gerhard Heinrich Friedrich Otto Julius e SPINKS, John William Tranter. **The Spectra and Structures of Simple Free Radicals: An Introduction to Molecular Spectroscopy.** 2. ed. Mineola: Dover Publications INC., 1944.
- [279] HERZBERG, Gerhard Heinrich Friedrich Otto Julius. **The Spectra and Structures of Simple Free Radicals: An Introduction to Molecular Spectroscopy.** 3. ed. Mineola: Dover Publications INC., 2012.
- [280] HERZBERG, Gerhard Heinrich Friedrich Otto Julius. **Molecular Spectra and Molecular Structure Volume I: Spectra of Diatomic Molecules.** 2. ed. Toronto: David Van Nostrand Company INC., 1963.
- [281] HERZBERG, Gerhard Heinrich Friedrich Otto Julius. **Molecular Spectra and Molecular Structure Volume II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.** 2. ed. Malabar: Krieger Publishing Company INC., 1991.
- [282] HERZBERG, Gerhard Heinrich Friedrich Otto Julius. **Molecular Spectra and Molecular Structure Volume III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.** 2. ed. Malabar: Krieger Publishing Company INC., 1991.
- [283] HUBER, Klaus–Peter e HERZBERG, Gerhard Heinrich Friedrich Otto Julius. **Molecular Spectra and Molecular Structure Volume IV: Constants of Diatomic Molecules.** 1. ed. New York City: Springer Science+Business Media LLC., 1979.
- [284] GRAYBEAL, Jack Daniel. **Molecular Spectroscopy.** 1. ed. New York City: McGraw–Hill Publishing Company INC., 1988.
- [285] ELLIS, Andrew Michael; FEHÉR, Miklós e WRIGHT, Timothy Grahame. **Electronic and Photoelectron Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies.** 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press Ltd., 2005.
- [286] JAHN, H. A. e TELLER, E.. **Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I: Orbital Degeneracy.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **161(905)**: 220–235, (1937).
- [287] JAHN, Hermann Arthur. **Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States II: Spin Degeneracy.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **164(916)**: 117–131, (1938).
- [288] VAN VLECK, John Hasbrouck. **On the Magnetic Behavior of Vanadium, Titanium and Chrome Alum.** *The Journal of Chemical Physics*, **7(1)**: 61–71, (1939).
- [289] VAN VLECK, John Hasbrouck. **The Jahn–Teller Effect and Crystalline Stark Splitting for Clusters of the Form XY_6 .** *The Journal of Chemical Physics*, **7(1)**: 72–84, (1939).

- [290] HERZBERG, G. H. F. O. J. e TELLER, E.. **Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **21B(1)**: 410–446, (1933).
- [291] RENNER, Rudolf. **Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen.** *Zeitschrift für Physik*, **92(3–4)**: 172–193, (1934).
- [292] ABRAGAM, A. e PRYCE, M. H. L.. **Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **205(1080)**: 135–153, (1951).
- [293] STEVENS, K. W. H. e PRYCE, M. H. L.. **On the Magnetic Properties of Covalent XY_6 Complexes.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **219(1139)**: 542–555, (1953).
- [294] ÖPIK, U. e PRYCE, M. H. L.. **Studies of the Jahn–Teller Effect I: A Survey of the Static Problem.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **238(1215)**: 425–447, (1957).
- [295] MONDAL, T. e VARANDAS, A. J. C.. **The Jahn–Teller Effect in the Triply Degenerate Electronic State of Methane Radical Cation.** *Journal of Chemical Physics*, **135(17)**: 174304, (2011).
- [296] MOFFITT, W. e LIEHR, A. D.. **Configurational Instability of Degenerate Electronic States.** *Physical Review*, **106(6)**: 1195–1200, (1957).
- [297] LONGUET–HIGGINS, H.C.; ÖPIK, U.; PRYCE, M. H. L.; e SACK, R. A.. **Studies of the Jahn–Teller Effect II: The Dynamical Problem.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **244(1236)**: 1–16, (1958).
- [298] CLINTON, William Lee. **Dynamical Jahn–Teller Theorem.** *The Journal of Chemical Physics*, **32(2)**: 626–627, (1960).
- [299] HERZBERG, G. H. F. O. J. e LONGUET–HIGGINS, H. C.. **Intersection of Potential Energy Surfaces in Polyatomic Molecules.** *Discussions of the Faraday Society*, **35(1)**: 77–82, (1963).
- [300] RANDI, P. A. S.; MOREIRA, G. M.; e BETTEGA, M. H. F.. **Elastic Electron Scattering by Tetramethylmethane, Tetramethylsilane, and Tetramethylgermane.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **102(2)**, 022812, (2020).
- [301] CLINTON, W. L. e RICE, B.. **Reformulation of the Jahn–Teller Theorem.** *The Journal of Chemical Physics*, **30(2)**: 542–546, (1959).
- [302] GÜTTINGER, Paul. **Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld.** *Zeitschrift für Physik*, **73(3–4)**: 169–184, (1932).
- [303] FEYNMAN, Richard Phillips. **Forces in Molecules.** *Physical Review*, **56(4)**: 340–343, (1939).
- [304] HELLMANN, Hans Gustav Adolf. **Einführung in die Quantenchemie.** 1. ed. Leipzig: Franz Deuticke, 1937.
- [305] KENDALL, R. A.; DUNNING JR., T. H.; e HARRISON, R. J.. **Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions.** *The Journal of Chemical Physics*, **96(9)**: 6796–6806, (1992).

- [306] ELIEL, Ernest Ludwig; ALLINGER, Norman Louis; ANGYAL, Stephen John e MORRISON, George Alexander. **Conformational Analysis**. 1. ed. New York City: Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons INC., 1965.
- [307] TURNER, Paul Jack e STAMBULCHIK, Evgeny. **Grace: GRaphing, Advanced Computation and Exploration. A WYSIWYG (What You See Is What You Get) Two Dimensional Plotting Tool for Numerical Data**. Rehovot: Grace Development Team, Weizmann Institute of Science, 1991. Disponível para *download* gratuito em <https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.
- [308] REIF, Frederick. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. 1. ed. Long Grove: Waveland Press INC., 1965.
- [309] MANDL, Franz. **Statistical Physics**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1971.
- [310] PATHRIA, Raj Kumar e BEALE, Paul Drew. **Statistical Mechanics**. 3. ed. Cambridge: Academic Press INC., 2011.
- [311] SALINAS, Sílvio Roberto de Azevedo. **Introdução à Física Estatística**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (EdUSP) LTDA., 2013.
- [312] WATANABE, K.; NAKAYAMA, T.; e MOTTTL, J.. **Ionization Potentials of Some Molecules**. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2(4)**: 369–382, (1962).
- [313] PALMER, M. H.; MOYES, W.; SPIERS, M.; e RIDYARD, J. N. A.. **The Electronic Structure of Substituted Benzenes; Ab Initio Calculations and Photoelectron Spectra for the Methyl- and Fluoro-Benzenes and Fluorotoluenes**. *The Journal of Molecular Structure*, **49(1)**: 105–123, (1978).
- [314] LIAS, S. G. e AUSLOSS, P. J.. **Ionization Energies of Organic Compounds by Equilibrium Measurements**. *Journal of the American Chemical Society*, **100(19)**: 6027–6034, (1978).
- [315] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; e RAGHAVACHARI, K.. **Gaussian-4 Theory**. *The Journal of Chemical Physics*, **126(8)**: 084108, (2007).
- [316] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; e RAGHAVACHARI, K.. **Gaussian-4 Theory Using Reduced Order Perturbation Theory**. *The Journal of Chemical Physics*, **127(12)**: 124105, (2007).
- [317] MONTGOMERY JR., J. A.; FRISCH, M. J.; OCHTERSKI, J. W.; e PETERSSON, G. A.. **A Complete Basis set Model Chemistry VI: Use of Density Functional Geometries and Frequencies**. *The Journal of Chemical Physics*, **110(6)**: 2822–2827, (1999).
- [318] MONTGOMERY JR., J. A.; FRISCH, M. J.; OCHTERSKI, J. W.; e PETERSSON, G. A.. **A Complete Basis set Model Chemistry VII: Use of the Minimum Population Localization Method**. *The Journal of Chemical Physics*, **112(15)**: 6532–6542, (2000).
- [319] RANDI, P. A. S.; MOREIRA, G. M.; DA COSTA, R. F.; e BETTEGA, M. H. F.. **Dichotomy of the Description of the Elastic and Electronically Inelastic Scattering of Electrons by Methane**. *Journal of Applied Physics*, **135(11)**: 113301, (2024).
- [320] KOHN, W. e SHAM, L. J.. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. *Physical Review*, **140(4A)**: A1133–A1138, (1965).
- [321] KOHN, Walter. **Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter–Wave Functions and Density Functionals**. *Reviews of Modern Physics*, **71(5)**: 1253–1266, (1999).

- [322] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CONSTANTIN, L. A.; SUN, J.; e CSONKA, G. I.. **Some Fundamental Issues in Ground-State Density Functional Theory: A Guide for the Perplexed**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **5(4)**: 902–908, (2009).
- [323] JONES, R. O. e GUNNARSSON, O.. **The Density Functional Formalism, its Applications and Prospects**. *Reviews of Modern Physics*, **61(3)**: 689–746, (1989).
- [324] ULLRICH, Carsten Andreas. **Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications**. 1. ed. Oxford: Oxford University Press Ltd., 2012.
- [325] MARQUES, Miguel Alexandre Lopes; ULLRICH, Carsten Andreas; NOGUEIRA, Fernando Manuel da Silva; SECADES, Ángel Rubio; BURKE, Kieron e GROSS, Eberhard Kurt Ulrich (editores). **Lecture Notes in Physics, Volume 706: Time-Dependent Density Functional Theory**. 1. ed. Dordrecht: Springer-Verlag Berlin und Heidelberg GmbH & Co. KG, 2006.
- [326] MARQUES, Miguel Alexandre Lopes; MAITRA, Neepa Tatyana; NOGUEIRA, Fernando Manuel da Silva; GROSS, Eberhard Kurt Ulrich e SECADES, Ángel Rubio (editores). **Lecture Notes in Physics, Volume 837: Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory**. 1. ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin und Heidelberg GmbH & Co. KG, 2012.
- [327] ULLRICH, C. A. e YANG, Zh.. **A Brief Compendium of Time-Dependent Density-Functional Theory**. *Brazilian Journal of Physics*, **44(1)**: 154–188, (2014).
- [328] GIULIANI, Gabriele Francesco e VIGNALE, Giovanni. **Quantum Theory of the Electron Liquid**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press Ltd., 2005.
- [329] CASIDA, M. E. e HUIX-ROTLLANT, M.. **Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory**. *Annual Review of Physical Chemistry*, **63(1)**: 287–323, (2012).
- [330] CASIDA, Mark Earl. **Time-Dependent Density-Functional Theory for Molecules and Molecular Solids**. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **914(1–3)**: 3–18, (2009).
- [331] CHONG, Delano Pun. (Editor). **Recent Advances in Computational Chemistry: Volume I: Recent Advances in Density Functional Methods Part I**. 1. ed. Singapore: World Scientific Publishing Company Pte. Ltd., 1995.
- [332] BASSALO, José Maria Filardo e CATTANI, Mauro Sérgio Dorsa. **Teoria de Grupos**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física LTDA., 2008.
- [333] VARSÁNYI, György. **Vibrational Spectra of Benzene Derivatives**. 1. ed. New York City: Academic Press INC., 1969.
- [334] VARSÁNYI, György. **Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, Volume I**. 1. ed. London: Adam Hilger Limited, 1974.
- [335] BOHR, Niels Henrik David. **On The Constitution of Atoms and Molecules**. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **26(151)**: 1–25, (1913).
- [336] PAULI, Wolfgang Ernst. **Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren**. *Zeitschrift für Physik*, **31(1)**: 765–783, (1925).
- [337] PAULI, Wolfgang Ernst. **The Connection Between Spin and Statistics**. *Physical Review*, **58(8)**: 716–722, (1940).

- [338] HEILBRON, John Lewis. **The Origins of the Exclusion Principle.** *Historical Studies in the Physical Sciences*, **13(2)**: 261–310, (1983).
- [339] FREIRE JR., O. e HARTZ, T.. **The “Quantum” Principle That Says Why Atoms Are as They Are.** *Nature*, **639(8054)**: 296–299, (2025).
- [340] MCCLURE, Donald Stuart. **Triplet–Singlet Transitions in Organic Molecules: Lifetime Measurements of the Triplet State.** *The Journal of Chemical Physics*, **17(10)**: 905–913, (1949).
- [341] GOODMAN, L. e LAURENZI, B. J.. **Probability of Singlet–Triplet Transitions.** *Advances in Quantum Chemistry*, **4(1)**: 153–169, (1968).
- [342] GIACHINO, G. G. e KEARNS, D. R.. **External Heavy Atom Perturbation of Vibronic Transitions in Singlet–Triplet Spectra.** *The Journal of Chemical Physics*, **53(10)**: 3886–3891, (1970).
- [343] FRIEDRICH, J.; METZ, F.; e DÖRR, P.. **What is the Influence of a “Heavy Atom” on the Decay Mechanisms of the Lowest Triplet State of Aromatic Hydrocarbons?.** *Molecular Physics*, **30(1)**: 289–312, (1975).
- [344] KOZIAR, J. C. e COWAN, D. O.. **Photochemical Heavy–Atom Effects.** *Accounts of Chemical Research*, **11(9)**: 334–341, (1978).
- [345] KIKUCHI, K.; HOSHI, M.; NIWA, T.; TAKAHASHI, Y.; e MIYASHI, T.. **Heavy–Atom Effects on the Excited Singlet–State Electron–Transfer Reaction.** *The Journal of Physical Chemistry*, **95(1)**: 38–42, (1991).
- [346] MINAEV, B. F.; KNUTS, S.; e ÅGREN, H.. **On the Interpretation of the External Heavy Atom Effect on Singlet–Triplet Transitions.** *Chemical Physics*, **181(1–2)**: 15–28, (1994).
- [347] ŽUTIĆ, I.; FABIAN, J.; e DAS SARMA, S.. **Spintronics: Fundamentals and Applications.** *Reviews of Modern Physics*, **76(2)**: 323–410, (2004).
- [348] DU, C.; WANG, H.; YANG, F.; e HAMMEL, P. C.. **Systematic Variation of Spin–Orbit Coupling With *d*–Orbital Filling: Large Inverse Spin Hall effect in 3d Transition Metals.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **90(14)**: 140407(R), (2014).
- [349] YANG, T.; LIU, X.; FANG, J.; LIU, Z.; QIAO, Z.; ZHU, Z.; CHENG, Q.; ZHANG, Y.; e CHEN, X.. **Tuning *d*–Orbitals to Control Spin–Orbit Coupling in Terminated MXenes.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, **26(9)**: 7475–7481, (2024).
- [350] DINGLE, Herbert. **Revision of Series in the Arc Spectrum of Mercury.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **100(703)**: 167–181, (1921).
- [351] PAULI JR., Wolfgang Ernst. **Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons.** *Zeitschrift für Physik*, **43(9–10)**: 601–623, (1927).
- [352] DARWIN, Charles Dalton. **The Electron as a Vector Wave.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **116(773)**: 225–253, (1927).
- [353] WIGNER, Eugene Paul. **Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen.** *Zeitschrift für Physik*, **43(9–10)**: 624–652, (1927).
- [354] BECK, Guido. **Über einige Folgerungen aus dem Satz von der Analogie zwischen Lichtquant und Elektron.** *Zeitschrift für Physik*, **43(9–10)**: 658–674, (1927).

- [355] MOTT, Nevill Francis. **On The Interpretation of the Relativity Wave Equation for two Electrons.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **124(794)**: 422–425, (1929).
- [356] HOUSTON, William Vermillion. **Some Relationships Between Singlets and Triplets in the Spectra of Two Electron Systems.** *Physical Review*, **33(3)**: 297–304, (1929).
- [357] STEINFELD, J. I.; ZARE, R. N.; JONES, L.; LESK, M.; e KLEMPERER, W.. **Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the $B^3\Pi_{0u}^+$ State of Iodine.** *The Journal of Chemical Physics*, **42(1)**: 25–33, (1965).
- [358] MULLIKEN, Robert Sanderson. **Iodine Revisited.** *The Journal of Chemical Physics*, **55(1)**: 288–309, (1971).
- [359] CLYNE, M. M. A.; COXON, J. A.; e WOON-FAT, A. R.. **Electronic Excitation of Bromine to the $B^3\Pi(0_u^+)$ State in the Recombination of Ground State $\text{Br } ^2P_{3/2}$ Atoms.** *Transactions of the Faraday Society*, **67(1)**: 3155–3165, (1971).
- [360] MINAEV, B. F. e ÅGREN, H.. **Ab Initio Study of the Singlet–Triplet Transitions in Hypobromous Acid.** *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **492(1–3)**: 53–66, (1999).
- [361] DE LAURENTIIS, E.; MINELLA, M.; MAURINO, V.; MINERO, C.; MAILHOT, G.; SARAKHA, M.; BRIGANTE, M.; e VIONE, D.. **Assessing the Occurrence of the Dibromide Radical ($\text{Br}_2^{\bullet}$) in Natural Waters: Measures of Triplet–Sensitised Formation, Reactivity, and Modelling.** *Science of The Total Environment*, **439(1)**: 299–306, (2012).
- [362] MICHEL, K.; BJØRHEIM, T. S.; NORBY, T.; JANEK, J.; e ELM, M. T.. **Importance of the Spin–Orbit Interaction for a Consistent Theoretical Description of Small Polarons in Pr–Doped CeO_2 .** *The Journal of Physical Chemistry C: Energy, Materials and Catalysis*, **124(29)**: 15831–15838, (2020).
- [363] RAO, S. V.; PICCARDO, M.; e SONCINI, A.. **Study of the Most Relevant Spin–Orbit Coupling Descriptions of Magnetic Excitations in a Series of Lanthanide Complexes.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24(15)**: 9007–9017, (2022).
- [364] ELLIS, Andrew Michael. **Spectroscopic Selection Rules: The Role of Photon States.** *Journal of Chemical Education*, **76(9)**: 1291–1294, (1999).
- [365] LAPORTE, O. e MEGGERS, W. F.. **Some Rules of Spectral Structure.** *Journal of the Optical Society of America*, **11(5)**: 459–463, (1925).
- [366] SCHWARTZ, Stephen Eugene. **The Franck–Condon Principle and the Duration of Electronic Transitions.** *Journal of Chemical Education*, **50(9)**: 608–610, (1973).
- [367] BYERS, Lance Rogers. **A Teaching Aid for the Conceptualization of the Franck–Condon Principle.** *Journal of Chemical Education*, **52(12)**: 790, (1975).
- [368] AHMED, Fakhruddin. **A Good Example of the Franck–Condon Principle.** *Journal of Chemical Education*, **64(5)**: 427–428, (1987).
- [369] DUNBRACK, Roland Leslie. **Calculation of Franck–Condon Factors for Undergraduate Quantum Chemistry,** *Journal of Chemical Education*, **63(11)**: 953–955, (1986).

- [370] STANDARD, J. M. e CLARK, B. K.. **The Franck–Condon Principle and Condon Parabolas in a Physical Chemistry or Quantum Physics Course.** *Journal of Chemical Education*, **76**(10): 1363–1366, (1999).
- [371] Point Group Symmetry. **Triclinic: C₁ (1).** University of Newcastle upon Tyne, UK. Disponível em: <https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/C1.html>. Primeiro acesso em: 29 de Janeiro de 2024.
- [372] WEB Chemical Portal. **C₁–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais.** WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-c1.html>. Primeiro acesso em: 31 de Setembro de 2023.
- [373] Point Group Symmetry. **Monoclinic: C_s (m).** University of Newcastle upon Tyne, UK. Disponível em: <https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/Cs.html>. Primeiro acesso em: 29 de Janeiro de 2024.
- [374] WEB Chemical Portal. **C_s–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais.** WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-cs.html>. Primeiro acesso em: 31 de Setembro de 2023.
- [375] Point Group Symmetry. **Orthorhombic: C_{2v} (mm₂).** University of Newcastle upon Tyne, UK. Disponível em: <https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/C2v.html>. Primeiro acesso em: 29 de Janeiro de 2024.
- [376] WEB Chemical Portal. **C_{2v}–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais.** WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-c2v.html>. Primeiro acesso em: 31 de Setembro de 2023.
- [377] Point Group Symmetry. **Cubic: T_d (–43m).** University of Newcastle upon Tyne, UK. Disponível em: <https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/Td.html>. Primeiro acesso em: 29 de Janeiro de 2024.
- [378] WEB Chemical Portal. **T_d–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais.** WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-td.html>. Primeiro acesso em: 31 de Setembro de 2023.
- [379] BORN, M. e OPPENHEIMER, J. R.. **Zur Quantentheorie der Molekeln.** *Annalen der Physik*, **389**(20): 457–552, (1927).
- [380] HARTREE, Douglas Rayner. **The Calculation Of Atomic Structures.** 1. ed. New York City: John Wiley & Sons INC., 1957.
- [381] HARTREE, Douglas Rayner. **The Wave Mechanics of an Atom with a Non–Coulomb Central Field. Part I: Theory and Methods.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24**(1): 89–110, (1928).
- [382] HARTREE, Douglas Rayner. **The Wave Mechanics of an Atom with a Non–Coulomb Central Field. Part II: Some Results and Discussion.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24**(1): 111–132, (1928).
- [383] HARTREE, Douglas Rayner. **The Wave Mechanics of an Atom with a Non–Coulomb Central Field. Part III: Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24**(3): 426–437, (1928).

- [384] HARTREE, Douglas Rayner. **The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part IV: Further Results Relating to Terms of the Optical Spectrum.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **25(3)**: 310–314, (1929).
- [385] FUES, Erwin Richard. **Die Berechnung wasserstoffunähnlicher Spektren aus Zentralbewegungen der Elektronen I.** *Zeitschrift für Physik*, **11(1)**: 364–378, (1922).
- [386] FUES, Erwin Richard. **Die Berechnung wasserstoffunähnlicher Spektren aus Zentralbewegungen der Elektronen II.** *Zeitschrift für Physik*, **12(1)**: 1–12, (1923).
- [387] FUES, Erwin Richard. **Die Verwandtschaft des Bogenspektrums von Natrium mit dem ersten Funkenspektrum von Magnesium und dem zweiten Funkenspektrum von Aluminium.** *Zeitschrift für Physik*, **13(1)**: 211–220, (1923).
- [388] LINDSAY, Robert Bruce. **On the Atomic Models of the Alkali Metals.** *Journal of Mathematics and Physics*, **3(4)**: 191–236, (1924).
- [389] SLATER, John Clarke. **The Self Consistent Field and the Structure of Atoms.** *Physical Review*, **32(3)**: 339–348, (1928).
- [390] GAUNT, John Arthur. **A Theory of Hartree’s Atomic Fields.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24(2)**: 328–342, (1928).
- [391] SLATER, John Clarke. **Note on Hartree’s Method.** *Physical Review*, **35(2)**: 210–211, (1930).
- [392] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems.** *Zeitschrift für Physik*, **61(1–2)**: 126–148, (1930).
- [393] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **“Selfconsistent Field” mit Austausch für Natrium.** *Zeitschrift für Physik*, **62(11–12)**: 795–805, (1930).
- [394] HEISENBERG, Werner Karl. **Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik.** *Zeitschrift für Physik*, **38(6–7)**: 411–426, (1926).
- [395] DIRAC, Paul Adrien Maurice. **On The Theory of Quantum Mechanics.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **112(762)**: 661–677, (1926).
- [396] SLATER, John Clarke. **The Theory of Complex Spectra.** *Physical Review*, **34(10)**: 1293–1322, (1929).
- [397] SLATER, John Clarke. **A Simplification of the Hartree–Fock Method.** *Physical Review*, **81(3)**: 385–390, (1951).
- [398] SLATER, John Clarke. **The Electronic Structure of Atoms: The Hartree–Fock Method and Correlation.** *Reviews of Modern Physics*, **35(3)**: 484–487, (1963).
- [399] HARTREE, D. R. e HARTREE, W.. **Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **150(869)**: 9–33, (1935).
- [400] DALAGNOL, Luiz Vitorino dos Santos. **Estudo das Ressonâncias de Forma no Espalhamento Elástico de Elétrons por Alquinos [$n\text{-C}_4\text{H}_6$ ($n = 1, 2$)] e Halobenzenos [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)].** 2021. 179 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

- [401] BARBOSA, Alessandra de Souza. **Espalhamento de Elétrons por Halopirimidinas e Piri-dina**. 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [402] KIATAKI, Matheus Bacigalupo. **Espalhamento de elétrons por Hidrocarbonetos (C_4H_6 , C_5H_8 , C_6H_{10}) e Halogenetos (CF_3Br , CF_3I , C_3F_6)**. 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- [403] FALKOWSKI, Alan Guilherme. **Excitação Eletrônica do Etanol por Impacto de Elétrons de Baixa Energia**. 2020. 81 f. Dissertação (Mestrado)–Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.
- [404] MOREIRA, Giseli Maria. **Espalhamento de Elétrons por Moléculas de CCl_4 , XF_4 ($X = Si, Ge$) e 1,2-butadieno**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- [405] MOREIRA, Giseli Maria. **Espalhamento de Elétrons e Pósitrons por Moléculas: Espalhamento Elástico, Acoplamento Multicanal e Microsolvatação**. 2020. 192 f. Tese (Doutorado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.
- [406] PASTEGA, Diego Farago. **Colisões de Elétrons de Baixa Energia com Sistemas em Fase Gasosa e Líquida**. 2017. 151 f. Tese (Doutorado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- [407] KOOPMANS, Tjalling Charles. **Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms**. *Physica*, **1**(1–6): 104–113, (1934).
- [408] BRILLOUIN, Léon Nicolas. **Les Problèmes de Perturbations et les Champs Self-Consistents**. *Le Journal de Physique et le Radium*, **3**(9): 373–389, (1932).
- [409] BRILLOUIN, Léon Nicolas. **Le Champ Self-Consistent de Fock Pour les Électrons des Métaux**. *Le Journal de Physique et le Radium*, **5**(8): 413–418, (1934).
- [410] HURLEY, Andrew Crowther. **Introduction to the Electron Theory of Small Molecules**. 1. ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press INC., 1976.
- [411] ROOHTAAN, Clemens Carel Johannes. **New Developments in Molecular Orbital Theory**. *Reviews of Modern Physics*, **23**(2): 69–89, (1951).
- [412] HALL, George Garfield. **The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency VIII: A Method of Calculating Ionization Potentials**. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **205**(1083): 541–552, (1951).
- [413] HALL, George Garfield. **Applications of Quantum Mechanics in Theoretical Chemistry**. *Reports on Progress in Physics*, **22**(1), 1–32, (1959).
- [414] SLATER, John Clarke. **Atomic Shielding Constants**. *Physical Review*, **36**(1): 57–64, (1930).
- [415] SLATER, John Clarke. **Analytic Atomic Wave Functions**. *Physical Review*, **42**(1): 33–43, (1932).

- [416] BOYS, Samuel Francis. **Electronic Wave Functions I: A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **200(1063)**: 542–554, (1950).
- [417] BOYS, Samuel Francis. **The Integral Formulae for the Variational Solution of the Molecular Many–Electron Wave Equations in Terms of Gaussian Functions with Direct Electronic Correlation.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **258(1294)**: 402–411, (1960).
- [418] THOMAS, Llewellyn Hilleth. **The Calculation of Atomic Fields.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23(5)**: 542–548, (1927).
- [419] FERMI, Enrico. **Eine statistische Methode zur Bestimmung Einiger Eigenschaften des Atoms und Ihre Anwendung auf die Theorie des Periodischen Systems der Elemente.** *Zeitschrift Für Physik*, **48(1–2)**: 73–79, (1928).
- [420] DIRAC, Paul Adrien Maurice. **Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **26(3)**: 376–385, (1930).
- [421] HOHENBERG, P. C. e KOHN, W.. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Physical Review*, **136(3B)**: B864–B871, (1964).
- [422] LEVY, Mel. **Universal Variational Functionals of Electron Densities, First–Order Density Matrices, and Natural Spin–Orbitals and Solution of the v –Representability Problem.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **76(12)**: 6062–6065, (1979).
- [423] LIEB, Elliott Hershel. **Density Functionals for Coulomb Systems.** *International Journal of Quantum Chemistry*, **24(3)**: 243–277, (1983).
- [424] JANAK, James Franck. **Proof that $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i$ in Density–Functional Theory.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **18(12)**: 7165–7168, (1978).
- [425] NESBET, Robert Karl. **Fractional Occupation Numbers in Density–Functional Theory.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **56(4)**: 2665–2669, (1997).
- [426] SAVIN, A.; UMRIGAR, C. J.; e GONZE, X.. **Relationship of Kohn–Sham Eigenvalues to Excitation Energies.** *Chemical Physics Letters*, **288(2–4)**: 391–395, (1998).
- [427] SLATER, J. C. e WOOD, J. H.. **Statistical Exchange and the Total Energy of a Crystal.** *International Journal of Quantum Chemistry*, **5(S4)**: 3–34, (1971).
- [428] FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; e TELES, L. K.. **Approximation to Density–Functional Theory for the Calculation of Band Gaps of Semiconductors.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **78(12)**: 125116, (2008).
- [429] ALMBLADH, C.–O. e VON BARTH, U.. **Exact Results for the Charge and Spin Densities, Exchange–Correlation Potentials, and Density–Functional Eigenvalues.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **31(6)**: 3231–3244, (1985).
- [430] CEPERLEY, D. M. e ALDER, B. J.. **Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.** *Physical Review Letters*, **45(7)**: 566–569, (1980).

- [431] PERDEW, J. P. e ZUNGER, A.. **Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **23(10-15)**: 5048-5079, (1981).
- [432] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; e ERNZERHOF, M.. **Generalized Gradient Approximation Made Simple.** *Physical Review Letters*, **77(18)**: 3865-3868, (1996).
- [433] PERDEW, John Paul. **Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **33(12)**: 8822-8824, (1986).
- [434] FILIPPI, C.; UMRIGAR, C. J.; e TAUT, M.. **Comparison of Exact and Approximate Density Functionals for an Exactly Soluble Model.** *The Journal of Chemical Physics*, **100(2)**: 1290-1296, (1994).
- [435] PERDEW, J. P. e YUE, W.. **Accurate and Simple Density Gunctional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **33(12)**: 8800-8802, (1986).
- [436] BECKE, Axel Dieter. **Density-Functional Calculations of Molecular Bond Energies.** *The Journal of Chemical Physics*, **84(8)**: 4524-4529, (1986).
- [437] BECKE, Axel Dieter. **Correlation Energy of an Inhomogeneous Electron Gas: A Coordinate-Space Model.** *The Journal of Chemical Physics*, **88(2)**: 1053-1062, (1988).
- [438] BECKE, Axel Dieter. **Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **38(6)**: 3098-3100, (1988).
- [439] LEE, C.; YANG, W.; e PARR, R. G.. **Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into a Functional of the Electron Density.** *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **37(2)**: 785-789, (1988).
- [440] MIEHLICH, B.; SAVIN, S.; STOLL, H.; e PREUS, H.. **Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke, Lee, Yang and Parr.** *Chemical Physics Letters*, **157(3)**: 200-206, (1989).
- [441] BECKE, Axel Dieter. **Density-Functional Thermochemistry I: The Effect of the Exchange Only Gradient Correction.** *The Journal of Chemical Physics*, **96(3)**: 2155-2160, (1992).
- [442] BECKE, Axel Dieter. **Density-Functional Thermochemistry II: The Effect of the Perdew-Wang Generalized-Gradient Correlation Correction.** *The Journal of Chemical Physics*, **97(12)**: 9173-9177, (1992).
- [443] COLLE, R. e SALVETTI, O.. **Approximate Calculation of the Correlation Energy for the Closed Shells.** *Theoretica Chimica Acta*, **37(4)**: 329-334, (1975).
- [444] VOSKO, S. H.; WILK, L.; e NUSAIR, M.. **Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis.** *Canadian Journal of Physics*, **58(8)**: 1200-1211, (1980).
- [445] PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; e BURKE, K.. **Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations.** *The Journal of Chemical Physics*, **105(22)**: 9982-9985, (1996).

- [446] BECKE, Axel Dieter. **Density-Functional Thermochemistry III: The Role of Exact Exchange.** *The Journal of Chemical Physics*, **98(7)**: 5648–5652, (1993).
- [447] ADAMO, C. e BARONE, V.. **Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model.** *The Journal of Chemical Physics*, **110(13)**: 6158–6170, (1999).
- [448] BECKE, Axel Dieter. **Density-Functional Thermochemistry IV: A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing.** *The Journal of Chemical Physics*, **104(3)**: 1040–1046, (1996).
- [449] BECKE, Axel Dieter. **Density-Functional Thermochemistry V: Systematic Optimization of Exchange-Correlation Functionals.** *The Journal of Chemical Physics*, **107(20)**: 8554–8560, (1997).
- [450] BECKE, Axel Dieter. **Exploring the Limits of Gradient Corrections in Density Functional Theory.** *Journal of Computational Chemistry*, **20(1)**: 63–69, (1999).
- [451] YANAI, T.; TEW, D. P.; e HANDY, N. C.. **A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP).** *Chemical Physics Letters*, **393(1–3)**: 51–57, (2004).
- [452] TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; e HIRAO, K.. **A Long-Range-Corrected Time-Dependent Density Functional Theory.** *The Journal of Chemical Physics*, **120(18)**: 8425–8433, (2004).
- [453] PERDEW, J. P.; KURTH, S.; ZUPAN, A.; e BLAHA, P.. **Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation.** *Physical Review Letters*, **82(12)**: 2544–2547, (1999).
- [454] ZHAO, Y. e TRUHLAR, D. G.. **Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States.** *The Journal of Physical Chemistry A: Molecules, Clusters and Aerosols*, **110(49)**: 13126–13130, (2006).
- [455] ZHAO, Y. e TRUHLAR, D. G.. **The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals.** *Theoretical Chemistry Accounts*, **120(1–3)**: 215–241, (2007).
- [456] COSKUN, D.; JEROME, S. V.; e FRIESNER, R. A.. **Evaluation of the Performance of the B3LYP, PBE0, and M06 DFT Functionals, and DBLOC-Corrected Versions, in the Calculation of Redox Potentials and Spin Splittings for Transition Metal Containing Systems.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, **12(3)**: 1121–1128, (2016).
- [457] MEDVEDEV, M. G.; BUSHMARINOV, I. S.; SUN, J.; PERDEW, J. P.; e LISENKO, K. A.. **Density Functional Theory is Straying from the Path Toward the Exact Functional.** *Science*, **355(6320)**: 49–52, (2017).
- [458] KOWALSKI, K. e PIECUCH, P.. **The Method of Moments of Coupled-Cluster Equations and the Renormalized CCSD[T], CCSD(T), CCSD(TQ), and CCSDT(Q) Approaches.** *The Journal of Chemical Physics*, **113(1)**: 18–35, (2000).

- [459] KOWALSKI, K. e PIECUCH, P.. **Renormalized CCSD(T) and CCSD(TQ) Approaches: Dissociation of the N₂ Triple Bond.** *The Journal of Chemical Physics*, **113**(14): 5644–5652, (2000).
- [460] PIECUCH, P.; KUCHARSKI, S. A.; KOWALSKI, K.; e MUSIAL, M.. **Efficient Computer Implementation of the Renormalized Coupled–Cluster Methods: The R–CCSD[T], R–CCSD(T), CR–CCSD[T], and CR–CCSD(T) Approaches.** *Computer Physics Communications*, **149**(2): 71–96, (2002).
- [461] PIECUCH, P.; KOWALSKI, K. e PIMIENTA, I. S. O.; e MCGUIRE, M. J.. **Recent Advances in Electronic Structure Theory: Method of Moments of Coupled–Cluster Equations and Renormalized Coupled–Cluster Approaches.** *International Reviews in Physical Chemistry*, **21**(4): 527–655, (2002).
- [462] WLOCH, M.; GOUR, J. R.; KOWALSKI, K.; e PIECUCH, P.. **Extension of Renormalized Coupled–Cluster Methods Including Triple Excitations to Excited Electronic States of Open–Shell Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, **122**(21): 214107, (2005).
- [463] KOWALSKI, K. e PIECUCH, P.. **New Coupled–Cluster Methods With Singles, Doubles, and Noniterative Triples for High Accuracy Calculations of Excited Electronic States.** *The Journal of Chemical Physics*, **120**(4): 1715–1738, (2004).
- [464] COESTER, Fritz. **Bound States of a Many–Particle System.** *Nuclear Physics*, **7**: 421–424, (1958).
- [465] COESTER, F. e KÜMMEL, H. G.. **Time–Dependent Theory of Scattering of Nucleons by Nuclei.** *Nuclear Physics*, **9**(2): 225–236, (1958).
- [466] COESTER, F. e KÜMMEL, H. G.. **Short–Range Correlations in Nuclear Wave Functions.** *Nuclear Physics*, **17**: 477–485, (1960).
- [467] BETHE, Hans Albrecht. **Nuclear Many–Body Problem.** *Physical Review*, **103**(5): 1353–1390, (1956).
- [468] BRUECKNER, Keith Allen. **Two–Body Forces and Nuclear Saturation III: Details of the Structure of the Nucleus.** *Physical Review*, **97**(5): 1353–1366, (1955).
- [469] BRUECKNER, Keith Allen. **Many–Body Problem for Strongly Interacting Particles II: Linked Cluster Expansion.** *Physical Review*, **100**(1): 36–45, (1955).
- [470] SINANOĞLU, Oktay. **Many–Electron Theory of Atoms and Molecules I: Shells, Electron Pairs vs Many–Electron Correlations.** *The Journal of Chemical Physics*, **36**(3): 706–717, (1962).
- [471] SINANOĞLU, Oktay. **Many–Electron Theory of Atoms and Molecules II.** *The Journal of Chemical Physics*, **36**(12): 3198–3208, (1962).
- [472] SINANOĞLU, Oktay. **Many–Electron Theory of Atoms, Molecules and Their Interactions.** *Advances in Chemical Physics*, **6**: 315–412, (1964).
- [473] ČÍŽEK, Jiří. **On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell–Type Expansion Using Quantum–Field Theoretical Methods.** *The Journal of Chemical Physics*, **45**(11): 4256–4266, (1966).
- [474] ČÍŽEK, Jiří. **Eléments Matriciels de L’Hamiltonien Entre les États Monoexcités et Biexcités Singulets.** *Theoretica Chimica Acta*, **6**(4): 292–298, (1966).

- [475] ČÍŽEK, J.; PALDUS, J.; e ŠROUBKOVÁ, L.. **Cluster expansion analysis for delocalized systems.** *International Journal of Quantum Chemistry*, **3(2)**: 149–167, (1969).
- [476] ČÍŽEK, Jiří. **On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules.** *Advances in Chemical Physics*, **14**: 35–89, (1969).
- [477] ČÍŽEK, J. e PALDUS, J.. **Correlation Problems in Atomic and Molecular Systems III: Rederivation of the Coupled–Pair Many–Electron Theory Using the Traditional Quantum Chemical Methods.** *International Journal of Quantum Chemistry*, **5(4)**: 359–478, (1971).
- [478] ČÍŽEK, J.; PALDUS, J.; e SHAVITT, I.. **Correlation Problems in Atomic and Molecular Systems IV: Extended Coupled–Pair Many–Electron Theory and Its Application to the BH₃ Molecule.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **5(1)**: 50–67, (1972).
- [479] NAKATSUJI, Hiroshi. **Cluster Expansion of the Wavefunction Excited States.** *Chemical Physics Letters*, **59(2)**: 362–364, (1978).
- [480] NAKATSUJI, Hiroshi. **Exponentially Generated Configuration Interaction Theory: Descriptions of Excited, Ionized, and Electron Attached States.** *The Journal of Chemical Physics*, **94(10)**: 6716–6727, (1991).
- [481] BARTLETT, Rodney Joseph. **Coupled–Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step Toward Predictive Quantum Chemistry.** *The Journal of Chemical Physics*, **93(5)**: 1697–1708, (1989).
- [482] BARTLETT, R. J. e MUSIAL, M.. **Coupled–Cluster Theory in Quantum Chemistry.** *Reviews of Modern Physics*, **79(1)**: 297–352, (2007).
- [483] LYAKH, D. I.; MUSIAL, M.; LOTRICH, V. F.; e BARTLETT, R. J.. **Multireference Nature of Chemistry: The Coupled–Cluster View.** *Chemical Reviews*, **112(1)**: 182–243, (2011).
- [484] KÜMMEL, Hermann Georg. **A Biography of the Coupled Cluster Method.** *International Journal of Modern Physics B: Condensed Matter Physics, Statistical Physics, Atomic, Molecular and Optical Physics*, **17(28 II)**: 5311–5325, (2003).
- [485] KOUTECKÝ, J.; ČÍŽEK, J.; DUBSKÝ, J.; e HLAVATÝ, K.. **The Effect of the Choice of Parameters on the Order of Energy Levels of Benzene Calculated in the π –Electron Approximation by the Configuration Interaction Method Including Double– and Triple–Excited Configurations.** *Theoretica Chimica Acta*, **2(5)**: 462–467, (1964).
- [486] PURVIS III, G. D. e BARTLETT, R. J.. **A Full Coupled–Cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples.** *The Journal of Chemical Physics*, **76(4)**: 1910–1918, (1982).
- [487] LÖWDIN, Per–Olov. **Studies in Perturbation Theory V: Some Aspects on the Exact Self–Consistent Field Theory.** *The Journal of Mathematical Physics*, **3(6)**: 1171–1184, (1962).
- [488] RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; e HEAD–GORDON, M.. **A Fifth–Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories.** *Chemical Physics Letters*, **157(6)**: 479–483, (1989).

- [489] PLANCK, Max Karl Ernst Ludwig. **Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum.** *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **2(17)**: 237–245, (1900).
- [490] PLANCK, Max Karl Ernst Ludwig. **Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum.** *Annalen der Physik*, **309(3)**: 553–563, (1901).
- [491] EINSTEIN, Albert. **Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.** *Annalen der Physik*, **322(6)**: 132–148, (1905).
- [492] EINSTEIN, Albert. **Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption.** *Annalen der Physik*, **325(6)**: 199–206, (1906).
- [493] EINSTEIN, Albert. **Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung.** *Physikalische Zeitschrift*, **10(22)**: 817–825, (1909).
- [494] EINSTEIN, A. e HOPF, L.. **Über einen Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung in der Strahlungstheorie.** *Annalen der Physik*, **338(16)**: 1096–1104, (1910).
- [495] EINSTEIN, Albert. **Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie.** *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **18(1)**: 318–323, (1916).
- [496] EINSTEIN, Albert. **Zur Quantentheorie der Strahlung .** *Physikalische Zeitschrift*, **18(1)**: 121–128, (1917).
- [497] EINSTEIN, A. e EHRENFEST, P.. **Quantentheoretische Bemerkungen zum Experiment von Stern und Gerlach.** *Zeitschrift für Physik*, **11(1)**: 31–34, (1922).
- [498] DE BROGLIE, Louis Victor Pierre Raymond. **Recherches sur la Théorie des Quanta.** *Annales de Physique*, **10(3)**: 22–128, (1925).
- [499] HEISENBERG, Werner Karl. **Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen.** *Zeitschrift für Physik*, **33(1)**: 871–893, (1925).
- [500] HEISENBERG, Werner Karl. **Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik.** *Zeitschrift für Physik*, **43(3–4)**: 172–198, (1927).
- [501] HEISENBERG, Werner Karl. **Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie.** 1. ed. Leipzig: Salomon Hirze Verlag GmbH, 1930.
- [502] SCHRÖDINGER, Erwin Rudolf Josef Alexander. **Quantisierung als Eigenwertproblem I.** *Annalen der Physik*, **384(4)**: 361–376, (1926).
- [503] SCHRÖDINGER, Erwin Rudolf Josef Alexander. **Quantisierung als Eigenwertproblem II.** *Annalen der Physik*, **384(6)**: 489–527, (1926).
- [504] SCHRÖDINGER, Erwin Rudolf Josef Alexander. **Über das Verhältnis der Heisenberg–Born–Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem.** *Annalen der Physik*, **384(8)**: 734–756, (1926).
- [505] SCHRÖDINGER, Erwin Rudolf Josef Alexander. **Quantisierung als Eigenwertproblem III.** *Annalen der Physik*, **385(13)**: 437–490, (1926).
- [506] SCHRÖDINGER, Erwin Rudolf Josef Alexander. **Quantisierung als Eigenwertproblem IV.** *Annalen der Physik*, **386(18)**: 109–139, (1926).

- [507] SCHRÖDINGER, Erwin Rudolf Josef Alexander. **An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules.** *Physical Review*, **28(6)**: 1049–1070, (1926).
- [508] SCHRÖDINGER, Erwin Rudolf Josef Alexander. **Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik.** *Die Naturwissenschaften*, **23(48)**: 807–812, (1935).
- [509] DIRAC, Paul Adrien Maurice. **The Fundamental Equations of Quantum Mechanics.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **109(752)**: 4642–653, (1925).
- [510] DIRAC, Paul Adrien Maurice. **The Principles of Quantum Mechanics.** 1. ed. Oxford: Clarendon Press Ltd., 1930.
- [511] DIRAC, Paul Adrien Maurice. **Complex Variables in Quantum Mechanics.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **160(900)**: 48–59, (1937).
- [512] TODOROV, Ivan. **Quantization is a Mystery.** *Bulgarian Journal of Physics*, **39(2)**: 107–149, (2012).
- [513] WEISSKOPF, V. F. e WIGNER, E. P.. **Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie.** *Zeitschrift für Physik*, **63(1–2)**: 54–73, (1930).
- [514] WEISSKOPF, V. F. e WIGNER, E. P.. **Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators.** *Zeitschrift für Physik*, **65(1–2)**: 18–29, (1930).
- [515] WIGNER, Eugene Paul. **Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen.** *Zeitschrift für Physik*, **43(9–10)**: 624–652, (1927).
- [516] ~~JORDAN, P. A.~~ WIGNER, Eugene Paul. **Über das Paulische Äquivalenzverbot.** *Zeitschrift für Physik*, **47(9–10)**: 631–651, (1928).
- [517] WIGNER, Eugene Paul. **On the Consequences of the Symmetry of the Nuclear Hamiltonian on the Spectroscopy of Nuclei.** *Physical Review*, **51(2)**: 106–119, (1937).
- [518] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **Konfigurationsraum und zweite Quantelung.** *Zeitschrift für Physik*, **75(9–10)**: 622–647, (1932).
- [519] ~~JORDAN, P. A.~~ VON NEUMANN, J.; e WIGNER, E. P.. **On an Algebraic Generalization of the Quantum Mechanical Formalism.** *Annals of Mathematics*, **35(1)**: 29–64, (1934).
- [520] HELGAKER, Trygve Ulf; JØRGENSEN, Poul e OLSEN, Jeppe. **Molecular Electronic–Structure Theory.** 4. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [521] LIPKOWITZ, Kenneth Barry e BOYD, Donald Bruce (editores). **Reviews in Computational Chemistry, Volume XIV.** 1. ed. New York City: Verlag Chemie Publishers INC., 2000.
- [522] LIPKOWITZ, Kenneth Barry e BOYD, Donald Bruce (editores). **Reviews in Computational Chemistry, Volume V.** 1. ed. New York City: Verlag Chemie Publishers INC., 1994.
- [523] JANSSEN, C. L. e SCHAEFER, H. F.. **The Automated Solution of Second Quantization Equations with Applications to the Coupled–Cluster Approach.** *Theoretica Chimica Acta*, **79(1)**: 1–42, (1991).
- [524] KNOWLES, P. J.; HAMPEL, C.; e WERNER, H.–J.. **Coupled–Cluster Theory for High Spin, Open Shell Reference Wave Functions.** *The Journal of Chemical Physics*, **99(7)**: 5219–5227, (1991).

- [525] NEOGRÁDY, P.; URBAN, M.; e HUBAČ, I. **Spin Adapted Restricted Hartree–Fock Reference Coupled–Cluster Theory for Open Shell Systems.** *The Journal of Chemical Physics*, **100(5)**: 3706–3716, (1994).
- [526] LI, X. e PALDUS, J.. **Automation of the Implementation of Spin–Adapted Open–Shell Coupled–Cluster Theories Relying on the Unitary Group Formalism.** *The Journal of Chemical Physics*, **101(10)**: 8812–8826, (1994).
- [527] LI, X. e PALDUS, J.. **Spin–Adapted Open–Shell State–Selective Coupled–Cluster Approach and Doublet Stability of its Hartree–Fock Reference.** *The Journal of Chemical Physics*, **102(5)**: 2013–2023, (1995).
- [528] NOOIJEN, M. e BARTLETT, R. J.. **General Spin Adaptation of Open–Shell Coupled–Cluster Theory.** *The Journal of Chemical Physics*, **104(7)**: 2652–2668, (1996).
- [529] SZALAY, P. G. e GAUSS, J.. **Spin–Restricted Open–Shell Coupled–Cluster Theory.** *The Journal of Chemical Physics*, **107(21)**: 9028–9038, (1997).
- [530] BAKER, Henry Frederick. **Further Applications of Matrix Notation to Integration Problems.** *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s1–34(1)**: 347–360, (1901).
- [531] BAKER, Henry Frederick. **On the Integration of Linear Differential Equations.** *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s1–35(1)**: 333–378, (1902).
- [532] BAKER, Henry Frederick. **On Some Cases of Matrices with Linear Invariant Factors.** *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s1–35(1)**: 379–384, (1902).
- [533] BAKER, Henry Frederick. **Alternants and Continuous Groups.** *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s2–3(1)**: 24–47, (1905).
- [534] CAMPBELL, John Edward. **On a Law of Combination of Operators Bearing on the Theory of Continuous Transformation Groups.** *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s1–28(1)**: 381–390, (1896).
- [535] CAMPBELL, John Edward. **On a Law of Combination of Operators (Second Paper).** *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s1–29(1)**: 14–32, (1897).
- [536] HAUSDORFF, Felix. **Die symbolische Exponentialformel in der Gruppentheorie.** *Berichte über die Verhandlungen der Königlich–Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig: Mathematisch–Physikalische Klasse*, **58(15)**: 19–48, (1906).
- [537] DYNKIN, Eugene Borisovich. **Calculation of the Coefficients in the Campbell–Hausdorff Formula.** *Doklady Akademii Nauk SSSR Novaya Seriya*, **57(1)**: 323–326, (1947).
- [538] DYNKIN, Eugene Borisovich. **On the Representation by Means of Commutators of the Series $\ln(e^X e^Y)$ for Noncommutative X and Y .** *Matematicheskii Sbornik Novaya Seriya*, **25(67)(1)**: 155–162, (1949).
- [539] HADAMARD, Jacques Salomon. **La Série de Taylor et son Prolongement Analytique.** 2. ed. Paris: Gauthier–Villars Co., 1926.
- [540] ADO, Igor Dmitrievich. **The Representation of Lie Algebras by Matrices.** *Akademiya Nauk SSSR i Moskovskoe Matematicheskoe Obshchestvo Uspekhi Matematicheskikh Nauk*, **2(6)**: 159–173, (1947).

- [541] IWASAWA, Kenkichi. **On the representation of Lie algebras.** *Japanese Journal of Mathematics*, **19(1)**: 405–426, (1948).
- [542] CONDON, Edward Uhler. **The Theory of Complex Spectra.** *Physical Review*, **36(7)**: 1121–1133, (1930).
- [543] LÖWDIN, Per-Olov. **Quantum Theory of Many-Particle Systems I: Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction.** *Physical Review*, **97(6)**: 1474–1489, (1955).
- [544] COESTER, F. e HAAG, R.. **Representation of States in a Field Theory with Canonical Variables.** *Physical Review*, **117(4)**: 1137–1145, (1960).
- [545] BAUERNSCHMITT, R. e AHLRICHS, R. **Treatment of Electronic Excitations Within the Adiabatic Approximation of Time-Dependent Density-Functional Theory.** *Chemical Physics Letters*, **256(4–5)**: 454–464, (1996).
- [546] RUNGE, E. e GROSS, E. K. U.. **Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems.** *Physical Review Letters*, **52(12)**: 997–1000, (1984).
- [547] VAN LEEUWEN, Robert. **Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory.** *Physical Review Letters*, **82(19)**: 3863–3866, (1999).
- [548] CRANK, J. e NICOLSON, P.. **A Practical Method for Numerical Evaluation of Solutions of Partial Differential Equations of the Heat-Conduction Type.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **43(1)**: 50–67, (1947).
- [549] EIGENBERGER, G. e BUTT, J. B.. **A Modified Crank-Nicolson Technique with Non-Equidistant Space Steps.** *Chemical Engineering Science*, **31(8)**: 681–691, (1976).
- [550] HUANG, P. e ABDUWALI, A.. **The Modified Local Crank-Nicolson method for One- and Two-Dimensional Burgers' Equations.** *Computers & Mathematics with Applications*, **59(8)**: 2452–2463, (2010).
- [551] JOHNSON, O. B. e OLUWASEUN, L. I.. **Crank-Nicolson and Modified Crank-Nicolson Scheme for One Dimensional Parabolic Equation.** *International Journal of Applied Mathematics and Theoretical Physics*, **6(3)**: 35–40, (2020).
- [552] ZANGWILL, A. e SOVEN, P.. **Density-Functional Approach to Local-Field Effects in Finite Systems: Photoabsorption in the Rare Gases.** *Physical Review A: Atomic, Molecular, Optical Physics and Quantum Science*, **21(5)**: 1561–1572, (1980).
- [553] SUNDAHL, Bryan Edman. **Time-Dependent Density-Functional Theory: Linear Response.** 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado)–University of Tennessee, Knoxville, Tennessee, 2013.
- [554] DE LYRA, Jorge Lacerda. **Métodos Matemáticos para Física e Engenharia, Volume II: Transformadas de Fourier.** 1. ed. São Paulo: Livraria da Física LTDA., 2014.
- [555] TAMM, Igor Yevgenyevich. **Relativistic Interaction of Elementary Particles.** *Journal of Physics (USSR)*, **9(1)**: 449–460, (1945).
- [556] DANCOFF, Sidney Michael. **Non-Adiabatic Meson Theory of Nuclear Forces.** *Physical Review*, **78(4)**: 382–385, (1950).

- [557] THOULESS, David James. **Vibrational States of Nuclei in the Random Phase Approximation.** *Nuclear Physics*, **22(1)**: 78–95, (1961).
- [558] ROWE, David John. **Equations-of-Motion Method and the Extended Shell Model.** *Reviews of Modern Physics*, **40(1)**: 153–166, (1968).
- [559] EMRICH, Kurt. **An Extension of the Coupled Cluster Formalism to Excited States (I).** *Nuclear Physics A: Nuclear and Hadronic Physics*, **351(3)**: 379–396, (1981).
- [560] EMRICH, Kurt. **An Extension of the Coupled Cluster Formalism to Excited States (II): Approximations and Tests.** *Nuclear Physics A: Nuclear and Hadronic Physics*, **351(3)**: 397–438, (1981).
- [561] SEKINO, H. e BARTLETT, R. J.. **A Linear Response, Coupled-Cluster Theory for Excitation Energy.** *International Journal of Quantum Chemistry*, **26(S18)**: 255–265, (1984).
- [562] GEERTSEN, J.; RITTBY, M.; e BARTLETT, R. J.. **The Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method: Excitation Energies of Be and CO.** *Chemical Physics Letters*, **164(1)**: 57–62, (1989).
- [563] BARTLETT, Rodney Joseph. **Coupled-Cluster Theory and its Equation-of-Motion Extensions.** *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2(1)**: 126–138, (2011).
- [564] COMEAU, D. C. e BARTLETT, R. J.. **The Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method. Applications to Open- and Closed-Shell Reference States.** *Chemical Physics Letters*, **207(4–6)**: 414–423, (1993).
- [565] STANTON, J. F. e BARTLETT, R. J.. **The Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method: A Systematic Biorthogonal Approach to Molecular Excitation Energies, Transition Probabilities, and Excited State Properties.** *The Journal of Chemical Physics*, **98(9)**: 7029–7039, (1993).
- [566] NOOIJEN, M. e BARTLETT, R. J.. **A New Method for Excited States: Similarity Transformed Equation-of-Motion Coupled-Cluster Theory.** *The Journal of Chemical Physics*, **106(15)**: 6441–6448, (1997).
- [567] SALTER, E. A.; TRUCKS, G. W.; e BARTLETT, R. J.. **Analytic Energy Derivatives in Many-Body Methods I: First Derivatives.** *The Journal of Chemical Physics*, **90(3)**: 1752–1766, (1989).
- [568] SALTER, E. A. e BARTLETT, R. J.. **Analytic Energy Derivatives in Many-Body Methods II: Second Derivatives.** *The Journal of Chemical Physics*, **90(3)**: 1767–1773, (1989).
- [569] WICK, Gian Carlo. **The Evaluation of the Collision Matrix.** *Physical Review*, **80(2)**: 268–272, (1950).
- [570] FLÜGGE, Siegfried (editor). **Encyclopedia of Physics, Volume XXVII: Spectroscopy I (German, English and French Version).** 1. ed. Göttingen: Springer-Verlag Berlin und Heidelberg OHG GmbH & Co. KG, 1964.
- [571] FOWLER, Alfred. **Report on Series in Line Spectra.** 1. ed. London: The Fleetway Press Ltd., 1922.

- [572] RYDBERG, Johannes Robert. **Researches sur la Constitution des Spectres d'Émission des Éléments Chimiques.** *Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, **23(11)**: 1–177, (1889).
- [573] RITZ, Walter. **Zur Theorie der Serienspektren.** *Annalen der Physik*, **317(10)**: 264–310, (1903).
- [574] RITZ, Walter. **On a New Law of Series Spectra.** *The Astrophysical Journal*, **28(3)**: 237–243, (1908).
- [575] BETTS, T. e MCKOY, V.. **Rydberg States of Diatomic and Polyatomic Molecules Using Model Potentials.** *The Journal of Chemical Physics*, **54(1)**: 113–123, (1974).
- [576] LIMÃO-VIEIRA, Paulo Manuel Assis Loureiro. **Electronic Excitation and Dissociation of Global Warming and Ozone Depleting Molecules.** 2003. 234 f. Tese (Doutorado)–Molecular Physics Laboratory, Department of Physics and Astronomy, University College London, Bloomsbury, London, 2003.
- [577] SOMMERFELD, Arnold Johannes Wilhelm. **Atombau und Spektrallinien.** 1. ed. Braunschweig: Johann Friedrich Vieweg & Sohn Akt.–Ges., 1919.

Apêndice A

UM BREVIÁRIO SOBRE TEORIA DE GRUPOS

Neste apêndice, serão abordados, de forma breve e o mais sucinta possível, os quatro Grupos Pontuais mencionados no corpo deste trabalho. Um grupo pontual é um grupo de simetrias geométricas que mantém inalterado pelo menos um ponto fixo sob determinadas operações [24, 60–63, 332]. Os grupos pontuais tornam factíveis cálculos envolvendo sistemas complicados, a exemplo de sistemas moleculares, uma vez que não há mais a garantia de simetria esférica, como no caso dos átomos, de tal maneira que os números n , ℓ e m deixam de ser os números quânticos adequados para a total descrição do sistema. Dito de outra maneira, em geral, para sistemas moleculares, o operador Hamiltoniano (H), o operador quadrado do momento angular (L^2) e o operador componente z do momento angular (L_z) deixam de formar um Conjunto Completo de Observáveis Compatíveis (CCOC) [24, 60–63, 332].

Cada molécula pertence a um único grupo pontual distinto, o qual, munido de suas representações irredutíveis e suas respectivas operações de simetria, descreve de maneira unívoca todas as possíveis características simétricas do sistema molecular [24, 60–63, 332].

A.1 Algumas Definições e Teoremas Relevantes

Contudo, primeiramente, algumas definições e teoremas fazem-se necessários [24, 60–63, 332]:

Definição A.1.1 (Operação de Simetria) *Uma operação de simetria consiste em mover um corpo de tal maneira que a posição final é indistinguível da inicial. Isto é, essa operação é tal que deixa o corpo numa configuração geométrica equivalente daquela anterior a antes de se aplicar a operação.*

Definição A.1.2 (Elemento de Simetria) *Um elemento de simetria é um ente geométrico com relação ao qual se efetua uma ou mais de uma operação de simetria.*

Definição A.1.3 (Notação, ou Símbolos, de Schönflies) *As seguintes nomenclaturas, desenvolvidas pelo matemático alemão Arthur Moritz Schönflies, representam os elementos de simetria:*

- E é o elemento *identidade*. (Vem da palavra alemã “*Einheit*” para unidade).
- C_n é o elemento *eixo de rotação de ordem n* . Ou seja, rotação de $\frac{2\pi}{n}$. (Vem da palavra inglesa “*Cycle*” para ciclo).
- σ é o elemento *plano de reflexão*. (Vem da palavra alemã “*Spiegelung*” para reflexão).

- σ_h é o elemento *plano horizontal de reflexão*. Ou seja, reflexão num plano que passa pela origem e é perpendicular ao eixo de rotação de maior ordem.
- σ_v é o elemento *plano vertical de reflexão*. Ou seja, reflexão num plano que contém o eixo de rotação de maior ordem.
- σ_d é o elemento *plano diagonal (ou diedral) de reflexão*. Ou seja, reflexão num plano que contém o eixo de rotação de maior ordem e é bissetor dos eixos C_2 perpendiculares ao eixo de rotação em questão. É um caso particular de σ_v .
- S_n é o elemento *eixo de rotação imprópria de ordem n* . Ou seja, rotação de $\frac{2\pi}{n}$ seguida de uma reflexão por um plano horizontal. (Vem da palavra alemã “*Spiegel*” para espelho).
- $i = S_2$ é o elemento *centro de inversão*. (Vem da palavra alemã “*Inversion*” para inversão).

Definição A.1.4 (Grupo) Sejam $G = \{g_1, g_2, g_3, \dots\} \neq \emptyset$ um conjunto não-vazio de entes matemáticos, e $\otimes$ uma operação denominada regra de composição. À dupla definida por $G \equiv \{G, \otimes\}$ dá-se o nome de *grupo* se, e somente se, os seus elementos satisfazem às seguintes condições perante à regra de composição:

- Fechamento: $\forall g_1, g_2 \in G, g_1 \otimes g_2 = g_3 \in G$;
- Associatividade: $\forall g_1, g_2, g_3 \in G, (g_1 \otimes g_2) \otimes g_3 = g_1 \otimes (g_2 \otimes g_3)$;
- Existência de elemento neutro (ou unidade, identidade) $g_{\text{neutro}} \equiv e \in G$: $\exists e \in G$ tal que $\forall g_\mu \in G, g_\mu \otimes e = e \otimes g_\mu = g_\mu, \forall \mu = 1, 2, 3, \dots$;
- Existência de elemento inverso: $\forall g_\mu \in G, \exists g_\mu^{-1} \in G$ tal que $g_\mu \otimes g_\mu^{-1} = g_\mu^{-1} \otimes g_\mu = e, \forall \mu = 1, 2, 3, \dots$.

Definição A.1.5 (Ordem do Grupo) Seja o grupo definido pela dupla $G \equiv \{G, \otimes\}$. O número de elementos de um grupo é chamado de *ordem* do grupo, e será denominado por h . Isto é: $h \equiv \text{card}(G)$. Os grupos podem ser *finitos* (se h é finito) ou *infinitos* (se h é infinito).

Definição A.1.6 (Grupo Abelian) Seja o grupo definido pela dupla $G \equiv \{G, \otimes\}$. Se a regra de composição, “ $\otimes$ ”, pela qual o grupo se forma for *comutativa*, isto é, para $g_\mu, g_\nu \in G$ se $g_\mu \otimes g_\nu = g_\nu \otimes g_\mu \in G, \forall \mu, \nu = 1, 2, 3, \dots$, então, tal grupo é dito *Abeliano*, nomeado em homenagem ao matemático norueguês do século XIX Niels Henrik Abel.

Definição A.1.7 (Grupo Não-Abeliano) Seja o grupo definido pela dupla $G \equiv \{G, \otimes\}$. Se a regra de composição, “ $\otimes$ ”, pela qual o grupo se forma for *não-comutativa*, isto é, para $g_\mu, g_\nu \in G$ se $g_\mu \otimes g_\nu \neq g_\nu \otimes g_\mu \in G, \forall \mu, \nu = 1, 2, 3, \dots$, então, tal grupo é dito *não-Abeliano*.

Definição A.1.8 (Grupo Discreto) Seja o grupo definido pela dupla $G \equiv \{G, \otimes\}$. Um grupo cujos elementos são caracterizados por um número de parâmetros discretos é chamado de *Grupo Discreto*.

Definição A.1.9 (Grupo Contínuo) Seja o grupo definido pela dupla $G \equiv \{G, \otimes\}$. Um grupo cujos elementos são caracterizados por um número de parâmetros contínuos é chamado de *Grupo Contínuo*.

Definição A.1.10 (Grupos Pontuais de Simetria) Os grupos pontuais podem ser classificados da seguinte maneira (está implícito que todos os grupos pontuais de simetria são munidos do elemento identidade E):

▼ **Grupos não-axiais:** Grupos onde o único eixo de rotação é um eixo C_1 , que representa uma rotação de 2π em torno do eixo.

- C_1 : Grupo onde a única operação de simetria é o eixo C_1 .
- C_s : Grupo onde a única operação de simetria é o plano horizontal σ_h .
- C_i : Grupo onde a única operação de simetria é o centro de inversão i .

▼ **Grupos uniaxiais:** Grupos onde há apenas um único eixo de rotação C_n , que representa uma rotação de $\frac{2\pi}{n}$ em torno do eixo ou único eixo de rotação imprópria S_{2n} , que representa uma rotação imprópria de $\frac{\pi}{n}$ em torno do eixo.

- C_n : Grupo cíclico onde a única operação de simetria é o eixo C_n .
- C_{nh} : Grupo onde, além do eixo C_n , há um plano horizontal σ_h . Se n é um número par, então o eixo C_n é também um eixo C_2 , e o grupo possui a operação $\sigma_h C_2 = S_2 = i$, ou seja, o grupo também possui um centro de inversão i .
- C_{nv} : Grupo onde, além do eixo C_n , há n planos horizontais σ_v que contém o eixo C_n .
- S_{2n} : Grupo onde a única operação de simetria é o eixo impróprio S_{2n} .

▼ **Grupos diedrais:** Grupos onde há apenas um eixo de rotação C_n , dito eixo principal, e n eixos C_2 perpendiculares ao eixo C_n .

- D_n : Grupo com apenas um C_n , dito eixo principal, e n eixos C_2 perpendiculares ao eixo C_n e sem planos de simetria.
- D_{nh} : Grupo com apenas um C_n , dito eixo principal, n eixos C_2 perpendiculares ao eixo C_n , n planos verticais σ_v cada um contendo o eixo C_n e o eixo C_2 , além de um plano horizontal σ_h . Se n é um número par, então o eixo C_n é também um eixo C_2 , e o grupo possui a operação $\sigma_h C_2 = S_2 = i$, ou seja, o grupo também possui um centro de inversão i .
- D_{nd} : Grupo com apenas um C_n , dito eixo principal, n eixos C_2 perpendiculares ao eixo C_n , n planos ditos diagonais σ_d que contém o eixo principal e bissectam os ângulos entre eixos C_2 adjacentes. Neste caso, para qualquer n , o eixo C_n é também um eixo S_{2n} .

▼ **Grupos poliedrais:** Grupos onde há mais de um eixo de rotação C_n , com $n > 2$.

- T : Grupo onde as únicas operações de simetria são as doze rotações próprias de um tetraedro regular. Este é o grupo poliedral de menor ordem.
- T_d : Grupo de simetria completa de um tetraedro regular, ou seja, as doze rotações próprias do tetraedro e as outras doze reflexões existentes em um tetraedro.
- T_h : Grupo de simetria completa de um tetraedro regular, ou seja, as doze rotações próprias do tetraedro e as outras doze reflexões existentes em um tetraedro, adicionado de um centro de inversão. Ou seja, este grupo é formado pelo seguinte produto direto: $T_h = T_d \otimes C_i$.
- O : Grupo onde as únicas operações de simetria são as vinte e quatro rotações próprias de um cubo ou octaedro regular.
- O_h : Grupo de simetria completa de um cubo ou octaedro regular, ou seja, as vinte e quatro rotações próprias do tetraedro e as outras vinte e quatro reflexões existentes em um tetraedro, adicionado de um centro de inversão. Ou seja, este grupo é formado pelo seguinte produto direto: $O_h = O \otimes C_i$.
- I : Grupo onde as únicas operações de simetria são as quarenta rotações próprias de um dodecaedro pentagonal regular ou de um icosaedro regular.

- $\mathbf{I}_h$: Grupo de simetria completa de um dodecaedro pentagonal regular ou de um icosaedro regular, ou seja, as quarenta rotações próprias, e as quarenta e uma rotações impróprias do tetraedro e as outras quinze reflexões existentes em um dodecaedro pentagonal regular ou de um icosaedro regular, adicionado de um centro de inversão. Ou seja, este grupo é formado pelo seguinte produto direto: $\mathbf{I}_h = \mathbf{I} \otimes \mathbf{C}_i$.

▼ **Grupos contínuos:** São os grupos onde há infinitas operações de simetria.

- $\mathbf{C}_{\infty v}$: Grupo que possui um eixo $\mathbf{C}_{\infty}$, infinitos eixos $\mathbf{C}_n$ e infinitos planos verticais σ_v que contenha os eixos. É um grupo que contém completa simetria azimutal.
- $\mathbf{D}_{\infty h}$: Grupo onde, além de possuir um eixo $\mathbf{C}_{\infty}$, infinitos eixos $\mathbf{C}_n$ e infinitos planos verticais σ_v que contenha os eixos, contém um plano horizontal σ_h perpendicular aos eixos com infinitos eixos $\mathbf{C}_2$ contidos nele, e também um centro de inversão i .
- $\mathbf{K}_h$: Grupo com todas as operações de simetria de uma esfera. Todos os átomos pertencem a este grupo. (“Kugel” é a palavra alemã para esfera).

Teorema A.1.1 (Operações de Simetria Comutativas) Sejam as operações de simetria definidas em (A.1.1). Os seguintes pares de operações relacionados a seguir sempre comutam:

- Duas rotações sobre o mesmo eixo.
- Reflexões nos planos perpendiculares entre si.
- Inversão e qualquer rotação ou reflexão.
- Duas rotações de π ($\mathbf{C}_2$) sobre eixos perpendiculares.
- Rotação e reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação, cujo resultado é uma rotação imprópria.

Definição A.1.11 (Elementos Conjugados) Sejam $g_\mu, g_\nu, g_\lambda \neq e$ elementos quaisquer de um grupo G_h de ordem h . Se ocorrer:

$$g_\lambda \otimes g_\mu \otimes g_\lambda^{-1} = g_\nu \Rightarrow g_\mu = g_\lambda^{-1} \otimes g_\nu \otimes g_\lambda. \quad (\text{A.1})$$

então, A e B são ditos *elementos mutuamente conjugados*.

Teorema A.1.2 (Teorema do Conjugado Trivial) Seja G_h um grupo finito de ordem h . Todo elemento de G_h é conjugado a ele mesmo.

Definição A.1.12 (Classes) Uma classe é o conjunto de todos os elementos mutuamente conjugados.

Teorema A.1.3 (Teorema da Classe Trivial) Seja G_h um grupo finito de ordem h , com p classes distintas, cada qual com N_p elementos. Existe uma classe de dimensão 1 formada apenas pelo elemento identidade E denominada *Classe Trivial*.

Definição A.1.13 (Representação Irredutível) Seja G_h um grupo finito de ordem h , com p classes distintas, cada qual com N_p elementos. Uma *representação irredutível*, Γ , é uma representação não-nula de um elemento do grupo que não possui sub-representação não trivial adequada, ou seja, é uma representação que não pode ser decomposta preservando os axiomas que formam um grupo.

Teorema A.1.4 (Teorema das Representações) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo finito de ordem $\mathfrak{h}$, com $\mathfrak{p}$ classes distintas, cada qual com $N_{\mathfrak{p}}$ elementos. O número de representações irredutíveis do grupo é igual ao número $\mathfrak{p}$ de classes distintas deste grupo.

Definição A.1.14 (Carácter) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo finito de ordem $\mathfrak{h}$, com $\mathfrak{p}$ classes distintas, cada qual com $N_{\mathfrak{p}}$ elementos. O Carácter, $\chi \in \mathbb{C}$, é o número complexo associado ao traço da matriz que representa o elemento do grupo em relação à determinada classe. E independe da base onde a matriz é escrita.

Teorema A.1.5 (Grande Teorema da Ortogonalidade) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo finito de ordem $\mathfrak{h}$. Os caracteres $\chi_{\alpha}(R)$ e $\chi_{\beta}(R)$ associados a duas representações irredutíveis Γ_{α} e Γ_{β} , respectivamente, satisfazem à relação de ortogonalidade:

$$\sum_{R=1}^{\mathfrak{h}} \chi_{\alpha}^*(R) \chi_{\beta}(R) = \mathfrak{h} \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{A.2})$$

onde $\delta_{\alpha\beta}$ é o delta de Kronecker.

Teorema A.1.6 (Primeiro Teorema da Ortogonalidade dos Caracteres) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo finito de ordem $\mathfrak{h}$, com $\mathfrak{p}$ classes distintas, cada qual com $N_{\mathfrak{p}}$ elementos. Os caracteres $\chi_{\alpha}(R)$ e $\chi_{\beta}(R)$ associados a duas representações irredutíveis Γ_{α} e Γ_{β} , respectivamente, satisfazem à relação de ortogonalidade:

$$\sum_{\mu=1}^{\mathfrak{p}} N_{\mu} \chi_{\alpha}^*(C_{\mu}) \chi_{\beta}(C_{\mu}) = \mathfrak{h} \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{A.3})$$

onde $\delta_{\alpha\beta}$ é o delta de Kronecker.

Teorema A.1.7 (Segundo Teorema da Ortogonalidade dos Caracteres) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo finito de ordem $\mathfrak{h}$, com $\mathfrak{p}$ classes distintas, cada qual com $N_{\mathfrak{p}}$ elementos. Se N_{μ} é o número de elementos de uma classe C_{μ} , então:

$$\sum_{\alpha=1}^{\mathfrak{p}} \chi_{\alpha}^*(C_{\mu}) \chi_{\alpha}(C_{\nu}) = \frac{\mathfrak{h}}{N_{\mu}} \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{A.4})$$

onde $\delta_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker.

Teorema A.1.8 (Teorema da Dimensionalidade) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo de ordem $\mathfrak{h}$ com $\mathfrak{p}$ classes. Se $d_{\alpha} \equiv \dim(\Gamma_{\alpha}) = \chi_{\Gamma_{\alpha}}(\mathbf{E})$ é a dimensão de uma representação irredutível Γ_{α} , então:

$$\sum_{\alpha=1}^{\mathfrak{p}} d_{\alpha}^2 = \mathfrak{h}. \quad (\text{A.5})$$

Teorema A.1.9 (Teorema da Representação Trivial) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo de ordem $\mathfrak{h}$ com $\mathfrak{p}$ classes. Sempre existe uma representação unidimensional denominada “Representação Totalmente Simétrica”, onde todos os caracteres são iguais a 1, isto é:

$$\chi_1(C_{\mu}) = 1 \quad \forall \mu = 1, \dots, \mathfrak{p}. \quad (\text{A.6})$$

Teorema A.1.10 (Teorema da Paridade de Representações) Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo de ordem $\mathfrak{h}$ par com $\mathfrak{p}$ classes. Se este grupo possuir centro de inversão, então, metade das representações irredutíveis devem ser pares em relação ao centro e a outra metade, ímpar.

Definição A.1.15 (Tabela de Caracteres) Seja G_h um grupo de ordem h com p classes, cada qual com N_p elementos. À combinação adequada de caracteres, $\chi \in \mathbb{C}$ de uma determinada representação irredutível do grupo, Γ , em relação à uma determinada classe dá-se o nome de *Tabela de Caracteres*. A primeira linha corresponde às classes do grupo, e a primeira coluna corresponde às representações irredutíveis do grupo. As demais entradas são os caracteres das p representações irredutíveis relacionados a cada uma das p classes do grupo.

Definição A.1.16 (Símbolos, ou Rótulos, de Mulliken) Seja G_h um grupo de ordem h com p classes, cada qual com N_p elementos. Cada uma das representações irredutíveis pode ser classificada de maneira única, de acordo com combinações adequadas das seguintes condições:

- Dimensão:

$$\text{Se } \chi(E) = \begin{cases} 1, \text{ então a representação recebe o símbolo } \begin{cases} A & \text{se } \chi(C_n) = 1 \\ B & \text{se } \chi(C_n) = -1 \end{cases} \\ 2, \text{ então a representação recebe o símbolo } E \\ 3, \text{ então a representação recebe o símbolo } T \\ 4, \text{ então a representação recebe o símbolo } G \\ 5, \text{ então a representação recebe o símbolo } H \end{cases}$$

- Simetria em relação aos eixos C_2 perpendiculares ao eixo principal C_n :

$$\text{Se } \chi(C_2 \perp C_n) = \begin{cases} 1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } 1 \\ -1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } 2 \end{cases}$$

- Simetria em relação aos eixos $C_2(x)$, $C_2(y)$ e $C_2(z)$:

$$\text{Se } \begin{cases} \chi[C_2(z)] = 1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } 1 \\ \chi[C_2(y)] = 1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } 2 \\ \chi[C_2(x)] = 1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } 3 \end{cases}$$

- Simetria em relação ao plano vertical σ_v , na ausência do eixo principal C_n :

$$\text{Se } \chi(\sigma_v) = \begin{cases} 1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } 1 \\ -1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } 2 \end{cases}$$

- Simetria em relação ao plano vertical σ_h :

$$\text{Se } \chi(\sigma_h) = \begin{cases} 1, \text{ então a representação recebe o super-índice } ' \\ -1, \text{ então a representação recebe o super-índice } '' \end{cases}$$

- Simetria em relação ao centro de inversão i :

$$\text{Se } \chi(i) = \begin{cases} 1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } g \text{ (do alemão "gerade", que significa par)} \\ -1, \text{ então a representação recebe o sub-índice } u \text{ (do alemão "ungerade", que significa ímpar)} \end{cases}$$

À combinação adequada capaz de classificar univocamente uma representação irredutível dá-se o nome de “Símbolo de Mulliken”, nomeado em homenagem ao químico estadunidense Robert Sanderson Mulliken.

Teorema A.1.11 (Teorema do Grau de Degenerescência do Grupo Pontual) *Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo pontual de simetria.*

- I. *Se o respectivo grupo é não-Abeliano, então, existem uma ou mais representações irredutíveis $\Omega_{\mu} \in G_{\mathfrak{h}}$ tal que $\chi_{\Omega_{\mu}}(\mathbf{E}) \neq 1$.*

Corolário A.1.1 (Representações Irredutíveis Degeneradas) *O grupo tem representações irredutíveis ditas degeneradas. O grau de degenerescência, $\deg(\Omega_{\mu})$, da respectiva representação irredutível é determinado pelo valor do carácter de tal representação em relação ao elemento identidade, ou seja, pela sua dimensão,*

$$\deg(\Omega_{\mu}) = d_{\mu} = \dim(\Omega_{\mu}) = \chi_{\Omega_{\mu}}(\mathbf{E}). \quad (\text{A.7})$$

- II. *Se respectivo grupo é Abelian, então, todas as representações irredutíveis $\Omega_{\mu} \in G_{\mathfrak{h}}$ apresentam $\chi_{\Omega_{\mu}}(\mathbf{E}) = 1$.*

Corolário A.1.2 (Representações Irredutíveis Não-Degeneradas) *Todas as representações irredutíveis do grupo são ditas não-degeneradas, e têm dimensão $d_{\mu} = \dim(\Omega_{\mu}) = 1$.*

Definição A.1.17 (Tábua de Cayley) *Seja $G_{\mathfrak{h}}$ um grupo de ordem $\mathfrak{h}$ com $\mathfrak{p}$ classes, cada qual com $N_{\mathfrak{p}}$ elementos. Nomeada em homenagem ao matemático britânico do século XIX Arthur Cayley, a Tábua de Cayley é uma tabela quadrada que organiza todos os possíveis resultados da regra de composição com todas as representações irredutíveis do grupo. Na construção desta tábua, usa-se a tabela de caracteres, e dela extrai-se todas as propriedades de grupo (existência de elemento neutro, existência de elemento inverso, fechamento e associatividade) e também pode-se descobrir se a regra de composição é comutativa.*

A.2 As Transições Dipolares (ou Ópticas): Uma Consequência da Ortogonalidade de Simetria

No capítulo II, seção 2.2, vimos que a probabilidade de transição entre os estados finais e iniciais, quando um sistema quântico absorve um fóton, é diretamente proporcional ao módulo quadrado elemento de matriz do operador momento de dipolo de transição, isto é:

$$w_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle \right|^2. \quad (\text{A.8})$$

Mais precisamente, a menos de constantes, a taxa de transição depende diretamente de uma quantidade chamada *Momento da Transição* [277–285, 333, 334], definida por:

$$\vec{\mathcal{M}}_{if} \equiv \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle, \quad (\text{A.9})$$

que é, em última instância, uma integração sobre todas as coordenadas (espaciais eletrônicas e nucleares, e de *spin*), a saber:

$$\vec{\mathcal{M}}_{if} = \iint d^4x d^3R \Phi_i^*(\vec{x}, \vec{R}) \vec{D} \Phi_f(\vec{x}, \vec{R}), \quad (\text{A.10})$$

onde $\Phi_{i(f)}(\vec{x}, \vec{R})$ é a função de onda do estado inicial (final), que depende das coordenadas eletrônicas espaciais e de spin, e das coordenadas espaciais nucleares. A quantidade vetorial $\vec{D}$ é o operador momento de dipolo elétrico, que para um sistema de M partículas carregadas, cada uma com carga q_n , é escrito como sendo:

$$\vec{D} \equiv \sum_{n=1}^M q_n \vec{r}_n, \quad (\text{A.11})$$

onde $\vec{r}_n$ é o vetor posição da n -ésima partícula carregada.

Três características destas hipóteses devem ser ressaltadas. A primeira delas é a de que, como $\vec{\mathcal{M}}_{if}$ é uma quantidade vetorial, num sistema cartesiano de coordenadas, este vetor é dotado das três componentes nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$. Contudo, a probabilidade de transição é uma quantidade escalar, proporcional a $|\vec{\mathcal{M}}_{if}|^2 = \vec{\mathcal{M}}_{if}^* \cdot \vec{\mathcal{M}}_{if} = |(\vec{\mathcal{M}}_{if})_x|^2 + |(\vec{\mathcal{M}}_{if})_y|^2 + |(\vec{\mathcal{M}}_{if})_z|^2$.

A segunda é a de que a equação (A.9) não é o momento de dipolo elétrico permanente do sistema, uma vez que aparecem funções de onda de dois estados diferentes na equação (A.9). A diferença é crucial, pela qual pode-se interpretar que o momento de dipolo de uma transição quantifica uma mudança instantânea no momento de dipolo elétrico causada pela movimentação da carga elétrica durante a transição do estado com a função de onda $\Phi_i(\vec{x}, \vec{R})$ para o estado com a função de onda $\Phi_f(\vec{x}, \vec{R})$. Como consequência direta, não é necessário que o momento de dipolo elétrico permanente seja diferente de zero para que ocorra uma transição. Tipicamente, a transição eletrônica de $\Phi_i(\vec{x}, \vec{R})$ para $\Phi_f(\vec{x}, \vec{R})$ envolve um único elétron sendo promovido de um orbital molecular para outro¹.

E a última, mas não menos importante, é a de que a equação (A.9) representa apenas uma aproximação, chamada de aproximação dipolar elétrica², que foi previamente discutida na Seção 2.2 do Capítulo II. Transições governadas pelo momento de transição definido pela equação (A.9) são ditas *transições dipolares elétricas*, e representam uma excelente aproximação para espectroscopia na região de micro-ondas (rotacional), infravermelho (vibracional), visível e ultravioleta (eletrônica). No entanto, existem transições induzidas pelo momento de dipolo magnético (tais como Ressonância Magnética Nuclear e Ressonância de *Spin* Eletrônica) e também pelos momentos de multipolos de ordem maior, tais como quadrupolos, octopolos e até hexadecapolos elétricos e magnéticos.

A.2.1 Decompondo o Momento de Transição e a Regra de Seleção de *Spin*

Numa transição eletrônica de um sistema molecular, os estados de *spin*, vibracional e rotacional também podem se alterar. Se estamos dentro da Aproximação de Born–Oppenheimer, a função de onda total de um estado pode ser fatorada em um produto decomposto das partes *spinorial*, eletrônica, vibracional e rotacional, da seguinte forma [284, 285]:

$$\Phi(\vec{x}, \vec{R}) = \mathcal{M}_{\mathcal{S}}(\Upsilon) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_\nu(\vec{R}) \psi_J(\vec{R}), \quad (\text{A.12})$$

onde³ $\mathcal{M}_{\mathcal{S}}(\Upsilon)$ é o famoso “Termo de Slater”, sendo que o sub-índice $\mathcal{S}$ é o *spin* total da molécula, que assume valores naturais e semi-naturais, e o super-índice à esquerda $\mathcal{M} \equiv 2\mathcal{S} + 1$ é a multiplicidade, que assume valores naturais não nulos. A função $\psi_e(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}})$ é a função de onda puramente eletrônica, que é bem aproximada (dentro de Born–Oppenheimer), pela função de onda eletrônica nas coordenadas de equilíbrio nucleares, $\vec{R}_{\text{eq}}$, uma vez que a amplitude das vibrações moleculares é pequena para a maioria

¹Existem transições que não decorrem de $\vec{\mathcal{M}}_{if}$, e estas são chamadas de não-dipolares. Também podem ocorrer transições por mecanismos de absorção de mais de um fóton e/ou promoção de mais de um elétron. Estas estão completamente fora do escopo deste trabalho.

²Por razões que ficarão claras logo a frente, será deveras útil separar as partes eletrônicas e nucleares do operador $\vec{D} = \vec{D}_E + \vec{D}_N$.

³A letra grega ω está reservada para a frequência do fóton incidente, no que concerne à discussão sobre espectroscopia de absorção. Portanto, para evitar ambiguidade, usar-se-a a letra grega Υ como “variável” de *spin* eletrônico, de tal maneira que $d^4x = d\Upsilon d^3r$.

dos níveis vibracionais mais baixos. Já $\psi_\nu(\vec{R})$ representa a função de onda puramente vibracional, que depende somente das coordenadas nucleares, $\vec{R}$, sendo ν o número quântico vibracional. Finalmente, $\psi_J(\vec{R})$ é a função de onda puramente rotacional, que a exemplo daquela vibracional, depende unicamente das coordenadas nucleares, sendo J o número quântico rotacional.

Agora, vamos escrever $\Phi_{i(f)}(\vec{x}, \vec{R})$ de uma maneira mais adequada, devido ao número de sub-índices incorporados na notação. Abandonando os sub-índices $i(f)$ em detrimento de super-índices padrões $''$ e $'$ para rotular os estados fundamental e excitado, respectivamente, tem-se que:

$$\Phi_i(\vec{x}, \vec{R}) = \mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon) \psi_e''(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_\nu''(\vec{R}) \psi_J''(\vec{R}); \quad (\text{A.13a})$$

$$\Phi_f(\vec{x}, \vec{R}) = \mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon) \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_\nu'(\vec{R}) \psi_J'(\vec{R}). \quad (\text{A.13b})$$

Portanto, inserindo (A.13a) e (A.13b) em (A.10), deve-se ter, admitindo que o acoplamento *spin*-órbita é irrelevante:

$$\vec{\mathcal{M}} = \int d\Upsilon \mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon) \mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon) \iint d^3r d^3R \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_J''^*(\vec{R}) \vec{D} \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_\nu'(\vec{R}) \psi_J'(\vec{R}). \quad (\text{A.14})$$

Escrevendo o operador momento de dipolo elétrico em partes eletrônicas e nucleares, a saber $\vec{D} = \vec{D}_E + \vec{D}_N$, e injetando em (A.14), tem-se:

$$\vec{\mathcal{M}} = \int d\Upsilon \mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon) \mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon) \iint d^3r d^3R \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_J''^*(\vec{R}) (\vec{D}_E + \vec{D}_N) \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_\nu'(\vec{R}) \psi_J'(\vec{R}). \quad (\text{A.15})$$

Reorganizando em termos que dependem apenas do *spin*, coordenadas eletrônicas e nucleares, tem-se que:

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{M}} = & \left[\int d\Upsilon \mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon) \mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon) \right] \times \left[\int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \vec{D}_E \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \right] \left[\int d^3R \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_\nu'(\vec{R}) \psi_J''^*(\vec{R}) \psi_J'(\vec{R}) \right] + \\ & + \left[\int d\Upsilon \mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon) \mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon) \right] \times \left[\int d^3R \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_J''^*(\vec{R}) \vec{D}_N \psi_\nu'(\vec{R}) \psi_J'(\vec{R}) \right] \left[\int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

O último termo da equação (A.16) é identicamente nulo, uma vez que funções de onda de estados eletrônicos diferentes devem ser ortogonais entre si, e portanto:

$$\int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) = 0, \quad (\text{A.17})$$

e daí, a equação (A.16) fica, simplesmente:

$$\vec{\mathcal{M}} = \left[\int d\Upsilon \mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon) \mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon) \right] \times \left[\int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \vec{D}_E \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \right] \left[\int d^3R \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_\nu'(\vec{R}) \psi_J''^*(\vec{R}) \psi_J'(\vec{R}) \right]. \quad (\text{A.18})$$

A outra ortogonalidade que nota-se diretamente da equação (A.18) é a das configurações adaptadas por *spin*, representadas por $\mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon)$ e $\mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon)$. Tais configurações são mutuamente ortogonais entre valores de *spin* total $\mathcal{S}$, isto é:

$$\int d\Upsilon \mathcal{M}\mathcal{S}_S''(\Upsilon) \mathcal{M}\mathcal{S}_S'(\Upsilon) = \delta_{\mathcal{S}''\mathcal{S}'}, \quad (\text{A.19})$$

e daí, nasce a primeira regra de seleção discutida neste apêndice, aquela que justamente dá conta do *spin* total molecular. Esta regra foi primeiro desenvolvida para átomos por Niels Henrik David Bohr e Wolfgang Ernst Pauli [284, 285, 335–339]. Posteriormente, com o avanço da ciência, foi generalizada para

moléculas.

Teorema A.2.1 (Regra de Bohr–Pauli Generalizada) *Sejam $\mathcal{M}\mathcal{S}_S''$ o Termo de Slater do estado fundamental, $\mathcal{M}\mathcal{S}_S'$ o do estado excitado, e $\Delta\mathcal{S} \equiv \mathcal{S}' - \mathcal{S}''$. Numa transição eletrônica, os estados de *spin* devem ser conservados, isto é, as transições permitidas são aquelas onde não há mudança no *spin* total da molécula:*

$$\Delta\mathcal{S} = 0, \quad (\text{A.20})$$

e são proibidas caso contrário.

Certamente, convém notar que os argumentos que construíram a Regra de Bohr–Pauli Generalizada (teorema A.2.1) arvoram-se no fato de que, mesmo sendo um efeito relativístico, o *spin* é uma propriedade intrínseca puramente magnética, portanto, não sendo alterado pelo momento de dipolo elétrico. Consequentemente, nenhuma mudança na multiplicidade de *spin* deve ocorrer para uma transição dipolar elétrica, ou seja, a regra de seleção é $\Delta\mathcal{S} = 0$. Esta é uma boa regra de seleção para moléculas que contêm átomos relativamente leves, tipicamente, elementos com número atômico igual ou menor do que o do Argônio⁴ ($_{18}\text{Ar}$) [340–347], ou até mesmo, elementos que não possuem orbitais *nd* ocupados⁵ [348, 349]. Para estes, o outro efeito relativístico conhecido como “Acoplamento *Spin*–Órbita” é muito fraco e pode ser desprezado. No entanto, à medida que o número atômico aumenta, o efeito *Spin*–Órbita passa a ser relevante [350–356]. Daí, o momento de dipolo elétrico, devido à Relatividade Restrita, pode interagir com o *spin*, alterando a multiplicidade do sistema durante a transição dipolar, mesmo sendo esta, a *priori*, elétrica. Sendo este o caso, a “integração” na variável Υ não pode ser separada da integração em r , como foi feito da equação (A.14) em diante, dando origem às chamadas “Bandas Singleto–Tripleto” do acoplamento *spin*–órbita, fazendo com que a Regra de Bohr–Pauli Generalizada falhe completamente. Um exemplo clássico da quebra da Regra de Bohr–Pauli Generalizada acontece no Iodo Molecular (I_2 , $Z_{\text{I}} = 53$), com fortes bandas singleto–tripleto sendo bem conhecidas em seu espectro eletrônico [357, 358], mas também ocorre para Br_2 ($Z_{\text{Br}} = 35$) [359–361], compostos com Cério (Ce , $Z_{\text{Ce}} = 58$), outros lantanídeos, metais de transição externa e interna, e com todos os outros átomos pesados [362, 363].

Uma vez estabelecida a regra de seleção de *spin*, e admitindo que o acoplamento *spin*–órbita é irrelevante, a equação (A.18) simplifica definitivamente para:

$$\vec{\mathcal{M}} = \left[\int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \vec{D}_{\text{E}} \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \right] \left[\int d^3R \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_\nu'(\vec{R}) \psi_J''^*(\vec{R}) \psi_J'(\vec{R}) \right], \quad (\text{A.21})$$

e esta equação é fundamental para determinar as outras duas regras de seleção pertinentes ao apêndice.

A.2.1.A Estabelecendo o Conceito de Regras de Seleção de Simetria

A aproximação de Born–Oppenheimer, convenientemente, nos permite separar as regras de seleção em eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Contudo, como não estamos interessados em transições rotacionais, as regras para estas não serão aqui discutidas. Regras de seleção para transições rotacionais, a exemplo das eletrônicas e vibracionais, também podem ser deduzidas a partir de argumentos de simetria, embora suas derivações sejam muito mais complicadas por este caminho [285]. Assim sendo, ignorando a parte rotacional, a equação (A.21) reduz-se a:

$$\vec{\mathcal{M}} = \left[\int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \vec{D}_{\text{E}} \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \right] \left[\int d^3R \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_\nu'(\vec{R}) \right]. \quad (\text{A.22})$$

⁴Isto é: $_{1}\text{H}$, $_{2}\text{He}$, $_{3}\text{Li}$, $_{4}\text{Be}$, $_{5}\text{B}$, $_{6}\text{C}$, $_{7}\text{N}$, $_{8}\text{O}$, $_{9}\text{F}$, $_{10}\text{Ne}$, $_{11}\text{Na}$, $_{12}\text{Mg}$, $_{13}\text{Al}$, $_{14}\text{Si}$, $_{15}\text{P}$, $_{16}\text{S}$, $_{17}\text{Cl}$ e, é claro, $_{18}\text{Ar}$.

⁵Inclui na série anterior, $_{19}\text{K}$ e $_{20}\text{Ca}$, pois o primeiro elemento com elétrons ocupando orbitais *d* é o escândio ($_{21}\text{Sc}$).

Por se tratar de uma grandeza vetorial, se todas as componentes do momento da transição forem nulas, então a probabilidade, tanto de absorção quanto de emissão, é zero. Quando isso ocorre, a transição é dita **proibida**. Uma maneira de provar que uma transição em particular é proibida, é a partir de força bruta, substituindo expressões para as funções de onda na equação (A.22) e calcular a integral. Contudo, são raríssimas as exceções onde tais funções de onda são meramente conhecidas. Em vez disso, uma análise de Teoria de Grupos é suficiente para determinar se uma transição é permitida ou não.

Sabe-se que as funções de onda e também o operador momento de dipolo podem ser convenientemente rotulados com alguma representação irredutível de algum grupo pontual de simetria pertinente [24,60–63]. O resultado do produto de funções de onda com o momento de dipolo, como tal, também será rotulada com alguma representação irredutível de tal grupo. A regra de seleção é estabelecida pois, se o resultado final do produto de funções de onda e operador que aparecem no integrando de (A.22) não incluir a representação irredutível totalmente simétrica (ou trivial) do grupo pontual, então, o momento de transição será nulo. A razão para isto é muito simples. Um integrando não totalmente simétrico terá duas regiões do espaço distintas, uma na qual o integrando tem uma certa fase, e outra de igual tamanho onde a fase é invertida, por causa de sua anti-simetria com relação a pelo menos uma das operações de simetria do grupo de pontual. Quando a integração é realizada ao longo da coordenada pertinente, as fases opostas dessas duas regiões serão canceladas e, assim, a integral desaparece.

Ao conjunto das regras de seleção de *spin*, eletrônica, vibracional e rotacional, dá-se o nome de “Regras de Seleção Espectroscópicas” (ou “Espectrais”) [364].

A.2.2 Transições Dipolares Eletrônicas

Analisando a parte puramente eletrônica, pode-se escrever o momento de transição como sendo:

$$\vec{M} = \int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{eq}) \vec{D}_E \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{eq}), \quad (\text{A.23})$$

onde vê-se que a parte puramente eletrônica depende apenas das funções de onda dos estados eletrônicos inicial e final, e do operador momento de dipolo elétrico. Portanto, basta conhecer qual é a representação irredutível que rotula estes componentes para saber se o momento da transição será nulo ou não.

Isto dá origem à regra de seleção para estados eletrônicos. Primeiro derivadas por Otto Laporte e William Frederick Meggers [285,365] para sistemas centro-simétricos (aquelas munidas de representações “*gerade*” e “*ungerade*”), mas que depois foram generalizadas para qualquer sistema molecular, enunciamos a Primeira Regra de Laporte–Meggers Generalizada, que diz sobre as transições eletrônicas opticamente ativas em espectroscopia:

Teorema A.2.2 (Primeira Regra de Laporte–Meggers Generalizada) *Sejam Γ_i a representação irredutível do estado inicial eletrônico, $\Gamma_{\vec{D}}$ a representação irredutível do operador momento de dipolo elétrico, e Γ_f aquela do estado final eletrônico, todas de acordo com a tabela de caracteres do respectivo grupo pontual de simetria. Uma transição eletrônica é dita **permitida** se, e somente se, o resultado produto (de acordo com a regra de composição do grupo) destas três representações irredutíveis conter pelo menos uma representação irredutível totalmente simétrica (ou trivial), denominada Γ_{trivial} , isto é:*

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_{\vec{D}} \otimes \Gamma_f \supset \Gamma_{\text{trivial}}, \quad (\text{A.24})$$

e é dita **proibida** caso contrário.

A.2.3 Transições Dipolares Vibrônicas

Agora, a outra regra de seleção, que diz sobre as transições eletrônicas com acoplamento vibracional (também chamadas de vibrônicas) opticamente ativas, nasce de:

$$\vec{\mathcal{M}} = \left[\int d^3r \psi_e''^*(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \vec{D}_E \psi_e'(\vec{r}, \vec{R}_{\text{eq}}) \right] \left[\int d^3R \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_\nu'(\vec{R}) \right], \quad (\text{A.25})$$

que difere de (A.23) pura e simplesmente pela integração nas coordenadas nucleares que envolvem as funções de onda vibracionais. O módulo quadrado desta integração leva um nome especial, chamado de Fator de Franck–Condon, definido por:

$$f_{\text{FC}} \equiv \left| \int d^3R \psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_\nu'(\vec{R}) \right|^2, \quad (\text{A.26})$$

que possui a interpretação de dar a magnitude da contribuição vibracional para a transição eletrônica, e está bem discutido e exemplificado, por exemplo nas referências [366–370].

O produto $\psi_\nu''^*(\vec{R}) \psi_\nu'(\vec{R})$ dá a representação irredutível do respectivo modo vibracional possivelmente envolvido na transição, portanto, a origem da regra de seleção para transições vibrônicas difere daquela para transições puramente eletrônicas única e simplesmente pela representação irredutível do respectivo modo vibracional envolvido. E daí, pode-se enunciar a outra regra de Laporte–Meggers Generalizada:

Teorema A.2.3 (Segunda Regra de Laporte–Meggers Generalizada) *Sejam Γ_i a representação irredutível do estado inicial eletrônico, Γ_D a representação irredutível do operador momento de dipolo elétrico, Γ_f aquela do estado final eletrônico, e Γ_ν a do modo vibracional, todas de acordo com a tabela de caracteres do respectivo grupo pontual de simetria. Uma transição vibrônica, ou seja, eletrônica com acoplamento vibracional, é dita **permitida** se, e somente se, o resultado produto (de acordo com a regra de composição do grupo) destas três representações irredutíveis conter pelo menos uma representação irredutível totalmente simétrica (ou trivial), denominada Γ_{trivial} , isto é:*

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_D \otimes \Gamma_f \otimes \Gamma_\nu \supset \Gamma_{\text{trivial}}, \quad (\text{A.27})$$

e é dita **proibida** caso contrário.

Uma descrição pictórica de transições eletrônicas acopladas à excitações vibracionais é exemplificada na figura (A.1).

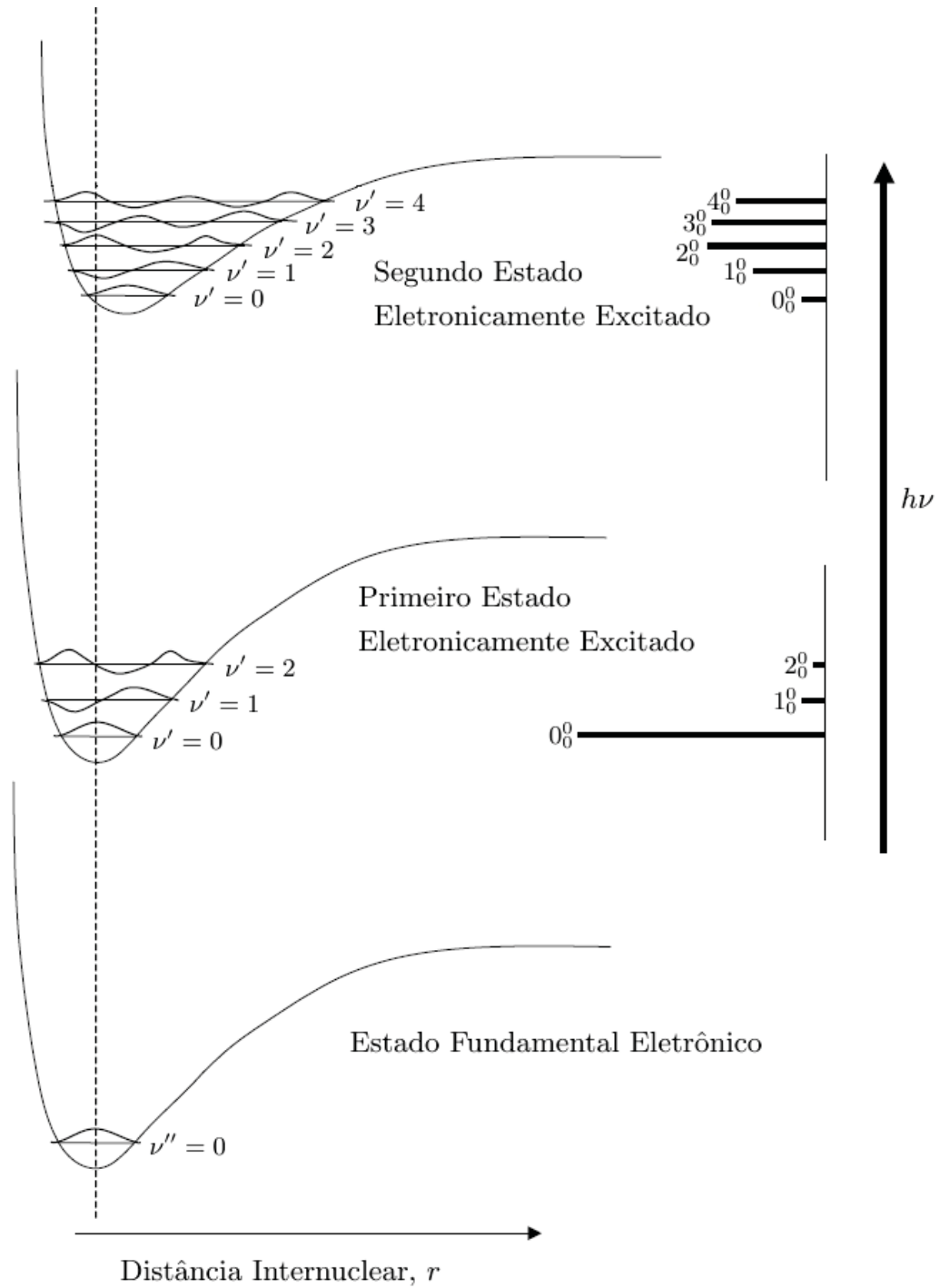


Figura A.1: Diagrama ilustrando a fonte das estruturas vibracionais em um espectro eletrônico de absorção. Duas situações são mostradas. Note que para o primeiro estado eletronicamente excitado, o espectro vibracional é dominado pela transição $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$, enquanto que para o segundo estado eletronicamente excitado, o espectro vibracional é dominado pela transição $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 2$ (veja o reflectograma à direita). Como a transição para o primeiro estado eletronicamente excitado é dominada por $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$ ($\Delta\nu = 0$), é natural que a progressão vibracional seja curta. E contraste com a transição para o segundo estado eletronicamente excitado, que rende uma progressão vibracional relativamente longa, pela dominância ser de $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 2$ ($\Delta\nu \neq 0$). Além disso, se todas as transições vibracionais partem de $\nu'' = 0$, a diferença de energia entre as bandas vibracionais são uma medida direta da separação entre os níveis de vibração dos estados eletronicamente excitados. Entretanto, se as curvas de energia potencial diferem muito, pode ser impossível de se detectar no espectro a chamada “origem da transição eletrônica”, $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 0$ (ou 0_0^0). Figura adaptada de [285].

A.3 Os Grupos Pontuais dos Sistemas Moleculares deste Trabalho

Munido das ferramentas das seções A.1 e A.2, pode-se construir a tabela de caracteres, a Tábua de Cayley e as regras de seleção para cada um dos quatro grupos pontuais de simetria os quais pertencem os sistemas moleculares estudadas neste trabalho⁶.

A.3.1 O Grupo Pontual C_1

O Grupo Pontual de Simetria C_1 é um Grupo **Abeliano**, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) é comutativa. Além disso, ele é o grupo trivial, pois possui apenas uma representação irreduzível, e de dimensão unitária. Como tal, não possui subgrupos [24, 60–63]. Este grupo apresenta a mais simples de todas as tabelas de caracteres: cuja única operação é o elemento neutro E , e portanto, a

Tabela A.1: Tabela de caracteres para o grupo pontual C_1 [371, 372].

C_1	E
A	1

única representação irreduzível, A , é de dimensão unitária, e trivialmente simétrica em relação à operação identidade. A Tábua de Cayley deste grupo encontra-se abaixo:

Tabela A.2: Tábua de Cayley para o grupo pontual C_1 [371, 372].

$\otimes$	A
A	A

Nenhuma molécula deste trabalho é, de fato, pertencente ao grupo C_1 , no entanto a análise dos estados catiônico e primeiro estado excitado do neutro deve ser feita neste grupo, uma vez que a geometria de equilíbrio pode se alterar nestes estados.

A.3.2 O Grupo Pontual C_s

O Grupo Pontual de Simetria C_s é um grupo⁷ **Abeliano**, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) é comutativa. Além disso, ele apenas duas representações irreduzíveis de dimensão unitária, e seu único subgrupo é o grupo C_1 [24, 60–63]. Para os Caracteres, o Grupo Pontual de Simetria C_s [373, 374] apresenta a seguinte tabela de caracteres:

Tabela A.3: Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_s [373, 374].

C_s	E	σ_h	Linear	Rotações	Quadrático	Cúbico
A'	1	1	x, y	R_z	x^2, y^2, z^2, xy	$x^2y, xy^2, xz^2, yz^2, x^3, y^3$
A''	1	-1	z	R_x, R_y	xz, yz	xyz, x^2z, y^2z, z^3

onde E é o elemento neutro e σ_h é o único plano de reflexão. Este grupo é abeliano, então toda a representação irreduzível é de ordem um. A resposta 1 da tabela indica simetria, enquanto a resposta -1 indica anti-simetria [24, 60–63].

⁶A construção detalhada é bastante extensa e tediosa. Será omitida para evitar a carga excessiva, pedante e repetitiva.

⁷Um nome antigo para o grupo C_s , mas que por vezes aparece na literatura, é C_{1h} , pelo fato de conter como única operação de simetria, além da identidade, um plano horizontal de reflexão σ_h .

Se o elemento é simétrico em relação ao plano, recebe o caractere A' , caso contrário, recebe o caractere A'' [24, 60–63]. A Tábua de Cayley deste grupo encontra-se abaixo [373, 374]:

Tabela A.4: Tábua de Cayley para o grupo pontual C_s [373, 374].

$\otimes$	A'	A''
A'	A'	A''
A''	A''	A'

O operador momento de dipolo elétrico, de acordo com a tabela de caracteres do grupo C_s , tem como representação irredutível:

$$\Gamma_D = 2A' \oplus A''. \quad (\text{A.28})$$

E daí, pode-se construir uma tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo, para deixar claro quais transições eletrônicas são permitidas por dipolo. As transições eletrônicas proibidas por dipolo estão destacadas em fundo vermelho.

Tabela A.5: Tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo C_s .

$\otimes (A' \oplus A'') \otimes$	A'	A''
A'	$2A' \oplus A''$	$2A' \oplus A''$
A''	$2A' \oplus A''$	$2A' \oplus A''$

Portanto, para o grupo pontual C_s , não há transições eletrônicas proibidas por dipolo. E das moléculas deste trabalho, pertencem ao grupo pontual C_s , as moléculas de nitrometano (CH_3NO_2), nitroetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) e 4-fluortolueno ($4\text{-C}_7\text{H}_7\text{F}$).

A.3.3 O Grupo Pontual C_{2v}

O Grupo Pontual de Simetria C_{2v} é um Grupo **Abeliano**, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) é comutativa. Além disso, ele possui quatro representações irredutíveis de dimensão unitária, e seus subgrupos são: C_1 e C_s [24, 60–63]. Para os Caracteres, o Grupo Pontual de Simetria C_{2v} apresenta a seguinte tabela de caracteres:

Tabela A.6: Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_{2v} [375, 376].

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Linear	Rotações	Quadrático	Cúbico
A_1	1	1	1	1	z		x^2, y^2, z^2	z^3, x^2z, y^2z
A_2	1	1	-1	-1		R_z	xy	xyz
B_1	1	-1	1	-1	x	R_y	xz	x^3, xz^2, xy^2
B_2	1	-1	-1	1	y	R_x	yz	y^3, yz^2, x^2y

onde E é o elemento neutro, $C_2(z)$ é o eixo de rotação de 180° em torno do eixo z , $\sigma_v(xz)$ é o plano vertical xz de reflexão e $\sigma_v(yz)$ é o plano vertical yz de reflexão. Este grupo é abeliano, então toda a representação irredutível é de ordem um. A resposta 1 da tabela indica simetria, enquanto a resposta -1 indica anti-simetria [24, 60–63].

Se o elemento é simétrico em relação ao eixo C_2 , recebe a letra A , caso contrário, letra B ; Para os elementos A , o número sub-índice 1 representa simetria em relação aos dois planos, enquanto que número sub-índice 2 representa anti-simetria em relação aos dois planos; Para os elementos B , o

número sub-índice representa o plano σ_v em relação ao qual há simetria, sendo que $1 \rightarrow \sigma_v(xz)$ e $2 \rightarrow \sigma_v(yz)$ [24, 60–63]. A Tábua de Cayley deste grupo encontra-se abaixo:

Tabela A.7: Tábua de Cayley para o grupo pontual C_{2v} [375, 376].

$\otimes$	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

O operador momento de dipolo elétrico, de acordo com a tabela de caracteres do grupo C_{2v} , tem como representação irredutível:

$$\Gamma_{\vec{D}} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2. \quad (A.29)$$

E daí, pode-se construir uma tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo, para deixar claro quais transições eletrônicas são permitidas por dipolo. As transições eletrônicas proibidas por dipolo estão destacadas em fundo vermelho.

Tabela A.8: Tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo C_{2v} [375]. Transições proibidas estão destacadas em vermelho.

$\otimes (A_1 \oplus B_1 \oplus B_2) \otimes$	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$
A_2	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$
B_1	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
B_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$

Portanto, para o grupo pontual C_{2v} , as únicas transições eletrônicas proibidas por dipolo são aquelas que envolvem $A_1 \leftrightarrow A_2$ e $B_1 \leftrightarrow B_2$, onde o símbolo “ $\leftrightarrow$ ” indica que a transição é proibida em quaisquer das direções. Das moléculas deste trabalho, a única que pertence ao grupo pontual C_{2v} é o 1,2-diclorobenzeno (1,2- $C_6H_4Cl_2$).

A.3.4 O Grupo Pontual T_d

O Grupo Pontual de Simetria T_d é o único Grupo Não-Abeliano⁸, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) não é comutativa, que aparece neste trabalho. Além disso, ele possui cinco representações irredutíveis, sendo duas delas de dimensão unitária, uma de dimensão dois (duplamente degenerada), e duas de dimensão três (triplamente degeneradas). Seus subgrupos são: C_1 , C_s , C_2 , C_3 , D_2 , C_{2v} , C_{3v} , S_4 , D_{2d} e T [24, 60–63]. Para os Caracteres, o Grupo Pontual de Simetria T_d apresenta a seguinte tabela de caracteres:

Tabela A.9: Tabela de caracteres para o grupo pontual T_d [377, 378].

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	Linear	Rotações	Quadrático	Cúbico
A_1	1	1	1	1	1			$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$	xyz
A_2	1	1	1	-1	-1				
E	2	-1	2	0	0			$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$	
T_1	3	0	-1	-1	1		(R_x, R_y, R_z)		$[x(z^2 - y^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)]$
T_2	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)		(xy, yx, xz)	$\{(x^3, y^3, z^3), [x(z^2 + y^2), y(z^2 + x^2), z(x^2 + y^2)]\}$

⁸Todos os grupos não-Abelianos possuem algum grau de degenerescência.

onde E é o elemento neutro, C_3 é o eixo de rotação de 120° , C_2 é o eixo de rotação de 180° , σ_d é o plano diedral de reflexão, e S_4 é o eixo de rotação imprópria de 90° . Há oito eixos C_3 , três eixos C_2 , seis planos diedrais σ_d e seis eixos impróprios S_4 . Contudo, pela definição de elementos conjugados (definição A.1.11), tem-se que: A identidade é conjugada somente a ela mesma. Os oito eixos C_3 são mutuamente conjugados entre si. Os três eixos C_2 são mutuamente conjugados entre si. Os seis planos diedrais σ_d são mutuamente conjugados entre si. E os seis eixos impróprios S_4 são mutuamente conjugados entre si. Portanto, pela definição de Classe (definição A.1.12), cada um destes conjuntos distintos de elementos conjugados forma uma única classe, sendo cada uma das cinco deste grupo representadas na tabela A.9. Este grupo não é abeliano, então nem toda a representação irredutível é de ordem um. A resposta positiva da tabela indica simetria, enquanto a resposta negativa indica anti-simetria [24, 60–63]. Se o elemento possui resposta 1 em relação ao elemento neutro, então recebe a letra A . Se o elemento possui resposta 2 em relação ao elemento neutro, então recebe a letra E . E finalmente, se o elemento possui resposta 3 em relação ao elemento neutro, então recebe a letra T . Elementos com resposta diferente de 1 em relação ao elemento neutro são degenerados, e o número da resposta indica o grau de degenerescência. Neste caso, significa que E possui dupla degenerescência e T possui tripla degenerescência. O número sub-índice nos elementos A e T representa o elemento simétrico em relação aos seis eixos S_4 , sendo que 1 representa simetria e 2 anti-simetria. Todos os grupos não-Abelianos possuem algum grau de degenerescência [24, 60–63]. Note que E não possui número, pois possui resposta zero em relação aos eixos S_4 [24, 60–63]. A Tábua de Cayley deste grupo encontra-se abaixo:

Tabela A.10: Tábua de Cayley para o grupo pontual T_d [377, 378].

$\otimes$	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1
E	E	E	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$	$T_1 \oplus T_2$	$T_1 \oplus T_2$
T_1	T_1	T_2	$T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$
T_2	T_2	T_1	$T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$

O operador momento de dipolo elétrico, de acordo com a tabela de caracteres do grupo T_d , tem como representação irredutível:

$$\Gamma_D = T_2. \quad (A.30)$$

E daí, pode-se construir uma tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo, para deixar claro quais transições eletrônicas são permitidas por dipolo. As transições eletrônicas proibidas por dipolo estão destacadas em fundo vermelho.

Tabela A.11: Tabela de produtos das representações irredutíveis do grupo com a representação irredutível do momento de dipolo T_d [377]. Transições proibidas estão destacadas em vermelho.

$\otimes T_2 \otimes$	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	T_2	T_1	$T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$
A_2	T_1	T_2	$T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$
E	$T_1 \oplus T_2$	$T_1 \oplus T_2$	$2T_1 \oplus 2T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 2T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 2T_2$
T_1	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 2T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 3T_1 \oplus 4T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 4T_1 \oplus 3T_2$
T_2	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 2T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 4T_1 \oplus 3T_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 3T_1 \oplus 4T_2$

Portanto, para o grupo pontual T_d , as várias transições eletrônicas proibidas por dipolo são aquelas que envolvem $A_1 \leftrightarrow A_1$, $A_1 \leftrightarrow A_2$, $A_1 \leftrightarrow E$, $A_1 \leftrightarrow T_1$, $A_2 \leftrightarrow A_2$, $A_2 \leftrightarrow E$, $A_2 \leftrightarrow T_2$ e $E \leftrightarrow E$, onde o símbolo “ $\leftrightarrow$ ” indica que a transição é proibida em quaisquer das direções. Das moléculas deste trabalho, a única que pertence ao grupo pontual T_d é o Tetraclorometano ou tetracloreto de carbono

(CCl_4).

Como o grupo pontual $\mathbf{C}_{2v}$ é o sub-grupo Abelian de maior ordem do grupo pontual $\mathbf{T}_d$ ($\mathbf{C}_{2v} \subset \mathbf{T}_d$), das moléculas deste trabalho, os cálculos da molécula de tetracloreto de carbono também foram feitos no grupo pontual $\mathbf{C}_{2v}$. A correspondência entre as representações irredutíveis dos grupos $\mathbf{C}_{2v}$ e $\mathbf{T}_d$ é dada pela tabela (A.12) [300]:

Tabela A.12: Tabela de correspondências entre as representações irredutíveis dos grupos pontuais $\mathbf{C}_{2v}$ e $\mathbf{T}_d$ [300].

$\mathbf{T}_d$	$\mathbf{C}_{2v}$
A_1	A_1
A_2	A_2
E	$A_1 \oplus A_2$
T_1	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
T_2	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$

Apêndice B

OS MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL

Este apêndice versa sobre os três métodos utilizados neste trabalho para a descrição do estado fundamental molecular, a saber, o Método de Hartree–Fock (HF) na seção B.2, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *DFT: Density Functional Theory*) na seção B.3, o Método *Coupled–Cluster* na seção B.4, e também a aproximação fundamental para as três descrições na seção B.1.

B.1 Desacoplando a Equação Nuclear da Equação Eletrônica: A Aproximação de Born–Oppenheimer

Proposta em 1927 por Max Born e Julius Robert Oppenheimer, como resultado da tese de doutorado de Oppenheimer enquanto aluno de Born [379], esta aproximação, conhecida como “Aproximação de Núcleos Fixos” ou, em homenagem aos autores, “Aproximação de Born–Oppenheimer”, é uma forma de simplificar o problema de sistemas poliatômicos, e consiste em admitir que, como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons (atente-se que, sendo M_p a massa do próton, M_n a massa do nêutron e m_e a massa do elétron, $\frac{M_p}{m_e} \approx 1836$ e que $\frac{M_n}{m_e} \approx 1839$), estes se movem muito lentamente em relação aos elétrons. Assim sendo, o núcleo experimenta os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem os núcleos como se estes estivessem estáticos. Desta forma, os elétrons adaptam-se quase instantaneamente a qualquer posição dos núcleos [23, 24].

Sem o desacoplamento do movimento nuclear do eletrônico, o trabalho em Física Atômica e Molecular, Física do Estado Sólido e Química Quântica é impraticável, devido a impossibilidade de se encontrar soluções analíticas para problemas que envolvem mais de dois corpos [23, 24].

B.1.1 O Problema Molecular

A descrição de uma molécula é feita a partir das soluções aproximadas da Equação de Schrödinger não-relativística independente do tempo. O objetivo é encontrar os auto-estados estacionários da equação¹ [23–26]:

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \mathcal{E}|\Phi\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Onde $|\Phi\rangle$ é o auto-estado do sistema molecular, $\mathcal{E}$ é a energia total (exata) do sistema molecular, e em unidades atômicas, o Hamiltoniano Molecular, $\mathcal{H}$, para um sistema de N elétrons e M núcleos é

¹Estados estacionários são aqueles onde vale a Lei da Conservação de Energia.

dado por [23–26]:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{\mathcal{Z}_A \mathcal{Z}_B}{R_{AB}}, \quad (\text{B.2})$$

onde M_A é a massa do A -ésimo núcleo, $\mathcal{Z}_A$ é a carga do A -ésimo núcleo, $\mathcal{Z}_B$ é a carga do B -ésimo núcleo², r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo, r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron, R_{AB} é a distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleo, e os operadores ∇_i^2 e ∇_A^2 atuam sobre as coordenadas dos i -ésimos elétrons e do A -ésimos núcleos, respectivamente [23–26]. As distâncias r_{iA} , r_{ij} e R_{AB} são definidas como sendo:

$$r_{iA} \equiv |\vec{r}_{iA}| \equiv |\vec{r}_i - \vec{R}_A|; \quad (\text{B.3a})$$

$$r_{ij} \equiv |\vec{r}_{ij}| \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|; \quad (\text{B.3b})$$

$$R_{AB} \equiv |\vec{R}_{AB}| \equiv |\vec{R}_A - \vec{R}_B|, \quad (\text{B.3c})$$

onde $\vec{R}_A$ é o vetor posição do núcleo A , $\vec{R}_B$ é o vetor posição do núcleo B , $\vec{r}_i$ é o vetor posição do elétron i e $\vec{r}_j$ é o vetor posição do elétron j . Um exemplo de um sistema de coordenadas moleculares arbitrário está representado na figura (B.1).

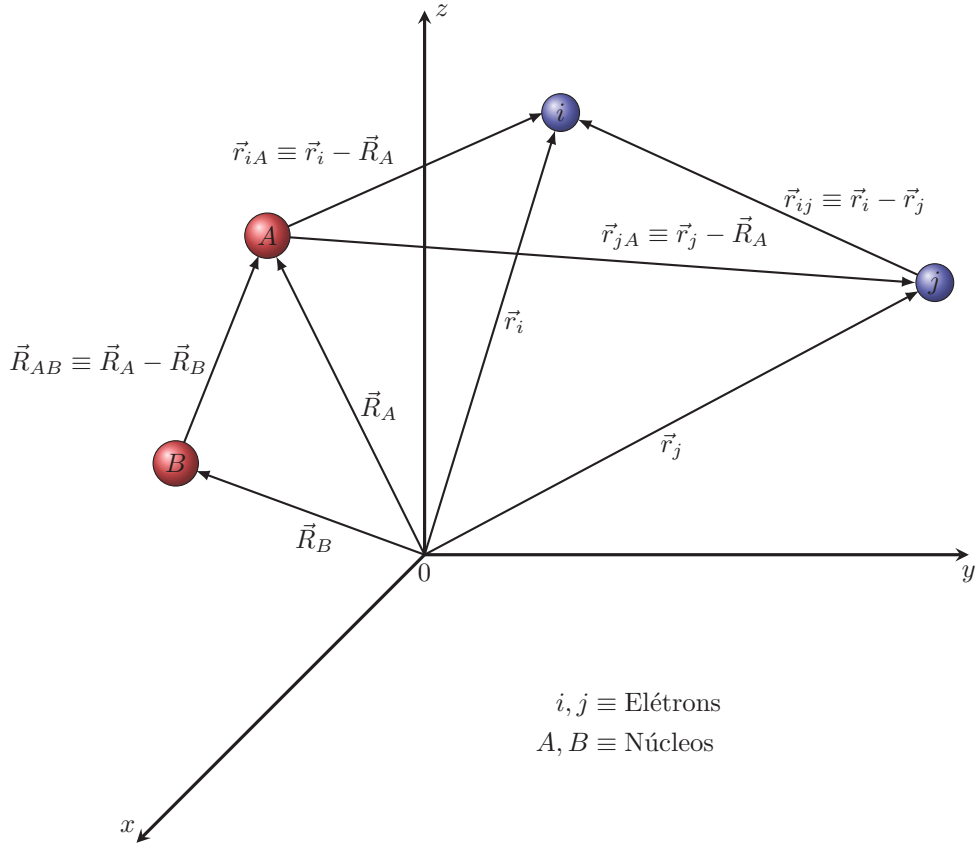


Figura B.1: Sistema de coordenadas moleculares arbitrário. i, j = Elétrons; A, B = Núcleos. Adaptado da referência [23].

Desta forma, pode se dizer que, na equação (B.2), o primeiro termo é referente à energia cinética dos elétrons, o segundo termo é referente à energia cinética dos núcleos, o terceiro termo representa a atração Coulombiana entre os elétrons e os núcleos, o quarto termo representa a repulsão Coulombiana entre os elétrons e o quinto termo representa a repulsão Coulombiana entre os núcleos [23–26].

²A massa e a carga do núcleos são dados em termos da massa do elétron e da carga do elétron, respectivamente.

Por mais que o problema descrito por (B.1) seja um problema de auto-valores, é impossível resolvê-lo exatamente com o Hamiltoniano dado por (B.2). É por esta, entre outras razões, que faz-se uso de aproximações.

B.1.2 O Problema Eletrônico e a Aproximação de Born–Oppenheimer

Como a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons ($M_A \gg m_i$), pode-se assumir que eles se movem mais lentamente do que os elétrons, desta forma, o termo de energia cinética dos núcleos pode ser desconsiderado e o termo de interação nuclear torna-se uma constante. Sendo assim, considera-se que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos³, desta maneira, o termo de Energia Cinética dos Núcleos [o segundo termo do Hamiltoniano Molecular, dado pela equação (B.2)] pode ser desprezado. Logo, pode-se reescrever o Hamiltoniano Molecular como sendo [23–26]:

$$\mathcal{H} = H_N + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{\mathcal{Z}_A \mathcal{Z}_B}{R_{AB}}. \quad (\text{B.4})$$

onde H_N é o Hamiltoniano Eletrônico⁴, dado por:

$$H_N \equiv - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{B.5})$$

E como o termo de repulsão nuclear, denominado V_{NN} , dado por:

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{\mathcal{Z}_A \mathcal{Z}_B}{R_{AB}}, \quad (\text{B.6})$$

é constante, o problema descrito pela equação (B.1) passa a ser:

$$(H_N + V_{NN})|\Phi_n\rangle = \mathcal{E}|\Phi_n\rangle. \quad (\text{B.7})$$

onde $|\Phi_n\rangle$ é o estado eletrônico. Assim sendo, pode-se escrever:

$$H_N|\Phi_n\rangle = (\mathcal{E} - V_{NN})|\Phi_n\rangle, \quad (\text{B.8})$$

e definindo a Energia Eletrônica, E_n como sendo:

$$E_n \equiv \mathcal{E} - V_{NN}, \quad (\text{B.9})$$

a equação (B.8) pode ser escrita como sendo:

$$H_N|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle. \quad (\text{B.10})$$

Portanto, a equação (B.10) tem a forma de uma equação de auto-valores para o Hamiltoniano Eletrônico, logo, pode-se dizer que, **dentro da aproximação de Born–Oppenheimer**, o auto-estado $|\Phi\rangle$ é auto-estado do Hamiltoniano Eletrônico, isto é: $|\Phi\rangle = |\Phi_n\rangle$.

O fato de V_{NN} ser uma constante é o principal fator que permite a escrita da equação (B.10), sendo que $|\Phi_n\rangle$ é o auto-estado eletrônico, que pode ser determinado, pura e simplesmente, resolvendo o

³Esta é a razão da Aproximação de Born–Oppenheimer também ser conhecida como “*Aproximação de Núcleos Fixos*”.

⁴Denominado H_N por ser o Hamiltoniano dos N elétrons.

problema [23–26]:

$$H_N|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle. \quad (\text{B.11})$$

Em síntese, a aproximação de Born-Oppenheimer consiste em tomar como auto-estados do operador $\mathcal{H}$ produtos de auto-estados do Hamiltoniano Eletrônico (H_N) e de auto-estados do Hamiltoniano Nuclear⁵ (H_M) [23–26]. Contudo, a dependência de $\Phi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \langle \{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\} | \Phi_n \rangle$ com as coordenadas nucleares $\{\vec{R}_A\}$ é paramétrica, e a energia total $\mathcal{E}$ gera um “campo médio de potencial” para o movimento nuclear. Então, de maneira geral, cada arranjo dos núcleos produz uma função de onda total diferente e o problema será resolvido totalmente somente quando for resolvida a equação de Schrödinger nuclear, dada por:

$$H_M|\Phi_m\rangle = \mathcal{E}|\Phi_m\rangle. \quad (\text{B.12})$$

Sendo o Hamiltoniano nuclear dado por:

$$\begin{aligned} H_M &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \underbrace{\left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle}_{E_n(\{\vec{R}_A\})} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{\mathcal{Z}_A \mathcal{Z}_B}{R_{AB}} = \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \underbrace{\left[E_n(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{\mathcal{Z}_A \mathcal{Z}_B}{R_{AB}} \right]}_{\mathcal{E}(\{\vec{R}_A\})} \Rightarrow \\ H_M &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}(\{\vec{R}_A\}), \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

e $\mathcal{E}$ a energia total da molécula obtida na aproximação de Born-Oppenheimer, que contém os termos de energia eletrônica, translacional, rotacional e vibracional da molécula. Esta é mais uma das consequências da Aproximação de Born-Oppenheimer: Os núcleos estão sob a ação de um potencial obtido pela solução do problema eletrônico [23–26]. A energia potencial $\mathcal{E}(\{\vec{R}_A\})$ está exemplificado na figura (B.2).

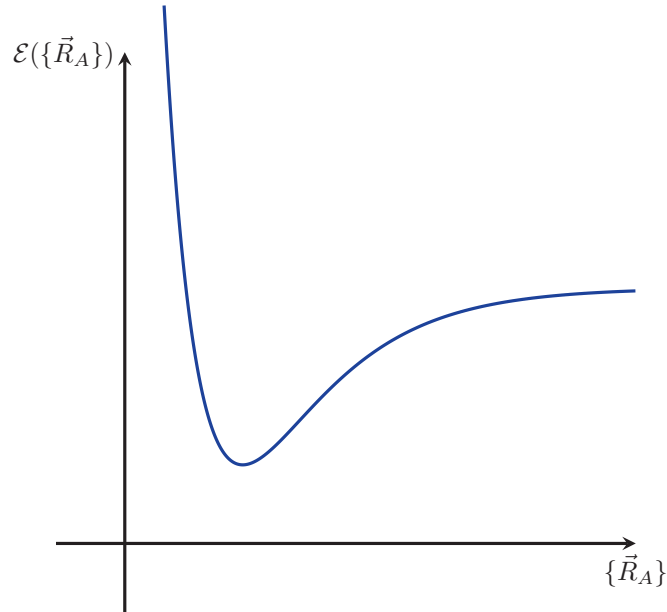


Figura B.2: Representação esquemática do potencial $\mathcal{E}(\{\vec{R}_A\})$ atuante sob os núcleos. Adaptado de [23].

⁵Denominado H_M por ser o Hamiltoniano dos M núcleos.

Como a dependência de Φ_n com as coordenadas nucleares é paramétrica, para cada arranjo dos núcleos, haverá diferentes funções de onda eletrônicas e nucleares, e portanto uma diferente função de onda total, de tal maneira que [23–26]:

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \Phi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) \cdot \Phi_m(\{\vec{R}_A\}). \quad (\text{B.14})$$

Logo, uma vez resolvida a equação de Schrödinger eletrônica, e consequentemente o problema eletrônico, para obter a função de onda total da equação (B.14), é necessário resolver a Equação de Schrödinger Nuclear, escrita como sendo [23–26]:

$$H_M|\Phi_m\rangle = \mathcal{E}|\Phi_m\rangle, \quad (\text{B.15})$$

na qual a energia total $\mathcal{E}(\{\vec{R}_A\})$ submete os núcleos a um potencial produzido pelos elétrons.

O problema nuclear deve ser resolvido sob as mesmas aproximações usadas para formular o problema eletrônico: Os elétrons movem-se muito mais rapidamente que os núcleos. Esta é uma aproximação razoável para que as dependências eletrônicas sejam substituídas pelos seus valores médios, calculados com a função de onda eletrônica obtida em (B.11), como feito acima. Isto gera um Hamiltoniano Molecular para o movimento dos núcleos num campo médio dos elétrons [23–26].

A solução da equação (B.15) descreve a translação, rotação e vibração da molécula, e $\mathcal{E}$ inclui as energias eletrônica, translacional, rotacional e vibracional da molécula. Com isto pode-se fazer a análise dos modos vibracionais e da dinâmica de rotação, utilizando os mesmos conceitos da Mecânica Clássica, com o tratamento quântico, a partir dos conceitos do oscilador harmônico e do pião simétrico, respectivamente⁶.

B.2 O Método Hartree–Fock

Uma das maneiras de descrever o alvo molecular é através do Método de Hartree–Fock, um método de campo auto-consistente, em conjunto da aproximação de Born–Oppenheimer, uma vez que, mesmo para moléculas pequenas, a Equação de Schrödinger independente do tempo é impossível de ser resolvida de maneira exata. Esta é uma das aproximações utilizadas neste trabalho, onde um problema de N elétrons é transformado em N problemas de um elétron apenas, tornando o sistema tratável.

O método de Hartree–Fock foi desenvolvido de maneira independente por Douglas Rayner Hartree em 1927 e por Vladimir Aleksandrovich Fock em 1930 [23–26]. Douglas Hartree introduziu o procedimento de método do campo auto-consistente [380–384], para calcular aproximações para função de onda e energia para átomos e íons. Hartree baseou-se nos métodos semi-empíricos de Erwin Richard Fues [385–387] e Robert Bruce Lindsay [388], do início da década de 1920. Desenvolveu um analisador diferencial para calcular tais funções de onda, construído a partir de um sistema Meccano [380]. Em 1928, John Clarke Slater [389] e John Arthur Gaunt [390] mostraram, de maneira independente, que o método de Hartree poderia ser formulado aplicando o princípio variacional de Hamilton a uma função de onda de teste como um produto de funções de uma partícula. No ano de 1930, Slater [391] e Fock [392], independentemente, apontaram que as funções de onda calculadas por Hartree não respeitavam o princípio de exclusão de Pauli. Fock, então, introduz o termo de troca [393], e Slater introduz, aproveitando o ensejo de Werner Karl Heisenberg [394] e Paul Adrien Maurice Dirac [395], o Determinante de Slater [396–398] como representação para a função de onda [23–26]. Somente em 1935 é que Douglas Hartree, com a ajuda de seu pai William Hartree, publica o primeiro resultado completo do seu método [399], agora chamado de Método de Hartree–Fock⁷.

⁶Para uma melhor descrição dos modos vibracionais e da dinâmica de rotação, consulte, por exemplo, a referência [20].

⁷Para mais detalhes, consulte, por exemplo, o livro do próprio Hartree acerca do seu método, referência [380].

O Método de Hartree–Fock⁸ é um método variacional que utiliza apenas um Determinante de Slater como solução para o estado fundamental de um sistema molecular [23–26, 380]. Tal solução será chamada, daqui em diante, de $|\Phi_0\rangle$. Por utilizar apenas um Determinante de Slater como solução, o Método de Hartree–Fock não é correlacionado eletronicamente, mas recupera a chamada Correlação de Fermi, pois $|\Phi_0\rangle$ respeita o princípio de exclusão de Pauli. O interesse do Método de Hartree–Fock é encontrar um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_a\}_{a=1}^N$, tal que um único Determinante de Slater como o da equação (B.16) formado por estes spin-orbitais seja a melhor aproximação possível para o Estado Fundamental do sistema de N -elétrons descrito pelo Hamiltoniano Eletrônico da equação (B.5). Portanto, as soluções das equações de Hartree–Fock são os spin-orbitais $\{\chi_a\}_{a=1}^N$, que formam um único Determinante de Slater, $|\Phi_0\rangle$, de tal maneira a minimizar a energia do estado fundamental do sistema, E_0 , sujeitos à única condição de que os spin-orbitais permaneçam normalizados enquanto a energia é mínima, ou seja, $\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab}$ (isto também implica em que $|\Phi_0\rangle$ permaneça normalizado, ou seja, que $\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1$).

A solução de (B.11) para o Estado Fundamental, dentro da aproximação de Hartree–Fock, a partir de um conjunto de N Spin-Orbitais é dada pelo Determinante de Slater⁹ [23–26]:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \Leftrightarrow \langle\vec{x}_1\vec{x}_2\cdots\vec{x}_N|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{B.16})$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é um fator de normalização, e o spin-orbital $\chi_j(\vec{x}_i)$ é formado pelo produto de um orbital espacial $\psi_j(\vec{r}_i)$ com uma das funções de spin $\alpha(\omega_i)$ ou $\beta(\omega_i)$. Desta forma, cada orbital espacial é capaz de gerar dois spin-orbitais:

$$\chi_{2j-1}(\vec{x}_i) = \chi_a(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i); \quad (\text{B.17})$$

$$\chi_{2j}(\vec{x}_i) = \chi_b(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\beta(\omega_i). \quad (\text{B.18})$$

onde α e β representam as componentes de Spin *up* e Spin *down*, respectivamente.

Definindo:

$$\mathbf{A} \equiv \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}, \quad (\text{B.19})$$

pode-se escrever a equação (B.16) de maneira mais simples:

$$\langle\vec{x}_1\vec{x}_2\cdots\vec{x}_N|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}). \quad (\text{B.20})$$

Uma parte do funcional a ser minimizado, é a Energia Eletrônica do Estado Fundamental, dada por:

$$E_0 = \langle\Phi_0|H_N|\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.21})$$

que pode ser escrita de maneira mais amistosa após alguma álgebra, utilizando a regra geral de obtenção dos elementos de matriz descrita em [23–26]. Definindo o Hamiltoniano de Carço para o elétron i , o

⁸O Método de Hartree–Fock é bem discutido também nas referências [400–406] que eventualmente foram consultadas no anseio do entendimento necessário para a discussão subsequente.

⁹Fornecer uma função de onda antissimétrica e normalizada que está de acordo como Princípio de Exclusão de Pauli: Partículas idênticas de mesmo Spin não podem ocupar o mesmo orbital espacial [23–26].

qual contém a energia cinética do elétron i e a interação do elétron i com os M núcleos [23–26]:

$$h(\vec{r}_i) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{iA}}, \quad (\text{B.22})$$

e de acordo com o Hamiltoniano eletrônico descrito pela equação (B.5), reescrevemos:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{B.23})$$

Definindo os operadores de um ($\mathcal{O}_1$) e de dois elétrons ($\mathcal{O}_2$) como sendo:

$$\mathcal{O}_1(\vec{r}_i) \equiv \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i); \quad (\text{B.24})$$

$$\mathcal{O}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{B.25})$$

pode-se escrever:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle = \sum_{a=1}^N [a | h | a]; \quad (\text{B.26})$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (\text{B.27})$$

ou na notação dos químicos:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [aa | bb] - [ab | ba], \quad (\text{B.28})$$

com (B.24) e (B.25), a expressão para o Hamiltoniano Eletrônico fica:

$$H_N = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2, \quad (\text{B.29})$$

onde a dependência em $(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ está subentendida para facilitar a notação. Enfim, tem-se que [23–26]:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

ou:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (\text{B.31})$$

ou ainda:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N [a | h | a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [aa | bb] - [ab | ba], \quad (\text{B.32})$$

onde os elementos de matriz da integral de um elétron são dados por:

$$\langle a | h | a \rangle = [a | h | a] = \int d^4x_i \chi_a^*(\vec{x}_i) h(\vec{r}_i) \chi_a(\vec{x}_i), \quad (\text{B.33})$$

e os elementos de matriz das integrais de dois elétrons são dados por:

$$\langle ab|ab\rangle = [aa|bb] = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i)\frac{1}{r_{ij}}\chi_b^*(\vec{x}_j)\chi_b(\vec{x}_j); \quad (\text{B.34})$$

$$\langle ab|ba\rangle = [ab|ba] = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i)\chi_b(\vec{x}_i)\frac{1}{r_{ij}}\chi_b^*(\vec{x}_j)\chi_a(\vec{x}_j). \quad (\text{B.35})$$

A outra parte do funcional é o vínculo dado pela normalização de $|\Phi_0\rangle$:

$$\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1 \Rightarrow \mathcal{J} \equiv \langle\Phi_0|\Phi_0\rangle - 1 = 0, \quad (\text{B.36})$$

contudo $|\Phi_0\rangle$ é um determinante de Slater formado por spin-orbitais. Logo, a expressão $\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle$ se traduz em:

$$\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \langle a|b\rangle = \int d^4x_i \chi_a^*(\vec{x}_i)\chi_b(\vec{x}_i) = \delta_{ab}, \quad \langle\chi_a|\chi_b\rangle^* = \langle\chi_b|\chi_a\rangle \Rightarrow \langle a|b\rangle^* = \langle b|a\rangle. \quad (\text{B.37})$$

E daí, o vínculo (B.36) é dado por:

$$\mathcal{J}_{ab} \equiv \int d^4x_i \chi_a^*(\vec{x}_i)\chi_b(\vec{x}_i) - \delta_{ab} = \langle a|b\rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (\text{B.38})$$

então há um conjunto de vínculos para os spin-orbitais que formam $|\Phi_0\rangle$. Então, para incluí-los no funcional, deve-se somar sobre todas as dependências dos vínculos com os multiplicadores de Lagrange, isto é, deve-se somar o produto de cada um dos vínculos nos spin-orbitais com os multiplicadores de Lagrange. Em outras palavras, os multiplicadores de Lagrange formam uma matriz, aqui representada por ε [23–26].

Portanto, o funcional a ser minimizado é [23–26]:

$$\mathfrak{L}[|\Phi_0\rangle] = E_0 - \varepsilon (\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle - 1) = \left\{ \sum_{a=1}^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab\rangle \right\} - \varepsilon (\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle - 1), \quad (\text{B.39})$$

ou ainda

$$\mathfrak{L}[|\Phi_0\rangle] = E_0 - \varepsilon (\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle - 1) = \left\{ \sum_{a=1}^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab\rangle \right\} - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle a|b\rangle - \delta_{ab}). \quad (\text{B.40})$$

Ao aplicar o princípio de Hamilton no funcional dado por (B.39) ou (B.40), ou seja, ao fazer:

$$\delta\mathfrak{L} = 0, \quad (\text{B.41})$$

a equação que define os melhores spin-orbitais que satisfazem todas as condições discutidas acima é a Equação Íntegro-Diferencial de Hartree-Fock [23–26]:

$$h(\vec{r}_i)\chi_a(\vec{x}_i) + \sum_{b \neq a}^N \left[\int d^4x_j \chi_b(\vec{x}_j)\frac{1}{r_{ij}}\chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b \neq a}^N \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j)\frac{1}{r_{ij}}\chi_a(\vec{x}_j) \right] \chi_b(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (\text{B.42})$$

que compõe um conjunto de equações íntegro-diferenciais acopladas.

Note que sem os termos que envolvem somatórios, a equação (B.42) é apenas uma Equação de Schrödinger para um elétron num potencial central gerado pelos núcleos:

$$h(\vec{r}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a\chi_a(\vec{x}_i), \quad (\text{B.43})$$

o primeiro termo entre colchetes da equação (B.42) é chamado de *Termo de Coulomb* ou *Termo Direto*, que representa a interação Coulombiana entre dois elétrons, ou seja, possui análogo clássico.

Então, é conveniente definir o *Operador de Coulomb* ou *Operador Direto*, que é um operador local, como sendo [23–26]:

$$\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) \equiv \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j), \quad (\text{B.44})$$

e sua ação no spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$:

$$\mathcal{J}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i), \quad (\text{B.45})$$

o segundo termo entre colchetes da equação (B.42) é chamado de *Termo de Troca* ou *Termo “Exchange”*, que não possui interpretação simples por não possuir análogo clássico, e aparece pela natureza anti-simétrica da função de onda dada por um Determinante de Slater e pelo fato dos elétrons serem indistinguíveis.

Então, é conveniente definir o *Operador de Troca* ou *Operador “Exchange”*, que é um operador não-local, definido pela sua ação no spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$ [23–26]:

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_j) \right] \chi_b(\vec{x}_i). \quad (\text{B.46})$$

Também é conveniente escrever o Operador de Troca em termos do *Operador de Permutação*, $\mathcal{P}_{ij}$, que troca o elétron i com o elétron j :

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i) \equiv \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_b(\vec{x}_j), \quad (\text{B.47})$$

e sua ação no spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$:

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i). \quad (\text{B.48})$$

Os elementos de matriz dos operadores de Coulomb e de Troca são dados por [23–26]:

$$\langle \chi_a | \mathcal{J}_b | \chi_c \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_c(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j) = [ac|bb]; \quad (\text{B.49})$$

$$\langle \chi_a | \mathcal{K}_b | \chi_c \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_b(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_c(\vec{x}_j) = [ab|bc], \quad (\text{B.50})$$

e seus valores esperados são exatamente as integrais de Coulomb e de Troca:

$$\langle \chi_a | \mathcal{J}_b | \chi_a \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j) = [aa|bb]; \quad (\text{B.51})$$

$$\langle \chi_a | \mathcal{K}_b | \chi_a \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_b(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_a(\vec{x}_j) = [ab|ba]. \quad (\text{B.52})$$

Usando as definições dos operadores de Coulomb (B.44) e de Troca (B.47), pode-se escrever a

equação (B.42) da seguinte maneira:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{b \neq a}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)] \right\} \chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (\text{B.53})$$

a restrição no somatório da equação (B.53) pode ser eliminada, pois:

$$[\mathcal{J}_a(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_a(\vec{x}_i)] \chi_a(\vec{x}_i) = 0, \quad (\text{B.54})$$

portanto:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)] \right\} \chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (\text{B.55})$$

o termo entre chaves na equação (B.55) é o chamado *Operador de Fock*, que é um operador efetivo de um elétron, definido como sendo, então [23–26]:

$$f(\vec{x}_i) \equiv h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)], \quad (\text{B.56})$$

o somatório na equação (B.56) para o operador de Fock é o chamado *Potencial Efetivo de Hartree–Fock* que fornece a interação média do i -ésimo elétron com os outros $(N-1)$ elétrons da molécula, é e definido por:

$$V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \equiv \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)], \quad (\text{B.57})$$

desta maneira:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + V_{\text{HF}}(\vec{x}_i), \quad (\text{B.58})$$

explicitamente, o Operador de Fock pode ser escrito em termos do operador de Permutação:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N \int d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_b(\vec{x}_j). \quad (\text{B.59})$$

Introduzindo quaisquer das definições para o operador de Fock na equação (B.55), chega-se em uma equação de auto-valores que envolve o operador de Fock $f(\vec{x}_i)$, o spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$ e a energia do respectivo spin-orbital ε_a [23–26]:

$$f(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (\text{B.60})$$

ou, usando a notação de Dirac:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle, \quad (\text{B.61})$$

de maneira geral, os elementos de matriz do operador de Fock são dados por:

$$\langle \chi_n | f | \chi_m \rangle = \langle n | h | m \rangle + \sum_{b=1}^N \{ [nm|bb] - [nb|bm] \} = \langle n | h | m \rangle + \sum_{b=1}^N \langle nb || mb \rangle, \quad (\text{B.62})$$

sendo:

$$\langle \chi_n | f | \chi_m \rangle = \int d^4 x_i \chi_n^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi_m(\vec{x}_i). \quad (\text{B.63})$$

Mesmo que as equações de Hartree–Fock sejam escritas na forma de uma equação linear de auto-valores, como em (B.60) e em (B.61), elas são pseudo-equações de auto-valores, uma vez que o Operador de Fock tem uma dependência funcional, através dos Operadores de Coulomb e de Troca, com

as soluções $\{|\chi_a\rangle\}$ dela mesma. Portanto, as equações de Hartree–Fock são, realmente, não-lineares, e por isto devem ser resolvidas com procedimentos iterativos [23–26].

Entretanto, o caminho para a equação (B.61) é mais árduo, e será discutido na subseção a seguir.

B.2.1 A Determinação e Canonização das Equações de Hartree–Fock

Utilizando a notação dos químicos para os elementos de matriz pertinentes em termos dos spin-orbitais, pode-se escrever o funcional dado pela equação (B.39) da seguinte maneira:

$$\mathfrak{L}\{\{\chi_a\}\} = \sum_{a=1}^N [\chi_a|h|\chi_a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}([\chi_a|\chi_b] - \delta_{ab}), \quad (\text{B.64})$$

onde ε_{ba} formam um conjunto de multiplicadores de Lagrange. Como E_0 é real, e $[\chi_b|\chi_a]^* = [\chi_a|\chi_b]$, os multiplicadores de Lagrange devem formar uma matriz Hermitiana. Isto é:

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \Rightarrow \boldsymbol{\varepsilon}^\dagger = \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{B.65})$$

pequenas variações nos spin-orbitais:

$$\chi_a \longrightarrow \chi_a + \delta\chi_a, \quad (\text{B.66})$$

devem manter o funcional estacionário, que eliminando variações de segunda ordem e maiores, resulta em:

$$\delta\mathfrak{L}\{\{\chi_a\}\} = \delta \left(\sum_{a=1}^N [\chi_a|h|\chi_a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] \right) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta[\chi_a|\chi_b] = 0, \quad (\text{B.67})$$

que, após alguma álgebra, devolve o seguinte:

$$\sum_{a=1}^N \left\{ [\delta\chi_a|h|\chi_a] + \sum_{b=1}^N ([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] - \varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b]) \right\} + \text{c. c.} = 0, \quad (\text{B.68})$$

onde a notação, para poupar espaço, “c. c.” significa: “*O complexo conjugado da expressão anterior.*”

Através das definições dos elementos de matriz utilizando a notação dos químicos, as definições dos Operadores de Coulomb e de Troca, dadas por (B.44) e (B.46) respectivamente, e com mais algumas manipulações algébricas, obtém-se o seguinte resultado:

$$\sum_{a=1}^N \int d^4x_i \delta\chi_a^*(\vec{x}_i) \left\{ \left[h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N \left\{ \mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i) \right\} \right] \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\vec{x}_i) \right\} = 0. \quad (\text{B.69})$$

Utilizando a definição do Operador de Fock, dada por (B.56), chegamos a:

$$\sum_{a=1}^N \int d^4x_i \delta\chi_a^*(\vec{x}_i) \left\{ f(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\vec{x}_i) \right\} = 0, \quad (\text{B.70})$$

como $\delta\chi_a^*(\vec{x}_i)$ são arbitrárias e independentes, a única maneira de (B.70), e consequentemente $\delta\mathfrak{L}\{\{\chi_a\}\} = 0$, é se o termo entre chaves da equação (B.70) for zero para todo e qualquer a . Finalmente, tem-se que:

$$f(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\vec{x}_i) = 0. \quad (\text{B.71})$$

Por fim, oficialmente, temos as Equações Não-Canônicas de Hartree-Fock:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}\chi_b(\vec{x}_i), \quad (\text{B.72})$$

ou ainda, utilizando a notação de Dirac:

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle, \quad (\text{B.73})$$

Por mais elegantes que sejam as equações (B.72) e (B.73), elas não são equações de auto-valores. Esta forma “não-canônica” dá-se pelo fato de que funções de onda dadas por determinantes de Slater originários de um conjunto de spin-orbitais tem um certo “grau de liberdade”: Os spin-orbitais podem se misturar entre si sem mudar o valor esperado do Hamiltoniano Eletrônico $E_0 = \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle$. E por esta mesma razão, deve existir alguma transformação entre os spin-orbitais que permita a escrita de (B.72) e (B.73) na forma canônica.

Para “canonizar” (ou seja, escrevê-las na forma de equação de auto-valores) as equações não-canônicas de Hartree-Fock, vamos considerar um novo conjunto de spin-orbitais, $\{\chi'_a\}_{a=1}^N$, obtidos a partir de uma Transformação Unitária dos spin-orbitais antigos $\{\chi_a\}_{a=1}^N$. Sabe-se que transformações unitárias preservam a norma, e portanto, a ortonormalidade, e farão as funções de onda diferirem apenas por meras fases globais, preservando, então, toda a física do problema, que está contida no módulo ao quadrado da função de onda (vide postulados da Mecânica Quântica).

O novo conjunto de spin-orbitais, será dado por:

$$\chi'_a = \sum_{b=1}^N \chi_b U_{ba}. \quad (\text{B.74})$$

E uma transformação é **unitária**, se e somente se, o operador responsável por tal transformação, U , satisfaz a seguinte propriedade:

$$U^\dagger = U^{-1} \Rightarrow U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{1}, \quad (\text{B.75})$$

sendo U :

$$U \equiv \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \dots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \dots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \dots & U_{NN} \end{pmatrix} \quad (\text{B.76})$$

Recordando da notação para o Determinante de Slater solução do problema em (B.20), em termos da matriz $\mathbf{A}$, dada por (B.19):

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}), \quad (\text{B.77})$$

o novo Determinante de Slater pode ser escrito como sendo:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}'). \quad (\text{B.78})$$

Vamos transformar unitariamente a matriz $\mathbf{A}$:

$$\mathbf{A} \equiv \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}, \quad (\text{B.79})$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} \quad (\text{B.80})$$

$$\Rightarrow \mathbf{A}' = \begin{pmatrix} \chi'_1(\vec{x}_1) & \chi'_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi'_N(\vec{x}_1) \\ \chi'_1(\vec{x}_2) & \chi'_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi'_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi'_1(\vec{x}_N) & \chi'_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi'_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.81})$$

Da Álgebra Linear, tem-se que, se $\mathbf{B}$ e $\mathbf{D}$ são matrizes, então:

$$\det(\mathbf{B}\mathbf{D}) = \det(\mathbf{B}) \det(\mathbf{D}), \quad (\text{B.82})$$

como o novo Determinante de Slater, $|\Phi'_0\rangle$, é dado por (B.78), então:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}') = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}\mathbf{U}), \quad (\text{B.83})$$

usando (B.82), vem:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}) \right] \det(\mathbf{U}), \quad (\text{B.84})$$

portanto:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \det(\mathbf{U}) \langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle \Rightarrow |\Phi'_0\rangle = \det(\mathbf{U}) |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.85})$$

como $\mathbf{U}$ é unitário:

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger) &= \det(\mathbb{1}) = 1 \Rightarrow \det(\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger) = \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{U}^\dagger) = \\ &= [\det(\mathbf{U})][\det(\mathbf{U})]^* = |\det(\mathbf{U})|^2 = \det(\mathbb{1}) = 1, \end{aligned} \quad (\text{B.86})$$

o que implica diretamente em:

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\gamma}. \quad (\text{B.87})$$

Portanto, o determinante de $\mathbf{U}$ é apenas uma fase global, fazendo com que o Determinante de Slater transformado:

$$|\Phi'_0\rangle = e^{i\gamma} |\Phi_0\rangle, \quad \gamma \in \mathbb{R}. \quad (\text{B.88})$$

difira do original apenas por um fator de fase, preservando toda a física do problema. Todas as propriedades observáveis dependem do módulo ao quadrado da solução, portanto $|\Phi'_0\rangle$ e $|\Phi_0\rangle$ são idênticos.

Os conjuntos de spin-orbitais que fazem o valor esperado da energia ser estacionário não são únicos, e isto não tem nenhuma significância ou relevância física: Um conjunto de spin-orbitais localizados não é “mais físico” do que um conjunto de spin-orbitais delocalizados, por exemplo.

Como o Determinante de Slater solução do problema é invariante por transformações unitárias, podemos usar este fato importantíssimo para tentar escrever a equação (B.73) na forma de uma equação de auto-valores.

Vamos verificar se o operador de Fock é invariante por transformações unitárias nos spin-orbitais. Escrevendo $f'(\vec{x}_i)$ como sendo:

$$f'(\vec{x}_i) = h'(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^N \left[\mathcal{J}'_a(\vec{x}_i) - \mathcal{K}'_a(\vec{x}_i) \right]. \quad (\text{B.89})$$

Uma vez que $h(\vec{r}_i)$ não depende dos spin-orbitais, tem-se:

$$h'(\vec{r}_i) = h(\vec{r}_i). \quad (\text{B.90})$$

Aplicando a transformação unitária na soma com o operador de Coulomb:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{J}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{a=1}^N \int d^4 x_j \chi_a'^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi'_a(\vec{x}_j). \quad (\text{B.91})$$

As transformações para os spin-orbitais são:

$$\chi'_a = \sum_{c=1}^N \chi_c U_{ca}; \quad (\text{B.92a})$$

$$\chi_a'^* = \sum_{b=1}^N \chi_b^* U_{ba}^* = \sum_{b=1}^N \chi_b^* (U^\dagger)_{ab}. \quad (\text{B.92b})$$

A relação de unitariedade de U em termos dos seus elementos de matriz é:

$$\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} = (U U^\dagger)_{cb} = \delta_{cb}. \quad (\text{B.93})$$

Inserindo (B.92a) e (B.92b) em (B.91), tem-se que:

$$\begin{aligned} & \sum_{a=1}^N \int d^4 x_j \chi_a'^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi'_a(\vec{x}_j) = \\ &= \sum_{a=1}^N \int d^4 x_j \left[\sum_{b=1}^N \chi_b^*(\vec{x}_j) (U^\dagger)_{ab} \right] \frac{1}{r_{ij}} \left[\sum_{c=1}^N \chi_c(\vec{x}_j) U_{ca} \right] = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_c(\vec{x}_j) \underbrace{\left[\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} \right]}_{\delta_{cb}} = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_c(\vec{x}_j) \delta_{cb} = \end{aligned}$$

Usando no somatório em c a propriedade de filtro do Delta de Kronecker: Transforma o índice repetido no índice livre e o somatório com o índice repetido desaparece.

$$= \sum_{b=1}^N \underbrace{\int d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j)}_{\mathcal{J}_b(\vec{x}_i)} = \sum_{b=1}^N \mathcal{J}_b(\vec{x}_i),$$

portanto:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{J}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{b=1}^N \mathcal{J}_b(\vec{x}_i), \quad (\text{B.94})$$

e como índices mudos pouco importam:

$$\mathcal{J}'_b(\vec{x}_i) = \mathcal{J}_b(\vec{x}_i). \quad (\text{B.95})$$

Procedemos de maneira análoga para o operador de Troca. Aplicando a transformação unitária na soma com o operador de Troca, apenas utilizamos sua definição com o operador de Permutação:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{K}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \chi'_a(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi'_a(\vec{x}_j). \quad (\text{B.96})$$

Inserindo (B.92a) e (B.92b) em (B.96), tem-se que:

$$\begin{aligned} & \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \chi'_a(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi'_a(\vec{x}_j) = \\ &= \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \left[\sum_{b=1}^N \chi_b^*(\vec{x}_j) (U^\dagger)_{ab} \right] \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \left[\sum_{c=1}^N \chi_c(\vec{x}_j) U_{ca} \right] = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_c(\vec{x}_j) \underbrace{\left[\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} \right]}_{\delta_{cb}} = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_c(\vec{x}_j) \delta_{cb} = \end{aligned}$$

usando no somatório em c a propriedade de filtro do Delta de Kronecker:.

$$= \sum_{b=1}^N \int d^4x_j \underbrace{\chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_b(\vec{x}_j)}_{\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)} = \sum_{b=1}^N \mathcal{K}_b(\vec{x}_i),$$

portanto:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{K}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{b=1}^N \mathcal{K}_b(\vec{x}_i), \quad (\text{B.97})$$

e como índices mudos pouco importam:

$$\mathcal{K}'_b(\vec{x}_i) = \mathcal{K}_b(\vec{x}_i). \quad (\text{B.98})$$

Os resultados em (B.90), (B.95) e (B.98) nos permitem afirmar que o operador de Fock é invariante por transformações unitárias, isto é:

$$f'(\vec{x}_i) = f(\vec{x}_i). \quad (\text{B.99})$$

Ainda falta determinar o efeito da transformação unitária nos multiplicadores de Lagrange. Para tal, vamos primeiro mostrar que os elementos de matriz do Operador de Fock são os multiplicadores

de Lagrange a partir da equação (B.73):

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta_{cb} = \varepsilon_{ca}, \quad (\text{B.100})$$

portanto, vamos avaliar o efeito da transformação unitária sob os multiplicadores de Lagrange utilizando o fato de que eles são os elementos de matriz do operador de Fock:

$$\varepsilon'_{ab} = \langle \chi'_a | f | \chi'_b \rangle = \int d^4 x_i \chi'_a{}^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi'_b(\vec{x}_i). \quad (\text{B.101})$$

As transformações para os spin-orbitais são:

$$\chi'_b = \sum_{d=1}^N \chi_d U_{db}; \quad (\text{B.102a})$$

$$\chi'_a{}^* = \sum_{c=1}^N \chi_c^* U_{ca}^* = \sum_{c=1}^N \chi_c^* (U^\dagger)_{ac}. \quad (\text{B.102b})$$

Inserindo (B.102a) e (B.102b) em (B.101) tem-se que:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ab} &= \langle \chi'_a | f | \chi'_b \rangle = \int d^4 x_i \chi'_a{}^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi'_b(\vec{x}_i) = \\ &= \int d^4 x_i \left[\sum_{c=1}^N \chi_c^*(\vec{x}_i) (U^\dagger)_{ac} \right] f(\vec{x}_i) \left[\sum_{d=1}^N \chi_d(\vec{x}_i) U_{db} \right] = \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N (U^\dagger)_{ac} U_{db} \underbrace{\left[\int d^4 x_i \chi_c^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi_d(\vec{x}_i) \right]}_{\varepsilon_{cd}} = \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N (U^\dagger)_{ac} \varepsilon_{cd} U_{db} \Rightarrow \varepsilon'_{ab} = (U^\dagger \varepsilon U)_{ab}, \end{aligned}$$

ou, em notação matricial:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{U}. \quad (\text{B.103})$$

Como $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz Hermitiana, é sempre possível encontrar uma única matriz unitária $\boldsymbol{U}$ cuja transformação dada por (B.103) a diagonaliza. Portanto $\boldsymbol{\varepsilon}'$ é uma matriz diagonal, cujos elementos da diagonal são os multiplicadores de Lagrange ε'_{ab} .

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \begin{pmatrix} \varepsilon'_{ab} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon'_{ab} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_{ab} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon'_{ab} \end{pmatrix} = \varepsilon'_{ab} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = \varepsilon'_{ab} \mathbb{1}. \quad (\text{B.104})$$

Como só há elementos na diagonal, podemos rebatizar os multiplicadores de Lagrange com apenas um índice, isto é, $\varepsilon'_{ab} = \varepsilon'_a$. E desta maneira, a matriz $\boldsymbol{\varepsilon}'$ é o que se chama de “matriz escalar”, ou seja:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \varepsilon'_a \mathbb{1}. \quad (\text{B.105})$$

Então, deve existir um conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ para os quais a matriz dos multiplicadores

de Lagrange é diagonal. E daí, finalmente pode-se escrever:

$$f|\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a|\chi'_a\rangle, \quad (\text{B.106})$$

o único conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ obtidos resolvendo a equação de auto-valores dada por (B.106) é chamado de *conjunto de spin-orbitais canônicos*.

Podemos, então, daqui em diante, abandonar as aspas e finalmente, após esta longa jornada, escrever as Equações Canônicas de Hartree-Fock, que são equações de auto-valores:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle, \quad (\text{B.107})$$

ou ainda:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a\chi_a(\vec{x}_i). \quad (\text{B.108})$$

Embora a semelhança seja imensa, este não é um problema de auto-valores e auto-vetores. É um problema de auto-valores e auto-matrizes.

Os spin-orbitais canônicos, soluções das Equações Canônicas de Hartree-Fock, são geralmente delocalizados, isto é, longe de mais de um átomo adjacente, e formam uma base para as representações irreduzíveis do grupo pontual da molécula.

Uma vez obtidos os spin-orbitais canônicos, é possível obter um número infinito de conjuntos equivalentes através de transformações unitárias do conjunto canônico.

A resolução das equações de Hartree-Fock deve ser feita de maneira iterativa, e para isso, deve ser introduzido um conjunto de base. Entretanto, há aspectos da equação de auto-valores que independem da base. Estes serão discutidos na subseção subsequente.

B.2.2 As Interpretações das Soluções das Equações Canônicas de Hartree-Fock

O operador de Fock tem uma dependência funcional com os spin-orbitais ocupados, mas, uma vez determinados os N spin-orbitais ocupados $\{|\chi_a\rangle\}$, o operador de Fock torna-se um Operador Hermitiano bem definido, que possui um número infinito de auto-spin-orbitais (auto-funções) e infinitos auto-valores [23–26]:

$$f|\chi_i\rangle = \varepsilon_i|\chi_i\rangle \quad i = 1, 2, 3, \dots, \infty. \quad (\text{B.109})$$

Os multiplicadores de Lagrange, ε_i , são, finalmente, os auto-valores do operador de Fock, e fisicamente, representam as energias dos spin-orbitais obtidos no cálculo Hartree-Fock, pois cada uma das soluções $|\chi_i\rangle$ tem uma energia de spin-orbital ε_i . Os orbitais $a, b, c, \dots, q = N$ são chamados de Orbitais Ocupados ou Orbitais de Buraco, e possuem auto-valores (energias) negativos. Os orbitais $r, s, t, \dots, \infty$ são chamados de Orbitais Virtuais (Vazios) ou Orbitais de Partícula, e possuem auto-valores (energias) positivos [23–26].

Calculando explicitamente ε_i :

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{b=1}^N \left(\langle \chi_i | \mathcal{J}_b | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \mathcal{K}_b | \chi_i \rangle \right), \quad (\text{B.110})$$

onde f foi escrito como sendo:

$$f = h + \sum_{b=1}^N \left(\mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b \right). \quad (\text{B.111})$$

Usando as definições (B.49) e (B.50) para os elementos de matriz dos operadores de Coulomb

e de Troca tem-se que:

$$\varepsilon_i = \langle i|h|i \rangle + \sum_{b=1}^N \left(\langle ib|ib \rangle - \langle ib|bi \rangle \right) = \langle i|h|i \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ib||ib \rangle, \quad (\text{B.112})$$

desta forma:

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle; \quad (\text{B.113})$$

$$\varepsilon_r = \langle r|h|r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb||rb \rangle, \quad (\text{B.114})$$

como $\langle aa||aa \rangle = 0$, pode-se escrever:

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_{b \neq a}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (\text{B.115})$$

A energia de um orbital ocupado, ε_a , contém os termos de energia cinética e de atração nuclear e de interação Coulombiana e de Troca com os outros $(N-1)$ elétrons da molécula no estado fundamental. Energias (auto-valores) de orbitais ocupados são sempre negativos.

A energia de um orbital vazio, ε_r , contém os termos de energia cinética e de atração nuclear e de interação Coulombiana e de Troca com os outros (N) elétrons da molécula no estado fundamental. Isto significa que um elétron foi adicionado a $|\Phi_0\rangle$ produzindo um estado eletrônico de $(N+1)$ elétrons. O valor ε_r representa a energia deste elétron extra. Energias (auto-valores) de orbitais desocupados são quase sempre positivos [23–26].

Vamos agora verificar se a soma das energias dos estados ocupados resultam na energia do estado fundamental:

$$\sum_{a=1}^N \varepsilon_a = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (\text{B.116})$$

Contudo, a energia do estado fundamental é:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle, \quad (\text{B.117})$$

da onde conclui-se que:

$$\sum_{a=1}^N \varepsilon_a \neq E_0, \quad (\text{B.118})$$

pois a soma das energias dos orbitais ocupados contabiliza as interações elétron–elétron duas vezes. Então, se a soma das energias dos orbitais ocupados não é a energia do estado fundamental, qual é a significância física das energias dos orbitais? Isto se responde investigando efeitos de extração e inclusão de elétrons no Determinante de Slater do Estado Fundamental [23–26].

B.2.2.A O Teorema de Koopmans

O Teorema de Koopmans dá a interpretação física para as energias dos orbitais, baseada na energia de ionização, E_I , ou seja, na energia necessária para arrancar um elétron da molécula [23–26]:

$$E_I = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0. \quad (\text{B.119})$$

Para o sistema no estado fundamental, considerado neutro:

$${}^N E_0 = \langle {}^N \Phi_0 | H_N | {}^N \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle, \quad (\text{B.120})$$

onde:

$$|{}^N \Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_{c-1} \chi_c \chi_{c+1} \cdots \chi_N\rangle. \quad (\text{B.121})$$

Para o estado com $(N - 1)$ elétrons:

$${}^{N-1} E_c = \langle {}^{N-1} \Phi_c | H_N | {}^{N-1} \Phi_c \rangle = \sum_{a \neq c}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^N \sum_{b \neq c}^N \langle ab || ab \rangle, \quad (\text{B.122})$$

onde:

$$|{}^{N-1} \Phi_c\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_{c-1} \chi_{c+1} \cdots \chi_N\rangle \quad (\text{B.123})$$

portanto:

$$\begin{aligned} {}^{N-1} E_c - {}^N E_0 &= \sum_{a \neq c}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^N \sum_{b \neq c}^N \langle ab || ab \rangle - \\ &- \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle = -\langle c | h | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac || ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \langle cb || cb \rangle = \\ &= -\langle c | h | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac || ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ca || ca \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.124})$$

Decorre da definição de $\langle ij || k\ell \rangle$ que:

$$\langle k\ell || k\ell \rangle = \langle \ell k || \ell k \rangle, \quad (\text{B.125})$$

então:

$$\begin{aligned} &= -\langle c | h | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac || ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac || ac \rangle = -\langle c | h | c \rangle - \sum_{a=1}^N \langle ac || ac \rangle = \\ &= -\left(\langle c | h | c \rangle - \sum_{a=1}^N \langle ac || ac \rangle \right) = -\varepsilon_c \quad \therefore \end{aligned}$$

$$E_I = -\varepsilon_c, \quad (\text{B.126})$$

logo, se $|\chi_q\rangle$ é o último spin-orbital ocupado, com auto-valor de energia ε_q , a menor energia necessária para arrancar um elétron da molécula é:

$$E_I = -\varepsilon_q. \quad (\text{B.127})$$

Analogamente para a afinidade eletrônica, a saber E_A :

$$E_A = {}^N E_0 - {}^{N+1} E_r; \quad (\text{B.128})$$

$$\begin{aligned}
{}^{N+1}E_r = & \langle {}^{N+1}\Phi_r | H_N | {}^{N+1}\Phi_r \rangle + \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle + \\
& + \langle r | h | r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ar || ar \rangle + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \langle rb || rb \rangle,
\end{aligned} \tag{B.129}$$

onde:

$$|{}^{N+1}\Phi_r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{c-1}\chi_c\chi_{c+1}\cdots\chi_N\chi_r\rangle, \tag{B.130}$$

logo:

$${}^NE_0 - {}^{N+1}E_r = -\langle r | h | r \rangle - \sum_{b=1}^N \langle rb || rb \rangle = -\left(\langle r | h | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb || rb \rangle \right),$$

portanto:

$${}^NE_0 - {}^{N+1}E_r = -\varepsilon_r, \tag{B.131}$$

e daí

$$E_A = -\varepsilon_r, \tag{B.132}$$

donde lê-se que, se ε_r é negativo, então E_A é positivo, e a molécula é mais estável com um elétron a mais.

Estes dois resultados foram obtidos primeiro em 1934 por Tjalling Charles Koopmans, físico e economista holandês ganhador do Prêmio Nobel de Economia de 1975 [407].

Teorema B.2.1 (Teorema de Koopmans) *Dado um determinante simples de Hartree-Fock de N -elétrons $|{}^N\Phi_0\rangle$ com os spin-orbitais ocupados e virtuais com energia $\varepsilon_q = \varepsilon_{\text{HOMO}}$ e $\varepsilon_r = \varepsilon_{\text{LUMO}}$, respectivamente. Então o potencial de ionização para produzir um determinante simples de $(N-1)$ elétrons $|{}^{N-1}\Phi_q\rangle$ com idênticos Spin-orbitais, obtidos removendo um elétron do Spin-orbital $|\chi_q\rangle$, e a afinidade eletrônica para produzir um determinante simples de $(N+1)$ elétrons $|{}^{N+1}\Phi_r\rangle$ com idênticos spin-orbitais, obtidos adicionando um elétron para o spin-orbital $|\chi_r\rangle$, são apenas $-\varepsilon_q$ e $-\varepsilon_r$, respectivamente. Isto é:*

$$\begin{aligned}
E_I = {}^{N-1}E_q - {}^NE_0 &= -\varepsilon_q = -\varepsilon_{\text{HOMO}}; \\
E_A = {}^NE_0 - {}^{N+1}E_r &= -\varepsilon_r = -\varepsilon_{\text{LUMO}}.
\end{aligned} \tag{B.133}$$

Dito de outra maneira, o Teorema de Koopmans afirma que: “Para uma molécula no estado fundamental com N elétrons e energia total E_0 , o negativo do autovalor correspondente a um spin-orbital ocupado ε_q é igual a diferença entre a energia total da molécula com $(N-1)$ elétrons, ${}^{N-1}E_q = E_{N-1}$, obtida com os mesmos spin-orbitais utilizados no cálculo da energia do estado fundamental (E_0), e a energia total da molécula com N elétrons, E_0 .”

E analogamente para spin-orbitais virtuais (vazios, desocupados): “Para uma molécula no estado fundamental com N elétrons e energia total E_0 , o negativo do autovalor correspondente a um spin-orbital desocupado ε_r é igual a diferença entre a energia total da molécula com N elétrons, E_0 , e a energia total da molécula com $(N+1)$ elétrons, ${}^{N+1}E_r = E_{N+1}$, obtida com os mesmos spin-orbitais utilizados no cálculo da energia do estado fundamental (E_0).”

Sendo que HOMO é o acrônimo para “Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia”, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, e LUMO é o acrônimo para “Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia”, do inglês *Lower Unoccupied Molecular Orbital*.

B.2.2.B O Teorema de Brillouin

Vamos agora propor uma correção de primeira ordem para $|\Phi_0\rangle$ adicionando um Determinante de Slater de excitações simples (correção de primeira ordem) [23–26]:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{r=1}^n c_a^r |\Phi_a^r\rangle, \quad (\text{B.134})$$

onde c_a^r lê-se: “ c sub-índice a , super-índice r ”, e para $|\Phi_a^r\rangle$ lê-se: “ $|\Phi\rangle$ sub-índice a , super-índice r ”, e n é o número de orbitais desocupados. Considere o problema de auto-valores para apenas um Determinante de Slater de excitações simples:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_a^r \rangle \\ \langle \Phi_a^r | H_N | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_a^r | H_N | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix}. \quad (\text{B.135})$$

A mistura dos dois estados depende dos elementos fora da diagonal. Eles podem ser calculados, uma vez que:

$$\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_a^r \rangle = \langle a | h | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab | rb \rangle. \quad (\text{B.136})$$

O lado direito da equação (B.136) são os elementos do operador de Fock, conforme (B.62):

$$\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_a^r \rangle = \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle = \varepsilon_r \langle \chi_a | \chi_r \rangle = 0, \quad (\text{B.137})$$

portanto, o problema dado por (B.135) reduz-se a:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle & 0 \\ 0 & \langle \Phi_a^r | H_N | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix}. \quad (\text{B.138})$$

A solução para (B.138) é:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle; \quad (\text{B.139})$$

$$E_1 = \langle \Phi_a^r | H_N | \Phi_a^r \rangle \neq E_0. \quad (\text{B.140})$$

Substituindo estes auto-valores na equação correspondente, encontra-se:

$$(E_1 - E_0) c_a^r = 0 \Rightarrow c_a^r = 0, \quad (\text{B.141})$$

logo:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle & 0 \\ 0 & \langle \Phi_a^r | H_N | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.142})$$

E finalmente:

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.143})$$

onde $c_0 = 1$ por normalização. Este resultado foi primeiramente obtido pelo físico francês Léon Nicolas Brillouin [408, 409], e ficou conhecido como sendo o seguinte teorema:

Teorema B.2.2 (Teorema de Brillouin) *Determinantes de Slater de excitações simples, $|\Phi_a^r\rangle$, não interagem diretamente com o Determinante de Slater do Estado Fundamental, $|\Phi_0\rangle$.*

$$\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_a^r \rangle = 0; \quad (\text{B.144})$$

$$\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \neq 0; \quad (\text{B.145})$$

$$\langle \Phi_a^r | H_N | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \neq 0. \quad (\text{B.146})$$

B.2.2.C O Hamiltoniano de Hartree–Fock e a Exatidão do Método até Primeira Ordem

A equação de auto-valores que envolve o Hamiltoniano de Hartree–Fock, definido por [23–26]:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i), \quad (\text{B.147})$$

cuja solução é o Determinante de Slater $|\Phi_0\rangle$

$$H_0 |\Phi_0\rangle = E_0^{(0)} |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.148})$$

onde o auto-valor do Hamiltoniano de Hartree–Fock é a soma das energias dos orbitais [23–26]:

$$E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a. \quad (\text{B.149})$$

A solução exata para E_0 , em expansão perturbativa é:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots \quad (\text{B.150})$$

E em primeira ordem apenas fica:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}. \quad (\text{B.151})$$

Tratando o problema eletrônico como teoria de perturbação, pode-se escrever:

$$H_N = H_0 + W, \quad (\text{B.152})$$

onde a perturbação W pode ser determinada da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} W = H_N - H_0 &= \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i) = \\ &= \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \Rightarrow \end{aligned} \quad (\text{B.153})$$

$$W = H_N - H_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \quad (\text{B.154})$$

Note que W depende de um operador de dois elétrons, que é o duplo somatório em i e j da equação (B.154); e de um operador de um elétron, que é a soma sobre o potencial efetivo de Hartree–Fock,

pois $V_{\text{HF}}(\vec{x}_i)$ é um operador de um elétron.

Calculando o valor da energia com correção perturbativa:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle \quad (\text{B.155})$$

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (\text{B.156})$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle &= E_0^{(1)} = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \right| \Phi_0 \right\rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle - \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \right| \Phi_0 \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \langle a | V_{\text{HF}} | a \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle a | \mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b | a \rangle = \end{aligned} \quad (\text{B.157})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle a | \mathcal{J}_b | a \rangle - \langle a | \mathcal{K}_b | a \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.158})$$

onde foram usadas as expressões (B.26), (B.27), (B.51), (B.52) e (B.57). Portanto:

$$\langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (\text{B.159})$$

Substituindo (B.156) e (B.159) em (B.151) tem-se que:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle + \left(-\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \right) = \\ &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle = \\ &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle = E_0, \end{aligned} \quad (\text{B.160})$$

finalmente:

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = E_0. \quad (\text{B.161})$$

A correção em primeira ordem, $E_0^{(1)}$, cancela a contagem dupla das repulsões elétron-elétron em $E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a$, resultando na energia Hartree-Fock correta E_0 .

A equação (B.161) evidencia que o resultado é exatamente a energia do estado fundamental obtida a partir de H_N . Isto significa que o Método de Hartree–Fock é exato até primeira ordem em teoria de perturbação [23–26].

B.2.3 O Método de Hartree–Fock Restrito e as Equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall

As Equações de Hartree–Fock foram discutidas, até agora, em termos de um conjunto geral de spin-orbitais $\{|\chi_k\rangle\}$. Já há bagagem suficiente para calcular as funções de onda de Hartree–Fock, e para isto, é necessário ser mais específico sobre a “forma” dos spin-orbitais.

Como foram abordados apenas os **spin-orbitais restritos**, que estão sujeitos à condição de possuírem o mesmo orbital espacial para as funções de spin $\alpha(\omega)$ (spin *up*) e $\beta(\omega)$ (spin *down*), este trabalho apenas tratará do método de Hartree–Fock Restrito para sistemas de camada fechada (ou camada completa), dando resultado as Equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall. Para um sistema ser de camada fechada, ele deve ter, necessariamente, o número de elétrons par (condição necessária, mas não suficiente), e todos os orbitais espaciais devem estar duplamente ocupados (condição necessária e suficiente)¹⁰.

Spin-orbitais irrestritos (ou não-restritos), que estão sujeitos à condição de possuírem diferentes orbitais espaciais para as funções de spin $\alpha(\omega)$ (spin *up*) e $\beta(\omega)$ (spin *down*), são descritos pelo método de Hartree–Fock Não-Restrito para sistemas de camada aberta (ou camada incompleta), que dá origem às Equações de Hartree–Fock–Pople–Nesbet–Berthier, não serão tratados neste trabalho [23–26].

Há, também, o formalismo restrito para sistemas de camada aberta, que fica como sugestão a consulta da referência [410].

Um conjunto restrito de spin-orbitais tem a forma [23–26]:

$$\chi_c(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_b(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi_b(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (\text{B.162})$$

Pode-se converter a equação de Hartree–Fock para spin-orbitais para uma equação de autovalores para os orbitais espaciais, onde cada orbital molecular espacial $\{\psi_b\}_{b=1}^{\frac{N}{2}}$ é duplamente ocupado (acoplamento singlete). Parte-se da equação para o elétron i no spin-orbital c [23–26]:

$$f(\vec{x}_i)\chi_c(\vec{x}_i) = \varepsilon_c\chi_c(\vec{x}_i), \quad (\text{B.163})$$

vamos assumir que o spin-orbital c possui spin $\alpha(\omega_i)$:

$$f(\vec{x}_i)\psi_b(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i) = \varepsilon_b\psi_b(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i), \quad (\text{B.164})$$

onde ε_b , a energia do orbital espacial ψ_b é idêntica à energia ε_c , do spin-orbital χ_c .

Multiplicando por $\alpha^*(\omega_i)$ e integrando sobre ω_i , tem-se que:

$$\left[\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) f(\vec{x}_i) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \quad (\text{B.165})$$

¹⁰O melhor exemplo para estas condições é a molécula de O_2 . Esta tem 16 elétrons, ou seja, o número de elétrons é par, no entanto, há orbitais π com apenas dois elétrons, ou seja, o oxigênio molecular é uma molécula de camada aberta.

Relembrando a definição do Operador de Fock:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_a(\vec{x}_j), \quad (\text{B.166})$$

onde, novamente, $\mathcal{P}_{ij}$ é o operador de permutação entre os elétrons i e j .

Substituindo (B.56) na equação (B.165), tem-se que:

$$\begin{aligned} \left[\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) f(\vec{x}_i) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) &= \left[\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) h(\vec{r}_i) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^N \left[\iint d\omega_i d^4x_j \alpha^*(\omega_i) \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_a(\vec{x}_j) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (\text{B.167})$$

Definindo o Operador de Fock de Camada Fechada, $f(\vec{r}_i)$, como sendo:

$$f(\vec{r}_i) \equiv \int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) f(\vec{x}_i) \alpha(\omega_i), \quad (\text{B.168})$$

tem-se que:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) &= h(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^N \iint d\omega_i d^4x_j \alpha^*(\omega_i) \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_j) \alpha(\omega_i) \psi_b(\vec{r}_i) - \\ &- \sum_{a=1}^N \iint d\omega_i d^4x_j \alpha^*(\omega_i) \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_i) \alpha(\omega_j) \psi_b(\vec{r}_j) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (\text{B.169})$$

Agora, usando as regras para transição de spin-orbitais para orbitais espaciais admitindo camada fechada, como $\chi_a = \psi_a \alpha = \psi_a$ ou $\chi_a = \psi_a \beta = \bar{\psi}_a$, troca-se cada um dos somatórios por dois somatórios com limite superior igual à $\frac{N}{2}$:

$$\sum_{a=1}^N \chi_a \longrightarrow \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \psi_a + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \bar{\psi}_a \Longrightarrow \sum_{a=1}^N \longrightarrow \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} + \sum_{\bar{a}=1}^{\frac{N}{2}}, \quad (\text{B.170})$$

portanto:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) &= h(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3r_j \alpha^*(\omega_i) \psi_a(\vec{r}_j) \alpha^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \alpha(\omega_j) \alpha(\omega_i) \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3r_j \alpha^*(\omega_i) \psi_a(\vec{r}_j) \beta^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \beta(\omega_j) \alpha(\omega_i) \psi_b(\vec{r}_i) - \\ &- \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3r_j \alpha^*(\omega_i) \bar{\psi}_a(\vec{r}_j) \alpha^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \bar{\psi}_a(\vec{r}_i) \alpha(\omega_i) \alpha(\omega_j) \psi_b(\vec{r}_j) - \\ &- \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3r_j \alpha^*(\omega_i) \bar{\psi}_a(\vec{r}_j) \beta^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \bar{\psi}_a(\vec{r}_i) \beta(\omega_i) \alpha(\omega_j) \psi_b(\vec{r}_j) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (\text{B.171})$$

Integrando sobre ω_i e ω_j , e usando a ortonormalidade de spin:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1; \quad (\text{B.172})$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0, \quad (\text{B.173})$$

tem-se que:

$$f(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} (2 - \mathcal{P}_{ij}) \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i), \quad (\text{B.174})$$

então, o operador de Fock de Camada-Fechada é definido como sendo:

$$f(\vec{r}_i) \equiv \left[h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} (2 - \mathcal{P}_{ij}) \psi_a(\vec{r}_j) \right]. \quad (\text{B.175})$$

Definindo os operadores de Coulomb e de Troca de Camada-Fechada como sendo:

$$J_a(\vec{r}_i) \equiv \int d^3r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j); \quad (\text{B.176})$$

$$K_a(\vec{r}_i) \equiv \int d^3r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \psi_a(\vec{r}_j), \quad (\text{B.177})$$

e suas ações nos orbitais espaciais como sendo:

$$J_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d^3r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i) \quad (\text{B.178})$$

$$K_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d^3r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i), \quad (\text{B.179})$$

podemos escrever uma outra definição equivalente para o operador de Fock de camada-fechada:

$$f(\vec{r}_i) \equiv h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left[2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i) \right], \quad (\text{B.180})$$

e as equações de Hartree–Fock de Camada-Fechada são:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left[2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i) \right] \right\} \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i), \quad (\text{B.181})$$

ou simplesmente:

$$f(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}. \quad (\text{B.182})$$

e, após alguma álgebra, as equações de Hartree–Fock de Camada-Fechada são escritas como sendo [23–26]:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left[2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i) \right] \right\} \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i), \quad (\text{B.183})$$

ou simplesmente:

$$f(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (\text{B.184})$$

que é uma equação de auto-valores. Estas equações são análogas àquelas para os spin-orbitais, exceto pelo fator 2 que acompanha o operador de Coulomb e pelo limite superior do somatório.

O Determinante de Slater Associado à solução destas equações é [23–26]:

$$|\Phi_0\rangle = \left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_b \bar{\psi}_b \cdots \psi_{\frac{N}{2}} \bar{\psi}_{\frac{N}{2}} \right\rangle. \quad (\text{B.185})$$

A Energia Hartree–Fock para camada-fechada é:

$$E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} 2(a|h|a) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} 2(aa|bb) - (ab|ba), \quad (\text{B.186})$$

e como os elementos de matriz dos operadores hamiltoniano de um elétron h_{aa} , de Coulomb J_{ab} e de Troca K_{ab} podem ser escritos em termos da notação para integrais de dois elétrons como sendo:

$$h_{aa} \equiv \langle a|h|a \rangle = (a|h|a); \quad (\text{B.187a})$$

$$J_{ab} \equiv \langle ab|ab \rangle = (aa|bb); \quad (\text{B.187b})$$

$$K_{ab} \equiv \langle ab|ba \rangle = (ab|ba); \quad (\text{B.187c})$$

e daí:

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} h_{aa} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (\text{B.188})$$

e as energias ε_a de cada orbital espacial são dadas por:

$$\varepsilon_a = h_{aa} + \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}). \quad (\text{B.189})$$

No contexto de sistemas de camada fechada e dentro da Teoria de Hartree–Fock, surgem as Equações de Roothaan–Hall que são uma representação do método de Hartree–Fock em um conjunto de base não-ortogonal. Elas se aplicam para moléculas ou átomos onde toda orbita molecular ou orbita atômica, respectivamente, estão duplamente ocupadas (camada fechada ou completa). Isto é comumente chamada de teoria de Hartree–Fock Restrita (ou Método de Hartree–Fock Restrito) [23–26].

Este(as) método (equações) foi desenvolvido(a) de forma independente pelos físicos Clemens Carel Johannes Roothaan e George Garfield Hall em 1951 (ou seja, 21 anos após o desenvolvimento da Teoria de Hartree–Fock), e é algumas vezes chamado de Método (Equações) de Roothaan–Hall [411–413].

Uma vez eliminada a dependência nos spins, o cálculo de orbitais moleculares se resume à resolver o sistema de equações íntegro–diferenciais espacial [23–26]:

$$f(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b\psi_b(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (\text{B.190})$$

tais equações devem ser resolvidas numericamente. A contribuição de Roothaan e de Hall foi introduzir um conjunto finito de bases espaciais conhecidas (os orbitais atômicos), convertendo a equação de auto-valores íntegro–diferencial dada por (B.190) em uma equação de auto-valores matricial.

Vamos então, escrever o orbital espacial $\psi_b(\vec{r}_i)$ em termos de orbitais atômicos $\varphi_\mu(\vec{r}_i)$, numa base com κ funções pertencentes ao espaço das funções de quadrado integrável à Lebesgue (espaço $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$, ou simplesmente $\mathbb{L}^2$), normalizadas, mas não necessariamente ortogonais, naquilo que se chama “O Orbital Molecular como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (OM–CLOA)¹¹ [411–413]:

$$\psi_b(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \kappa. \quad (\text{B.191})$$

¹¹Do inglês (*MO–LCAO: The Molecular Orbital as a Linear Combination Of Atomical Orbitals*)

A base dos orbitais atômicos pode ser uma função de Slater, do tipo *Slater Type Orbital* [414, 415]:

$$\mathcal{S}_\mu(\vec{r}_i) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} Y_\ell^m(\theta, \phi) |\vec{r}_i - \vec{R}_A|^{n-1} \exp\left(-\zeta|\vec{r}_i - \vec{R}_A|\right) \in \mathbb{L}^2, \quad (\text{B.192})$$

que representa a densidade eletrônica na região de valência e além, mas não muito bem próximo do núcleo, onde o expoente ζ diz sobre o alcance da função, e o número n vai determinar o tipo da função ($n = 1 \Leftarrow s$, $n = 2 \Leftarrow p$, $n = 3 \Leftarrow d$, $\dots$). Mesmo que os orbitais sejam melhor representados por funções tipo Slater, as integrais de dois elétrons advindas dos elementos de matriz respectivos não são analíticas, o que torna o problema impraticável em questões computacionais, por isto faz-se o uso de Gaussianas-Cartesianas, desenvolvidas por Samuel Francis Boys [416, 417], que possuem todas as integrais analíticas.

Os Orbitais Tipo Gaussiano (GTO)¹² tomam a forma:

$$\mathcal{G}_\mu(\vec{r}_i) = \sqrt{\frac{n!\ell!m!(8\alpha)^{n+\ell+m}}{(2n)!(2\ell)!(2m)!}} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} (x_i - X_A)^\ell (y_i - Y_A)^m (z_i - Z_A)^n \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right) \in \mathbb{L}^2, \quad (\text{B.193})$$

que, apesar de não representar bem a densidade eletrônica, todas as integrais envolvendo-as são fáceis de avaliar. Na equação (B.193), o expoente α diz sobre o alcance da função e a soma $(\ell + m + n)$ vai determinar o tipo da função. A função do tipo gaussiana cartesiana dada pela equação (B.193) está centrada em $\vec{R}_A = X_A\hat{x} + Y_A\hat{y} + Z_A\hat{z}$, em que $\vec{R}_A$ é a coordenada do átomo A . Muitas das vezes, são usadas funções contraídas. Cada configuração de soma dos expoentes ℓ , m e n irá caracterizar uma *simetria* da função, como exemplificado na tabela (B.1).

Tabela B.1: Tabela com o tipo de função Gaussiana-Cartesiana

$\ell + m + n$	Tipo de Simetria
0	<i>s</i>
1	<i>p</i>
2	<i>d</i>
3	<i>f</i>
4	<i>g</i>
5	<i>h</i>
6	<i>i</i>
7	<i>j</i>
$\vdots$	$\vdots$

A partir deste momento, adotar-se-a a convenção do Szabo [23]: Integrais que envolvem um elétron serão realizadas sobre as coordenadas do elétron 1 ($i \rightarrow 1$), e integrais que envolvem dois elétrons serão realizadas sobre as coordenadas dos elétrons 1 e 2 ($i \rightarrow 1$, $j \rightarrow 2$). A dependência em $\vec{r}_{i(j)}$ das funções será suprimida simplesmente para $\psi(1)$, $\psi(2)$, $\varphi(1)$, $\varphi(2)$. Desta forma:

$$f(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_1) = \varepsilon_b\psi_b(\vec{r}_1) \Rightarrow f(1)\psi_b(1) = \varepsilon_b\psi_b(1) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}; \quad (\text{B.194})$$

$$\psi_b(\vec{r}_1) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(\vec{r}_1) \Rightarrow \psi_b(1) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(1) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \kappa; \quad (\text{B.195})$$

$$\psi_b(\vec{r}_2) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(\vec{r}_2) \Rightarrow \psi_b(2) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(2) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \kappa. \quad (\text{B.196})$$

¹²Do inglês “*Gaussian Type Orbitals*”.

Da equação (B.191), conclui-se que o problema de calcular os orbitais moleculares de Hartree–Fock reduz-se ao problema de calcular os coeficientes de expansão $C_{\mu b}$. Substituindo a expansão [equação (B.191)] na equação de Hartree–Fock de camada fechada [equação (B.190)]:

$$f(1) \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \varphi_{\nu}(1) = \varepsilon_b \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \varphi_{\nu}(1), \quad (\text{B.197})$$

multiplicando por $\varphi_{\mu}^*(1)$ e integrando sobre todos os $\vec{r}_1$ tem-se que:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \int d^3 r_1 \varphi_{\mu}^*(1) f(1) \varphi_{\nu}(1) = \varepsilon_b \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \int d^3 r_1 \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1). \quad (\text{B.198})$$

Definindo os elementos da Matriz de Fock como sendo:

$$F_{\mu\nu} \equiv \int d^3 r_1 \varphi_{\mu}^*(1) f(1) \varphi_{\nu}(1), \quad (\text{B.199})$$

sendo que $\mathbf{F}$ é uma matriz $\kappa \times \kappa$, Hermitiana (usualmente real e simétrica se a base for real, isto é, $F_{\mu\nu} = F_{\nu\mu} \Rightarrow \mathbf{F}^{\dagger} = \mathbf{F}$). O operador de Fock é um operador de um elétron, e qualquer conjunto de funções de um elétron define a representação matricial deste operador.

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots & F_{1\kappa} \\ F_{12}^* & F_{22} & F_{23} & \dots & F_{2\kappa} \\ F_{13}^* & F_{23}^* & F_{33} & \dots & F_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{1\kappa}^* & F_{2\kappa}^* & F_{3\kappa}^* & \dots & F_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.200})$$

Definindo os elementos da Matriz de Sobreposição¹³ como sendo:

$$S_{\mu\nu} \equiv \int d^3 r_1 \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1), \quad (\text{B.201})$$

sendo que $\mathbf{S}$ também é uma matriz $\kappa \times \kappa$, Hermitiana (usualmente real e simétrica se a base for real, isto é, $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu} \Rightarrow \mathbf{S}^{\dagger} = \mathbf{S}$). O conjunto de base é assumido ser ortonormal e linearmente independente, mas em geral não é mutuamente ortogonal, portanto, as funções da base se sobrepõem com magnitude $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$. Seus elementos da diagonal são 1 e os elementos fora da diagonal são números com magnitude menor do que 1. Se dois elementos fora da diagonal se aproximam da unidade (em magnitude) isto significará sobreposição completa, e portanto, dependência linear

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & S_{13} & \dots & S_{1\kappa} \\ S_{12}^* & 1 & S_{23} & \dots & S_{2\kappa} \\ S_{13}^* & S_{23}^* & 1 & \dots & S_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{1\kappa}^* & S_{2\kappa}^* & S_{3\kappa}^* & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.202})$$

Todos os seus auto-valores são positivos, e auto-valores próximos de zero estão relacionados com dependência linear. A matriz $\mathbf{S}$, também chamada de Matriz Métrica, pode ser diagonalizada por uma matriz unitária, que será abordada mais adiante.

¹³Do inglês: *Overlap*.

Substituindo as definições de (B.199) e (B.201) em (B.198), tem-se que:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} F_{\mu\nu} C_{\nu b} = \sum_{\nu=1}^{\kappa} S_{\mu\nu} C_{\nu b} \varepsilon_b \quad b = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (\text{B.203})$$

A equação (B.203) é a forma explícita de um produto de matrizes em termos dos elementos, logo, finalmente pode-se escrever as equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall:

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (\text{B.204})$$

que ainda não está na forma usual de equação de auto-valores.

Na equação (B.204), $\mathbf{C}$ é a matriz $\kappa \times \kappa$ dos coeficientes de expansão $C_{\mu b}$:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \dots & C_{1\kappa} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & \dots & C_{2\kappa} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & \dots & C_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{\kappa 1} & C_{\kappa 2} & C_{\kappa 3} & \dots & C_{\kappa \kappa} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.205})$$

e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz diagonal das energias dos orbitais ε_b :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_b & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_b & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon_b \end{pmatrix} = \varepsilon_b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = \varepsilon_b \mathbb{1}. \quad (\text{B.206})$$

Portanto, a solução do problema são as matrizes (B.205) e (B.206), pois a primeira está relacionada com os orbitais moleculares, isto é, os coeficientes que descrevem o orbital ψ_1 estão na primeira coluna de (B.205), os coeficientes que descrevem o orbital ψ_2 estão na segunda coluna de (B.205), e assim por diante. As colunas da matriz $\mathbf{C}$ são formadas pelos auto-vetores da matriz $\mathbf{F}$. E a matriz (B.206) contem a energia de cada um dos orbitais, isto é, ε_1 é a energia do orbital ψ_1 , ε_2 é a energia do orbital ψ_2 , e assim por diante, e são os auto-valores da matriz $\mathbf{F}$.

Manipulando (B.203) e (B.204), chega-se em:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_b S_{\mu\nu}) = 0; \quad (\text{B.207})$$

$$(\mathbf{F} - \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{S})\mathbf{C} = 0, \quad (\text{B.208})$$

cujas soluções não-triviais são dadas por:

$$\det (F_{\mu\nu} - \varepsilon_b S_{\mu\nu}) = 0, \quad (\text{B.209})$$

ou:

$$\det (\mathbf{F} - \varepsilon_b \mathbb{1}\mathbf{S}) = 0, \quad (\text{B.210})$$

contudo, não é vantajoso resolver o problema desta maneira, nem computacionalmente. Além disso, como $\mathbf{F}$ depende de $\mathbf{C}$ [$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C})$], tais equações devem ser resolvidas iterativamente.

É necessário conhecer a expressão explícita da matriz de Fock para solucionar as equações matriciais, e para isto, vamos introduzir o conceito de matriz densidade. O operador densidade de carga é dado por:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \hat{\delta}(\vec{r}_i - \vec{r}), \quad (\text{B.211})$$

logo:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} (a | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | a) = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3 r_i \psi_a^*(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \psi_a(\vec{r}_i), \quad (\text{B.212})$$

usando a propriedade de filtragem da Delta de Dirac: (só sobram as funções no ponto onde a Delta diverge.)

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} |\psi_a(\vec{r})|^2, \quad (\text{B.213})$$

cuja integral resulta apenas no número total de elétrons:

$$\int d^3 r \rho(\vec{r}) = N, \quad (\text{B.214})$$

e daí concluí-se que, para um determinante simples, estas equações mostram que a densidade de carga total é a soma das densidades de carga para cada elétron.

Expandindo $\psi_a(\vec{r})$ e $\psi_a^*(\vec{r})$ na base:

$$\psi_a^*(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu a}^* \varphi_{\nu}^*(\vec{r}); \quad (\text{B.215})$$

$$\psi_a(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu a} \varphi_{\mu}(\vec{r}); \quad (\text{B.216})$$

substituindo (B.215) e (B.216) em (B.213):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left[2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left[2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} (C^{\dagger})_{a\nu} \right] \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}). \quad (\text{B.217})$$

Definindo os elementos da Matriz Densidade como sendo:

$$P_{\mu\nu} \equiv 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} (C^{\dagger})_{a\nu}, \quad (\text{B.218})$$

em forma matricial:

$$\mathbf{P} \equiv 2\mathbf{C}\mathbf{C}^{\dagger} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & \dots & P_{1\kappa} \\ P_{12}^* & P_{22} & P_{23} & \dots & P_{2\kappa} \\ P_{13}^* & P_{23}^* & P_{33} & \dots & P_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{1\kappa}^* & P_{2\kappa}^* & P_{3\kappa}^* & \dots & P_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.219})$$

tem-se que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}). \quad (\text{B.220})$$

A Matriz Densidade serve como critério para caracterizar os resultados, pois ela depende diretamente da solução do problema, que são os coeficientes de expansão. Além disso, valores esperados de qualquer operador arbitrário de um elétron:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N \mathbf{q}(\vec{r}_i), \quad (\text{B.221})$$

podem ser escritos em termos da Matriz Densidade:

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu}(\nu|\mathbf{q}|\mu), \quad (\text{B.222})$$

onde $(\nu|\mathbf{q}|\mu)$ é uma integral de um elétron:

$$(\nu|\mathbf{q}|\mu) = \int d^3r_1 \varphi_{\nu}^*(1) \mathbf{q}(1) \varphi_{\mu}(1) \quad (\text{B.223})$$

A cada iteração da equação de Hartree–Fock–Roothaan–Hall, obtém-se uma nova matriz densidade. Esta deve ser comparada com a anterior até que as diferenças sejam pequenas, por volta de 10^{-8} . Esta é a razão do Método de Hartree–Fock ser chamado de Método de Campo Auto–Consistente¹⁴.

Vamos agora expressar os elementos da matriz de Fock explicitamente. Como:

$$f(1) = h(1) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} [2J_a(1) - K_a(1)], \quad (\text{B.224})$$

tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) f(1) \varphi_{\nu}(1) = \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) h(1) \varphi_{\nu}(1) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \varphi_{\nu}(1). \quad (\text{B.225})$$

Definindo os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carço como sendo:

$$H_{\mu\nu}^{\text{carço}} \equiv \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) h(1) \varphi_{\nu}(1) = \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{1A}} \right] \varphi_{\nu}(1), \quad (\text{B.226})$$

tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{carço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \varphi_{\nu}(1), \quad (\text{B.227})$$

os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carço envolvem o operador de um elétron $h(1)$, que descreve a energia cinética do elétron 1 e a atração nuclear dos M núcleos, isto é:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{1A}}, \quad (\text{B.228})$$

calcular os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carço envolve calcular os elementos de matriz do operador de energia cinética:

$$T_{\mu\nu} \equiv \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \varphi_{\nu}(1), \quad (\text{B.229})$$

¹⁴Do inglês: *Self-Consistent-Field*

os elementos de matriz do operador de energia potencial de atração nuclear:

$$V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}} \equiv \int d^3 r_1 \varphi_{\mu}^*(1) \left[- \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{r_{1A}} \right] \varphi_{\nu}(1), \quad (\text{B.230})$$

de tal maneira que:

$$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}}. \quad (\text{B.231})$$

Resta agora, a parte das integrais que envolvem dois elétrons. Para isto, vamos usar as expressões que definem a ação dos operadores de Coulomb e de Troca nos orbitais espaciais, dadas por (B.178) e (B.179):

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3 r_1 \varphi_{\mu}^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \varphi_{\nu}(1) \Rightarrow \quad (\text{B.232})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 2\varphi_{\mu}^*(1)\psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2)\varphi_{\nu}(1) - \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1)\varphi_{\nu}(2). \quad (\text{B.233})$$

Expandindo ψ_a^* e ψ_a :

$$\psi_a^*(2) = \sum_{\sigma=1}^{\kappa} C_{\sigma a}^* \varphi_{\sigma}^*(2); \quad (\text{B.234})$$

$$\psi_a(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} C_{\lambda a} \varphi_{\lambda}(1); \quad (\text{B.235})$$

$$\psi_a(2) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} C_{\lambda a} \varphi_{\lambda}(2). \quad (\text{B.236})$$

substituindo (B.234), (B.235) e (B.236) em (B.233), tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} 2C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\sigma}^*(2)\varphi_{\lambda}(2) - \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\sigma}^*(2)\varphi_{\nu}(2), \quad (\text{B.237})$$

como:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\sigma}^*(2)\varphi_{\lambda}(2), \quad (\text{B.238})$$

a equação (B.237) pode ser escrita de maneira mais simples:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} \left(2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \right) \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (\text{B.239})$$

Evocando a definição da matriz Densidade dada por (B.218), tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (\text{B.240})$$

definindo os elementos da Matriz de Fock de Dois Elétrons como sendo:

$$G_{\mu\nu} \equiv \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (\text{B.241})$$

em forma matricial:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} & \dots & G_{1\kappa} \\ G_{12}^* & G_{22} & G_{23} & \dots & G_{2\kappa} \\ G_{13}^* & G_{23}^* & G_{33} & \dots & G_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{1\kappa}^* & G_{2\kappa}^* & G_{3\kappa}^* & \dots & G_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.242})$$

finalmente, temos a expressão completa para a matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{B.243})$$

ou ainda, em forma matricial:

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{caroço}} + \mathbf{G}. \quad (\text{B.244})$$

Estas são as expressões finais para a matriz de Fock. Que contém uma parte de um elétron, dada por:

$$\mathbf{H}^{\text{caroço}} = \mathbf{T} + \mathbf{V}^{\text{nuclear}}. \quad (\text{B.245})$$

a qual depende apenas da base, e uma parte de dois elétrons, dada por $\mathbf{G}$ que depende da solução do problema e também de um conjunto de integrais de dois elétrons. Devido ao enorme número, a avaliação e manipulação destas integrais de dois elétrons gera a maior dificuldade em cálculos Hartree–Fock. se a base possuir $\kappa = 100$ funções reais, e como $(\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\sigma\lambda) = (\mu\nu|\lambda\sigma) = (\sigma\lambda|\mu\nu)$, *et cætera.*, o número de integrais únicas de dois elétrons é de $12753775 = \mathfrak{o}\left(\frac{\kappa^4}{8}\right)$.

A matriz de Fock $\mathbf{F}$ depende da matriz Densidade $\mathbf{P}$. Esta, por sua vez, depende da matriz dos coeficientes de expansão $\mathbf{C}$. Portanto, a matriz de Fock depende da solução do problema, o que faz com que as equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall sejam não-lineares (são pseudo-equações de auto-valores), e devem ser resolvidas iterativamente.

Contudo, antes disso, seria muito mais fácil resolvê-las se a base fosse ortonormal, pois isto implicaria em $\mathbf{S} = \mathbb{1}$, a as equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall assumiriam a forma usual de uma equação de auto-valores. Contudo, como a base não é ortonormal, são necessários processos de ortogonalização, que eliminam a matriz de sobreposição das equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall, mas não eliminam a necessidade de calcular todas as integrais necessárias.

O conjunto de base não é ortonormal, isto é:

$$\int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) \varphi_\nu(1) = S_{\mu\nu} \neq \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{B.246})$$

A integral acima só é igual a um para funções iguais centradas no mesmo átomo [23–26].

Contudo, é sempre possível encontrar uma matriz de transformação $\mathbf{X}$ (não unitária), que ortogonaliza a base [23–26]:

$$\varphi'_\nu(1) = \sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu} \varphi_\sigma(1); \quad (\text{B.247})$$

$$\varphi'^*_\mu(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X^*_{\lambda\mu} \varphi^*_\lambda(1), \quad (\text{B.248})$$

de tal maneira que:

$$\int d^3 r_1 \varphi'_\mu{}^*(1) \varphi'_\nu(1) = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{B.249})$$

Vamos derivar as propriedades da matriz $\mathbf{X}$ inserindo as transformações (B.247) e (B.248) em (B.249):

$$\begin{aligned} \int d^3 r_1 \varphi'_\mu{}^*(1) \varphi'_\nu(1) &= \int d^3 r_1 \left[\sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu}^* \varphi_\lambda^*(1) \right] \left[\sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu} \varphi_\sigma(1) \right] = \\ &= \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu}^* \sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu} \int d^3 r_1 \varphi_\lambda^*(1) \varphi_\sigma(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} (X^\dagger)_{\mu\lambda} X_{\sigma\nu} S_{\lambda\sigma} = \\ &= \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} (X^\dagger)_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (\text{B.250})$$

A equação (B.250) será verdadeira, se e somente se [23–26]:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{1}. \quad (\text{B.251})$$

A equação (B.251) determina a condição que a matriz $\mathbf{X}$ deve obedecer para que ela ortogonalize o conjunto de base. Além disso, $\mathbf{X}$ deve possuir uma inversa, pois define-se [23–26]:

$$\mathbf{C} \equiv \mathbf{X} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}. \quad (\text{B.252})$$

A matriz de sobreposição $\mathbf{S}$ é Hermitiana, portanto ela pode ser diagonalizada e “desdiagonalizada” por uma matriz unitária $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \Rightarrow \mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{s} \mathbf{U}^\dagger, \quad (\text{B.253})$$

onde $\mathbf{s}$ é a matriz diagonal, cujos elementos da diagonal são os auto-valores de $\mathbf{S}$:

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & s_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & s_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & s_\kappa \end{pmatrix}, \quad (\text{B.254})$$

e $\mathbf{U}$ é a matriz unitária cujas colunas são os auto-vetores de $\mathbf{S}$:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & \dots & U_{1\kappa} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & \dots & U_{2\kappa} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & \dots & U_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{\kappa 1} & U_{\kappa 2} & U_{\kappa 3} & \dots & U_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.255})$$

A matriz $\mathbf{U}$ é unitária, pois satisfaz a seguinte propriedade:

$$\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbb{1}. \quad (\text{B.256})$$

B.2.4 A Ortogonalização Simétrica de Löwdin

Há duas maneiras muito comuns para ortogonalizar o conjunto de base. A primeira delas chama-se Ortogonalização Simétrica de Löwdin. Esta faz uso do inverso da raiz quadrada da matriz $\mathbf{S}$ para definir a matriz $\mathbf{X}$ [23–26]:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger. \quad (\text{B.257})$$

Diagonaliza a matriz $\mathbf{S}$ e extrai o inverso da raiz quadrada de seus auto-valores para obter a matriz $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$. Após isto, “desdiagonaliza” $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ com $\mathbf{U}$ e $\mathbf{U}^\dagger$ para obter $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$. Uma vez que $\mathbf{S}$ é Hermitiana, então $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ também é.

Substituindo (B.257) em (B.251):

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^0 = \mathbb{1}. \quad (\text{B.258})$$

Portanto $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ é uma matriz de transformação que ortogonaliza a base, e o novo conjunto de orbitais moleculares, agora ortonormal é dado por [23–26]

$$\varphi_\mu(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu} \varphi_\lambda(1) \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, \kappa. \quad (\text{B.259})$$

Como os autovalores da matriz de sobreposição são positivos, não há dificuldades em extrair raízes quadradas, contudo, se houver dependência linear, ou algo próximo de dependência linear, alguns auto-valores de $\mathbf{S}$ vão se aproximar de zero, e $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ envolverá divisão por números quase nulos. Portanto, a Ortogonalização Simétrica leva a problemas de precisão numérica para bases com “quase” dependência linear.

B.2.5 A Ortogonalização Canônica

O outro processo de ortogonalização muito utilizado é o processo de Ortogonalização Canônica ou Ortogonalização de Löwdin Modificada. Esta faz uso do inverso da raiz quadrada dos auto-valores da matriz de sobreposição, multiplicados pela matriz unitária $\mathbf{U}$ [23–26]:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{B.260})$$

ou seja, cada coluna da matriz unitária $\mathbf{U}$ é dividida pela raiz quadrada do correspondente auto-valor:

$$X_{\mu\nu} = \frac{U_{\mu\nu}}{\sqrt{s_\nu}}. \quad (\text{B.261})$$

Diagonaliza $\mathbf{S}$ e extrai o inverso da raiz quadrada dos seus auto-valores para compôr a matriz $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$, e usa seus auto-vetores para compôr a matriz $\mathbf{U}$. Uma vez que $\mathbf{S}$ é Hermitiana, então $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ também é.

Substituindo (B.260) em (B.251):

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} &= \left(\mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \right)^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \\ &= \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^0 = \mathbb{1}. \end{aligned} \quad (\text{B.262})$$

Portanto $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ é uma matriz de transformação que ortogonaliza a base.

Pode parecer que a Ortogonalização Canônica carrega os mesmos problemas da Ortogonalização Simétrica no caso de dependência linear. Contudo, este problema pode ser contornado com a Ortogona-

lização Canônica, uma vez que pode-se ordenar os auto-valores da matriz de sobreposição [23–26]:

$$s_1 > s_2 > s_3 > s_4 > \cdots, \quad (\text{B.263})$$

e remover os m autovalores que sejam tão pequenos a ponto de gerar problemas numéricos. Este procedimento se chama **SVD: Decomposição em Valores Singulares**¹⁵ (do inglês: *SVD: Singular Value Decomposition*). Ao fazer isto, trunca-se a matriz $\mathbf{X}$ eliminando as últimas m colunas, formando uma matriz $\kappa \times (\kappa - m)$ [23–26].

$$\tilde{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} \frac{U_{11}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{12}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{13}}{\sqrt{s_3}} & \cdots & \frac{U_{1(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \\ \frac{U_{21}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{22}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{23}}{\sqrt{s_3}} & \cdots & \frac{U_{2(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \\ \frac{U_{31}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{32}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{33}}{\sqrt{s_3}} & \cdots & \frac{U_{3(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{U_{\kappa 1}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{\kappa 2}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{\kappa 3}}{\sqrt{s_3}} & \cdots & \frac{U_{\kappa(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.264})$$

E o conjunto ortonormal será dado por:

$$\varphi_\mu(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \tilde{X}_{\lambda\mu} \varphi_\lambda(1) \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, \kappa - m. \quad (\text{B.265})$$

B.2.6 A Equação Secular de Hartree–Fock–Roothaan–Hall e o Protocolo do Método de Hartree–Fock

Como o processo de ortogonalização será válido, se e somente se:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{1}, \quad (\text{B.266})$$

onde $\mathbf{X}$ é a matriz responsável pela ortogonalização, que deve ser invertível, uma vez que define-se:

$$\mathbf{C} \equiv \mathbf{X} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}. \quad (\text{B.267})$$

Definindo a matriz de Fock transformada como sendo:

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}, \quad (\text{B.268})$$

e utilizando a definição (B.267) nas equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall:

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \varepsilon \Rightarrow \mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \varepsilon, \quad (\text{B.269})$$

multiplicando pela esquerda por $\mathbf{X}^\dagger$:

$$\left(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \right) \mathbf{C}' = \left(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} \right) \mathbf{C}' \varepsilon \Rightarrow \mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbb{1} \mathbf{C}' \varepsilon. \quad (\text{B.270})$$

¹⁵Uma boa discussão sobre os efeitos da decomposição SVD no espalhamento pode ser encontrada na referência [403].

Finalmente, chega-se nas Equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall transformadas:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{B.271})$$

ou ainda, como $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz escalar:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \varepsilon_a \mathbb{1}\mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{F}'\mathbf{C}' = \varepsilon_a \mathbf{C}', \quad (\text{B.272})$$

cujas soluções não-triviais são dadas por:

$$\det(\mathbf{F}' - \boldsymbol{\varepsilon}) = \det(\mathbf{F}' - \varepsilon_a \mathbb{1}) = 0, \quad (\text{B.273})$$

que configura um problema de auto-valores. No entanto, é um pseudo-problema de auto-valor-auto-vetor, pois como $\mathbf{F}'$, $\mathbf{C}'$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$ são matrizes, rigorosamente, este é um problema de auto-valor-auto-matriz.

As equações dadas por (B.271) ou (B.272) podem ser resolvidas para $\mathbf{C}'$ e para $\boldsymbol{\varepsilon}$ diagonalizando $\mathbf{F}'$, pois as colunas de $\mathbf{C}'$ são formadas pelos auto-vetores de $\mathbf{F}'$ e os elementos da diagonal da matriz $\boldsymbol{\varepsilon}$ são os auto-valores de $\mathbf{F}'$, e portanto, de $\mathbf{F}$. Uma vez resolvido o problema para $\mathbf{C}'$, encontra-se $\mathbf{C}$ através da matriz $\mathbf{X}$, por meio da equação (B.267). Como o procedimento é auto-consistente, este cálculo só termina quando é atingido um critério de convergência pré estabelecido pelo desvio padrão de sucessivos elementos da matriz densidade. (10^{-8} para erro na matriz densidade, por exemplo).

Resolver um problema utilizando o Método de Hartree–Fock requer operar um procedimento *ab initio* de campo auto-consistente:

1. ESPECIFIQUE o sistema molecular: Posição dos núcleos $\{\vec{R}_A\}$, o número atômico Z_A de cada átomo e o número de elétrons N . Forneça um conjunto de base $\{\varphi_\mu\}$ (escolher a base é uma arte [23]).
2. CALCULE TODAS as integrais necessárias: $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$ e as integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
3. DIAGONALIZE a matriz de sobreposição $\mathbf{S}$ para obter a matriz de transformação $\mathbf{X}$.
4. FORNEÇA um valor inicial para a matriz densidade $\mathbf{P}$. (Este chute pode ser, inclusive, zero. O que implica que $\mathbf{G} = \mathbf{0}$).
5. CALCULE a matriz $\mathbf{G}$ a partir da matriz densidade $\mathbf{P}$ e das integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
6. ADICIONE $\mathbf{G}$ ao Hamiltoniano de Caroço $\mathbf{H}^{\text{caroço}}$ para obter a matriz de Fock $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{caroço}} + \mathbf{G}$.
7. OBTENHA a matriz de Fock transformada $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$.
8. DIAGONALIZE a matriz de Fock transformada $\mathbf{F}'$ para obter $\mathbf{C}'$ (auto-vetores de $\mathbf{F}'$) e $\boldsymbol{\varepsilon}$ (auto-valores de $\mathbf{F}'$).
9. CALCULE a matriz dos auto-vetores da matriz de Fock $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.
10. OBTENHA uma nova matriz densidade $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ utilizando os coeficientes de expansão que são as entradas da matriz $\mathbf{C}$.
11. COMPARE as matrizes densidades $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ e $\mathbf{P}_{\text{anterior}}$ para verificar se o procedimento convergiu sob algum critério especificado.
12. SE $\mathbf{P}_{\text{atual}} \neq \mathbf{P}_{\text{anterior}}$, significa que o cálculo não convergiu. Volte ao passo 5 com a nova matriz densidade (ou seja, utilize $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ para obter $\mathbf{G}$).

13. SE $\mathbf{P}_{\text{atual}} = \mathbf{P}_{\text{anterior}}$ (dentro do limite do critério de convergência), então significa que o cálculo convergiu. Utilize as soluções resultantes, representadas por $\mathbf{C}$, $\mathbf{P}$, $\mathbf{F}$ para calcular as quantidades de interesse.

Tipicamente, o critério de convergência é baseado no desvio padrão de valores sucessivos dos elementos da matriz densidade, $\Delta P_{\mu\nu}^{(j)}$:

$$\Delta P_{\mu\nu}^{(j)} = \frac{1}{\kappa} \sqrt{\sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left[P_{\mu\nu}^{(j)} - P_{\mu\nu}^{(j-1)} \right]^2} \quad (\text{B.274})$$

um valor de $\Delta P_{\mu\nu}^{(j)} = 10^{-4}$ fornece um erro menor do que $10^{-6} E_h$ na energia, o que é suficientemente adequado.

B.2.7 O Cálculo de Quantidades de Interesse

Uma vez que o cálculo tenha convergido, há varias maneiras de usar a função de onda $|\Phi_0\rangle$ para obter as quantidades de interesse e analisar os resultados do cálculo¹⁶. A Energia Eletrônica Hartree–Fock pode ser escrita como:

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} h_{aa} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (\text{B.275})$$

e as energias dos orbitais:

$$\varepsilon_a = f_{aa} = h_{aa} + \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (\text{B.276})$$

substituindo (B.276) em (B.275), obtém-se:

$$E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} (h_{aa} + f_{aa}) = E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} (h_{aa} + \varepsilon_a). \quad (\text{B.277})$$

Utilizando (B.222) em (B.277), pode-se escrever uma expressão para E_0 da seguinte maneira:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + G_{\mu\nu}). \quad (\text{B.278})$$

Uma vez calculado E_0 , dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, a energia total é:

$$\mathcal{E} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{\mathcal{Z}_A \mathcal{Z}_B}{R_{AB}}, \quad (\text{B.279})$$

que é a quantidade de maior interesse, uma vez que a geometria de equilíbrio ocorre quando $\mathcal{E}_{\text{TOT}}$ é mínima.

Mais propriedades que dependem apenas de operadores de um elétron, como momento de dipolo, momento de quadrupolo, susceptibilidade diamagnética e *et cætera*. podem ser obtidas a partir da matriz densidade utilizando (B.222). Por exemplo, o momento de dipolo clássico para um sistema com N cargas é dado por:

$$\vec{D} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i, \quad (\text{B.280})$$

¹⁶Muito mais pode ser aproveitado de cálculos de estrutura eletrônica, como visto, por exemplo, nas referências [25, 26].

a definição quântica para moléculas correspondente é:

$$\vec{D} = \left\langle \Phi_0 \left| - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right| \Phi_0 \right\rangle + \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \vec{R}_A \Rightarrow \quad (\text{B.281})$$

$$\vec{D} = - \sum_{a=1}^N \langle a | \vec{r}_1 | a \rangle + \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \vec{R}_A = -2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \langle a | \vec{r}_1 | a \rangle + \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \vec{R}_A. \quad (\text{B.282})$$

Utilizando (B.222), a equação (B.282) pode ser escrita como sendo:

$$\vec{D} = - \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu} (\nu | \vec{r}_1 | \mu) + \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \vec{R}_A, \quad (\text{B.283})$$

onde:

$$(\nu | \vec{r}_1 | \mu) = \int d^3 r_1 \varphi_{\nu}^*(1) \vec{r}_1 \varphi_{\mu}(1). \quad (\text{B.284})$$

B.3 O Método da Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *DFT: Density Functional Theory*) é um método variacional de campo auto-consistente (do inglês *Self-Consistent Field*) que, ao invés de considerar uma função de onda de muitos corpos (como o Hartree–Fock), faz o uso da densidade eletrônica como variável básica para minimizar o funcional da energia do estado fundamental, $|\Phi_0\rangle$, de um sistema de N partículas interagentes entre si e sob a ação de algum potencial externo (interação com os núcleos), e foi desenvolvida originalmente por Walter Kohn, Pierre Claude Hohenberg e Lu Jeu Sham nos anos 1960, baseado na Teoria Atômica de Thomas–Fermi–Dirac [12, 25–27, 320–323, 418–420]. Partindo do Hamiltoniano eletrônico para um sistema de N elétrons e M núcleos, já na aproximação de Born–Oppenheimer e nas unidades atômicas de Hartree¹⁷:

$$H_N = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{B.285})$$

o estado fundamental procurado deve respeitar a Equação de Schrödinger não-relativística independente do tempo:

$$H_N |\Phi_0\rangle = E_0 |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.286})$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental. A função de onda, já normalizada, depende das posições e dos spins dos N elétrons:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \Phi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_N), \quad (\text{B.287})$$

onde o vetor $\vec{x}_i$ representa as coordenadas espaciais, $\vec{r}_i$, e o spin, a saber $\alpha(i)$ para *spin up* e $\beta(i)$ para *spin down*. Pelo fato dos elétrons serem férmions, a solução de (B.287) deve respeitar o princípio da exclusão de Pauli, isto é:

$$\mathcal{P}_{ij\mathfrak{s}\mathfrak{s}'} \Phi_0 = -\Phi_0, \quad (\text{B.288})$$

onde $\mathcal{P}_{ij\mathfrak{s}\mathfrak{s}'}$ é o operador de permutação das coordenadas espaciais de de spin (i e j são índices espaciais, e $\mathfrak{s}$ e $\mathfrak{s}'$ são os índices de spin).

A ideia central da Teoria do Funcional da Densidade é que a energia procurada pode ser considerada um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Para sistemas de camada fechada¹⁸, a densidade eletrônica, por vezes chamada de densidade de probabilidade eletrônica, pra um sistema de N elétrons é definida como sendo:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \langle \Phi_0 | \hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{B.289})$$

onde $\hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i)$ é o operador Delta de Dirac. Usando a relação de completeza da base das coordenadas para um sistema de N elétrons, a saber:

$$\mathbb{1}_N \equiv \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j |\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_N|, \quad (\text{B.290})$$

tem-se que:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \langle \Phi_0 | \mathbb{1}_N \hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \langle \Phi_0 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_N \rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_N | \hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{B.291})$$

¹⁷Nesta seção, salvo que evidenciado em contrário, assumo que todas as equações estão escritas nas Unidades Atômicas de Hartree.

¹⁸Sistemas de camada fechada são aqueles onde o número de elétrons é par, e todos os orbitais estão duplamente ocupados. Para sistemas onde esta condição não é satisfeita, a densidade eletrônica deve ser escrita como sendo $\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$, e não serão tratados neste trabalho, apesar da matemática ser muito similar (consulte as referências [25, 27, 322, 410]).

onde $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ é a “função” Delta de Dirac. Daí, usando a propriedade de filtragem:

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \Phi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \\ &= \sum_{i=1}^N \prod_{j \neq i}^N \int d^3 r_j \Phi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N),\end{aligned}$$

pode-se permutar $\vec{r}_1$ por $\vec{r}$ em cada termo da equação acima, usando o fato de que Φ_0 deve ser anti-simétrica, e efetuar a soma, para obter:

$$\rho(\vec{r}) \equiv N \prod_{i=2}^N \int d^3 r_i \Phi_0^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N), \quad (\text{B.292})$$

e daí, as integrações são feitas para $\vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$.

Antes de prosseguir com o objetivo de escrever a energia como funcional da densidade eletrônica, é conveniente reescrever o operador Hamiltoniano (B.285) da seguinte maneira:

$$H_N = T + V + W, \quad (\text{B.293})$$

onde T é o operador energia cinética, a saber:

$$T \equiv - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (\text{B.294})$$

V é o operador de interação eletrônica, que contém repulsão Coulombiana e todos os outros termos não-clássicos, definido como sendo:

$$V \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{B.295})$$

e W é o operador de interação elétron-núcleo, por vezes chamado de potencial externo, dado por:

$$W \equiv - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (\text{B.296})$$

Admitindo que W define o problema, o que é razoável, uma vez que, para qualquer sistema multieletrônico, o operador $T + V$ é universal, então W define a função de onda. É natural inferir que W também define a densidade eletrônica, e este é o alicerce para os dois teoremas que fundamental a teoria do funcional da densidade, enunciados a seguir, os Teoremas de Hohenberg-Kohn [421], cujas provas detalhadas estão na referência [26]:

Teorema B.3.1 (Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn) *O potencial externo $W[\rho]$ sentido pelos elétrons é, a menos de uma trivial constante aditiva, um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.*

Teorema B.3.2 (Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn) *A energia do estado fundamental é mínima para densidade $\rho(\vec{r})$ exata. Ou seja, o funcional $E_0[\rho]$, definido como sendo:*

$$E_0[\rho] \equiv \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | T + V + W | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | T + V | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{B.297})$$

que representa a energia do estado fundamental do sistema eletrônico, é mínimo para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ exata do estado fundamental do sistema, sob a ação do potencial W .

Os teoremas B.3.1 e B.3.2 mostram como determinar o estado fundamental de um sistema sob a ação do potencial conhecido, W .

Na imensa maioria dos problemas de química quântica e física atômica e molecular, que envolvem o cálculo de estrutura eletrônica, o potencial dito “externo” é facilmente determinado, ou, então, alguma aproximação razoável pode ser proposta, por se tratar da interação entre os N elétrons e os M núcleos. Então, uma vez determinada a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$ as outras quantidades de interesse podem ser extraídas através dela. Os resultados destes dois teoremas são, é claro, uma tremenda simplificação de um problema quanto-mecânico de muitos corpos, que é reduzido à encontrar uma função de uma única variável tridimensional, a saber $\rho(\vec{r})$, em vez de uma função de onda de muitos corpos $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$.

Para além disso, o segundo teorema de Hohenberg–Kohn fornece a estratégia para resolver este problema: Ao procurar por um extremo, utilizando o método variacional, de um determinado sistema eletrônico sob a ação de um determinado potencial externo, a densidade eletrônica é obtida. Em outras palavras, o método da teoria do funcional da densidade é variacionalmente estável.

Entretanto, há três condições aos quais os teoremas de Hohenberg–Kohn parecem não atender: A primeira é a aparente limitação dos teoremas, e por consequência do método como um todo, à estados fundamentais não-degenerados. A segunda delas é a recíproca do primeiro teorema de Hohenberg–Kohn, isto é, se a densidade eletrônica obtida ao minimizar o funcional da energia determina unicamente o verdadeiro potencial externo W . E a terceira, e última, é se a densidade eletrônica determina uma função de onda antissimétrica.

Este último problema aparente é resolvido simplesmente exigindo que a densidade eletrônica satisfaça às condições de ser semi positiva-definida:

$$\rho(\vec{r}) \geq 0, \quad (\text{B.298a})$$

normalizada:

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) = N, \quad (\text{B.298b})$$

e de ser finita:

$$\int d^3r \left| \vec{\nabla} \sqrt{\rho(\vec{r})} \right|^2 < +\infty, \quad (\text{B.298c})$$

todas condições bastantes razoáveis para qualquer função que represente uma densidade de probabilidades, e este é o caso de $\rho(\vec{r})$.

O segundo problema aparente é contornado ao aplicar o princípio variacional de Hamilton por meio da Procura Restrita de Levy–Lieb (do inglês *Levy–Lieb Constrained Search*) [422, 423], ou seja, testar todas as densidades eletrônicas tentativas possíveis, e, para cada uma delas, encontrar funções de onda de muitos corpos, $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, que minimizem $\langle \Phi | T + V | \Phi \rangle$, isto é, o funcional sem o potencial externo, e que gerem tal densidade eletrônica. Uma vez obtida a densidade eletrônica que minimiza $\langle \Phi | T + V | \Phi \rangle$, esta é usada para obter $W[\rho] = \langle \Phi | W | \Phi \rangle$, e com isto, construir $E[\rho] = \langle \Phi | T + V + W | \Phi \rangle$. Então, deve-se testar todas as densidades eletrônicas tentativas possíveis que minimizem $E[\rho]$.

A formulação de Levy–Lieb não faz qualquer exigência sobre o estado fundamental ser não-degenerado, e tão pouco faz referência à recíproca do primeiro teorema de Hohenberg–Kohn. A única condição é sobre Φ ser antissimétrica, o que é prontamente satisfeita, uma vez que exigimos de $\rho(\vec{r})$ ser semi positiva-definida, ser normalizada e ser finita.

Além de resolver os problemas aparentes dos dois Teoremas de Hohenberg–Kohn, a formulação de Levy–Lieb ainda mostra o caminho para extrair a função de onda do estado fundamental a partir da densidade eletrônica do estado fundamental. Portanto, embora nas aplicações não haja a necessidade de se determinar tal função de onda, ela está acessível, desde que a densidade eletrônica seja conhecida.

Ainda, é razoável admitir que a função de onda é dispensável na teoria do funcional da densidade, embora ela exista e possa ser utilizada numa interpretação qualitativa (veja a subseção B.3.1 sobre as Equações de Kohn–Sham).

De posse destes dois teoremas, vamos determinar explicitamente o funcional $E_0[\rho]$. Separando a parte universal, assim chamada por conter termos única e exclusivamente eletrônicos, do potencial de atração elétron-núcleo, definimos o funcional universal de Hohenberg–Kohn, $F_{\text{HK}}[\rho]$, como sendo:

$$F_{\text{HK}}[\rho] \equiv \langle \Phi_0 | T + V | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | T | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = T[\rho] + V[\rho], \quad (\text{B.299})$$

e daí, o funcional da energia fica:

$$E_0[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{B.300})$$

A parte que depende do potencial de atração elétron-núcleo é mais simples de ser obtida, pois:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | \mathbb{1}_N W | \Phi_0 \rangle = \\ &= \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \langle \Phi_0 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N \rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N | W | \Phi_0 \rangle = \\ &= \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \Phi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) W \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \\ &= \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \Phi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \left(- \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right) \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N), \end{aligned} \quad (\text{B.301})$$

como agora $\vec{r}_i$ é uma variável de integração, pode-se simplesmente trocar $\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}$ e definir:

$$w_M(\vec{r}) \equiv - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|}, \quad (\text{B.302})$$

para escrever o seguinte:

$$\langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \prod_{j \neq i}^N \int d^3 r_j \Phi_0^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) w_M(\vec{r}) \Phi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (\text{B.303})$$

reordenando as integrações para que comecem em $\vec{r}_2$, e efetuando a soma:

$$\langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = \int d^3 r w_M(\vec{r}) \left[N \prod_{j=2}^N \int d^3 r_j \Phi_0^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \right], \quad (\text{B.304})$$

finalmente, reconhecendo que o termo entre colchetes é a densidade eletrônica, pode-se escrever:

$$\langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = \int d^3 r w_M(\vec{r}) \rho(\vec{r}). \quad (\text{B.305})$$

No entanto, como o funcional universal, $F_{\text{HK}}[\rho]$, contém todos os termos puramente eletrônicos, incluindo energia cinética, repulsão coulombiana, troca e correlação, este deve ser tratado com cautela. Além disso, ao contrário do problema de um corpo, não é trivial escrever o funcional da energia cinética em termos da densidade eletrônica. À luz destas complicações é que Walter Kohn e Lu Jeu Sham brilhantemente desenvolveram um artifício muito robusto para contornar este obstáculo.

B.3.1 As Equações de Kohn–Sham

Primeiramente, o termo que possui análogo clássico pode ser convenientemente separado de $V[\rho]$:

$$V[\rho] = J[\rho] + K[\rho], \quad (\text{B.306})$$

onde $J[\rho]$ é o termo Direto, ou termo da repulsão coulombiana pura, que possui análogo clássico, e é determinado com certa facilidade, atentando ao fato de que envolve um operador de duas partículas. Já $K[\rho]$ é algum funcional que abriga todos os termos que não possuem análogos clássicos de $V[\rho]$. Este termo é uma quantidade muito elusiva e importante, pois contém a maior parte da chamada Energia de Troca-Correlação, que será discutida futuramente, porque primeiro, determinar-se a $J[\rho]$:

$$\begin{aligned} J[\rho] &= \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \mathbb{1}_N \mathbb{1}_N \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \Phi_0 \right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \prod_{k=1}^N \prod_{q=1}^N \iint d^3 r_k d^3 r'_q \langle \Phi_0 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N \rangle |\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_j, \dots, \vec{r}'_N\rangle \times \\ &\times \left\langle \vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_j, \dots, \vec{r}'_N \left| \left\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \Phi_0 \right\rangle \right. \right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \prod_{k=1}^N \prod_{q=1}^N \iint d^3 r_k d^3 r'_q \Phi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_j, \dots, \vec{r}'_N) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \times \\ &\times \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_j, \dots, \vec{r}'_N) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \prod_{k=1}^N \prod_{q=1}^N \iint d^3 r_k d^3 r'_q \Phi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_j, \dots, \vec{r}'_N) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \times \\ &\times \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_j, \dots, \vec{r}'_N), \end{aligned}$$

agora $\vec{r}_i$ e $\vec{r}'_j$ são variáveis de integração, pode-se simplesmente trocar $\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}$ e $\vec{r}'_j \rightarrow \vec{r}'$, e daí

$$\begin{aligned} J[\rho] &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \iint d^3 r d^3 r' \prod_{k \neq i}^N \prod_{q \neq j}^N \iint d^3 r_k d^3 r'_q \Phi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}', \dots, \vec{r}'_N) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \times \\ &\times \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}', \dots, \vec{r}'_N), \end{aligned}$$

reordenando as integrações para que comecem em $\vec{r}_2$ e $\vec{r}'_2$, e efetuando as somas:

$$\begin{aligned} J[\rho] &= \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} N^2 \prod_{k=2}^N \prod_{q=2}^N \iint d^3 r_k d^3 r'_q \Phi_0^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}', \vec{r}'_2, \vec{r}'_3, \dots, \vec{r}'_N) \times \\ &\times \Phi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \vec{r}'_3, \dots, \vec{r}'_N) \Rightarrow \\ &\Rightarrow J[\rho] = \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[N \prod_{k=2}^N \int d^3 r_k \Phi_0^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Phi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \right] \times \\ &\times \left[N \prod_{q=2}^N \int d^3 r'_q \Phi_0^*(\vec{r}', \vec{r}'_2, \vec{r}'_3, \dots, \vec{r}'_N) \Phi_0(\vec{r}', \vec{r}'_2, \vec{r}'_3, \dots, \vec{r}'_N) \right] \end{aligned}$$

finalmente, reconhecendo que os termos entre colchetes são densidades eletrônicas, pode-se escrever:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (\text{B.307})$$

Restou apenas o funcional da energia cinética, a saber, $T[\rho]$, o qual não pode ser trivialmente expressado em termos da densidade eletrônica para o problema de muitos corpos. É neste contexto que Kohn e Sham introduziram, de maneira insigne, funções de onda chamadas de orbitais, de tal maneira que a energia cinética pudesse ser computada de maneira relativamente simples e com boa acurácia, a menos de um termo dito residual, que é pequeno frente aos outros termos. Tais orbitais, chamados de “Orbitais de Kohn–Sham”, e denotados por $\psi^{(\text{KS})}(\vec{r})$ ou $|\psi^{(\text{KS})}\rangle$, descrevem um gás de elétrons não-interagentes e com densidade exatamente igual à $\rho(\vec{r})$, isto é, retratam um sistema fictício de elétrons não-interagentes, mas com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Desta maneira, o estado fundamental procurado será descrito por um determinante de Slater formado pelos orbitais de Kohn–Sham, a saber:

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) & \psi_2^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) \\ \psi_1^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) & \psi_2^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) & \psi_2^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{B.308})$$

e por mais que os $\psi_1^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)$, $i = 1, \dots, N$, representem orbitais de um sistema de referência de elétrons não-interagentes, dada a construção do método, ao passo que $\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle$ se aproxima de um extremo, a densidade eletrônica obtida com os orbitais de Kohn–Sham se aproxima da densidade eletrônica verdadeira do estado fundamental [12, 26, 27, 320].

Para elucidar o brilhante procedimento de Kohn e Sham, é conveniente começar com a fórmula exata para a energia cinética do estado fundamental para o sistema de partículas interagentes, obtida com as regras para elementos de matriz que envolvem determinantes de Slater, bem descritas por exemplo, nas referências [23–26]:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{+\infty} \langle \Phi_0 | \nabla_i^2 | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{+\infty} n_a \langle \psi_a^{(\text{KS})} | \nabla_i^2 | \psi_a^{(\text{KS})} \rangle, \quad (\text{B.309})$$

onde $\psi_a^{(\text{KS})}$ são os orbitais naturais e n_a é o número de ocupação de cada orbital, que por se tratar de um sistema fermiônico, o princípio da exclusão de Pauli exige que o número de ocupação deve ser um número entre zero e um, ou seja, $0 \leq n_a \leq 1$, $\forall a = 1, 2, \dots$. A densidade eletrônica pode ser obtida inserindo (B.308) em (B.289), de tal maneira que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{a=1}^{+\infty} n_a \langle \psi_a^{(\text{KS})} | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \psi_a^{(\text{KS})} \rangle = \sum_{a=1}^{+\infty} n_a \int d^3r_i \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i), \quad (\text{B.310})$$

usando a propriedade de filtragem da Delta de Dirac:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{a=1}^{+\infty} n_a |\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r})|^2. \quad (\text{B.311})$$

Note que, para qualquer sistema interagente de interesse, há um número infinito de termos em (B.311) e (B.309), como evidenciado pelo limite superior dos somatórios. No entanto, Kohn e Sham mostraram [320] que é possível simplificar as fórmulas (B.311) e (B.309) simplesmente admitindo que:

$$n_a = \begin{cases} 1 & \text{se } a \leq N \\ 0 & \text{se } a > N \end{cases} \quad (\text{B.312})$$

e daí, as fórmulas se reduzem para:

$$T_{\text{KS}}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle \psi_a^{(\text{KS})} | \nabla_i^2 | \psi_a^{(\text{KS})} \rangle, \quad (\text{B.313})$$

e para

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{a=1}^N \left| \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2. \quad (\text{B.314})$$

Daí, a energia cinética é separada em dois termos:

$$T[\rho] = T_{\text{KS}}[\rho] + T_{\text{R}}[\rho], \quad (\text{B.315})$$

onde $T_{\text{KS}}[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons fictício e não interagentes definida por (B.313), mas com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e $T_{\text{R}}[\rho]$ é o termo residual da energia cinética. Inserindo (B.315), (B.307), (B.306) e (B.305) em (B.300), tem-se que o funcional da energia do estado fundamental é:

$$E_0[\rho] = T_{\text{KS}}[\rho] + T_{\text{R}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + K[\rho] + \int d^3r w_M(\vec{r})\rho(\vec{r}), \quad (\text{B.316})$$

definindo o Funcional de Troca–Correlação, $E_{\text{xc}}[\rho]$, como sendo:

$$E_{\text{xc}}[\rho] \equiv T_{\text{R}}[\rho] + K[\rho], \quad (\text{B.317})$$

e, dessa forma, $E_{\text{xc}}[\rho]$ engloba não só o termo que contém todas as interações eletrônicas não clássicas, mas também a energia cinética residual. Finalmente, a energia eletrônica do estado fundamental, escrita como funcional da densidade é, portanto:

$$E_0[\rho] = T_{\text{KS}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r w_M(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (\text{B.318})$$

ou ainda, com (B.302):

$$E_0[\rho] = T_{\text{KS}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^N \mathcal{Z}_A \int d^3r \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (\text{B.319})$$

Todavia, aplicar o princípio de Hamilton apenas ao funcional da equação (B.319), resultará num resultado errôneo, pois sozinho, este não diz nada sobre a normalização dos orbitais de Kohn–Sham, que, para terem significado físicos, devem estar normalizados. Admitindo esta hipótese, então:

$$\int d^3r \left| \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2 = 1, \quad \forall a = 1, 2, \dots, N, \quad (\text{B.320})$$

e daí, obtemos a condição de normalização sobre a densidade eletrônica, a saber:

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) = \sum_{a=1}^N \int d^3r \left| \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2 = \sum_{a=1}^N 1 = N, \quad (\text{B.321})$$

e, com efeito, temos o vínculo, a restrição, ao qual o funcional da energia eletrônica do estado fundamental está sujeito, a saber:

$$g = \int d^3r \rho(\vec{r}) - N = 0. \quad (\text{B.322})$$

Usando a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, é construído o funcional a

ser minimizado, $\mathcal{L}[\rho(\vec{r})]$:

$$\mathcal{L}[\rho(\vec{r})] \equiv E_0[\rho] - u \left[\int d^3r \rho(\vec{r}) - N \right], \quad (\text{B.323})$$

onde u é o multiplicador indeterminado de Lagrange, que virá a ser o potencial químico dos elétrons, ou seja mede a tendência dos elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio. Inserindo (B.319) em (B.323), tem-se que:

$$\mathcal{L}[\rho(\vec{r})] = T_{\text{KS}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \int d^3r \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + E_{\text{xc}}[\rho] - u \left[\int d^3r \rho(\vec{r}) - N \right], \quad (\text{B.324})$$

e é neste funcional que aplicaremos o princípio de Hamilton, empregando a elegante técnica da variação funcional com respeito a $\rho(\vec{r})$, logo:

$$\begin{aligned} \delta_{\rho(\vec{r})} \mathcal{L}[\rho(\vec{r})] = 0 &\Rightarrow \frac{\delta \mathcal{L}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{L}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta \rho(\vec{r}) - \sum_{A=1}^M \int d^3r \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \delta \rho(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - u \int d^3r \delta \rho(\vec{r}) = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - u = 0, \end{aligned}$$

e daí, como resultado, temos a equação Euleriana para o potencial químico:

$$u(\vec{r}) = \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (\text{B.325})$$

e agora, definindo a energia de troca-correlação como sendo:

$$v_{\text{xc}}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (\text{B.326})$$

tal que:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int d^3r v_{\text{xc}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (\text{B.327})$$

pode-se escrever o potencial químico como sendo:

$$u(\vec{r}) = \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + v_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (\text{B.328})$$

e daí, nota-se que a energia cinética do sistema não interagente aparece como único termo que está sob a operação da derivada funcional, e portanto, é natural pensar neste resultado como sendo um sistema governado por uma coleção de elétrons não-interagentes, representados por funções de onda de uma partícula, $\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r})$, determinadas por um potencial efetivo, que contém todas as interações que foram *a priori*, negligenciadas. À este potencial efetivo, dá-se o nome de Potencial Efetivo de Kohn-Sham, $v_{\text{KS}}(\vec{r})$, definido como sendo:

$$v_{\text{KS}}(\vec{r}) \equiv v_{\text{xc}}(\vec{r}) - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (\text{B.329})$$

e, com efeito, a equação Euleriana fica:

$$u(\vec{r}) = \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{\text{KS}}(\vec{r}). \quad (\text{B.330})$$

Com o potencial efetivo de Kohn–Sham, define-se o funcional efetivo de Kohn–Sham, $V_{\text{KS}}[\rho]$, como sendo:

$$V_{\text{KS}}[\rho] \equiv \int d^3r v_{\text{KS}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^M Z_A \int d^3r \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \int d^3r v_{\text{xc}}(\vec{r})\rho(\vec{r}), \quad (\text{B.331})$$

e, com efeito, há uma maneira de escrever a equação Euleriana para o potencial químico em termos de derivadas funcionais:

$$u(\vec{r}) = \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (\text{B.332})$$

Note que, para obtermos o potencial efetivo de Kohn–Sham, é necessário conhecer o funcional de troca–correlação. Este termo é o maior gargalo do método, uma vez que é preciso fazer a escolha do funcional de troca–correlação *a priori*. Existem vários modelos de aproximação para $E_{\text{xc}}[\rho]$, uma vez que a fórmula funcional exata para tal não é trivial, e nem mesmo conhecida. Tais aproximações serão brevemente discutidas, sobretudo aquelas utilizadas neste trabalho, adiante (veja a subseção B.3.3).

Vimos, até agora, que a minimização da energia com relação à densidade eletrônica, restrita à normalização, nos conduziu à equação Euleriana do potencial químico $u(\vec{r})$. No entanto, o termo da derivada funcional de $T_{\text{KS}}[\rho]$ é um entrave. No entanto, pode-se escrever $T_{\text{KS}}[\rho]$ em termos dos orbitais de Kohn–Sham, a saber:

$$T_{\text{KS}}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] = -\frac{1}{2} \sum_{c=1}^N \int d^3r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \nabla_i^2 \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (\text{B.333})$$

assim como $\rho(\vec{r}_i)$:

$$\rho(\vec{r}_i) = \sum_{c=1}^N \left| \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right|^2 = \sum_{c=1}^N \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (\text{B.334})$$

e daí, o funcional da energia do estado fundamental em termos dos N orbitais de Kohn–Sham é:

$$\begin{aligned} E_0[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] &= -\frac{1}{2} \sum_{c=1}^N \int d^3r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \nabla_i^2 \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{c=1}^N \int d^3r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (\text{B.335})$$

Se é permitido aos N orbitais variar por todo o espaço $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$, então, a energia cinética é finita e a integral por todo o espaço da densidade eletrônica resulta apenas no número total de elétrons. Daí, a procura variacional por um extremo da energia eletrônica do estado fundamental pode ser feita de maneira equivalente no espaço dos N orbitais, desde que estejam sujeitos à condição de normalização:

$$\int d^3r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \delta_{cb}, \quad (\text{B.336})$$

onde δ_{cb} é o delta de Kronecker. O vínculo, então, é:

$$\mathcal{J}_{cb} \equiv \int d^3r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \delta_{cb} = 0, \quad (\text{B.337})$$

e o funcional a ser minimizado é, portanto:

$$\mathfrak{L}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] = E_0[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] - \sum_{c=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{cb} \mathcal{J}_{cb}, \quad (\text{B.338})$$

mais explicitamente:

$$\begin{aligned} \mathfrak{L}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] = & -\frac{1}{2} \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \nabla_i^2 \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \\ & - \sum_{c=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{cb} \left[\int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \delta_{cb} \right], \quad i = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (\text{B.339})$$

onde ε_{cb} formam um conjunto de multiplicadores de Lagrange. Como E_0 é real, os multiplicadores de Lagrange devem formar uma matriz Hermitiana. Isto é:

$$\varepsilon_{cb} = \varepsilon_{bc}^*. \quad (\text{B.340})$$

Aplicando o princípio de Hamilton no funcional dado por (B.339), deve-se ter:

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{L}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] = 0 \implies \\ \implies \delta \left[-\frac{1}{2} \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \nabla_i^2 \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right] - \\ - \delta \left\{ \sum_{c=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{cb} \left[\int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \delta_{cb} \right] \right\} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (\text{B.341})$$

considerando variações lineares com relação a $\psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)$, pois como ∇_i^2 é hermitiano, variações com respeito a $\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)$ resultam numa equação similar para o complexo conjugado, deve-se ter:

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{L}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] = & -\frac{1}{2} \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \frac{\partial \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)}{\partial \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)} \nabla_i^2 \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + \\ & + \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \frac{\partial \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)}{\partial \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)} v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \\ & - \sum_{c=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{cb} \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \frac{\partial \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)}{\partial \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)} \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (\text{B.342})$$

como os orbitais de Kohn–Sham são todos mutuamente independentes, então:

$$\frac{\partial \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)}{\partial \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)} = \delta_{ca}, \quad (\text{B.343})$$

e daí, a equação (B.342) fica:

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{L}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] = & -\frac{1}{2} \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \delta_{ca} \nabla_i^2 \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + \\ & + \sum_{c=1}^N \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \delta_{ca} v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \\ & - \sum_{c=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{cb} \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \delta_{ca} \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (\text{B.344})$$

usando a propriedade de filtro do delta de Kronecker:

$$\begin{aligned}
\delta \mathfrak{L}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] &= -\frac{1}{2} \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \nabla_i^2 \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + \\
&+ \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \\
&= \int d^3 r_i \delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N,
\end{aligned} \tag{B.345}$$

como $\delta \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)$ são arbitrárias e independentes, a única maneira de (B.345), e consequentemente $\delta \mathfrak{L}[\{\psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i)\}, \{\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)\}] = 0$, é se o termo entre colchetes da equação (B.345) for zero para todo e qualquer a . Logo, tem-se que:

$$\begin{aligned}
&-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) + v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = 0 \Rightarrow \\
&\Rightarrow \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \right] \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N,
\end{aligned} \tag{B.346}$$

definindo o Hamiltoniano de Kohn–Sham, $H_{\text{KS}}(\vec{r}_i)$, como sendo:

$$H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}_i), \tag{B.347}$$

a equação (B.346) fica:

$$H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \tag{B.348}$$

finalmente, obtemos as equações não-canônicas de Kohn–Sham:

$$H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N, \tag{B.349}$$

que são N equações para um corpo. Entretanto, por mais elegantes que sejam as equações (B.349), elas não são equações de auto-valores. Esta forma “não-canônica” dá-se pelo fato de que funções de onda dadas por determinantes de Slater originários de um conjunto de orbitais tem um certo “grau de liberdade”: Os orbitais podem se misturar entre si sem mudar o valor esperado do Hamiltoniano Eletrônico $E_0 = \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle$. E por esta mesma razão, deve existir alguma transformação entre os orbitais que permita a escrita de (B.349) na forma canônica.

Para “canonizar” (ou seja, escrevê-las na forma de equação de auto-valores) as equações não-canônicas de Kohn–Sham, vamos considerar um novo conjunto de orbitais, $\{\psi_a'^{(\text{KS})}\}_{a=1}^N$, obtidos a partir de uma Transformação Unitária dos orbitais antigos $\{\psi_a^{(\text{KS})}\}_{a=1}^N$. Sabe-se que transformações unitárias preservam a norma, e portanto, a ortonormalidade, e farão as funções de onda diferirem apenas por meras fases globais, preservando, então, toda a física do problema, que está contida no módulo ao quadrado da função de onda (vide postulados da Mecânica Quântica).

O novo conjunto de orbitais, será dado por:

$$\psi'_a{}^{(\text{KS})} = \sum_{b=1}^N \psi_b^{(\text{KS})} U_{ba}. \quad (\text{B.350})$$

E uma transformação é **unitária**, se e somente se, o operador responsável por tal transformação, $\mathbf{U}$, satisfaz a seguinte propriedade:

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \Rightarrow \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbb{1}, \quad (\text{B.351})$$

sendo $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{U} \equiv \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \dots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \dots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \dots & U_{NN} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.352})$$

Pode-se escrever a solução de determinante de Slater, dada por, (B.308) de maneira mais compacta, definindo a matriz $\mathbf{A}_{\text{KS}}$ como sendo:

$$\mathbf{A}_{\text{KS}} \equiv \begin{pmatrix} \psi_1^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) & \psi_2^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) \\ \psi_1^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) & \psi_2^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) & \psi_2^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) \end{pmatrix}, \quad (\text{B.353})$$

e daí, a notação para o Determinante de Slater, em termos da matriz $\mathbf{A}_{\text{KS}}$, será dada por:

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}_{\text{KS}}), \quad (\text{B.354})$$

o novo Determinante de Slater pode ser escrito como sendo:

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N | \Phi'_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}'_{\text{KS}}). \quad (\text{B.355})$$

Vamos transformar unitariamente a matriz $\mathbf{A}_{\text{KS}}$:

$$\mathbf{A}'_{\text{KS}} = \mathbf{A}_{\text{KS}} \mathbf{U} \quad (\text{B.356})$$

$$\Rightarrow \mathbf{A}'_{\text{KS}} = \begin{pmatrix} \psi'_1{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) & \psi'_2{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) & \dots & \psi'_N{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_1) \\ \psi'_1{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) & \psi'_2{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) & \dots & \psi'_N{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi'_1{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) & \psi'_2{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) & \dots & \psi'_N{}^{(\text{KS})}(\vec{r}_N) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.357})$$

Da Álgebra Linear, tem-se que, se $\mathbf{B}$ e $\mathbf{D}$ são matrizes, então:

$$\det(\mathbf{B}\mathbf{D}) = \det(\mathbf{B}) \det(\mathbf{D}), \quad (\text{B.358})$$

como o novo Determinante de Slater, $|\Phi'_0\rangle$, é dado por (B.355), então:

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N | \Phi'_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}'_{\text{KS}}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}_{\text{KS}} \mathbf{U}), \quad (\text{B.359})$$

usando (B.358), vem:

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N | \Phi'_0 \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}_{\text{KS}}) \right] \det(\mathbf{U}), \quad (\text{B.360})$$

portanto:

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N | \Phi'_0 \rangle = \det(\mathbf{U}) \langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N | \Phi_0 \rangle \Rightarrow |\Phi'_0\rangle = \det(\mathbf{U}) |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.361})$$

como $\mathbf{U}$ é unitário:

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger) &= \det(\mathbb{1}) = 1 \Rightarrow \det(\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger) = \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{U}^\dagger) = \\ &= [\det(\mathbf{U})][\det(\mathbf{U})]^* = |\det(\mathbf{U})|^2 = \det(\mathbb{1}) = 1, \end{aligned} \quad (\text{B.362})$$

o que implica diretamente em:

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\gamma}, \quad \gamma \in \mathbb{R}. \quad (\text{B.363})$$

Portanto, o determinante de $\mathbf{U}$ é apenas uma fase global, fazendo com que o Determinante de Slater transformado:

$$|\Phi'_0\rangle = e^{i\gamma} |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.364})$$

difira do original apenas por um fator de fase, preservando toda a física do problema. Todas as propriedades observáveis dependem do módulo ao quadrado da solução, portanto $|\Phi'_0\rangle$ e $|\Phi_0\rangle$ são idênticos.

Como o Determinante de Slater solução do problema é invariante por transformações unitárias, podemos usar este fato importantíssimo para tentar escrever a equação (B.349) na forma de uma equação de auto-valores.

Vamos verificar se o Hamiltoniano de Kohn–Sham é invariante por transformações unitárias nos orbitais. Escrevendo $H'_{\text{KS}}(\vec{r}_i)$ como sendo:

$$H'_{\text{KS}}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i'^2 + v'_{\text{KS}}(\vec{r}_i), \quad (\text{B.365})$$

usando a definição do potencial efetivo de Kohn–Sham (B.329), tem-se que:

$$H'_{\text{KS}}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i'^2 + \int d^3 r'_i \frac{\rho'(\vec{r}'_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_i|} + w'_M(\vec{r}_i) + v'_{\text{xc}}(\vec{r}). \quad (\text{B.366})$$

Definindo o operador Hamiltoniano de Caróço de Kohn–Sham, $h_{\text{KS}}(\vec{r}_i)$, como sendo:

$$h_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \equiv \frac{1}{2} \nabla_i'^2 + w_M(\vec{r}_i), \quad (\text{B.367})$$

tem-se que:

$$H'_{\text{KS}}(\vec{r}_i) = h'_{\text{KS}}(\vec{r}_i) + \int d^3 r'_i \frac{\rho'(\vec{r}'_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_i|} + v'_{\text{xc}}(\vec{r}). \quad (\text{B.368})$$

O operador $h_{\text{KS}}(\vec{r}_i)$ não depende dos orbitais, portanto:

$$h'_{\text{KS}}(\vec{r}_i) = h_{\text{KS}}(\vec{r}_i). \quad (\text{B.369})$$

Os outros dois operadores, ou seja, direto e de troca–correlação dependem diretamente da densidade eletrônica $\rho'(\vec{r}_i)$. E mais do que isso, pelo primeiro Teorema de Hohenberg–Kohn, ela determina unicamente cada um destes operadores. Portanto, se a densidade eletrônica for invariante pela trans-

formação unitária, então os dois operadores que dela dependem também o serão. Com efeito, basta provarmos que $\rho'(\vec{r}_i) = \rho(\vec{r}_i)$. Prosseguindo aplicando a transformação unitária na densidade eletrônica:

$$\rho'(\vec{r}_i) = \sum_{a=1}^N \left| \psi_a'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right|^2 = \sum_{a=1}^N \psi_a'^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_a'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i). \quad (\text{B.370})$$

As transformações para os orbitais são:

$$\psi_a'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{c=1}^N \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) U_{ca}; \quad (\text{B.371})$$

$$\psi_a'^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) = \sum_{b=1}^N \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) U_{ba}^* = \sum_{b=1}^N \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) (U^\dagger)_{ab}, \quad (\text{B.372})$$

e a relação de unitariedade de U em termos dos seus elementos de matriz é:

$$\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} = (U U^\dagger)_{cb} = \delta_{cb}. \quad (\text{B.373})$$

Injetando (B.371) e (B.372) em (B.370), tem-se que:

$$\begin{aligned} \rho'(\vec{r}_i) &= \sum_{a=1}^N \left| \psi_a'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right|^2 = \sum_{a=1}^N \psi_a'^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_a'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{a=1}^N \left[\sum_{b=1}^N \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) (U^\dagger)_{ab} \right] \left[\sum_{c=1}^N \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) U_{ca} \right] = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \underbrace{\left[\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} \right]}_{\delta_{cb}} = \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_c^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \delta_{cb}, \end{aligned}$$

usando no somatório em c a propriedade de filtro do Delta de Kronecker: Transforma o índice repetido no índice livre e o somatório com o índice repetido desaparece, e daí

$$\rho'(\vec{r}_i) = \sum_{b=1}^N \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{b=1}^N \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right|^2,$$

portanto, como índices mudos pouco importam:

$$\rho'(\vec{r}_i) = \sum_{a=1}^N \psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{a=1}^N \left| \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right|^2 = \rho(\vec{r}_i). \quad (\text{B.374})$$

Logo, como $\rho(\vec{r}_i)$ é invariante por transformações unitárias, tem-se que:

$$\int d^3 r'_i \frac{\rho'(\vec{r}'_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_i|} + v'_{\text{xc}}(\vec{r}) = \int d^3 r'_i \frac{\rho(\vec{r}'_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_i|} + v_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (\text{B.375})$$

e daí:

$$H'_{\text{KS}}(\vec{r}_i) = H_{\text{KS}}(\vec{r}_i), \quad (\text{B.376})$$

donde conclui-se que o Hamiltoniano de Kohn–Sham é invariante por transformações unitárias.

Ainda falta determinar o efeito da transformação unitária nos multiplicadores de Lagrange. Para tal, vamos primeiro mostrar que os elementos de matriz do Hamiltoniano de Kohn–Sham são os multiplicadores de Lagrange. Multiplicando a equação (B.349) por $\psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i)$ e fazendo uma integração

sobre todos os $\vec{r}_i$:

$$\int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta_{cb} = \varepsilon_{ca}, \quad (\text{B.377})$$

portanto, vamos avaliar o efeito da transformação unitária sob os multiplicadores de Lagrange utilizando o fato de que eles são os elementos de matriz do Hamiltoniano de Kohn–Sham:

$$\varepsilon'_{ab} = \int d^3 r_i \psi_a'^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_b'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i). \quad (\text{B.378})$$

As transformações para os orbitais são:

$$\psi_b'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \sum_{d=1}^N \psi_d^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) U_{db}; \quad (\text{B.379})$$

$$\psi_a'^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) = \sum_{c=1}^N \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) U_{ca}^* = \sum_{c=1}^N \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) (U^\dagger)_{ac}. \quad (\text{B.380})$$

Injetando (B.379) e (B.380) em (B.378) tem-se que:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ab} &= \int d^3 r_i \psi_a'^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_b'^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \\ \varepsilon'_{ab} &= \int d^3 r_i \left[\sum_{c=1}^N \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) (U^\dagger)_{ac} \right] H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \left[\sum_{d=1}^N \psi_d^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) U_{db} \right] = \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N (U^\dagger)_{ac} U_{db} \underbrace{\left[\int d^3 r_i \psi_c^{(\text{KS})*}(\vec{r}_i) H_{\text{KS}}(\vec{r}_i) \psi_d^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) \right]}_{\varepsilon_{cd}} = \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N (U^\dagger)_{ac} \varepsilon_{cd} U_{db} \Rightarrow \varepsilon'_{ab} = (U^\dagger \varepsilon U)_{ab}, \end{aligned} \quad (\text{B.381})$$

ou, em notação matricial:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{U}. \quad (\text{B.382})$$

Como $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz Hermitiana, é sempre possível encontrar uma única matriz unitária $\boldsymbol{U}$ cuja transformação dada por (B.382) a diagonaliza. Portanto $\boldsymbol{\varepsilon}'$ é uma matriz diagonal, cujos elementos da diagonal são os multiplicadores de Lagrange ε'_{ab} :

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \begin{pmatrix} \varepsilon'_{ab} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon'_{ab} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_{ab} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon'_{ab} \end{pmatrix} = \varepsilon'_{ab} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = \varepsilon'_{ab} \mathbb{1}. \quad (\text{B.383})$$

Como só há elementos na diagonal, e estes são todos iguais, podemos rebatizar os multiplicadores de Lagrange com apenas um índice, isto é, $\varepsilon'_{ab} = \varepsilon'_a$. E desta maneira, a matriz $\boldsymbol{\varepsilon}'$ é o que se chama de “matriz escalar”, ou seja:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \varepsilon'_a \mathbb{1}. \quad (\text{B.384})$$

Então, deve existir um conjunto de orbitais $\{\psi_a'^{(\text{KS})}\}_{a=1}^N$ para os quais a matriz dos multiplica-

dores de Lagrange é diagonal. E daí, finalmente pode-se escrever:

$$H_{\text{KS}}(\vec{r}_i)\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \varepsilon'_a\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i), \quad a = 1, 2, \dots, N, \quad (\text{B.385})$$

o único conjunto de orbitais $\{\psi_a^{(\text{KS})}\}_{a=1}^N$ obtidos resolvendo a equação de auto-valores dada por (B.385) é chamado de *conjunto de orbitais canônicos*. Podemos, então, daqui em diante, abandonar as aspas e finalmente, após esta longa jornada, escrever as Equações Canônicas de Kohn–Sham, que são equações de auto-valores:

$$H_{\text{KS}}(\vec{r}_i)\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i) = \varepsilon_a\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}_i), \quad a = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{B.386})$$

Observe que $H_{\text{KS}}(\vec{r}_i)$ depende de $v_{\text{KS}}(\vec{r}_i)$, que dependerá de $\rho(\vec{r}_i)$, que por sua vez dependerá de $v_{\text{KS}}(\vec{r}_i)$. Portanto, a solução de (B.386) deve ser obtida através de processos iterativos, num cálculo auto-consistente, que é similar ao usado no Hartree–Fock. A figura (B.3) exemplifica este processo:

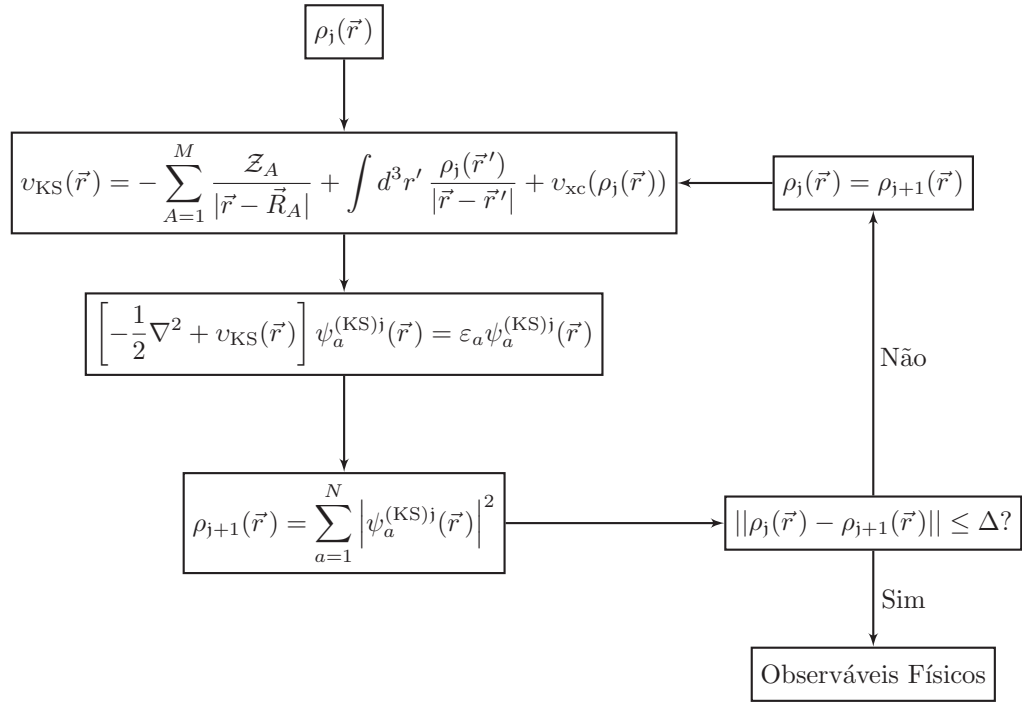


Figura B.3: Fluxograma que representa o ciclo de auto-consistência de campo do método da Teoria do Funcional da Densidade. Na figura, Δ representa um valor de corte no critério de convergência.

Vale ressaltar que, embora a semelhança seja imensa, este não é um problema de auto-valores e auto-vetores. É um problema de auto-valores e auto-matrizes (veja a subseção B.3.2).

Os orbitais canônicos, soluções das Equações Canônicas de Kohn–Sham, são geralmente delocalizados, isto é, afastados de mais de um átomo adjacente, e formam uma base para as representações irredutíveis do grupo pontual da molécula. Uma vez obtidos os orbitais canônicos, é possível obter um número infinito de conjuntos equivalentes através de transformações unitárias do conjunto canônico.

Mesmo que as equações de Kohn–Sham sejam escritas na forma de uma equação linear de auto-valores, como em (B.386), elas são pseudo-equações de auto-valores, uma vez que o Hamiltoniano de Kohn–Sham tem uma dependência funcional, através dos potencial efetivo de Kohn–Sham, com as soluções $\{|\psi_a^{(\text{KS})}\rangle\}$ dela mesma. Portanto, as equações Kohn–Sham são, realmente, não-lineares, e por isto devem ser resolvidas com procedimentos iterativos, e com efeito, deve ser introduzido um conjunto de base [25–27], que serão discutidos na subseção subsequente, e ainda deve ser escolhido um funcional de troca–correlação (estas escolhas não são triviais, e são verdadeiras artes). Entretanto, há aspectos

da equação de auto-valores que independem da base, como, por exemplo, o significado dos autovalores dos orbitais de Kohn–Sham. O primeiro a demonstrar este resultado foi o engenheiro eletricitista James Franck Janak [424], e por esta razão o resultado por ele provado recebe seu nome, na forma do Teorema de Janak, que será agora enunciado:

Teorema B.3.3 (Teorema de Janak) *Sejam $n_a \in \mathbb{R}$ o número de ocupação de cada um dos orbitais de Kohn–Sham, mas que agora pode assumir qualquer valor real no intervalo fechado $[0, 1]$; ε_a o autovalor respectivo do orbital de Kohn–Sham, $\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r})$; e $E_0[\rho]$ o funcional da energia eletrônica do estado fundamental. A derivada de E_0 em ordem a n_a é igual à autovalor, ε_a , do respectivo orbital, $\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r})$, e independe da forma do funcional de troca–correlação, isto é:*

$$\frac{\partial E_0[\rho]}{\partial n_a} = \varepsilon_a, \quad \forall a = 1, 2, \dots, N \quad \text{e} \quad \forall E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (\text{B.387})$$

Para a prova, usaremos o fato de que o Primeiro Teorema de Hohenberg–Kohn B.3.1, mais do que garantir que o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica, este também assegura que a energia é um funcional único de $\rho(\vec{r})$, onde vamos abandonar o sub-escrito i do vetor posição. Redefinindo o funcional da energia cinética de Kohn–Sham como sendo:

$$T_{\text{KS}}[\rho] \equiv \sum_{b=1}^N \mathbf{t}_b, \quad (\text{B.388})$$

onde $\mathbf{t}_b$ é dado por:

$$\mathbf{t}_b \equiv -\frac{1}{2} \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}), \quad (\text{B.389})$$

que pode ser escrito em termos dos autovalores ε_b , pois da equação canônica de Kohn–Sham (B.386), pode-se escrever o seguinte:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}) \right] \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \varepsilon_b \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}), \quad 1, 2, \dots, N, \quad (\text{B.390})$$

e daí, multiplicando (B.390) pela esquerda por $\psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r})$ e integrando por todos os $\vec{r}$, tem-se que:

$$\begin{aligned} & \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}) \right] \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \varepsilon_b \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \Rightarrow \\ & \Rightarrow \underbrace{-\frac{1}{2} \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r})}_{\mathbf{t}_b} + \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) v_{\text{KS}}(\vec{r}) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \varepsilon_b \underbrace{\int d^3r \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2}_1 \Rightarrow \end{aligned}$$

usando o fato que todos os orbitais de Kohn–Sham são normalizados:

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \mathbf{t}_b + \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) v_{\text{KS}}(\vec{r}) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \varepsilon_b \Rightarrow \\ & \mathbf{t}_b = \varepsilon_b - \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) v_{\text{KS}}(\vec{r}) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}). \quad (\text{B.391}) \end{aligned}$$

Agora, considerando ocupações fracionárias [424, 425], o número de ocupação n_b passa a ser uma variável contínua. e daí pode-se definir a densidade eletrônica generalizada, $\rho_{\text{gen}}(\vec{r})$, em termos do

número de ocupação de cada orbital, a saber:

$$\rho_{\text{gen}}(\vec{r}) \equiv \sum_{b=1}^N n_b \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2, \quad (\text{B.392})$$

e introduzindo a energia cinética de Kohn–Sham generalizada:

$$T_{\text{gen}}^{(\text{KS})}[\rho_{\text{gen}}] \equiv \sum_{b=1}^N n_b \mathbf{t}_b, \quad (\text{B.393})$$

pode-se obter a energia generalizada, $E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}]$, a saber:

$$E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}] = T_{\text{gen}}^{(\text{KS})}[\rho_{\text{gen}}] + V_{\text{gen}}^{(\text{KS})}[\rho_{\text{gen}}] = \sum_{b=1}^N n_b \mathbf{t}_b + \sum_{b=1}^N n_b \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) v_{\text{KS}}(\vec{r}) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}), \quad (\text{B.394})$$

ou ainda, usando (B.391), a equação (B.394) fica:

$$E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}] = \sum_{b=1}^N n_b \left[\varepsilon_b - \int d^3r \psi_b^{(\text{KS})*}(\vec{r}) v_{\text{KS}}(\vec{r}) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right] + \sum_{b=1}^N n_b \int d^3r v_{\text{KS}}(\vec{r}) \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2, \quad (\text{B.395})$$

e daí:

$$\begin{aligned} E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}] &= \sum_{b=1}^N n_b \left[\varepsilon_b - \int d^3r v_{\text{KS}}(\vec{r}) \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2 \right] + \sum_{b=1}^N n_b \int d^3r v_{\text{KS}}(\vec{r}) \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2 = \\ &= \sum_{b=1}^N n_b \varepsilon_b - \sum_{b=1}^N n_b \int d^3r v_{\text{KS}}(\vec{r}) \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2 + \sum_{b=1}^N n_b \int d^3r v_{\text{KS}}(\vec{r}) \left| \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2, \end{aligned}$$

observando o belíssimo cancelamento dos dois últimos termos da equação acima, chega-se em:

$$E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}] = \sum_{b=1}^N n_b \varepsilon_b, \quad (\text{B.396})$$

que estabelece uma conexão contínua entre os estados fundamentais de sistemas com N e $N+1$ partículas, via uma simples mudança na ocupações dos orbitais.

Finalmente dando a cartada final de Janak, basta derivar a equação $E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}]$ em relação a n_a :

$$\frac{\partial E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}]}{\partial n_a} = \sum_{b=1}^N \frac{\partial n_b}{\partial n_a} \varepsilon_b, \quad (\text{B.397})$$

como os números de ocupação são mutuamente independentes, então:

$$\frac{\partial n_b}{\partial n_a} = \delta_{ba}, \quad (\text{B.398})$$

a equação (B.397) torna-se

$$\frac{\partial E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}]}{\partial n_a} = \sum_{b=1}^N \delta_{ba} \varepsilon_b,$$

tal que, utilizando a propriedade de filtragem do delta de Kronecker, chega-se no resultado esperado:

$$\frac{\partial E_{\text{gen}}[\rho_{\text{gen}}]}{\partial n_a} = \varepsilon_a, \quad (\text{B.399})$$

e vale para qualquer orbital, seja ocupado ou não [426], e qualquer funcional da energia total unicamente determinado pela densidade eletrônica. E daí, conclui-se que a variação da energia total com respeito a ocupação do orbital n_a é igual ao autovalor de do respectivo orbital de Kohn–Sham $\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r})$.

Pode-se usar (B.399) em conexão com estado fundamental de um sistema de N e $N + 1$ partículas, cujas energias são denotadas por ${}^N E_0$ e ${}^{N+1} E_0$, respectivamente, associando $n \in [0, 1]$ ao orbital mais baixo desocupado, e considerando que E_{gen} é a energia exata, para $n = 0$ e $n = 1$, tem-se que:

$${}^{N+1} E_0 - {}^N E_0 = \int_0^1 dn \varepsilon_a(n), \quad (\text{B.400})$$

que é um cálculo que exige o conhecimento de $\varepsilon_a(n)$ para valores de $n \in [0, 1]$, coisa que obviamente não é trivial. Talvez a mais célere aproximação é a de Slater e Wood [427], conhecida como *estado de transição*. Nesta, $\varepsilon_a(n)$ é considerada uma função que varia linearmente com n , e desta forma, a diferença de energia pode ser obtida considerando o ponto médio do intervalo onde $\varepsilon_a(n)$ está definido, a saber, $n = \frac{1}{2}$, ou seja, determinando $\varepsilon_a(\frac{1}{2})$. Essa ideia de Slater e Wood é fundamental no célebre conceito da meia ocupação, proposto por Luiz Guimarães Ferreira [428].

Por último, mas não menos importante, pode-se obter uma expressão que relaciona a energia do último orbital ocupado, a saber ε_q , com a energia de ionização, E_I , e também a energia do primeiro orbital desocupado, a saber ε_r , com a afinidade eletrônica, E_A , de qualquer sistema finito nos quais, por óbvio, incluem-se átomos e moléculas. Quem provou estes resultados foram Carl–Olof Almladh e Ulf von Barth [429], e por esta razão, o resultado tornou-se um teorema que leva o nome dos autores da demonstração, enunciado a seguir:

Teorema B.3.4 (Teorema de Almladh–von Barth) *Sejam um conjunto de orbitais ocupados e virtuais com energia $\varepsilon_q = \varepsilon_{\text{HOMO}}$ e $\varepsilon_r = \varepsilon_{\text{LUMO}}$, respectivamente. Então a energia de ionização para produzir um determinante de Slater simples de $(N - 1)$ elétrons $|{}^{N-1}\Phi_q\rangle$, cuja energia é ${}^{N-1} E_0$, com idênticos orbitais, obtidos removendo um elétron do orbital $|\psi_q^{(\text{KS})}\rangle$, e a afinidade eletrônica para produzir um determinante simples de $(N + 1)$ elétrons $|{}^{N+1}\Phi_r\rangle$, cuja energia é ${}^{N+1} E_0$, com idênticos orbitais, obtidos adicionando um elétron para o orbital $|\psi_r^{(\text{KS})}\rangle$, são apenas $-\varepsilon_q$ e $-\varepsilon_r$, respectivamente. Isto é:*

$$E_I = {}^{N-1} E_0 - {}^N E_0 = -\varepsilon_q = -\varepsilon_{\text{HOMO}}; \quad (\text{B.401a})$$

$$E_A = {}^N E_0 - {}^{N+1} E_0 = -\varepsilon_r = -\varepsilon_{\text{LUMO}}; \quad (\text{B.401b})$$

sendo que HOMO é o acrônimo para “Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia”, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, e LUMO é o acrônimo para “Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia”, do inglês *Lower Unoccupied Molecular Orbital*.

Ou seja, para qualquer sistema finito, o último autovalor ocupado do método da teoria do funcional da densidade é igual à energia de ionização, e analogamente para a afinidade eletrônica. O teorema de Almladh–von Barth é o análogo da teoria do funcional da densidade para o teorema de Koopmans [407].

Para a prova, Almladh e von Barth se fizeram valer do fato de que a equação de Kohn–Sham, que é uma equação efetiva de uma partícula, fornece o comportamento assintótico adequado para a densidade eletrônico (ou mesmo de carga) exata do estado fundamental no limite $r \equiv |\vec{r}| \rightarrow +\infty$. Este comportamento é governado pela energia do último orbital ocupado, isto é:

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \psi_q^{(\text{KS})}(\vec{r}) = B e^{-\varepsilon_q r}, \quad (\text{B.402})$$

onde $B \in \mathbb{C}$ é uma constante com dimensão adequada. Dessa forma:

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \rho_q(\vec{r}) = |B|^2 e^{-2\varepsilon_q r}. \quad (\text{B.403})$$

Por outro lado, pode-se provar, através da solução da equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas, que a densidade tem um decaimento exponencial com a energia de ionização no mesmo limite assintótico, a saber:

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \rho(\vec{r}) = |G|^2 e^{-2E_1 r}, \quad (\text{B.404})$$

onde $G \in \mathbb{C}$ é outra constante com dimensão adequada, e a energia de ionização é definida como sendo:

$$E_I \equiv {}^{N-1}E_0 - {}^N E_0. \quad (\text{B.405})$$

Para $a = q$, n só assume os valores 0 e 1, sendo 0 para orbitais desocupados e 1 para orbitais ocupados, a equação (B.400) simplifica para:

$${}^N E_0 - {}^{N-1} E_0 = \varepsilon_q, \quad (\text{B.406})$$

e daí, comparando a equação (B.405) com a equação (B.406), chega-se no seguinte resultado:

$$E_I = {}^{N-1} E_0 - {}^N E_0 = -({}^N E_0 - {}^{N-1} E_0) = -\varepsilon_q, \quad (\text{B.407})$$

que encerra a prova, e nos permite concluir que, se o funcional da densidade exato estiver disponível, então a equação de Kohn–Sham fornece a energia de ionização do sistema exatamente dada pelo mais alto autovalor ocupado. Para a afinidade eletrônica, a demonstração é análoga, com conclusões também análogas.

B.3.2 As Equações de Kohn–Sham Tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall

O desenvolvimento natural das equações de Kohn–Sham nos levará a um sistema matricial tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall. O objetivo desta subseção é escrever o modo de solução das equações de Kohn–Sham de maneira computacionalmente viável.

Para sistemas de camada fechada, o cálculo de orbitais moleculares se resume à resolver o sistema de equações íntegro–diferenciais espacial [25, 27]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}) \right] \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \varepsilon_b \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}), \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (\text{B.408})$$

que definindo o operador de Kohn–Sham tipo Fock como sendo:

$$f_{\text{KS}}(\vec{r}) \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}), \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (\text{B.409})$$

simplificam para:

$$f_{\text{KS}}(\vec{r}) \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \varepsilon_b \psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}), \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (\text{B.410})$$

e tais equações devem ser resolvidas numericamente. Inspirado no trabalho de Clemens Carel Johannes Roothaan e George Garfield Hall [411–413], implementado com grande sucesso no Hartree–Fock, na teoria do funcional da densidade pode-se introduzir um conjunto finito de bases espaciais conhecidas (os orbitais atômicos), convertendo a equação de auto-valores íntegro–diferencial dada por (B.410) em uma equação de auto-valores matricial.

Vamos então, escrever o orbital molecular de Kohn–Sham, $\psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r})$, em termos de orbitais

atômicos $\varphi_\mu(\vec{r})$, numa base com κ funções pertencentes ao espaço das funções de quadrado integrável à Lebesgue (espaço $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^3)$, ou simplesmente $\mathbb{L}^2$), normalizadas, mas não necessariamente ortogonais, valendo-se do notório conceito de Roothaan e Hall: “O Orbital Molecular como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (OM-CLOA)¹⁹:

$$\psi_b^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \varphi_\nu(\vec{r}) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}. \quad (\text{B.411})$$

A base dos orbitais atômicos pode ser uma função de Slater, do tipo *Slater Type Orbital* [414, 415], centrada no átomo coordenada do átomo A , a saber $\vec{R}_A = X_A \hat{x} + Y_A \hat{y} + Z_A \hat{z}$:

$$S_\mu(\vec{r}) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} Y_\ell^m(\theta, \phi) |\vec{r} - \vec{R}_A|^{n-1} \exp\left(-\zeta|\vec{r} - \vec{R}_A|\right) \in \mathbb{L}^2, \quad (\text{B.412})$$

que representa a densidade eletrônica na região de valência e além, mas não muito bem próximo do núcleo, onde $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ é a função harmônica esférica de grau ℓ e ordem m , o expoente ζ diz sobre o alcance da função, e o número n vai determinar o tipo da função ($n = 1 \Rightarrow s$, $n = 2 \Rightarrow p$, $n = 3 \Rightarrow d$, $\dots$). Mesmo que os orbitais sejam melhor representados por funções tipo Slater, as integrais de dois elétrons advindas dos elementos de matriz respectivos não são analíticas, o que torna o problema impraticável em questões computacionais, por isto faz-se o uso de funções Gaussianas-Cartesianas, introduzidas por Samuel Francis Boys [416, 417], que possuem todas as integrais analíticas.

Os Orbitais Tipo Gaussiano (GTO)²⁰ tomam a forma:

$$\mathcal{G}_\mu(\vec{r}) = \sqrt{\frac{n!\ell!m!(8\alpha)^{n+\ell+m}}{(2n)!(2\ell)!(2m)!}} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} (x_i - X_A)^\ell (y_i - Y_A)^m (z_i - Z_A)^n \exp\left(-\alpha|\vec{r} - \vec{R}_A|^2\right) \in \mathbb{L}^2, \quad (\text{B.413})$$

que, apesar de não representar bem a densidade eletrônica, todas as integrais envolvendo-as são fáceis de avaliar. Na equação (B.413), o expoente α diz sobre o alcance da função e a soma $(\ell + m + n)$ vai determinar o tipo da função. A função do tipo gaussiana cartesiana dada pela equação (B.413) está centrada em $\vec{R}_A = X_A \hat{x} + Y_A \hat{y} + Z_A \hat{z}$, em que $\vec{R}_A$ é a coordenada do átomo A . Muitas das vezes, são usadas funções contraídas [25, 26]. Cada configuração de soma dos expoentes ℓ , m e n irá caracterizar uma *simetria* da função, como exemplificado na tabela (B.2).

Tabela B.2: Tabela com o tipo de função Gaussiana-Cartesiana

$\ell + m + n$	Tipo de Simetria
0	<i>s</i>
1	<i>p</i>
2	<i>d</i>
3	<i>f</i>
4	<i>g</i>
5	<i>h</i>
6	<i>i</i>
7	<i>j</i>
$\vdots$	$\vdots$

Da equação (B.411), conclui-se que o problema de calcular os orbitais moleculares de Kohn-Sham reduz-se ao problema de calcular os coeficientes de expansão $C_{\nu b}$. Substituindo a expansão [equação

¹⁹Do inglês (*MO-LCAO: The Molecular Orbital as a Linear Combination Of Atomical Orbitals*)

²⁰Do inglês “*Gaussian Type Orbitals*”.

(B.411)] na equação de Hartree–Fock de camada fechada [equação (B.410)]:

$$f_{\text{KS}}(\vec{r}) \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \varphi_{\nu}(\vec{r}) = \varepsilon_b \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \varphi_{\nu}(\vec{r}), \quad (\text{B.414})$$

multiplicando por $\varphi_{\mu}^*(\vec{r})$ e integrando sobre todos os $\vec{r}$ tem-se que:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \int d^3 r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) f_{\text{KS}}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) = \varepsilon_b \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \int d^3 r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}). \quad (\text{B.415})$$

Definindo os elementos da Matriz de Kohn–Sham tipo Fock como sendo:

$$F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} \equiv \int d^3 r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) f_{\text{KS}}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}), \quad (\text{B.416})$$

sendo que $\mathbf{F}^{(\text{KS})}$ é uma matriz $\kappa \times \kappa$, Hermitiana (usualmente real e simétrica se a base for real, isto é, $F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} = F_{\nu\mu}^{(\text{KS})} \Rightarrow \mathbf{F}^{(\text{KS})\dagger} = \mathbf{F}^{(\text{KS})}$). O operador de Kohn–Sham tipo Fock é um operador de um elétron, e qualquer conjunto de funções de um elétron define a representação matricial deste operador.

$$\mathbf{F}^{(\text{KS})} = \begin{pmatrix} F_{11}^{(\text{KS})} & F_{12}^{(\text{KS})} & F_{13}^{(\text{KS})} & \dots & F_{1\kappa}^{(\text{KS})} \\ F_{12}^{(\text{KS})*} & F_{22}^{(\text{KS})} & F_{23}^{(\text{KS})} & \dots & F_{2\kappa}^{(\text{KS})} \\ F_{13}^{(\text{KS})*} & F_{23}^{(\text{KS})*} & F_{33}^{(\text{KS})} & \dots & F_{3\kappa}^{(\text{KS})} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{1\kappa}^{(\text{KS})*} & F_{2\kappa}^{(\text{KS})*} & F_{3\kappa}^{(\text{KS})*} & \dots & F_{\kappa\kappa}^{(\text{KS})} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.417})$$

Definindo os elementos da Matriz de Sobreposição²¹ como sendo:

$$S_{\mu\nu} \equiv \int d^3 r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}), \quad (\text{B.418})$$

sendo que $\mathbf{S}$ também é uma matriz $\kappa \times \kappa$, Hermitiana (usualmente real e simétrica se a base for real, isto é, $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu} \Rightarrow \mathbf{S}^{\dagger} = \mathbf{S}$). O conjunto de base é assumido ser ortonormal e linearmente independente, mas em geral não é mutuamente ortogonal, portanto, as funções da base se sobrepõem com magnitude $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$. Seus elementos da diagonal são 1 e os elementos fora da diagonal são números com magnitude menor do que 1. Se dois elementos fora da diagonal se aproximam da unidade (em magnitude) isto significará sobreposição completa, e portanto, dependência linear

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & S_{13} & \dots & S_{1\kappa} \\ S_{12}^* & 1 & S_{23} & \dots & S_{2\kappa} \\ S_{13}^* & S_{23}^* & 1 & \dots & S_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{1\kappa}^* & S_{2\kappa}^* & S_{3\kappa}^* & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.419})$$

Todos os seus auto-valores são positivos, e auto-valores próximos de zero estão relacionados com dependência linear. A matriz $\mathbf{S}$, também chamada de Matriz Métrica, pode ser diagonalizada por uma matriz unitária, que será abordada mais adiante.

Substituindo as definições de (B.416) e (B.418) em (B.415), tem-se que:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} C_{\nu b} = \sum_{\nu=1}^{\kappa} S_{\mu\nu} C_{\nu b} \varepsilon_b \quad b = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (\text{B.420})$$

²¹Do inglês: *Overlap*.

A equação (B.420) é a forma explícita de um produto de matrizes em termos dos elementos, logo, finalmente pode-se escrever as equações de Kohn–Sham tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall:

$$\mathbf{F}^{(\text{KS})} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{B.421})$$

que ainda não está na forma usual de equação de auto-valores.

Na equação (B.421), $\mathbf{C}$ é a matriz $\kappa \times \kappa$ dos coeficientes de expansão $C_{\nu b}$:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \dots & C_{1\kappa} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & \dots & C_{2\kappa} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & \dots & C_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{\kappa 1} & C_{\kappa 2} & C_{\kappa 3} & \dots & C_{\kappa \kappa} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.422})$$

e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz diagonal das energias dos orbitais ε_b :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_b & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_b & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon_b \end{pmatrix} = \varepsilon_b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = \varepsilon_b \mathbb{1}. \quad (\text{B.423})$$

Portanto, a solução do problema são as matrizes (B.422) e (B.423), pois a primeira está relacionada com os orbitais moleculares, isto é, os coeficientes que descrevem o orbital $\psi_1^{(\text{KS})}$ estão na primeira coluna de (B.422), os coeficientes que descrevem o orbital $\psi_2^{(\text{KS})}$ estão na segunda coluna de (B.422), e assim por diante. As colunas da matriz $\mathbf{C}$ são formadas pelos auto-vetores da matriz $\mathbf{F}^{(\text{KS})}$. E a matriz (B.423) contém a energia de cada um dos orbitais, isto é, ε_1 é a energia do orbital $\psi_1^{(\text{KS})}$, ε_2 é a energia do orbital $\psi_2^{(\text{KS})}$, e assim por diante, e são os auto-valores da matriz $\mathbf{F}^{(\text{KS})}$.

Manipulando (B.420) e (B.421), chega-se em:

$$\sum_{\nu=1}^k \left[F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} - \varepsilon_b S_{\mu\nu} \right] C_{\nu b} = 0, \quad (\text{B.424})$$

ou, em notação matricial:

$$\left[\mathbf{F}^{(\text{KS})} - \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{S} \right] \mathbf{C} = 0, \quad (\text{B.425})$$

cujas soluções não-triviais são dadas por:

$$\det \left[F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} - \varepsilon_b S_{\mu\nu} \right] = 0, \quad (\text{B.426})$$

ou, em notação matricial:

$$\det \left[\mathbf{F}^{(\text{KS})} - \varepsilon_b \mathbb{1} \mathbf{S} \right] = 0, \quad (\text{B.427})$$

contudo, não é vantajoso resolver o problema desta maneira, nem computacionalmente. Além disso, como $\mathbf{F}$ depende de $\mathbf{C}$ [$\mathbf{F}^{(\text{KS})} = \mathbf{F}^{(\text{KS})}(\mathbf{C})$], tais equações devem ser resolvidas iterativamente.

É necessário conhecer a expressão explícita da matriz de Kohn–Sham tipo Fock para solucionar as equações matriciais, e para isto, vamos relembrar a maneira como se escreve a densidade em termos dos orbitais de Kohn–Sham:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{a=1}^N \left| \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2, \quad (\text{B.428})$$

que, para sistemas de camada fechada, torna-se:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left| \psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}) \right|^2. \quad (\text{B.429})$$

Expandindo $\psi_a(\vec{r})$ e $\psi_a^*(\vec{r})$ na base:

$$\psi_a^{(\text{KS})*}(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu a}^* \varphi_{\nu}^*(\vec{r}); \quad (\text{B.430})$$

$$\psi_a^{(\text{KS})}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu a} \varphi_{\mu}(\vec{r}), \quad (\text{B.431})$$

e substituindo (B.430) e (B.431) em (B.429):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left(2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right) \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left[2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} (C^{\dagger})_{a\nu} \right] \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}). \quad (\text{B.432})$$

Definindo os elementos da Matriz Densidade como sendo:

$$P_{\mu\nu} \equiv 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} (C^{\dagger})_{a\nu}, \quad (\text{B.433})$$

em forma matricial:

$$\mathbf{P} \equiv 2\mathbf{C}\mathbf{C}^{\dagger} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & \dots & P_{1\kappa} \\ P_{12}^* & P_{22} & P_{23} & \dots & P_{2\kappa} \\ P_{13}^* & P_{23}^* & P_{33} & \dots & P_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{1\kappa}^* & P_{2\kappa}^* & P_{3\kappa}^* & \dots & P_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.434})$$

tem-se que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}). \quad (\text{B.435})$$

A Matriz Densidade serve como critério para caracterizar os resultados, pois ela depende diretamente da solução do problema, que são os coeficientes de expansão. Além disso, valores esperados de qualquer operador arbitrário de um elétron:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N \mathbf{q}(\vec{r}_i), \quad (\text{B.436})$$

podem ser escritos em termos da Matriz Densidade:

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu} \langle \nu | \mathbf{q} | \mu \rangle, \quad (\text{B.437})$$

onde $\langle \nu | \mathbf{q} | \mu \rangle$ é uma integral de um elétron, definida por:

$$\langle \nu | \mathbf{q} | \mu \rangle \equiv \int d^3r \varphi_{\nu}^*(\vec{r}) \mathbf{q}(\vec{r}) \varphi_{\mu}(\vec{r}). \quad (\text{B.438})$$

A cada iteração da equação de Kohn–Sham tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall, obtém-se uma

nova matriz densidade. Esta deve ser comparada com a anterior até que as diferenças sejam pequenas, por volta de 10^{-8} . Esta é a razão do Método da Teoria do Funcional da Densidade ser chamado de Método de Campo Auto-Consistente²².

Vamos agora expressar os elementos da matriz de Kohn-Sham tipo Fock explicitamente. Como:

$$f_{\text{KS}}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (\text{B.439})$$

como $v_{\text{xc}}\rho'(\vec{r}')$ depende de $\rho(\vec{r})$, este é um termo de dois elétrons, que pode ser escrito simplesmente como sendo:

$$v_{\text{xc}}(\vec{r}) = \int d^3r' \rho(\vec{r}') e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (\text{B.440})$$

onde $e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}')$ é a energia de troca-correlação que está ali simplesmente para deixar evidente a dependência da integração sobre dois elétrons. Desta maneira, a equação (B.439) torna-se:

$$f_{\text{KS}}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \int d^3r' \frac{\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r' \rho'(\vec{r}') e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (\text{B.441})$$

E daí, tem-se que os elementos da matriz de Kohn-Sham tipo Fock ficam:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} &= \int d^3r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) f_{\text{KS}}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) = \int d^3r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) \varphi_{\nu}(\vec{r}) + \\ &\quad + \int d^3r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left[\int d^3r' \frac{\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r' \rho'(\vec{r}') e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \right] \varphi_{\nu}(\vec{r}) \Rightarrow \\ \Rightarrow F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} &= \int d^3r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) \varphi_{\nu}(\vec{r}) + \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \right] \varphi_{\nu}(\vec{r}) \rho(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (\text{B.442})$$

Definindo os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carçoço como sendo:

$$H_{\mu\nu}^{(\text{KS carçoço})} \equiv \int d^3r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) \varphi_{\nu}(\vec{r}), \quad (\text{B.443})$$

tem-se que:

$$F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} = H_{\mu\nu}^{(\text{KS carçoço})} + \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \right] \varphi_{\nu}(\vec{r}) \rho(\vec{r}'), \quad (\text{B.444})$$

os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carçoço envolvem operadores de um elétron, que descreve a energia cinética do elétron e a atração nuclear dos M núcleos, isto é:

$$T_{\mu\nu} \equiv \int d^3r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \varphi_{\nu}(\vec{r}), \quad (\text{B.445})$$

e os elementos de matriz do operador de energia potencial de atração nuclear:

$$V_{\mu\nu}^{\text{KS nuclear}} \equiv \int d^3r \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left(- \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) \varphi_{\nu}(\vec{r}), \quad (\text{B.446})$$

²²Do inglês: *Self-Consistent-Field*

de tal maneira que:

$$H_{\mu\nu}^{(\text{KS carço})} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{KS nuclear}}. \quad (\text{B.447})$$

Este termo depende apenas de integrais de um elétron, e pode ser obtido analiticamente como ocorre no Hartree-Fock.

Resta agora, a parte das integrais que envolvem dois elétrons, que contém o termo direto de Coulomb e a energia de troca-correlação. Estes dois termos representam, tal como os termos direto e de troca no Hartree-Fock, o gargalo no método da Teoria do Funcional da Densidade, e têm sido alvos de pesquisa no sentido de desenvolverem métodos numéricos que permitam melhorar a eficiência e o custo computacional [25].

Com efeito, vamos usar a expressão para a densidade em termos dos orbitais de Kohn-Sham para o elétron localizado em $\vec{r}'$, já na forma expandida na base:

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \varphi_{\lambda}(\vec{r}') \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}'). \quad (\text{B.448})$$

Injetando (B.448) em (B.444) tem-se que:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} &= H_{\mu\nu}^{(\text{KS carço})} + \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \right] \varphi_{\nu}(\vec{r}) \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \varphi_{\lambda}(\vec{r}') \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') = \\ &= H_{\mu\nu}^{(\text{KS carço})} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \right] \varphi_{\nu}(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}') \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') \Rightarrow \\ &\Rightarrow F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} = H_{\mu\nu}^{(\text{KS carço})} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{\lambda}(\vec{r}') + \\ &+ \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}') e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{\nu}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{B.449})$$

definindo $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ como sendo:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) \equiv \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{\lambda}(\vec{r}'), \quad (\text{B.450})$$

a equação (B.449) pode ser escrita de maneira mais simples:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} &= H_{\mu\nu}^{(\text{KS carço})} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda) + \\ &+ \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}') e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{\nu}(\vec{r}) \Rightarrow \end{aligned} \quad (\text{B.451})$$

$$F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} = H_{\mu\nu}^{(\text{KS carço})} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) + \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}') e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{\nu}(\vec{r}) \right]. \quad (\text{B.452})$$

Definindo os elementos da Matriz de Kohn-Sham tipo Fock de Dois Elétrons como sendo:

$$G_{\mu\nu}^{(\text{KS})} \equiv \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) + \iint d^3r d^3r' \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}') e_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{\nu}(\vec{r}) \right], \quad (\text{B.453})$$

em forma matricial:

$$\mathbf{G}^{(\text{KS})} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} & \dots & G_{1\kappa} \\ G_{12}^* & G_{22} & G_{23} & \dots & G_{2\kappa} \\ G_{13}^* & G_{23}^* & G_{33} & \dots & G_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{1\kappa}^* & G_{2\kappa}^* & G_{3\kappa}^* & \dots & G_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.454})$$

finalmente, temos a expressão completa para a matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu}^{(\text{KS})} = H_{\mu\nu}^{\text{KS caroço}} + G_{\mu\nu}^{(\text{KS})}, \quad (\text{B.455})$$

ou ainda, em forma matricial:

$$\mathbf{F}^{(\text{KS})} = \mathbf{H}^{\text{KS caroço}} + \mathbf{G}^{(\text{KS})}. \quad (\text{B.456})$$

Estas são as expressões finais para a matriz de Fock. Que contém uma parte de um elétron, dada por:

$$\mathbf{H}^{\text{KS caroço}} = \mathbf{T} + \mathbf{V}^{\text{KS nuclear}}. \quad (\text{B.457})$$

a qual depende apenas da base, e uma parte de dois elétrons, dada por $\mathbf{G}^{(\text{KS})}$ que depende da solução do problema e também de um conjunto de integrais de dois elétrons. Devido ao enorme número, a avaliação e manipulação destas integrais de dois elétrons gera a maior dificuldade em cálculos de Teoria do Funcional da Densidade.

A matriz de Kohn–Sham tipo Fock $\mathbf{F}^{(\text{KS})}$ depende da matriz Densidade $\mathbf{P}$. Esta, por sua vez, depende da matriz dos coeficientes de expansão $\mathbf{C}$. Portanto, a matriz de Kohn–Sham tipo Fock depende da solução do problema, o que faz com que as equações de Kohn–Sham tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall sejam não-lineares (são pseudo-equações de auto-valores), e devem ser resolvidas iterativamente.

Contudo, antes disso, seria muito mais fácil resolvê-las se a base fosse ortonormal, pois isto implicaria em $\mathbf{S} = \mathbf{1}$, a as equações de Kohn–Sham tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall assumiriam a forma usual de uma equação de auto-valores. Contudo, como a base não é ortonormal, são necessários processos de ortogonalização, que eliminam a matriz de sobreposição das equações de Kohn–Sham tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall, mas não eliminam a necessidade de calcular todas as integrais necessárias.

O conjunto de base não é ortonormal, isto é:

$$\int d^3r \varphi_\mu^*(\vec{r}) \varphi_\nu(\vec{r}) = S_{\mu\nu} \neq \delta_{\mu\nu}, \quad (\text{B.458})$$

que só é igual a um para funções iguais centradas no mesmo átomo [23–26]. Contudo, é sempre possível encontrar uma matriz de transformação $\mathbf{X}$ (não unitária), que ortogonaliza a base²³:

$$\varphi'_\nu(\vec{r}) = \sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu} \varphi_\sigma(\vec{r}); \quad (\text{B.459})$$

$$\varphi'^*_\mu(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X^*_{\lambda\mu} \varphi^*_\lambda(\vec{r}), \quad (\text{B.460})$$

de tal maneira que:

$$\int d^3r \varphi'^*_\mu(\vec{r}) \varphi'_\nu(\vec{r}) = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{B.461})$$

²³A forma explícita da matriz $\mathbf{X}$ depende do processo de ortogonalização empregado (Gram–Schmidt, Simétrica de Löwdin, Simétrica de Löwdin Modificada, entre muitos outros). Os processos de Ortogonalização Simétrica de Löwdin e Simétrica de Löwdin Modificada estão discutidas nas subseções B.2.4 e B.2.5, respectivamente. Consulte, por exemplo, a referência [23] para mais detalhes.

Vamos derivar as propriedades da matriz $\mathbf{X}$ inserindo as transformações (B.459) e (B.460) em (B.249):

$$\begin{aligned}
\int d^3r \varphi_\mu'^*(\vec{r}) \varphi_\nu'(\vec{r}) &= \int d^3r \left[\sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu}^* \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \right] \left[\sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu} \varphi_\sigma(\vec{r}) \right] = \\
&= \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu}^* \sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu} \int d^3r \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \varphi_\sigma(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} (X^\dagger)_{\mu\lambda} X_{\sigma\nu} S_{\lambda\sigma} = \\
&= \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} (X^\dagger)_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu},
\end{aligned} \tag{B.462}$$

portanto, a equação (B.462) será verdadeira, se e somente se [23–26]:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{1}. \tag{B.463}$$

A equação (B.463) determina a condição que a matriz $\mathbf{X}$ deve obedecer para que ela ortogonalize o conjunto de base. Além disso, $\mathbf{X}$ deve possuir uma inversa, pois define-se [23–26]:

$$\mathbf{C} \equiv \mathbf{X} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}. \tag{B.464}$$

A matriz de sobreposição $\mathbf{S}$ é Hermitiana, portanto ela pode ser diagonalizada e “desdiagonalizada” por uma matriz unitária $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \Rightarrow \mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{s} \mathbf{U}^\dagger, \tag{B.465}$$

onde $\mathbf{s}$ é a matriz diagonal, cujos elementos da diagonal são os auto-valores de $\mathbf{S}$:

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & s_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & s_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & s_\kappa \end{pmatrix}, \tag{B.466}$$

e $\mathbf{U}$ é a matriz unitária cujas colunas são os auto-vetores de $\mathbf{S}$:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & \dots & U_{1\kappa} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & \dots & U_{2\kappa} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & \dots & U_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{\kappa 1} & U_{\kappa 2} & U_{\kappa 3} & \dots & U_{\kappa \kappa} \end{pmatrix}. \tag{B.467}$$

A matriz $\mathbf{U}$ é unitária, pois satisfaz a seguinte propriedade:

$$\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbb{1}. \tag{B.468}$$

Como o processo de ortogonalização será válido, se e somente se:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{1}, \tag{B.469}$$

onde $\mathbf{X}$ é a matriz responsável pela ortogonalização, que deve ser invertível, uma vez que define-se:

$$\mathbf{C} \equiv \mathbf{X} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}. \tag{B.470}$$

Definindo a matriz de Kohn–Sham tipo Fock ortogonalizada como sendo:

$$\mathbf{F}'^{(\text{KS})} \equiv \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}^{(\text{KS})} \mathbf{X}, \quad (\text{B.471})$$

e utilizando a definição (B.470) nas equações de Kohn–Sham tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall:

$$\mathbf{F}^{(\text{KS})} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \mathbf{F}'^{(\text{KS})} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{B.472})$$

multiplicando pela esquerda por $\mathbf{X}^\dagger$:

$$\left[\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}^{(\text{KS})} \mathbf{X} \right] \mathbf{C}' = \left[\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} \right] \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \mathbf{F}'^{(\text{KS})} \mathbf{C}' = \mathbb{1} \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (\text{B.473})$$

Finalmente, chega-se nas Equações de Kohn–Sham tipo Hartree–Fock–Roothaan–Hall ortogonalizadas:

$$\mathbf{F}'^{(\text{KS})} \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{B.474})$$

ou ainda, como $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz escalar:

$$\mathbf{F}'^{(\text{KS})} \mathbf{C}' = \varepsilon_a \mathbb{1} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{F}'^{(\text{KS})} \mathbf{C}' = \varepsilon_a \mathbf{C}', \quad (\text{B.475})$$

cujas soluções não-triviais são dadas por:

$$\det \left[\mathbf{F}'^{(\text{KS})} - \boldsymbol{\varepsilon} \right] = \det \left[\mathbf{F}'^{(\text{KS})} - \varepsilon_a \mathbb{1} \right] = 0, \quad (\text{B.476})$$

que configura um problema de auto-valores. No entanto, é um pseudo-problema de auto-valor–auto-vetor, pois como $\mathbf{F}'^{(\text{KS})}$, $\mathbf{C}'$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$ são matrizes, rigorosamente, este é um problema de auto-valor–auto-matriz.

As equações dadas por (B.474) ou (B.475) podem ser resolvidas para $\mathbf{C}'$ e para $\boldsymbol{\varepsilon}$ diagonalizando $\mathbf{F}'^{(\text{KS})}$, pois as colunas de $\mathbf{C}'$ são formadas pelos auto-vetores de $\mathbf{F}'$ e os elementos da diagonal da matriz $\boldsymbol{\varepsilon}$ são os auto-valores de $\mathbf{F}'^{(\text{KS})}$, e portanto, de $\mathbf{F}^{(\text{KS})}$. Uma vez resolvido o problema para $\mathbf{C}'$, encontra-se $\mathbf{C}$ através da matriz $\mathbf{X}$, por meio da equação (B.470). Como o procedimento é auto-consistente, este cálculo só termina quando é atingido um critério de convergência pré estabelecido pelo desvio padrão de sucessivos elementos da matriz densidade. (10^{-8} para erro na matriz densidade, por exemplo).

Resolver um problema utilizando o Método da Teoria do Funcional da Densidade requer operar um procedimento *ab initio* de campo auto-consistente:

1. ESPECIFIQUE o sistema molecular: Posição dos núcleos $\{\vec{R}_A\}$, o número atômico Z_A de cada átomo e o número de elétrons N . Forneça um conjunto de base $\{\varphi_\mu\}$ e o funcional de troca–correlação.
2. CALCULE TODAS as integrais necessárias: $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{KS carço}}$ e as integrais de dois elétrons.
3. DIAGONALIZE a matriz de sobreposição $\mathbf{S}$ para obter a matriz de transformação $\mathbf{X}$.
4. FORNEÇA um valor inicial para a matriz densidade $\mathbf{P}$. (Este chute pode ser, inclusive, zero. O que implica que $\mathbf{G}^{(\text{KS})} = \mathbf{0}$).
5. CALCULE a matriz $\mathbf{G}^{(\text{KS})}$ a partir da matriz densidade $\mathbf{P}$ e das integrais de dois elétrons.
6. ADICIONE $\mathbf{G}^{(\text{KS})}$ ao Hamiltoniano de Carço $\mathbf{H}^{\text{KS carço}}$ para obter a matriz de Kohn–Sham tipo Fock $\mathbf{F}^{(\text{KS})} = \mathbf{H}^{\text{KS carço}} + \mathbf{G}^{(\text{KS})}$.
7. OBTENHA a matriz de Kohn–Sham tipo Fock ortogonalizada $\mathbf{F}'^{(\text{KS})} = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}^{(\text{KS})} \mathbf{X}$.
8. DIAGONALIZE a matriz de Kohn–Sham tipo Fock ortogonalizada $\mathbf{F}'^{(\text{KS})}$ para obter $\mathbf{C}'$ (auto-vetores de $\mathbf{F}'^{(\text{KS})}$) e $\boldsymbol{\varepsilon}$ (auto-valores de $\mathbf{F}'^{(\text{KS})}$).

9. CALCULE a matriz dos auto-vetores da matriz de Kohn–Sham tipo Fock $\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'$.
10. OBTENHA uma nova matriz densidade $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ utilizando os coeficientes de expansão que são as entradas da matriz $\mathbf{C}$.
11. COMPARE as matrizes densidades $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ e $\mathbf{P}_{\text{anterior}}$ para verificar se o procedimento convergiu sob algum critério especificado.
12. SE $\mathbf{P}_{\text{atual}} \neq \mathbf{P}_{\text{anterior}}$, significa que o cálculo não convergiu. Volte ao passo 5 com a nova matriz densidade (ou seja, utilize $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ para obter $\mathbf{G}^{(\text{KS})}$).
13. SE $\mathbf{P}_{\text{atual}} = \mathbf{P}_{\text{anterior}}$ (dentro do limite do critério de convergência), então significa que o cálculo convergiu. Utilize as soluções resultantes, representadas por $\mathbf{C}$, $\mathbf{P}$, $\mathbf{F}^{(\text{KS})}$ para calcular as quantidades de interesse.

Tipicamente, o critério de convergência é baseado no desvio padrão de valores sucessivos dos elementos da matriz densidade, $\left\| P_{\mu\nu}^{(j)} - P_{\mu\nu}^{(j-1)} \right\|$:

$$\left\| P_{\mu\nu}^{(j)} - P_{\mu\nu}^{(j-1)} \right\| = \frac{1}{\kappa} \sqrt{\sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left[P_{\mu\nu}^{(j)} - P_{\mu\nu}^{(j-1)} \right]^2}, \quad (\text{B.477})$$

e um valor de $\left\| P_{\mu\nu}^{(j)} - P_{\mu\nu}^{(j-1)} \right\| = 10^{-4}$ fornece um erro menor do que $10^{-6} E_h$ na energia, o que é suficientemente adequado.

B.3.3 Os Modelos Para o Funcional de Troca–Correlação

Para obter a energia potencial efetiva de Kohn–Sham, $v_{\text{KS}}[\rho]$ é necessário fazer uma escolha *a priori* do funcional de troca–correlação, $E_{\text{xc}}[\rho]$. Há várias aproximações para este funcional, e nesta subseção, serão brevemente discutidas os três funcionais de troca–correlação usadas neste trabalho, a saber: PBE0, B3LYP e CAM–B3LYP.

O primeiro funcional de troca foi obtido por Paul Adrien Maurice Dirac, em 1930 [420], e assume a forma, para sistemas de camada fechada:

$$E_{\text{x}}^{(\text{LDA})}[\rho] = \frac{3}{2} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d^3r [\rho(\vec{r})]^{\frac{4}{3}}, \quad (\text{B.478})$$

e embora seja relativamente simples, este é um dos funcionais chamados de “Aproximação Local da Densidade”²⁴. Para compôr o funcional com correlação, escreve-se o seguinte:

$$E_{\text{xc}}^{(\text{LDA})}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \left\{ \frac{3}{2} \left[\frac{6}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} + \epsilon_c(\rho(\vec{r})) \right\}, \quad (\text{B.479})$$

onde o termo $\epsilon_c(\rho(\vec{r}))$ é complicado e não há expressão analítica, nem mesmo no caso do gás de elétrons homogêneo. Para obter este termo, por exemplo, David Matthew Ceperley e Berni Julian Alder [430] fazem o uso de simulação de Monte Carlo em nível quântico para um gás de elétron homogêneo e interagente, e obtém $\epsilon_c(\rho(\vec{r}))$ com bastante acurácia. Para tornar os procedimentos computacionais mais práticos, estas energias de correlação são parametrizadas em função do raio de Wigner, como feito por John Paul Perdew e Alex Zunger [431].

²⁴Do inglês *LDA: Local Density Approximation*. A versão LDA para sistemas de camada aberta é conhecida como *LSDA: Local Spin Density Approximation*.

Funcionais do tipo LDA funcionam bem para sistemas onde a densidade é razoavelmente homogênea. Por outro lado, se a densidade eletrônica é fortemente não homogênea, então esta não é uma boa aproximação para o funcional de troca–correlação, e precisa de refinamento. Um destes normalmente utilizado é o que se chama de “aproximação do gradiente generalizada”²⁵ [432, 433]. Nesta, $E_{xc}[\rho]$ é expresso em termos da densidade e de seu gradiente, tal que a forma geral para um funcional GGA assume:

$$E_{xc}^{(GGA)}[\rho] = \int d^3r f\left(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})\right), \quad (B.480)$$

onde $f\left(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})\right)$ é uma função da densidade e de seu gradiente. Existem várias propostas para funcionais GGA [434], e as mais famosas são as de John Paul Perdew, Kieron Burke, e Matthias Ernzerhof [432], Perdew [433], Perdew e Wang Yue [435], de Axel Dieter Becke [436–438] e de Chengteh Lee, Weitao Yang, Robert Ghormley Parr e Axel Dieter Becke [439–442]. Em particular, este último parte dos trabalhos de Renato Colle e Oriano Salvetti [443] e de Stephen H. Vosko, L. Wilk e Mohammad Nusair [444].

Na evolução do trabalho para desenvolvimentos de troca–correlação, foi verificada a importância de se incluir a energia exata de troca de Hartree–Fock, a saber:

$$E_x^{(HF)}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \iint d^3r d^3r' \psi_a^{(KS)*}(\vec{r}) \psi_b^{(KS)*}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_b^{(KS)}(\vec{r}) \psi_a^{(KS)}(\vec{r}'), \quad (B.481)$$

e daí, nasceram o que se chama de funcionais híbridos [445, 446]. O procedimento de determinar funcionais híbridos envolve o ajuste de parâmetros com base em dados experimentais de sistemas moleculares bem conhecidos.

Um dos funcionais híbridos usado neste trabalho é chamado de PBE0 (O “0” é pelo fato de misturar a energia de troca de Hartree–Fock), desenvolvido por John Paul Perdew (P), Kieron Burke (B) e Matthias Ernzerhof (E) [445, 447], e toma a forma:

$$E_{xc}^{(PBE0)}[\rho] = \frac{1}{4} E_x^{(HF)}[\rho] + \frac{3}{4} E_x^{(PBE)}[\rho] + E_c^{(PBE)}[\rho] \quad (B.482)$$

onde $E_x^{(HF)}[\rho]$ é o termo de troca de Hartree–Fock dado por (B.481), $E_x^{(PBE)}[\rho]$ é o funcional de troca de Perdew, Burke e Ernzerhof e $E_x^{(PBE)}[\rho]$ é o funcional de correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof [432]. Embora o funcional PBE0 seja um funcional híbrido, este não possui parâmetros ajustáveis.

O outro funcional híbrido usado neste trabalho tem o nome de B3LYP, em homenagem aos seus desenvolvedores, a saber, Axel Dieter Becke (B), com três parâmetros (3) obtidos por Chengteh Lee (L), Weitao Yang (Y) e Robert Ghormley Parr (P) [446, 448–450], que toma a forma:

$$E_{xc}^{(B3LYP)}[\rho] = \frac{4}{5} E_x^{(VWN)}[\rho] + \frac{1}{5} E_x^{(HF)}[\rho] + \frac{18}{25} \Delta E_x^{(B88)}[\rho] + \frac{19}{100} E_c^{(VWN)}[\rho] + \frac{81}{100} E_c^{(LYP)}[\rho], \quad (B.483)$$

onde $E_x^{(VWN)}[\rho]$ é o funcional de troca de Vosko, Wilk e Nusair [444], $E_x^{(HF)}[\rho]$ é o termo de troca de Hartree–Fock dado por (B.481), $E_x^{(B88)}[\rho]$ é o funcional de troca de Becke [438] (o símbolo Δ indica a correção pelo gradiente da densidade implementada no funcional $E_x^{(B88)}$ de Becke [441, 442]), $E_c^{(VWN)}[\rho]$ é o funcional de correlação de Vosko, Wilk e Nusair [444], e $E_c^{(LYP)}[\rho]$ é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [439].

Por último, mas não menos importante, neste trabalho foi também utilizado o funcional CAM–B3LYP [451, 452], que possui correções para interações de longo alcance (como o momento de dipolo elétrico permanente, por exemplo), obtidas ao aplicar o método da atenuação coulombiana (do inglês

²⁵Do inglês, *GGA: Generalized Gradient Approximation*.

CAM: Coulomb Attenuation Method) no funcional B3LYP [446, 448–450], e descreve melhor os estados de Rydberg.

No método da atenuação coulombiana, desenvolvido por Takeshi Yanai, David Peter Tew e Nicholas Charles Handy o termo do inverso da distância entre $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ é escrito como sendo:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\gamma|\vec{r} - \vec{r}'|)]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\gamma|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{B.484})$$

onde α , β e γ são parâmetros ajustáveis pelo método, e $\operatorname{erf}(x)$ é a função erro de Gauss, definida por [213–222]:

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x d\xi e^{-\xi^2}. \quad (\text{B.485})$$

Outras aproximações mais robustas incluem os chamados funcionais multiplamente híbridos [453] e os funcionais meta-GGA, como a família de funcionais de Minnessota [454, 455]. Tais funcionais foram bem testados na literatura [456], embora a inserção de muitos parâmetros ajustáveis tenha tornado a busca por novos funcionais supercorrelacionada [457].

B.4 O Método *Coupled-Cluster*

Esta seção versa sobre um método mais robusto, e extremamente mais caro computacionalmente, para a obtenção do estado fundamental de um sistema multieletrônico: O Método *Coupled-Cluster*²⁶ do estado fundamental. Este método esconde em seu escopo muitos aspectos físicos, matemáticos e computacionais [28]. A começar pelo fato de que este é um método pós Hartree-Fock. No que concerne ao formalismo matemático, todo este capítulo será tratado naquilo que se conhece como Segunda Quantização, e finalmente, o seu desenvolvimento leva naturalmente ao tratamento não-hermitiano da mecânica quântica, o que implica em drásticas complicações na implementação computacional (incluída no pacote GAMESS) [458–463].

Inicialmente desenvolvido por Fritz Coester e Hermann Georg Kümmel [464–466] entre 1958 e 1960 para problemas fortemente correlacionados da física nuclear, baseando-se no trabalho anterior de Hans Albrecht Bethe [467] e Keith Allen Brueckner [468, 469] de 1956. Foi estendido para qualquer problema de muitos corpos, sobretudo para física atômica e molecular por Oktay Sinanoğlu [470–472] entre 1962 e 1964, e por Jiří Čížek, Josef Paldus e Isaiah Shavitt [473–478] entre 1966 e 1972. Desenvolvimentos posteriores acerca de configurações geradas exponencialmente e discussões pertinentes sobre funções de onda ditas “*coupled-cluster*” e suas aplicações em química foram feitas por Hiroshi Nakatsuji [479, 480] e Rodney Joseph Bartlett [481]. Alguns exemplos de aplicação e comparativos do método *coupled-cluster* com outros métodos perturbativos estão, por exemplo, nas referências²⁷ [485–488].

Contudo, antes desta seção, todo o desenvolvimento no que concerne à Mecânica Quântica foi discutido no formalismo conhecido como Primeira Quantização, desenvolvido entre 1900 e 1927 por Max Karl Ernst Ludwig Planck [489, 490], Albert Einstein [491–497], Louis Victor Pierre Raymond de Broglie [498], Werner Karl Heisenberg [394, 499–501], Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger [502–508], e Paul Adrien Maurice Dirac [395, 509–511]²⁸. Neste formalismo, as grandezas físicas mensuráveis candidatas a observáveis das teorias clássicas são convertidas em operadores atuantes em espaços de Hilbert, pelo processo de Quantização Canônica. Este procedimento transforma a teoria clássica em uma teoria dita quântica. Em Primeira Quantização, os graus de liberdade das partículas são tratados de maneira quântica, mas os infinitos graus de liberdade dos campos envolvidos não são quantizados. Além disso, em primeira quantização, o número de partículas não se altera, permanecendo constante.

B.4.1 Alguns Aspectos Fundamentais da Mecânica Quântica em Segunda Quantização

Em sistemas onde há a necessidade de tratar com número de partículas variável, como é o caso de todos aqueles que envolvem radiação, e também no trato de sistemas com muitas partículas idênticas, o que se conhece como o formalismo da Segunda Quantização²⁹ toma seu lugar. Desenvolvido entre 1927 e 1937 por Paul Adrien Maurice Dirac [209], Victor Frederick Weisskopf [513, 514], Jenő Pál Wigner [515–517], Vladimir Aleksandrovich Fock [518] e János Lajos Neumann Margittai (mais conhecido

²⁶Não há uma tradução adequada para a língua portuguesa do vocábulo anglo “*Coupled-Cluster*”. Apenas pode-se dizer que significa algo como “aglomerado-acoplado” ou “conjunto-acoplado”. Contudo, neste trabalho, vamos adotar adequadamente os referidos verbetes em língua inglesa, escrevendo-os em tipografia *itálico*, quando aparecerem.

²⁷Boas revisões sobre o Método *Coupled-Cluster* estão nas referências [482, 483], e um breve histórico da teoria está na referência [484].

²⁸As exceções ao período 1900–1927 são os artigos de 1935 de Schrödinger [508] sobre o experimento pensado “O Gato de Schrödinger”, e o de 1937 de Dirac [511] sobre a necessidade de números complexos na mecânica quântica. Os livros de 1930 de Heisenberg [501] e Dirac [510] são coletâneas publicadas somente em 1930, cujo desenvolvimento é de 1925–1927.

²⁹As denominações “Primeira” e “Segunda” prevalecem por razões históricas. Contudo, não se está quantizando os campos novamente ou “duas vezes”, como o termo “segunda” imediatamente sugere. O campo que está sendo quantizado não é uma função de onda de Schrödinger produzida como resultado da “primeira” quantização de uma partícula, mas sim um campo clássico. Essencialmente, os campos são descritos como um conjunto de osciladores acoplados, que será quantizado pela primeira vez [512].

como John von Neumann) [519], este formalismo possibilita quantizar canonicamente todos infinitos graus de liberdade dos campos envolvidos.

Em suma, sendo $N \in \mathbb{N}$, a “Primeira Quantização” lida com *kets* (ou funções de onda) de muitos corpos: Existem N partículas e estas são todos os seus *kets*. Os estados de muitos corpos são construídos especificando N *kets* e tomando o produto tensorial entre eles. A “Segunda Quantização” trata com números de ocupação, sendo $n_j \in \mathbb{N} \forall j \in \mathbb{Z}^+$: Existem n_1 partículas no estado 1, n_2 partículas no estado 2, n_3 partículas no estado 3, *et cætera*. Os estados 1, 2, 3, $\dots$, são todos estados de uma partícula pertencentes ao respectivo espaço de Hilbert. Os estados de muitos corpos são construídos colocando a ocupação nos estados por meio do uso de operadores de criação e aniquilação para esses estados [520].

Definição B.4.1 (Conjunto Completo de Observáveis Compatíveis) *Sejam $\mathfrak{g}$ uma Álgebra de Lie sobre o comutador, $\{A_\mu\}_{\mu=1}^\Lambda$, $A_\mu \in \mathfrak{g}$, um conjunto de $\Lambda \in \mathbb{Z}^+$ operadores que representam observáveis físicas, e $[A_\mu, A_\nu] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ o comutador entre os operadores, dado por $[A_\mu, A_\nu] \equiv A_\mu A_\nu - A_\nu A_\mu$, para quaisquer $\mu = 1, 2, \dots, \Lambda$ e $\nu = 1, 2, \dots, \Lambda$. O conjunto de observáveis $\{A_\mu\}_{\mu=1}^\Lambda$ forma um **Conjunto Completo de Observáveis Compatíveis (CCOC)** se, e somente se, forem satisfeitas as seguintes exigências:*

- (i) *O espectro de todos os operadores é formado por autovalores reais, isto é, todos os operadores são hermitianos, ou seja $A_\mu^\dagger = A_\mu$, $\forall \mu = 1, 2, \dots, \Lambda$;*
- (ii) *Todos os operadores comutam aos pares, isto é $[A_\mu, A_\nu] \equiv A_\mu A_\nu - A_\nu A_\mu = 0$, $\forall \mu = 1, 2, \dots, \Lambda$ e $\forall \nu = 1, 2, \dots, \Lambda$;*
- (iii) *O espectro de pelo menos um dos operadores é não-degenerado;*
- (iv) *Especificar os autovalores de todos os operadores $\{A_\mu\}_{\mu=1}^\Lambda$ determina um único autovetor comum a todos eles, a menos de fases globais e constantes multiplicativas irrelevantes;*
- (v) *Existe uma única base ortonormal e completa formada pelos autovetores comuns a todos os operadores $\{A_\mu\}_{\mu=1}^\Lambda$, a menos de fases globais e constantes multiplicativas irrelevantes.*

$$A|a_\mu\rangle = a_\mu|a_\mu\rangle, \quad \forall \mu = 1, 2, 3, \dots, N; \quad (\text{B.486a})$$

$$\langle a_\mu | a_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}, \quad \forall \mu, \nu = 1, 2, 3, \dots, N; \quad (\text{B.486b})$$

$$\sum_{\mu=1}^N |a_\mu\rangle \langle a_\mu| = \mathbb{1}. \quad (\text{B.486c})$$

Definição B.4.2 (Operadores Compatíveis) *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$, onde $[A, B] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ é o comutador entre os operadores. Se $[A, B] = AB - BA = 0$, então os operadores A e B são ditos **Operadores Compatíveis**.*

Definição B.4.3 (Operadores Centrais) *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$, onde $[A, B] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ é o comutador entre os operadores, e $\beta \in \mathbb{C}$ um número complexo. Se $[A, B] = AB - BA \neq 0$, mas $[A, B] = AB - BA = \beta \mathbb{1}$, então os operadores A e B são ditos **Operadores Centrais**.*

A Segunda Quantização simplifica muitos aspectos no tratamento de qualquer sistema de muitos corpos, mas como todo método, tem seu preço: A matemática da Segunda Quantização é muito sofisticada, introduz novos operadores, e não há como escapar do cálculo de elementos de matriz envolvendo auto-funções de operadores.

Postulado B.4.1 (Primeiro Postulado da Segunda Quantização) Qualquer CCOC (Conjunto Completo de Observáveis Compatíveis), $\{\mathcal{K}\}$, que descreva o comportamento de uma partícula quântica, também pode ser utilizado para descrever N partículas quânticas idênticas.

Postulado B.4.2 (Segundo Postulado da Segunda Quantização) A cada autovalor k_j de $\mathcal{K}$, corresponde um operador dito *Número de Ocupação*, $\mathcal{N}_j$, cujos autovetores caracterizam estados nos quais um número definido de n_j de partículas têm o autovalor k_j , pois a variância do operador número de ocupação é nula.

$$\text{var}(\mathcal{N}_j) = \langle \mathcal{N}_j^2 \rangle - \langle \mathcal{N}_j \rangle^2 = 0, \quad \forall j \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.487})$$

Em poucas palavras, n_j corresponde ao número de partículas que ocupam o estado de uma partícula $|k_j\rangle$ com autovalor k_j .

Definição B.4.4 (Espaço de Fock) Sejam $\{\mathbb{H}_n\}_{n=1}^N$ os espaços de Hilbert de uma partícula. O *Espaço de Fock*, denotado por $\mathbb{F}$, é uma construção algébrica abstrata que descreve um estado quântico com número variável ou desconhecido de partículas, distinguíveis ou não. É definido como sendo a soma direta dos espaços de Hilbert de uma partícula até o número total N de partículas, a saber:

$$\mathbb{F} \equiv \bigoplus_{n=1}^N \mathbb{H}_n = \mathbb{H}_1 \oplus \mathbb{H}_2 \oplus \cdots \oplus \mathbb{H}_N. \quad (\text{B.488})$$

Os vetores pertencentes ao espaço de Fock obedecem à seguinte atuação dos operadores de criação e aniquilação:

$$a_j^\dagger |n_1, n_1, \dots, n_{j-1}, n_j, n_{j+1} \dots\rangle = \sqrt{n_j + 1} |n_1, n_1, \dots, n_{j-1}, n_j + 1, n_{j+1}, \dots, n_N\rangle, \quad \forall j \in \mathbb{Z}^+, \quad (\text{B.489})$$

ou seja, o operador de *criação*, $a_j^\dagger$, adiciona uma partícula no estado $|k_j\rangle$.

$$a_j |n_1, n_1, \dots, n_{j-1}, n_j, n_{j+1} \dots\rangle = \sqrt{n_j} |n_1, n_1, \dots, n_{j-1}, n_j - 1, n_{j+1}, \dots, n_N\rangle, \quad \forall j \in \mathbb{Z}^+, \quad (\text{B.490})$$

ou seja, o operador de *aniquilação*, a_j , remove uma partícula do estado $|k_j\rangle$.

Definição B.4.5 (O Estado de Vácuo Quântico) O estado dito de *vácuo*, $|0\rangle \in \mathbb{F}$, é o único estado que tem zero partículas em todos os estados de uma partícula, a saber:

$$|0\rangle \equiv \underbrace{|0, 0, 0, 0, 0, 0, \dots, n_j = 0, \dots, 0, 0, 0, 0, 0, 0, \dots, n_N = 0\rangle}_{N \text{ estados de uma partícula}}, \quad (\text{B.491})$$

e atende à seguinte exigência:

$$a_j |0\rangle = a_j |0, 0, 0, 0, 0, 0, \dots, n_j = 0, \dots, 0, 0, 0, 0, 0, 0, \dots, n_N = 0\rangle = 0, \quad \forall j \in \mathbb{Z}^+, \quad (\text{B.492})$$

pois é impossível aniquilar o vácuo.

B.4.2 O Hamiltoniano e a Função de Onda *Coupled-Cluster*

Primeiramente, o método *Coupled-Cluster* fornece uma boa estimativa para a energia de um sistema molecular, com correlação eletrônica (diferentemente do Hartree-Fock, onde não há correlação eletrônica) de maneira sistemática e eficiente ao inserir determinantes de Slater de excitações simples, duplas, triplas *et cætera*, no *ket* do estado fundamental. A idéia é tratar o sistema de muitos

elétrons separando-o em vários aglomerados (*clusters*) acoplados (*coupled*) com “poucos” elétrons, da maneira [521]:

$$|\Phi_{CC}\rangle \equiv e^{\mathcal{T}}|\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.493})$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é o determinante de Slater obtido pelo método de Hartree–Fock e $\mathcal{T}$ é o chamado operador de *cluster*, ou Operador de Substituição:

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \mathcal{T}_3 + \cdots + \mathcal{T}_N, \quad (\text{B.494})$$

definido explicitamente como sendo:

$$\begin{aligned} \mathcal{T} \equiv & \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} t_a^r a_r^\dagger a_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{c>b}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} t_{abc}^{rst} a_r^\dagger a_s^\dagger a_t^\dagger a_c a_b a_a + \cdots + \\ & + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{c>b}^{N_o} \sum_{d>c}^{N_o} \sum_{e>d}^{N_o} \sum_{f>e}^{N_o} \cdots \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} \sum_{u>t}^{N_v} \sum_{v>u}^{N_v} \sum_{w>v}^{N_v} \cdots t_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots} a_r^\dagger a_s^\dagger a_t^\dagger a_u^\dagger a_v^\dagger a_w^\dagger \cdots a_f a_e a_d a_c a_b a_a, \end{aligned} \quad (\text{B.495})$$

onde N_o é o número de orbitais ocupados e N_v é o número de orbitais vazios, os coeficientes $t_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots} \in \mathbb{C}$ são chamados de amplitudes de *cluster*, e $a_\mu^\dagger$ e a_μ são os operadores de criação e aniquilação fermiônicos, respectivamente.

Em suma, $\mathcal{T}_1$ é o operador que gera as configurações com substituições simples, $\mathcal{T}_2$ é o operador que gera as configurações com substituições duplas, $\mathcal{T}_3$ é o operador que gera as configurações com substituições triplas e assim por diante até $\mathcal{T}_N$ que é o operador que gera as configurações com substituições N -uplas. Observe que, como $e^{\mathcal{T}}$ é uma expansão em Série de MacLaurin:

$$e^{\mathcal{T}} = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{\mathcal{T}^s}{s!} = \mathbb{1} + \mathcal{T} + \frac{\mathcal{T}^2}{2} + \frac{\mathcal{T}^3}{6} + \frac{\mathcal{T}^4}{24} + \frac{\mathcal{T}^5}{120} + \frac{\mathcal{T}^6}{720} + \frac{\mathcal{T}^7}{5040} + \frac{\mathcal{T}^8}{40320} + \cdots, \quad (\text{B.496})$$

a operação que define $|\Phi_{CC}\rangle$ inclui, naturalmente, determinantes de excitações simples, duplas, triplas *et cætera* no estado fundamental, incluindo correlação eletrônica ao problema [26, 480, 521, 522]. Além disso, cabe notar que o operador de *cluster* definido por (B.495) não é hermitiano, pois:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}^\dagger = & \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} (t_a^r)^* a_a^\dagger a_r + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} (t_{ab}^{rs})^* a_a^\dagger a_b^\dagger a_s a_r + \cdots + \\ & + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{c>b}^{N_o} \sum_{d>c}^{N_o} \sum_{e>d}^{N_o} \sum_{f>e}^{N_o} \cdots \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} \sum_{u>t}^{N_v} \sum_{v>u}^{N_v} \sum_{w>v}^{N_v} \cdots (t_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots})^* a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_d^\dagger a_e^\dagger a_f^\dagger \cdots a_w a_v a_u a_t a_s a_r \neq \mathcal{T}, \end{aligned} \quad (\text{B.497})$$

ou seja, $\mathcal{T}^\dagger$ é um operador de de-substituição, e como consequência, $e^{\mathcal{T}}$ não é um operador unitário, pois note que:

$$(e^{\mathcal{T}})^{-1} = e^{-\mathcal{T}} \neq (e^{\mathcal{T}})^\dagger = e^{\mathcal{T}^\dagger} \Rightarrow (e^{\mathcal{T}})^\dagger e^{\mathcal{T}} = e^{\mathcal{T}^\dagger} e^{\mathcal{T}} \neq \mathbb{1}. \quad (\text{B.498})$$

Pode-se inferir intuitivamente que resolver um problema molecular via *coupled-cluster* envolverá resolver uma equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo para o determinante de Slater $|\Phi_{CC}\rangle$ sob atuação do hamiltoniano de N elétrons na aproximação de Born–Oppenheimer, H_N , a saber:

$$H_N|\Phi_{CC}\rangle = E_{CC}|\Phi_{CC}\rangle, \quad (\text{B.499})$$

onde E_{CC} é a energia *coupled-cluster*, definida por:

$$E_{CC} \equiv E_{HF} + E_{\text{correlação}}, \quad (\text{B.500})$$

sendo E_{HF} é a energia Hartree–Fock, e $E_{\text{correlação}}$ a energia de correlação eletrônica, que aparecerá naturalmente devido à inclusão de determinantes de Slater monossustituídos, dissustituídos trissustituídos e *et cætera* no estado fundamental através da aplicação e^T . Contudo, para lidar com esta resolução, será necessário escrever H_N no formalismo da Segunda Quantização fermiônica (pois os elétrons são férmions de spin $\frac{1}{2}$), sendo que o operador de *cluster* já está escrito em termos dos operadores de criação e aniquilação. Para isto, precisamos de um bom arcabouço matemático para lidar com a maquinaria da Segunda Quantização, e alguns tópicos importantes deste formalismo matemático serão discutidos na próxima subseção deste apêndice [212, 520].

B.4.3 O Ferramental Necessário da Segunda Quantização Fermiônica

Os operadores de criação e aniquilação satisfazem as relações de anti-comutação, quaisquer que sejam os índices μ e ν :

$$\{a_\mu, a_\nu\} = a_\mu a_\nu + a_\nu a_\mu = 0; \quad (\text{B.501a})$$

$$\{a_\mu^\dagger, a_\nu^\dagger\} = a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger + a_\nu^\dagger a_\mu^\dagger = 0; \quad (\text{B.501b})$$

$$\{a_\mu, a_\nu^\dagger\} = a_\mu a_\nu^\dagger + a_\nu^\dagger a_\mu = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{B.501c})$$

E também, as seguintes relações de comutação, quaisquer que sejam os índices μ e ν :

$$[a_\mu, a_\nu] = a_\mu a_\nu - a_\nu a_\mu = 2a_\mu a_\nu; \quad (\text{B.502a})$$

$$[a_\mu^\dagger, a_\nu^\dagger] = a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger - a_\nu^\dagger a_\mu^\dagger = 2a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger; \quad (\text{B.502b})$$

$$[a_\mu, a_\nu^\dagger] = a_\mu a_\nu^\dagger - a_\nu^\dagger a_\mu = 2a_\mu a_\nu^\dagger - \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{B.502c})$$

Decorre imediatamente das equações (B.501a) e (B.501b) ao fazer $\nu = \mu$ que:

$$a_\mu^2 = 0, \quad \forall \mu; \quad (\text{B.503a})$$

$$(a_\mu^\dagger)^2 = 0, \quad \forall \mu. \quad (\text{B.503b})$$

E aqui fica explícita uma das vitórias da Segunda Quantização: O princípio de exclusão de Pauli, também conhecido como Correlação de Fermi, é automaticamente satisfeito se os operadores de criação e aniquilação satisfazem as três equações dadas por (B.501). Note que, apesar de $|\Phi_0\rangle$ ser naturalmente antissimétrico, não é necessário impor que o *ket* do Espaço de Fock seja antissimétrico para garantir que este realmente representa férmions (simétrico, se fosse o caso de representar bósons³⁰), pois a anti-simetria

³⁰A diferença crucial entre a Estatística de Fermi–Dirac e a Estatística de Bose–Einstein é, justamente, nas relações que os operadores de criação e aniquilação obedecem. Para férmions, vale (B.501). Já para bósons, vale:

$$[a_\mu, a_\nu] = a_\mu a_\nu - a_\nu a_\mu = 0; \quad (\text{B.504a})$$

$$[a_\mu^\dagger, a_\nu^\dagger] = a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger - a_\nu^\dagger a_\mu^\dagger = 0; \quad (\text{B.504b})$$

$$[a_\mu, a_\nu^\dagger] = a_\mu a_\nu^\dagger - a_\nu^\dagger a_\mu = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{B.504c})$$

(simetria) está implícita nos operadores.

Uma importante ressalva deve ser feita acerca de operadores de criação e aniquilação que geram excitações, como é o caso daqueles que aparecem em (B.495). Para sedimentar este raciocínio, vamos definir um operador que gera uma única excitação simples, que é uma espécie de “operador número”:

Definição B.4.6 *Sejam $a_r^\dagger$ e a_a os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. O operador que gera uma única excitação simples, n_{ra} , é um operador “tipo número de ocupação”, definido como sendo:*

$$n_{ra} \equiv a_r^\dagger a_a, \quad (\text{B.505})$$

não hermitiano, pois:

$$n_{ra}^\dagger = (a_r^\dagger a_a)^\dagger = a_a^\dagger a_r = n_{ar}, \quad (\text{B.506})$$

que gera a excitação simples, representada por $|\Phi_a^r\rangle$, da seguinte maneira:

$$|\Phi_a^r\rangle = n_{ra}|\Phi_0\rangle = a_r^\dagger a_a|\Phi_0\rangle. \quad (\text{B.507})$$

E daí, pode-se provar que o quadrado de operadores tipo (B.505) é nulo, pois, usando (B.503) e (B.501), tem-se que:

$$\begin{aligned} n_{ra}^2 &= (a_r^\dagger a_a)^2 = a_r^\dagger a_a a_r^\dagger a_a = a_r^\dagger (\delta_{ar} - a_r^\dagger a_a) a_a = \delta_{ra} a_r^\dagger a_a - (a_r^\dagger)^2 a_a^2 = 0 - 0 \Rightarrow \\ n_{ra}^2 &= 0, \quad \forall a \text{ e } \forall r. \end{aligned} \quad (\text{B.508})$$

O Delta de Kronecker δ_{ra} é naturalmente zero, pois r (a) jamais pode ser a (r), por uma razão muito simples [520–522]: É manifestamente proibido criar (aniquilar) um férmion em um spin-orbital ocupado (vazio). Formalmente, isto pode ser traduzido para:

$$n_{ra}|\Phi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a|\Phi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a a_r^\dagger a_a|\Phi_0\rangle = 0, \quad (\text{B.509})$$

contudo, note que a operação $a_a^\dagger a_r|\Phi_a^r\rangle = n_{ra}^\dagger|\Phi_a^r\rangle = n_{ar}|\Phi_a^r\rangle = |\Phi_0\rangle$ é permitida, pois está se aniquilando um férmion no spin-orbital previamente ocupado χ_r e criando um férmion no no spin-orbital previamente vazio χ_a .

Para isto, vamos definir duas listas formadas por índices latinos, para identificar adequadamente os operadores de criação e aniquilação restritos a atuarem em spin-orbitais vazios e ocupados:

Definição B.4.7 (Lista dos Índices Aniquiladores) *Seja N_o o número total de spin-orbitais ocupados. Os seguintes índices latinos compõe a lista dos índices aniquiladores, que indexam os operadores de aniquilação restritos a atuarem somente em spin-orbitais ocupados:*

$$\ell \equiv \{a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, \ell, m\}. \quad (\text{B.510})$$

Os índices pertencentes à esta lista podem assumir os valores: $1, 2, \dots, N_o$.

Definição B.4.8 (Lista dos Índices Criadores) *Seja N_o o número total de spin-orbitais ocupados, e N_v o número total de spin-orbitais vazios. Os seguintes índices latinos compõe a lista dos índices criadores, que indexam os operadores de criação restritos a atuarem somente em spin-orbitais vazios:*

$$\ell^\dagger \equiv \{n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x, y, z\}. \quad (\text{B.511})$$

Os índices pertencentes à esta lista podem assumir os valores: $N_o + 1, N_o + 2, \dots, N_v$.

Definição B.4.9 (Lista dos Índices Irrestritos) Todas as letras do alfabeto grego compõem a lista dos índices irrestritos, representada pelo símbolo $\mathcal{J}$. Operadores de criação indexados pelos índices gregos pertencentes à lista $\mathcal{J}$ não possuem restrição alguma, e podem atuar em quaisquer spin-orbitais.

Portanto, deve-se estabelecer as seguintes hipóteses [520–522]:

Definição B.4.10 (Convenção dos Índices–Restritos) Os operadores de aniquilação indexados pelos índices latinos pertencentes à lista $\mathcal{I}$ estão **restritos** a atuarem somente em spin-orbitais ocupados. E os operadores de criação indexados pelos índices latinos pertencentes à lista $\mathcal{I}^\dagger$ estão **restritos** a atuarem somente em spin-orbitais vazios. Operadores de criação indexados pelos índices gregos pertencentes à lista $\mathcal{J}$ não possuem restrição alguma, e podem atuar em quaisquer spin-orbitais.

Esta condição é de suma importância para uma simplificação que será feita a respeito do Hamiltoniano pelo qual se resolve um problema via *coupled-cluster*. Agora que estes conceitos estão estabelecidos, vamos provar alguns resultados importantes que serão adequadamente utilizados no decorrer desta seção.

Proposição B.4.1 Sejam $a^\dagger$ e a os operadores de criação e aniquilação fermiônicos, respectivamente. Se estes operadores forem indexados por índices-restritos, então eles anti-comutam, isto é:

$$\{a_r^\dagger, a_a\} = a_r^\dagger a_a + a_a a_r^\dagger = 0, \quad \forall a \in \mathcal{I} \text{ e } \forall r \in \mathcal{I}^\dagger. \quad (\text{B.512})$$

A prova é imediata, pois já concluímos em (B.508) que o Delta de Kronecker δ_{ra} é naturalmente zero, pois r (a) jamais pode ser a (r), por uma razão muito simples [520–522]: É manifestamente proibido criar (aniquilar) um férmion em um spin-orbital ocupado (vazio).

Proposição B.4.2 Operadores de criação e aniquilação fermiônicos que obedecem a *convenção dos índices–restritos* comutam aos pares, isto é:

$$[a_r^\dagger a_a, a_s^\dagger a_b] = a_r^\dagger a_a a_s^\dagger a_b - a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a = 0, \quad \forall r \in \mathcal{I}^\dagger, \forall s \in \mathcal{I}^\dagger, \forall a \in \mathcal{I} \text{ e } \forall b \in \mathcal{I}. \quad (\text{B.513})$$

A prova desta proposição é relativamente simples, pois usando a proposição anterior B.4.1, tem-se que $a_b a_r^\dagger = -a_r^\dagger a_b$ e $a_a a_s^\dagger = -a_s^\dagger a_a$. Portanto, deve-se ter:

$$[a_r^\dagger a_a, a_s^\dagger a_b] = a_s^\dagger a_r^\dagger a_b a_a - a_r^\dagger a_s^\dagger a_a a_b. \quad (\text{B.514})$$

Agora, usando (B.501a) e (B.501b), tem-se que: $a_b a_a = -a_a a_b$ e $a_s^\dagger a_r^\dagger = -a_r^\dagger a_s^\dagger$. E daí, inserindo estas informações em (B.514):

$$[a_r^\dagger a_a, a_s^\dagger a_b] = a_r^\dagger a_s^\dagger a_a a_b - a_r^\dagger a_s^\dagger a_a a_b = 0, \quad (\text{B.515})$$

o que completa a prova. Note que, como $n_{ra} = a_r^\dagger a_a$, e $n_{sb} = a_s^\dagger a_b$, temos imediatamente o seguinte corolário da proposição B.4.2:

Corolário B.4.1 Operadores “tipo número” que criam uma única excitação simples comutam, isto é:

$$[n_{ra}, n_{sb}] = n_{ra} n_{sb} - n_{sb} n_{ra} = 0, \quad \forall r \in \mathcal{I}^\dagger, \forall s \in \mathcal{I}^\dagger, \forall a \in \mathcal{I} \text{ e } \forall b \in \mathcal{I}. \quad (\text{B.516})$$

Proposição B.4.3 Operadores de criação e aniquilação fermiônicos que obedecem a convenção dos índices-restritos não anti-comutam aos pares. O valor do anti-comutador pertinente é:

$$\{a_r^\dagger a_a, a_s^\dagger a_b\} = a_r^\dagger a_a a_s^\dagger a_b + a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a = 2a_r^\dagger a_a a_s^\dagger a_b, \quad \forall r \in \mathcal{I}^\dagger, \forall s \in \mathcal{I}^\dagger, \forall a \in \mathcal{I} \text{ e } \forall b \in \mathcal{I}. \quad (\text{B.517})$$

A prova é imediata, pois basta usar o resultado da proposição B.4.2 e trocar os sinais negativos por sinais positivos na equação (B.514). Analogamente a B.4.1, a proposição B.4.3 dá origem a um corolário, agora enunciado³¹:

Corolário B.4.2 Operadores “tipo número” que criam uma única excitação simples não anti-comutam. O valor do anti-comutador pertinente é:

$$\{n_{ra}, n_{sb}\} = n_{ra} n_{sb} + n_{sb} n_{ra} = 2n_{ra} n_{sb}, \quad \forall r \in \mathcal{I}^\dagger, \forall s \in \mathcal{I}^\dagger, \forall a \in \mathcal{I} \text{ e } \forall b \in \mathcal{I}. \quad (\text{B.518})$$

Definição B.4.11 Seja $n_{ra} = a_r^\dagger a_a$ o operador que gera uma única excitação simples. O operador, $\mathcal{N}_a$, que gera todas as excitações simples possíveis a partir do buraco a é definido como sendo a soma de n_{ra} sobre todos os spin-orbitais de partícula, a saber:

$$\mathcal{N}_a \equiv \sum_{r=N_o+1}^{N_v} n_{ra} = \sum_{r=N_o+1}^{N_v} a_r^\dagger a_a, \quad (\text{B.519})$$

Definição B.4.12 Seja $\mathcal{N}_a$ o operador que gera todas as excitações simples a partir do buraco a . O operador $\mathcal{N}$, que gera todas as excitações simples possíveis é, por consequência, definido como sendo a soma de $\mathcal{N}_a$ sobre todos os spin-orbitais de buraco, a saber:

$$\mathcal{N} \equiv \sum_{a=1}^{N_o} \mathcal{N}_a = \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} n_{ra} = \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} a_r^\dagger a_a. \quad (\text{B.520})$$

E daí, o determinante de Slater que representa todas as excitações simples é:

$$|S\rangle \equiv \mathcal{N}|\Phi_0\rangle. \quad (\text{B.521})$$

A construção de excitações duplas, triplas, quádruplas, $\dots$, N -uplas segue analogamente, pois:

$$|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = n_{sb} n_{ra} |\Phi_0\rangle = a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a |\Phi_0\rangle; \quad (\text{B.522a})$$

$$|\Phi_{abc}^{rst}\rangle = n_{tc} n_{sb} n_{ra} |\Phi_0\rangle = a_t^\dagger a_c a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a |\Phi_0\rangle; \quad (\text{B.522b})$$

$$|\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle = n_{ud} n_{tc} n_{sb} n_{ra} |\Phi_0\rangle = a_u^\dagger a_d a_t^\dagger a_c a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a |\Phi_0\rangle; \quad (\text{B.522c})$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$|\Phi_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots}\rangle = \cdots n_{wf} n_{ve} n_{ud} n_{tc} n_{sb} n_{ra} |\Phi_0\rangle = \cdots a_w^\dagger a_f a_v^\dagger a_e a_u^\dagger a_d a_t^\dagger a_c a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a |\Phi_0\rangle. \quad (\text{B.522d})$$

³¹Observe que os resultados das proposições B.4.1, B.4.2, B.4.3 e B.4.4, e dos corolários B.4.1 e B.4.2 valem apenas quando os espaços de orbitais ocupados e virtuais são disjuntos, como é o caso aqui tratado: Sistemas de camada fechada. Nos casos de camadas abertas, com e sem restrição de spin, as relações de comutação de operadores de criação e aniquilação pertinentes são significativamente mais complicadas. Para mais detalhes sobre *coupled-cluster* em sistemas de camada aberta restritos (do inglês, *ROHFCC: Restricted Open-Shell Hartree-Fock for Coupled-Cluster*) e irrestritos (do inglês, *UHFCC: Unrestricted Hartree-Fock for Coupled-Cluster*) consulte, por exemplo, as referências [523–529].

Analogamente, os determinantes de Slater que representam todas as excitações duplas, triplas, quádruplas, $\dots$, N -uplas são:

$$|D\rangle \equiv \mathcal{N}|S\rangle = \mathcal{N}^2|\Phi_0\rangle; \quad (\text{B.523a})$$

$$|T\rangle = \mathcal{N}|D\rangle = \mathcal{N}^2|S\rangle = \mathcal{N}^3|\Phi_0\rangle; \quad (\text{B.523b})$$

$$|Q\rangle = \mathcal{N}|T\rangle = \mathcal{N}^2|D\rangle = \mathcal{N}^3|S\rangle = \mathcal{N}^4|\Phi_0\rangle; \quad (\text{B.523c})$$

$$\begin{array}{cccccccc} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ |N\rangle = \dots \mathcal{N}|N-1\rangle = \mathcal{N}^2|N-2\rangle = \mathcal{N}^3|N-3\rangle = \mathcal{N}^4|N-4\rangle = \dots = \prod_{r=1}^N \mathcal{N}^r |\Phi_0\rangle = \mathcal{N}^N |\Phi_0\rangle. \end{array} \quad (\text{B.523d})$$

O próximo importante teorema, que envolve exponenciais de operadores que não são compatíveis, foi desenvolvido independentemente pelo matemático inglês Henry Frederick Baker, pelo matemático irlandês John Edward Campbell e pelo matemático prussiano Felix Hausdorff (que também atendia pelo pseudônimo Paul Mongré) entre 1896 e 1905, mas que só teve seus termos explicitamente calculados de maneira sistemática em 1949 pelo matemático soviético Eugene Borisovich Dynkin [530–538].

Teorema B.4.1 (Fórmula de Baker–Campbell–Hausdorff–Dynkin) *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$, com $[A, B] \neq 0$, onde $[A, B] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ é o comutador entre os operadores. Para operadores que não comutam, é natural que ocorra $e^A e^B \neq e^{A+B}$. A Fórmula de Baker–Campbell–Hausdorff–Dynkin dá uma expressão formal para $\ln(e^A e^B)$ (e, conseqüentemente, para o resultado de $e^A e^B$) em termos de uma série infinita e convergente, infelizmente sem forma fechada, de comutadores aninhados³², cujos primeiros termos são dados por:*

$$\begin{aligned} \ln(e^A e^B) = & A + B + \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{12}([A, B], B) - \frac{1}{12}([A, B], A) - \frac{1}{24}[[[A, B], A], B] + \\ & + \frac{1}{720}([[[[A, B], B], B], B) - \frac{1}{720}([[[[A, B], A], A], A) + \frac{1}{360}([[[[A, B], B], B], A) - \frac{1}{360}([[[[A, B], A], A], B) + \\ & + \frac{1}{120}([[[[A, B], A], B], A) - \frac{1}{120}([[[[A, B], B], A], B) + \frac{1}{240}([[[[A, B], B], A], B), A + \\ & + \frac{1}{720}([[[[[[A, B], A], A], B], A] - [[[[[A, B], B], B], A], A]) + \frac{1}{1440}([[[[[[A, B], B], B], B], A] - [[[[[A, B], A], B], A], A]) + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.524})$$

Corolário B.4.3 (Função Exponencial de Operadores Compatíveis) *Se A e B são compatíveis, então $[A, B] = 0$, e daí, todos os termos com comutadores da Fórmula de Baker–Campbell–Hausdorff–Dynkin desaparecem, de tal maneira que podemos escrever o seguinte:*

$$\ln(e^A e^B) = A + B \Rightarrow e^A e^B = e^{A+B} \Leftrightarrow [A, B] = 0. \quad (\text{B.525})$$

Para operadores compatíveis, vale a mesma regra dos números ordinários.

Corolário B.4.4 (Função Exponencial de Operadores Centrais) *Se A e B são centrais, então $[A, B] = \beta \mathbb{1} \neq 0$, com $\beta \in \mathbb{C}$ um mero número complexo. E daí $[[A, B], B] = \beta[\mathbb{1}, B] = 0$ e $[[A, B], A] = \beta[\mathbb{1}, A] = 0$. Portanto, todos os termos com comutadores aninhados da Fórmula de Baker–Campbell–*

³²Tradução adequada do vernáculo da língua inglesa *nested commutators*. Que também pode-se entender como “comutadores iterados”.

Hausdorff–Dynkin desaparecem, de tal maneira que podemos escrever o seguinte:

$$\ln(e^A e^B) = A + B + \frac{\beta \mathbb{1}}{2} \Rightarrow e^A e^B = e^{A+B+\frac{\beta \mathbb{1}}{2}} = e^{\frac{\beta}{2}} e^{A+B} \Rightarrow e^{A+B} = e^{-\frac{\beta}{2}} e^A e^B \Leftrightarrow [A, B] = \beta \mathbb{1}, \quad \beta \in \mathbb{C}. \quad (\text{B.526})$$

A prova do teorema que estabelece a Fórmula de Baker–Campell–Hausdorff–Dynkin é extremamente exaustiva e tediosa, e não há outra maneira que não a força bruta de expandir em Série de MacLaurin as duas exponenciais. Por esta razão, será omitida. A demonstração completa está nos artigos de 1947 [537] e 1949 [538] de Dynkin, sendo que este último apresenta um método efetivo para o cálculo sistemático dos termos da expansão de Baker–Campell–Hausdorff–Dynkin.

Definição B.4.13 (Transformação de Similaridade) *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores não singulares de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$. Uma Transformação de Similaridade, ou analogamente de Semelhança, é a operação $C : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ que estabelece um novo operador $C \in \mathfrak{g}$ definido por:*

$$C \equiv B^{-1}AB \Rightarrow A = BCB^{-1}. \quad (\text{B.527})$$

Teorema B.4.2 (Teorema da Conservação dos Autovalores) *Sejam $A \in \mathfrak{g}$, $B \in \mathfrak{g}$ e $C \in \mathfrak{g}$ operadores não singulares de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$. Qualquer Transformação de Similaridade, $C \equiv B^{-1}AB$, preserva os auto-valores de A . Isto é, operadores semelhantes possuem os mesmos auto-valores.*

Uma consequência direta do Teorema B.4.1 é o resultado que foi determinado independentemente pelo matemático irlandês John Edward Campbell [535] e pelo matemático francês Jacques Salomon Hadamard [539], que tornou-se um lema em homenagem a estes dois cientistas:

Lema B.4.1 (Identidade de Campbell–Hadamard) *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$, com $[A, B] \neq 0$, onde $[A, B] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ é o comutador entre os operadores. Uma vez que $e^{-B} = (e^B)^{-1} \Rightarrow e^{-B}e^B = e^B e^{-B} = e^0 = \mathbb{1}$, a Identidade de Campbell–Hadamard dá uma expressão para a Transformação de Similaridade arbitrária, $e^{-B}Ae^B$, em termos de uma série infinita convergente de comutadores aninhados, como uma fórmula fechada, dada por:*

$$e^{-B}Ae^B = \frac{1}{1}A + \frac{1}{1}[A, B] + \frac{1}{2}[[A, B], B] + \frac{1}{6}[[[A, B], B], B] + \frac{1}{24}[[[[A, B], B], B], B] + \frac{1}{120}[[[[[A, B], B], B], B] + \dots, \quad (\text{B.528})$$

ou ainda, reconhecendo a soma que aparece em (B.528) como a Série de MacLaurin de uma função exponencial de base e , cujo argumento é had_B :

$$e^{-B}Ae^B = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{\text{had}_B^s A}{s!} = e^{\text{had}_B} A, \quad (\text{B.529})$$

onde had_B é o chamado *Operador de Hadamard*, definido como sendo:

$$\text{had}_B(A) \equiv [A, B], \quad (\text{B.530})$$

cujas ação é a seguinte:

$$\text{had}_B^0(A) = A; \quad \text{had}_B^1(A) = [A, B]; \quad \text{had}_B^2(A) = \text{had}_B \text{had}_B(A) = [[A, B], B]; \quad \text{had}_B^3(A) = [[[A, B], B], B]; \quad \dots, \quad (\text{B.531})$$

Corolário B.4.5 (Transformação de Similaridade de Operadores Compatíveis) *Se A e B são compatíveis, então $[A, B] = 0$, e daí, todos os termos com comutadores da Identidade de Campbell–Hadamard desaparecem, de tal maneira que podemos escrever o seguinte:*

$$e^{-B}Ae^B = A \Leftrightarrow [A, B] = 0. \quad (\text{B.532})$$

Corolário B.4.6 (Transformação de Similaridade de Operadores Centrais) Se A e B são centrais, então $[A, B] = \beta \mathbb{1} \neq \mathbb{0}$, com $\beta \in \mathbb{C}$ um mero número complexo. E daí $[[A, B], B] = \beta [\mathbb{1}, B] = \mathbb{0}$. Portanto, todos os termos com comutadores aninhados da Identidade de Campbell–Hadamard desaparecem, de tal maneira que podemos escrever o seguinte:

$$e^{-B} A e^B = A + \beta \mathbb{1} \Leftrightarrow [A, B] = \beta \mathbb{1}, \quad \beta \in \mathbb{C}. \quad (\text{B.533})$$

Essa é uma prova que vale a pena de ser feita em detalhes, pois dois outros lemas e um corolário surgem naturalmente nos intermédios da demonstração. Para isto, vamos definir a seguinte função $F : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$, valorada a operadores, sendo $\zeta \in \mathbb{C}$ um mero parâmetro complexo:

$$\begin{aligned} F : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} &\rightarrow \mathfrak{g} \\ (A, B) &\mapsto F(\zeta) = e^{-\zeta B} A e^{\zeta B} \end{aligned} \quad (\text{B.534})$$

tal que $F(1) = e^{-B} A e^B$.

Como os operadores não são singulares e exponenciais são funções analíticas, concluí-se imediatamente que $F(\zeta)$ é uma função analítica, isto é, tem boa classe de diferenciabilidade e apresenta Série de Taylor, ou seja $F(\zeta) \in \mathcal{C}^\mathbb{N}$, onde $\mathcal{C}^\mathbb{N}$ é o espaço das funções analíticas. Em particular, esta $F(\zeta)$ definida em (B.534) admite uma Série de MacLaurin, a saber:

$$F(\zeta) = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{F^{(s)}(0)}{s!} \zeta^s = \frac{F(0)}{0!} + \frac{F'(0)}{1!} \zeta + \frac{F''(0)}{2!} \zeta^2 + \frac{F'''(0)}{3!} \zeta^3 + \frac{F''''(0)}{4!} \zeta^4 + \frac{F'''''(0)}{5!} \zeta^5 + \dots, \quad (\text{B.535})$$

onde o símbolo $F^{(s)}(0)$ representa a derivada de ordem s em relação à ζ de $F(\zeta)$ aplicada em $\zeta = 0$, isto é:

$$F^{(s)}(0) \equiv \left. \frac{d^s F(\zeta)}{d\zeta^s} \right|_{\zeta=0}, \quad (\text{B.536})$$

e cada um dos primos (t) representa uma ordem de derivação. Tratando ζ como uma variável complexa, e usando o fato de que $F(\zeta)$ é analítica, pode-se derivá-la em ordem à ζ , para descobrirmos os seis primeiro termos da série em (B.535) (tomando cuidado, pois $[A, B] \neq 0$):

$$F^{(0)}(\zeta) = \frac{d^0 F(\zeta)}{d\zeta^0} = F(\zeta) \Rightarrow F(0) = e^{-0} A e^0 = A; \quad (\text{B.537})$$

$$F^{(1)}(\zeta) = \frac{d^1 F(\zeta)}{d\zeta^1} = -B e^{-\zeta B} A e^{\zeta B} + e^{-\zeta B} A e^{\zeta B} B = e^{-\zeta B} A B e^{\zeta B} - e^{-\zeta B} B A e^{\zeta B} = e^{-\zeta B} (A B - B A) e^{\zeta B} \Rightarrow$$

$$F'(\zeta) = e^{-\zeta B} [A, B] e^{\zeta B} = [F(\zeta), B] \Rightarrow F'(0) = e^{-0} [A, B] e^0 = [A, B]; \quad (\text{B.538})$$

$$\begin{aligned} F^{(2)}(\zeta) &= \frac{d^2 F(\zeta)}{d\zeta^2} = \frac{dF'(\zeta)}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} (e^{-\zeta B} [A, B] e^{\zeta B}) = -B e^{-\zeta B} [A, B] e^{\zeta B} + e^{-\zeta B} [A, B] B e^{\zeta B} = \\ &= e^{-\zeta B} [A, B] B e^{\zeta B} - e^{-\zeta B} B [A, B] e^{\zeta B} = e^{-\zeta B} ([A, B] B - B [A, B]) e^{\zeta B} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$F''(\zeta) = e^{-\zeta B} [[A, B], B] e^{\zeta B} = [[F(\zeta), B], B] = [F'(\zeta), B] \Rightarrow F''(0) = e^{-0} [[A, B], B] e^0 = [[A, B], B]; \quad (\text{B.539})$$

$$\begin{aligned}
F^{(3)}(\zeta) &= \frac{d^3 F(\zeta)}{d\zeta^3} = \frac{d^2 F'(\zeta)}{d\zeta^2} = \frac{dF''}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} (e^{-\zeta B} e^{-\zeta B} [[A, B], B] e^{\zeta B}) = -Be^{-\zeta B} [[A, B], B] e^{\zeta B} + \\
&+ e^{-\zeta B} [[A, B], B] B e^{\zeta B} = e^{-\zeta B} [[A, B], B] B e^{\zeta B} - e^{-\zeta B} B [[A, B], B] e^{\zeta B} = e^{-\zeta B} \left([[A, B], B] B - B [[A, B], B] \right) e^{\zeta B} \Rightarrow \\
F'''(\zeta) &= e^{-\zeta B} [[[A, B], B], B] e^{\zeta B} = [[[F(\zeta), B], B], B] = [F''(\zeta), B] \Rightarrow F'''(0) = [[[A, B], B], B]; \quad (\text{B.540})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{(4)}(\zeta) &= \frac{d^4 F(\zeta)}{d\zeta^4} = \frac{dF'''}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} (e^{-\zeta B} e^{-\zeta B} [[[A, B], B], B] e^{\zeta B}) = \\
&= -Be^{-\zeta B} [[[A, B], B], B] e^{\zeta B} + e^{-\zeta B} [[[A, B], B], B] B e^{\zeta B} = \\
&= e^{-\zeta B} [[[A, B], B], B] B e^{\zeta B} - e^{-\zeta B} B [[[A, B], B], B] e^{\zeta B} = e^{-\zeta B} \left([[[A, B], B], B] B - B [[[A, B], B], B] \right) e^{\zeta B} \Rightarrow \\
F''''(\zeta) &= e^{-\zeta B} [[[[A, B], B], B], B] e^{\zeta B} = [[[[F(\zeta), B], B], B], B] = [F'''(\zeta), B] \Rightarrow F''''(0) = [[[[A, B], B], B], B]; \quad (\text{B.541})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{(5)}(\zeta) &= \frac{d^5 F(\zeta)}{d\zeta^5} = \frac{dF''''}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} (e^{-\zeta B} e^{-\zeta B} [[[[A, B], B], B], B] e^{\zeta B}) = -Be^{-\zeta B} [[[[A, B], B], B], B] e^{\zeta B} + \\
&+ e^{-\zeta B} [[[[A, B], B], B], B] B e^{\zeta B} = e^{-\zeta B} [[[[A, B], B], B], B] B e^{\zeta B} - \\
&- e^{-\zeta B} B [[[[A, B], B], B], B] e^{\zeta B} = e^{-\zeta B} \left([[[[A, B], B], B], B] B - B [[[[A, B], B], B], B] \right) e^{\zeta B} \Rightarrow \\
F'''''(\zeta) &= e^{-\zeta B} [[[[[A, B], B], B], B], B] e^{\zeta B} = [[[[[F(\zeta), B], B], B], B], B] = [F''''(\zeta), B] \Rightarrow F'''''(0) = [[[[[A, B], B], B], B], B]. \quad (\text{B.542})
\end{aligned}$$

Portanto, injetando (B.537), (B.538), (B.539), (B.540), (B.541) e (B.542) na série de MacLaurin para $F(\zeta)$ em (B.535), os primeiros seis termos são:

$$\begin{aligned}
F(\zeta) &= e^{-\zeta B} A e^{\zeta B} = \frac{A}{0!} + \frac{[A, B]}{1!} \zeta + \frac{[[A, B], B]}{2!} \zeta^2 + \frac{[[[[A, B], B], B]]}{3!} \zeta^3 + \\
&+ \frac{[[[[[A, B], B], B], B]]}{4!} \zeta^4 + \frac{[[[[[[A, B], B], B], B], B]]}{5!} \zeta^5 + \dots, \quad (\text{B.543})
\end{aligned}$$

e daí, como $e^{-B} A e^B = F(1)$, fazendo $\zeta = 1$ em (B.543), obtemos o que desejamos demonstrar:

$$e^{-B} A e^B = A + [A, B] + \frac{1}{2} [[A, B], B] + \frac{1}{6} [[[A, B], B], B] + \frac{1}{24} [[[[A, B], B], B], B] + \frac{1}{120} [[[[[[A, B], B], B], B], B] + \dots \quad (\text{B.544})$$

Um corolário que vem de graça com a prova da Identidade de Campbell–Hadamard é uma expressão para a função $G : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$, tal que $G(\zeta) = e^{\zeta B} A e^{\zeta B}$, $\zeta \in \mathbb{C}$, mas com anti-comutadores:

Corolário B.4.7 *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$, com $\{A, B\} \neq 0$, onde $\{A, B\} : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ é o anti-comutador entre os operadores, e $G : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$, uma função valorada à operadores tal que $G(\zeta) = e^{\zeta B} A e^{\zeta B}$, para $\zeta \in \mathbb{C}$. As seguintes igualdades são verdadeiras, quaisquer que sejam A e B não-singulares:*

$$\begin{aligned}
G(\zeta) &= e^{\zeta B} A e^{\zeta B} = \frac{A}{0!} + \frac{\{A, B\}}{1!} \zeta + \frac{\{\{A, B\}, B\}}{2!} \zeta^2 + \frac{\{\{\{A, B\}, B\}, B\}}{3!} \zeta^3 + \\
&+ \frac{\{\{\{\{A, B\}, B\}, B\}, B\}}{4!} \zeta^4 + \frac{\{\{\{\{\{A, B\}, B\}, B\}, B\}}{5!} \zeta^5 + \dots \quad (\text{B.545})
\end{aligned}$$

$$e^B A e^B = A + \{A, B\} + \frac{1}{2} \{\{A, B\}, B\} + \frac{1}{6} \{\{\{A, B\}, B\}, B\} + \frac{1}{24} \{\{\{\{A, B\}, B\}, B\}, B\} + \frac{1}{120} \{\{\{\{\{A, B\}, B\}, B\}, B\}, B\} + \dots \quad (\text{B.546})$$

E junto com este último corolário, obtemos de brinde dois lemas como parte da prova da Identidade de Campbell–Hadamard é com relação às derivadas de uma função definida como em (B.534) e em (B.545):

Lema B.4.2 *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$, com $[A, B] \neq 0$, onde $[A, B] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ é o comutador entre os operadores, e $F : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ a função cuja lei de formação é $F(\zeta) = e^{-\zeta B} A e^{\zeta B}$, para $\zeta \in \mathbb{C}$. A derivada de ordem $s \in \mathbb{N}$ de $F(\zeta)$ pode ser escrita em termos do comutador da derivada de ordem $s - 1$ com o operador B , isto é:*

$$\frac{d^s F(\zeta)}{d\zeta^s} = \left[\frac{d^{s-1} F(\zeta)}{d\zeta^{s-1}}, B \right]. \quad (\text{B.547})$$

Lema B.4.3 *Sejam $A \in \mathfrak{g}$ e $B \in \mathfrak{g}$ operadores de alguma Álgebra de Lie $\mathfrak{g}$, com $\{A, B\} \neq 0$, onde $\{A, B\} : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ é o anti-comutador entre os operadores, e $G : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ a função cuja lei de formação é $G(\zeta) = e^{\zeta B} A e^{\zeta B}$, para $\zeta \in \mathbb{C}$. A derivada de ordem $s \in \mathbb{N}$ de $G(\zeta)$ pode ser escrita em termos do anti-comutador da derivada de ordem $s - 1$ com o operador B , isto é:*

$$\frac{d^s G(\zeta)}{d\zeta^s} = \left\{ \frac{d^{s-1} G(\zeta)}{d\zeta^{s-1}}, B \right\}. \quad (\text{B.548})$$

Note que as expressões (B.545) e (B.544) são muito parecidas com a Série de MacLaurin da função exponencial:

$$e^Z = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{Z^s}{s!}, \quad (\text{B.549})$$

e daí, se usarmos a definição do operador de Hadamard (B.530) e definirmos adequadamente o seu equivalente para anti-comutadores, denotado por antihad_B como sendo:

$$\text{antihad}_B(A) \equiv \{A, B\}, \quad (\text{B.550})$$

cuja ação é a seguinte:

$$\begin{aligned} \text{antihad}_B^0(A) &= A; \quad \text{antihad}_B^1(A) = \{A, B\}; \quad \text{antihad}_B^2(A) = \text{antihad}_B \text{antihad}_B(A) = \{\{A, B\}, B\}; \\ \text{antihad}_B^3(A) &= \text{antihad}_B \text{antihad}_B \text{antihad}_B(A) = \{\{\{A, B\}, B\}, B\}; \quad \text{antihad}_B^4(A) = \{\{\{\{A, B\}, B\}, B\}, B\}; \quad \dots, \end{aligned} \quad (\text{B.551})$$

pode-se escrever as expressões (B.544) e (B.545), respectivamente, como sendo:

$$e^{-\zeta B} A e^{\zeta B} = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{\text{had}_B^s}{s!} \zeta^s A = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{(\zeta \text{had}_B)^s}{s!} A = e^{\zeta \text{had}_B} (A), \quad (\text{B.552})$$

e daí, para $\zeta = 1$, temos provada a expressão (B.529)³³:

$$e^{-B} A e^B = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{\text{had}_B^s}{s!} A = e^{\text{had}_B}(A). \quad (\text{B.555})$$

Analogamente, para a expressão (B.546):

$$e^{\zeta B} A e^{\zeta B} = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{\text{antihad}_B^s}{s!} \zeta^s A = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{(\zeta \text{antihad}_B)^s}{s!} A = e^{\zeta \text{antihad}_B}(A), \quad (\text{B.556})$$

e daí, para $\zeta = 1$, tem-se que:

$$e^B A e^B = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{\text{antihad}_B^s}{s!} A = e^{\text{antihad}_B}(A). \quad (\text{B.557})$$

Proposição B.4.4 *O comutador entre operadores de criação e aniquilação fermiônicos que obedecem a convenção dos índices-restritos e operadores de criação e aniquilação fermiônicos que obedecem a convenção dos índices-irrestritos diminui o número de operadores de criação e aniquilação rotulados por índices-irrestritos em uma unidade, isto é:*

$$[a_\mu^\dagger a_\nu, a_r^\dagger a_a] = a_\mu^\dagger a_a \delta_{\nu r} - a_r^\dagger a_\nu \delta_{\mu a}, \quad \forall r \in \mathcal{I}^\dagger, \forall a \in \mathcal{I}, \forall \mu \in \mathcal{J}, \text{ e } \forall \nu \in \mathcal{J}. \quad (\text{B.558})$$

A prova é bastante direta. Basta aplicar a definição do comutador em (B.558) e usar as relações de anti-comutação (B.501), pois destas, tem-se que: $a_a, a_\mu^\dagger = \delta_{\mu a} - a_\mu^\dagger a_a$, $a_\nu, a_r^\dagger = \delta_{\nu r} - a_r^\dagger a_\nu$, $a_\mu^\dagger, a_r^\dagger = -a_r^\dagger a_\mu^\dagger$, e $a_a a_\nu = -a_\nu a_a$. E daí:

$$\begin{aligned} [a_\mu^\dagger a_\nu, a_r^\dagger a_a] &= a_\mu^\dagger a_\nu a_r^\dagger a_a - a_r^\dagger a_a a_\mu^\dagger a_\nu = a_\mu^\dagger (\delta_{\nu r} - a_r^\dagger a_\nu) a_a - a_r^\dagger (\delta_{\mu a} - a_\mu^\dagger a_a) a_\nu = \\ &= a_\mu^\dagger \delta_{\nu r} a_a - a_\mu^\dagger a_r^\dagger a_\nu a_a - a_r^\dagger \delta_{\mu a} a_\nu + a_r^\dagger a_\mu^\dagger a_a a_\nu = a_\mu^\dagger \delta_{\nu r} a_a - a_r^\dagger \delta_{\mu a} a_\nu - a_\mu^\dagger a_r^\dagger a_\nu a_a + a_\mu^\dagger a_r^\dagger a_\nu a_a \Rightarrow \\ [a_\mu^\dagger a_\nu, a_r^\dagger a_a] &= a_\mu^\dagger a_a \delta_{\nu r} - a_r^\dagger a_\nu \delta_{\mu a}, \end{aligned} \quad (\text{B.559})$$

o que completa a prova. Os deltas de Kronecker nesta expressão não podem ser anulados, porque os índices gregos são irrestritos. Contudo, a grande vitória da proposição B.4.4 é que o número de operadores rotulados por índices irrestritos diminuiu de uma unidade. Portanto, cada vez que se comuta operadores restritos com operadores irrestritos, o número de operadores irrestritos é substituído por um delta de Kronecker. Isto servirá para uma simplificação que será feita na próxima subseção.

Por último, mas não menos importante, será enunciado um teorema que permite tratar o problema de maneira matricial. Este teorema foi desenvolvido independentemente pelo matemático soviético Igor Dmitrievich Ado [540] e pelo matemático japonês Kenkichi Iwasawa [541]

Teorema B.4.3 (Teorema de Ado–Iwasawa) *Sejam $\mathfrak{g}$ uma Álgebra de Lie de dimensão finita sobre*

³³Note que usando o operador de Hadamard definido por (B.530), a prova do lema B.4.1 pode ser feita de outra maneira, pois:

$$\frac{dF(\zeta)}{d\zeta} = [F(\zeta), B] = \text{had}_B(F(\zeta)) \Rightarrow \frac{dF(\zeta)}{F(\zeta)} = \text{had}_B d\zeta \Rightarrow \ln(F(\zeta)) = \zeta \text{had}_B \Rightarrow F(\zeta) = e^{\zeta \text{had}_B} \mathcal{O}. \quad (\text{B.553})$$

Com a condição de contorno $F(0) = A$, tem-se o resultado desejado, pois $\mathcal{O} = A$, e daí:

$$F(\zeta) = e^{-\zeta B} A e^{\zeta B} = e^{\zeta \text{had}_B}(A). \quad (\text{B.554})$$

E, com $\zeta = 1$, prova-se a Identidade de Campbell–Hadamard resolvendo uma equação diferencial ordinária de primeira ordem.

um corpo arbitrário $\mathbb{K}$, cuja dimensão é $\dim(\mathfrak{g}) = d < \infty$, e $G_\mu \in \mathfrak{g}$, $\mu = 1, 2, \dots, d$, os elementos da respectiva álgebra, com o Colchete de Lie sendo o comutador entre os elementos de $\mathfrak{g}$, $[G_\mu, G_\nu] \equiv G_\mu G_\nu - G_\nu G_\mu$, $\forall \mu = 1, 2, \dots, d$ e $\forall \nu = 1, 2, \dots, d$. Sob estas hipóteses, $\mathfrak{g}$ é dotada de uma representação linear sobre $\mathbb{K}$, que é uma representação fiel em um espaço vetorial de dimensão finita, e portanto localmente isomórfica ao grupo das matrizes quadradas não singulares sobre $\mathbb{K}$, $\text{GL}(d, \mathbb{K})$. Isto é, qualquer Álgebra de Lie de dimensão finita sobre um corpo arbitrário $\mathbb{K}$ pode ser vista como uma Álgebra de Lie de matrizes quadradas $d \times d$, $\mathbb{M}_{d \times d}(\mathbb{K}) \cong \mathbb{K}^{d^2}$, sob o Colchete de Lie sendo o comutador, $[G_\mu, G_\nu] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$, entre os elementos de $\mathfrak{g}$.

B.4.4 As Equações do *Coupled-Cluster*

O hamiltoniano de N elétrons, na aproximação de Born–Oppenheimer, escrito no formalismo da Segunda Quantização é:

$$H_N = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \langle \mu | h_1 | \nu \rangle a_\mu^\dagger a_\nu + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu > \mu}^N \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma > \lambda}^N \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger a_\sigma a_\lambda, \quad (\text{B.560})$$

onde $\langle \mu | h_1 | \nu \rangle$ é o elemento de matriz do hamiltoniano de caroço, que é um operador de um corpo:

$$\langle \mu | h_1 | \nu \rangle = \int d^4 x_1 \chi_\mu^*(\vec{x}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right) \chi_\nu(\vec{x}_1), \quad (\text{B.561})$$

e $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ é a integral de dois elétrons anti-simetrizada, responsável pelo termo de dois corpos do hamiltoniano:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint d^4 x_1 d^4 x_2 \chi_\mu^*(\vec{x}_1) \chi_\nu^*(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left[\chi_\lambda(\vec{x}_1) \chi_\sigma(\vec{x}_2) - \chi_\sigma(\vec{x}_1) \chi_\lambda(\vec{x}_2) \right]. \quad (\text{B.562})$$

Portanto, H_N é, no formalismo da Segunda Quantização, um operador de apenas dois corpos, porque tem quatro operadores de segunda quantização.

Finalmente, inserindo (B.493) em (B.499), tem-se que:

$$H_N |\Phi_{\text{CC}}\rangle = E_{\text{CC}} |\Phi_{\text{CC}}\rangle \Rightarrow H_N e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle = E_{\text{CC}} e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.563})$$

e daí, as amplitudes de *cluster*, $\mathfrak{t}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} \in \mathbb{C}$, devem ser tais que $|\Phi_{\text{CC}}\rangle$ seja, de fato, solução desta equação de Schrödinger. Projetando (B.563) em $\langle \Phi_0 |$, obtemos a chamada Equação da Energia:

$$\langle \Phi_0 | H_N e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle = E_{\text{CC}} \langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{B.564})$$

Como $|\Phi_{\text{CC}}\rangle = e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle$, impondo a normalização:

$$\langle \Phi_0 | \Phi_{\text{CC}} \rangle = \langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle = 1, \quad (\text{B.565})$$

a equação torna-se, simplesmente:

$$\langle \Phi_0 | H_N e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle = E_{\text{CC}}, \quad (\text{B.566})$$

que dá uma solução para a energia E_{CC} , mas não para as amplitudes $\mathfrak{t}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} \in \mathbb{C}$. Estas são determinadas projetando (B.563) nas configurações substituídas $\langle \Phi_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} |$, para obter:

$$\langle \Phi_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} | H_N e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle = E_{\text{CC}} \langle \Phi_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} | e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle, \quad (\text{B.567})$$

que são equações terrivelmente acopladas com a energia e com todas as amplitudes, lidas da seguinte maneira:

$$\langle \Phi_a^r | H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_a^r | e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_a^r; \quad (\text{B.568a})$$

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_{ab}^{rs} | e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{ab}^{rs}; \quad (\text{B.568b})$$

$$\langle \Phi_{abc}^{rst} | H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_{abc}^{rst} | e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{abc}^{rst}; \quad (\text{B.568c})$$

$$\langle \Phi_{abcd}^{rstu} | H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_{abcd}^{rstu} | e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{abcd}^{rstu}; \quad (\text{B.568d})$$

$$\begin{array}{cccccccccccccccc} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \Phi_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots} | H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots} | e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle, & \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots}. \end{array} \quad (\text{B.568e})$$

Note que a equação (B.566) parece resultar numa série infinita, devido à ação de $e^{\mathcal{T}}$. No entanto, recordando da Série de MacLaurin para o operador $e^{\mathcal{T}}$ (B.496), tem-se que:

$$\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H_N \mathcal{T} | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | H_N \mathcal{T}^2 | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{6} \langle \Phi_0 | H_N \mathcal{T}^3 | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{24} \langle \Phi_0 | H_N \mathcal{T}^4 | \Phi_0 \rangle + \cdots = E_{CC}, \quad (\text{B.569})$$

ou seja, aparecem potências do operador $\mathcal{T}$. Para fazermos uma importante simplificação nesta equação, vamos precisar de um teorema desenvolvido por John Clarke Slater [396] e Edward Uhler Condon [542] em 1929 e 1930, e generalizado para determinantes não-ortogonais por Per-Olov Löwdin em 1955 [543]:

Teorema B.4.4 (Regras de Slater–Condon–Löwdin) *Sejam $|\Phi\rangle$ e $|\Psi\rangle$ determinantes de Slater arbitrários, e $\mathcal{O}_1 \in \mathfrak{g}$ e $\mathcal{O}_2 \in \mathfrak{g}$ operadores de um e dois corpos, respectivamente. O elemento de matriz $\langle \Psi | \mathcal{O}_1 | \Phi \rangle$ é nulo se $|\Phi\rangle$ e $|\Psi\rangle$ diferem por dois ou mais spin-orbitais. Analogamente, o elemento de matriz $\langle \Psi | \mathcal{O}_2 | \Phi \rangle$ é nulo se $|\Phi\rangle$ e $|\Psi\rangle$ diferem por três ou mais spin-orbitais. Matematicamente:*

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_1 | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | \mathfrak{o}_1 | a \rangle; \quad \text{se } |\Phi\rangle \text{ e } |\Psi\rangle \text{ não diferem}; \quad (\text{B.570a})$$

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_1 | \Psi \rangle = \langle a | \mathfrak{o}_1 | b \rangle; \quad \text{se } |\Phi\rangle \text{ e } |\Psi\rangle \text{ diferem por um e apenas um spin-orbital}; \quad (\text{B.570b})$$

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_1 | \Psi \rangle = 0; \quad \text{se } |\Phi\rangle \text{ e } |\Psi\rangle \text{ diferem por dois ou mais spin-orbitais}; \quad (\text{B.570c})$$

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \left(\langle ab | \mathfrak{o}_2 | ab \rangle - \langle ab | \mathfrak{o}_2 | ba \rangle \right); \quad \text{se } |\Phi\rangle \text{ e } |\Psi\rangle \text{ não diferem}; \quad (\text{B.570d})$$

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Psi \rangle = \sum_{b=1}^N \left(\langle ab | \mathfrak{o}_2 | cb \rangle - \langle ab | \mathfrak{o}_2 | bc \rangle \right); \quad \text{se } |\Phi\rangle \text{ e } |\Psi\rangle \text{ diferem por um e apenas um spin-orbital}; \quad (\text{B.570e})$$

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Psi \rangle = \langle ab | \mathfrak{o}_2 | cd \rangle - \langle ab | \mathfrak{o}_2 | dc \rangle; \quad \text{se } |\Phi\rangle \text{ e } |\Psi\rangle \text{ diferem por dois e apenas dois spin-orbitais}; \quad (\text{B.570f})$$

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Psi \rangle = 0; \quad \text{se } |\Phi\rangle \text{ e } |\Psi\rangle \text{ diferem por três ou mais spin-orbitais}. \quad (\text{B.570g})$$

Onde os operadores $\mathcal{O}_1$ e $\mathcal{O}_2$ são dados por:

$$\mathcal{O}_1 \equiv \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right); \quad (\text{B.571a})$$

$$\mathcal{O}_2 \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{B.571b})$$

e $\mathfrak{o}_1$ e $\mathfrak{o}_2$ são, respectivamente:

$$\mathfrak{o}_1 \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}; \quad (\text{B.572a})$$

$$\mathfrak{o}_2 \equiv \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (\text{B.572b})$$

Logo, como H_N é um operador de dois corpos, $\mathcal{T}$ contém pelo menos operadores de excitação de uma partícula, e $|\Phi_0\rangle$ é um único determinante de Slater não excitado, as Regras de Slater–Condon–Löwdin nos permitem zerar todos os termos de (B.569) que contenham determinantes triplamente, ou mais, substituídos. Portanto, todos os termos de (B.569) a partir daquele onde aparece o cubo do operador $\mathcal{T}$ são nulos, e a equação da energia simplifica para:

$$\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H_N \mathcal{T} | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | H_N \mathcal{T}^2 | \Phi_0 \rangle = E_{CC}. \quad (\text{B.573})$$

Esta equação é conhecida como **truncamento natural** do *coupled cluster*, e só depende do fato de H_N ser um operador de dois corpos. Este truncamento independe do número de elétrons do sistema, ou do número de operadores de substituição incluídos em $\mathcal{T}$. A equação (B.573) é verdadeira independente se $\mathcal{T}$ é truncado em alguma substituição específica, ou se contém todas as substituições possíveis. Esse truncamento ocorre de maneira análoga para todas as equações das amplitudes.

Mesmo com essa importante simplificação, há mais um entrave tenebroso no *coupled-cluster* que é o acoplamento das equações das amplitudes. Felizmente, isto pode ser resolvido de uma maneira bastante elegante, sem alterar o resultado para os auto-valores e para as amplitudes $\mathfrak{t}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots}$, que é o desejado aqui. Voltando à equação de Schrödinger (B.563) antes de a projetarmos em $\langle \Phi_0 |$ ou $\langle \Phi_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} |$:

$$H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{B.574})$$

Admitindo que $e^{\mathcal{T}}$ possua um inverso, a saber $e^{-\mathcal{T}}$, tal que $e^{\mathcal{T}} e^{-\mathcal{T}} = e^0 = 1$, podemos escrever:

$$e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = e^{-\mathcal{T}} E_{CC} e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle \Rightarrow e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} e^{-\mathcal{T}} e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle \Rightarrow e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{B.575})$$

Agora, definimos o Hamiltoniano Transformado por Similaridade, $\tilde{H}_N$, como sendo:

$$\tilde{H}_N \equiv e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}}, \quad (\text{B.576})$$

que é um operador efetivo de N corpos semelhante a H_N , e portanto, os auto-valores não são alterados pela transformação. E daí, obtemos a equação fundamental do *coupled-cluster*:

$$\tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = E_{CC} | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{B.577})$$

que é uma equação de Schrödinger independente do tempo para o estado $|\Phi_0\rangle$ sob a ação do hamiltoniano $\tilde{H}_N$, com auto-valor E_{CC} . Note que esta abordagem permite desacoplar todas as equações das amplitudes, pois os determinantes de Slater substituídos, $|\Phi_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots}\rangle$, são todos ortogonais entre si e ao estado de referência $|\Phi_0\rangle$, por hipótese. Logo, projetando (B.577) em $\langle \Phi_0 |$ e $\langle \Phi_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} |$ tem-se que:

$$\langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = E_{CC}, \quad \text{dá a solução para } E_{CC}; \quad (\text{B.578a})$$

$$\langle \Phi_a^r | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_a^r; \quad (\text{B.578b})$$

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{ab}^{rs}; \quad (\text{B.578c})$$

$$\langle \Phi_{abc}^{rst} | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{abc}^{st}; \quad (\text{B.578d})$$

$$\langle \Phi_{abcd}^{rstu} | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{abcd}^{rstu}; \quad (\text{B.578e})$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\langle \Phi_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots} | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0, \quad \text{dá a solução para } \mathfrak{t}_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots}. \quad (\text{B.578f})$$

As equações (B.578a), (B.578b), (B.578c), (B.578d), (B.578e) e (B.578f) definem o método *coupled-cluster* convencional³⁴. E com elas, já é possível resolver um sistema molecular por *coupled-cluster*. Contudo, ainda pode-se manipular o hamiltoniano $\tilde{H}_N$ dado por (B.576) para mostrar que todas as equações do *coupled-cluster* podem ser resolvidas de forma fechada isto é, não dependem de séries infinitas em $\mathcal{T}$, apesar do que sugere a presença dos operadores exponenciais $e^{\mathcal{T}}$ e $e^{-\mathcal{T}}$ na equação que define $\tilde{H}_N$. Primeiramente, cabe notar que cada uma das parcelas do operador de *cluster* $\mathcal{T}$ comuta com as outras. Isto acontece pois todos os operadores de criação e aniquilação que aparecem em $\mathcal{T}$ são rotulados pelos índices restritos, conforme a definição B.4.10, e usando o resultado da proposição B.4.2 juntamente com o fato de que qualquer operador de *cluster* contém sempre um número par de operadores de criação e aniquilação, as parcelas naturalmente comutam entre si:

$$[\mathcal{T}_r, \mathcal{T}_s] = 0, \quad \forall r = 1, 2, 3, \dots, N \text{ e } \forall s = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (\text{B.579})$$

Agora, usando diretamente a Identidade de Campbell–Hadamard, dada pelo lema B.4.1, para $A = H_N$ e $B = \mathcal{T}$, podemos escrever a equação (B.576) como uma combinação linear de comutadores aninhados, a saber:

$$\tilde{H}_N = H_N + [H_N, \mathcal{T}] + \frac{1}{2} [[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}] + \frac{1}{6} [[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}] + \frac{1}{24} [[[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}] + \frac{1}{120} [[[[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}] + \dots \quad (\text{B.580})$$

Não é imediato notar a simplificação que é feita ao escrever $\tilde{H}_N$ como em (B.580), entretanto a série, infinita *a priori*, de comutadores aninhados que aparece em (B.580) sofrerá o um “truncamento natural”, analogamente ao que aconteceu em (B.573). Com efeito, usando o resultado da proposição B.4.4, pode-se notar que cada vez que operamos o comutador de H_N com $\mathcal{T}$, o número de operadores de criação e aniquilação indexados por índices irrestritos presentes em H_N diminui de uma unidade. E daí, cada aninhamento de comutadores na identidade de Campbell–Hadamard servirá para eliminar um dos operadores de criação e aniquilação indexados por índices irrestritos do hamiltoniano eletrônico. Uma vez que o operador H_N contém no máximo quatro destes operadores irrestritos (na componente de dois elétrons), o quarto comutador da série em (B.580) será algo do tipo:

$$[[[[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}]] \propto \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} (\mathfrak{t}_a^r \langle r | h_1 | a \rangle)^4 \mathfrak{a}_r^\dagger \mathfrak{a}_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} (\mathfrak{t}_{ab}^{rs} \langle rs | h_1 | ab \rangle)^4 \mathfrak{a}_r^\dagger \mathfrak{a}_s^\dagger \mathfrak{a}_b \mathfrak{a}_a, \quad (\text{B.581})$$

que não possui mais índices irrestritos, e é similar a um operador de *cluster*, com amplitudes $(\mathfrak{t}_a^r \langle r | h_1 | a \rangle)^4$ e $(\mathfrak{t}_{ab}^{rs} \langle rs | h_1 | ab \rangle)^4$. Portanto, todos os comutadores aninhados de ordem maior ou igual a cinco envolverão comutadores entre operadores de *cluster*, logo, todos serão nulos naturalmente, isto é:

$$[[[[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}] = [[[[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}] = \dots = \text{had}_{\mathcal{T}}^p(H_N) = 0, \quad \forall p \geq 5. \quad (\text{B.582})$$

³⁴ As equações que definem o *coupled-cluster* convencional facilitam os cálculos tremendamente ao desacoplar as equações das amplitudes. Contudo, há um preço a ser pago por esta simplificação: O Hamiltoniano Transformado por Similaridade não é mais hermitiano, pois $(e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}})^\dagger = e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger} \neq e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}} \Rightarrow \tilde{H}_N^\dagger \neq \tilde{H}_N$. E daí, apesar de $\langle \Phi_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots} | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0$, $\langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_{abcdef\cdots}^{rstuvw\cdots} \rangle \neq 0$.

Finalmente, aplicando o fato (B.582) em (B.580), obtemos uma expressão fechada e sem séries infinitas para o hamiltoniano de N elétrons transformado por similaridade definido em (B.576), conhecida como forma operacional de $\tilde{H}_N$, a saber:

$$\tilde{H}_N = H_N + [H_N, \mathcal{T}] + \frac{1}{2}[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}] + \frac{1}{6}[[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}] + \frac{1}{24}[[[[H_N, \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}], \mathcal{T}]. \quad (\text{B.583})$$

Novamente, esta conveniente propriedade é o **truncamento natural** do método *coupled-cluster*. E resulta inteiramente do fato de H_N ser um operador de dois elétrons e de que os operadores de *cluster* comutam. O truncamento natural não depende do número de elétrons do sistema, do nível de substituição de determinantes embutido em $\mathcal{T}$, e nem de qualquer outra consideração sobre os determinantes nos quais estes operadores atuam.

Doravante, pode-se obter expressões analíticas para os comutadores em (B.583), e inseri-las nas equações para a amplitude e para a energia, resolvendo o problema. A representação matricial de $\tilde{H}$ para substituições N -uplas fica, então:

$$\tilde{H}_N = \begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | S \rangle & \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | D \rangle & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \langle S | \tilde{H}_N | S \rangle & \langle S | \tilde{H}_N | D \rangle & \langle S | \tilde{H}_N | T \rangle & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \langle D | \tilde{H}_N | S \rangle & \langle D | \tilde{H}_N | D \rangle & \langle D | \tilde{H}_N | T \rangle & \langle D | \tilde{H}_N | Q \rangle & \dots & 0 \\ 0 & \langle T | \tilde{H}_N | S \rangle & \langle T | \tilde{H}_N | D \rangle & \langle T | \tilde{H}_N | T \rangle & \langle T | \tilde{H}_N | Q \rangle & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \langle Q | \tilde{H}_N | D \rangle & \langle Q | \tilde{H}_N | T \rangle & \langle Q | \tilde{H}_N | Q \rangle & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \langle N | \tilde{H}_N | N \rangle \end{pmatrix}, \quad (\text{B.584})$$

onde os termos nulos fora da primeira coluna são consequências diretas das Regras de Slater–Condon–Löwdin³⁵ (teorema B.4.4). Não é necessário diagonalizar esta matriz para resolver um problema via *coupled-cluster*, pois apenas os resultados das equações da energia e das amplitudes já dão conta disto. No entanto se $\mathcal{T}$ contiver todos os operadores de *cluster* até configurações com substituições N -uplas, então $|\Phi_{CC}\rangle$ conterá todos os possíveis determinantes de Slater substituídos e, portanto, será a solução exata da equação de Schrödinger (B.499). Na prática, isto é impossível, pois o custo computacional torna a implementação impraticável. Vejamos, o número total de determinantes que podem ser obtidos com todas as substituições possíveis para N_o spin-orbitais ocupados e N_v spin-orbitais virtuais³⁶ é:

$$\binom{N_v + N_o}{N_o} = \frac{(N_v + N_o)!}{N_o! N_v!}. \quad (\text{B.585})$$

E o número de determinantes após realizar p substituições possíveis é:

$$\binom{N_o}{p} \binom{N_v}{p} = \frac{N_o!}{p! (N_o - p)!} \frac{N_v!}{p! (N_v - p)!} = \frac{N_v! N_o!}{(p!)^2 (N_o - p)! (N_v - p)!}. \quad (\text{B.586})$$

E daí, vê-se que o número de determinantes cresce fatorialmente com N_o e N_v . Na prática, e o que se faz é manter apenas alguns operadores de *cluster* de ordens mais baixas. No caso aqui discutido, vamos até $\mathcal{T}_2$, isto é, com excitações simples e duplas:

$$\mathcal{T}_{SD} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 = \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} t_a^r a_r^\dagger a_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a, \quad (\text{B.587})$$

³⁵O Teorema de Brillouin (teorema B.2.2) continua válido, mas a despeito deste, o termo $\langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | S \rangle$ não é nulo devido ao fato de $\tilde{H}_N$ incluir contribuições dos produtos de H_N com os operadores de *cluster*.

³⁶Respeitando o acoplamento de spin, pois $[H_N, S^2] = [H_N, S_z] = 0$.

empregando, então, o método CCSD “*Coupled-Cluster* com substituições Simples e Duplas” (do inglês: *Coupled-Cluster with Singles and Doubles Substitutions*). E daí, o Hamiltoniano Transformado por Similaridade assume a forma:

$$\tilde{H}_N^{(\text{SD})} = e^{-\mathcal{T}_{\text{SD}}} H_N e^{\mathcal{T}_{\text{SD}}}, \quad (\text{B.588})$$

e dessa maneira, a representação matricial de $\tilde{H}_N$ apenas com substituições simples e duplas fica:

$$\tilde{\mathbf{H}}_N^{(\text{SD})} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_a^r \rangle & \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \\ 0 & \langle \Phi_a^r | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_a^r \rangle & \langle \Phi_a^r | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \\ 0 & \langle \Phi_{ab}^{rs} | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_a^r \rangle & \langle \Phi_{ab}^{rs} | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \end{pmatrix}, \quad (\text{B.589})$$

que, novamente, não precisa ser diagonalizada, pois basta resolver as equações da energia e das duas amplitudes, a saber:

$$\langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_0 \rangle = E_{\text{CCSD}}; \quad (\text{B.590a})$$

$$\langle \Phi_a^r | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_0 \rangle = 0; \quad (\text{B.590b})$$

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (\text{B.590c})$$

para todos os $a = 1, 2, 3, \dots, N_o$; $b = 1, 2, 3, \dots, N_o$; $r = 1, 2, 3, \dots, N_v$ e $s = 1, 2, 3, \dots, N_v$. O que já é uma tarefa bastante árdua, pois para tal, o número necessário de equações que devem ser resolvidas é:

$$1 + \frac{N_v! N_v!}{(N_o - 1)! (N_v - 1)!} + \frac{N_v! N_v!}{4 (N_o - 2)! (N_v - 2)!}. \quad (\text{B.591})$$

Desta maneira, obtém-se a solução final, na forma da energia, E_{CCSD} , e das amplitudes, t_a^r e t_{ab}^{rs} , na aproximação com substituições simples e duplas, que parametrizam completamente a transformação de similaridade do hamiltoniano de N elétrons na aproximação de Born–Oppenheimer, e também o determinante de Slater do estado fundamental, $|\Phi_{\text{CCSD}}\rangle = e^{\mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2} |\Phi_0\rangle$. Portanto, o determinante de Slater obtido via *coupled-cluster* deve ser visto como um auto-vetor aproximado do hamiltoniano exato H_N .

A maneira pela qual define-se $|\Phi_{\text{CC}}\rangle$, através da exponencial de um operador, é a equação central do *coupled-cluster*. O operador $e^{\mathcal{T}}$, quando aplicado no determinante Hartree–Fock, produz um novo estado contendo combinações lineares de determinantes de *cluster*, cada um dos quais correlaciona o movimento dos elétrons em orbitais específicos. Se $\mathcal{T}$ inclui contribuições de todos os possíveis agrupamentos de orbitais para o sistema com N elétrons, então, o resultado exato pode ser obtido dentro de uma base de um elétron a partir do determinante de referência Hartree–Fock. Os operadores de *cluster*, $\mathcal{T}_p$, também são conhecidos como “Operadores Excitatrizes”, ou “Operadores de Substituição”, uma vez que os determinantes por eles produzidos a partir de $|\Phi_0\rangle$ em muito se assemelham aos determinantes de estados excitados da teoria de Hartree–Fock. O truncamento do operador de substituição em níveis específicos leva a uma hierarquia de técnicas *coupled-cluster*, como por exemplo: $\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2$ define o *coupled-cluster* com simples e duplas (do inglês, *CCSD: Coupled-Cluster with Singles and Doubles*); $\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \mathcal{T}_3$ define o *coupled-cluster* com simples, duplas e triplas (do inglês, *CCSDT: Coupled-Cluster with Singles, Doubles and Triples*); $\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \mathcal{T}_3 + \mathcal{T}_4$ define o *coupled-cluster* com simples, duplas, triplas e quádruplas (do inglês, *CCSDTQ: Coupled-Cluster with Singles, Doubles, Triples and Quadruples*), *et cætera*, onde “S”, “D”, “T” e “Q” indica que substituições simples, duplas, triplas e quádruplas, respectivamente, estão incluídas na expansão do determinante $|\Phi_{\text{CC}}\rangle$.

Apêndice C

OS MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DE ESTADOS EXCITADOS

Quando um sistema molecular, ou mesmo atômico, interage com radiação eletromagnética, três diferentes processos podem ocorrer, a saber: Emissão espontânea, quando numa transição de um estado excitado para um estado de energia mais baixa, o sistema emite um fóton espontaneamente (este fenômeno não pode ser explicado por Primeira Quantização); emissão estimulada, quando numa transição de um estado excitado para um estado de energia mais baixa, o sistema emite um fóton após sofrer a influência da radiação; e por último, mas como objeto central deste trabalho, a absorção, quando o sistema absorve energia da radiação eletromagnética, promovendo uma transição de um estado de mais baixa energia para um estado excitado. Para o limite de campo fraco, apenas os termos lineares do potencial vetor magnético precisam ser mantidos. Esta discussão foi realizada na seção 2.2 do capítulo II, onde foi obtida uma expressão fechada para a seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical, de dipolo elétrico, e com perfil gaussiano, a saber equação (2.91), que evidencia a dependência desta com a quantidade conhecida como força de oscilador, definida por (2.57). Portanto, é necessário obter, de alguma maneira, o momento de dipolo elétrico de cada transição $i \rightarrow f$, e portanto, a força de oscilador. Para tal, usar-se-á com mais ênfase o Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) descrito na seção C.1, e o Método da Equação de Movimento do *Coupled-Cluster* com Excitações Simples e Duplas (EOM-CCSD) descrito na seção C.2, pois estes permitem o estudo de excitações do sistema molecular.

C.1 O Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A fotoabsorção, por exemplo, é um fenômeno dinâmico, portanto, tratar-se-á da evolução temporal do estado de um sistema molecular, governado pela equação de Schrödinger Dependente do Tempo, a saber¹:

$$H(t)|\Phi(t)\rangle = i\frac{d}{dt}|\Phi(t)\rangle, \quad (\text{C.1})$$

onde agora o Hamiltoniano do sistema depende explicitamente do tempo. Considerando um sistema de N elétrons não-relativísticos interagentes sob a ação de uma energia potencial escalar dependente do tempo, na aproximação de Born–Oppenheimer (discutida na seção B.1 do apêndice B), o Hamiltoniano é escrito

¹Neste capítulo, salvo que evidenciado em contrário, assuma que todas as equações estão escritas nas Unidades Atômicas de Hartree.

como sendo [28, 324–327, 545]:

$$H(t) = T + V(t) + W, \quad (\text{C.2})$$

onde T é o operador energia cinética:

$$T = - \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \nabla_j^2, \quad (\text{C.3})$$

W é a interação dos N elétrons com os M núcleos:

$$W = - \sum_{j=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_j - \vec{R}_A|} = \sum_{j=1}^N w_M(\vec{r}_j), \quad (\text{C.4})$$

sendo que identifica-se:

$$w_M(\vec{r}_j) \equiv - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_j - \vec{R}_A|}, \quad (\text{C.5})$$

e $V(t)$ é o operador energia potencial, que é agora dependente do tempo, e contém a interação de repulsão coulombiana e todos os termos sem análogo clássico (troca e correlação):

$$V(t) = \sum_{j=1}^N v(\vec{r}_j, t), \quad (\text{C.6})$$

por hora, $v(\vec{r}_j, t)$ é uma função escalar genérica e bem comportada da posição e do tempo, que mais adiante, será restringida especificamente para o problema molecular [28, 324–327, 545].

A equação de Schrödinger Dependente do Tempo, (C.1), evolui o estado inicial $|\Phi(t_0)\rangle$ até o estado final $|\Phi(t_1)\rangle$, por todo o intervalo fechado $[t_0, t_1]$. Nas aplicações práticas, inclusive nesta aqui discutida, o estado inicial do sistema é o estado fundamental do sistema, de tal maneira que o potencial explicitamente dependente do tempo só é ativado após o tempo t_0 , o que nos permite escrever:

$$v(\vec{r}_j, t) = v_0(\vec{r}_j) + \Theta(t - t_0) v_1(\vec{r}_j, t), \quad (\text{C.7})$$

sendo que $\Theta(t - t_0)$ é a função degrau unitário de Heaviside, definida por [213–222]:

$$\Theta(t - t_0) \equiv \begin{cases} 0 & \text{se } t < t_0 \\ 1 & \text{se } t \geq t_0 \end{cases}. \quad (\text{C.8})$$

Assim como no método da Teoria do Funcional da Densidade, a ideia central da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo é que a energia procurada pode ser considerada um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r}, t)$ que agora depende explicitamente do tempo. Para sistemas de camada fechada, isto é, sistemas onde o número de elétrons é par, e todos os orbitais estão duplamente ocupados (veja a seção B.3 do apêndice B), a densidade eletrônica, por vezes chamada de densidade de probabilidade eletrônica, pra um sistema de N elétrons é definida como sendo:

$$\rho(\vec{r}, t) \equiv \sum_{i=1}^N \langle \Phi(t) | \hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi(t) \rangle, \quad \forall t \in \mathbb{R}, \quad (\text{C.9})$$

onde $\hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i)$ é o operador Delta de Dirac. Usando a relação de completeza da base das coordenadas

para um sistema de N elétrons, a saber:

$$\mathbb{1}_N \equiv \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j |\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N|, \quad (\text{C.10})$$

tem-se que:

$$\rho(\vec{r}, t) \equiv \sum_{i=1}^N \langle \Phi(t) | \mathbb{1}_N \hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi(t) \rangle = \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \langle \Phi(t) | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N \rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N | \hat{\delta}(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi(t) \rangle, \quad (\text{C.11})$$

onde $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ é a “função” Delta de Dirac. Daí, usando a propriedade de filtragem:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, t) &= \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \Phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, t) = \\ &= \sum_{i=1}^N \prod_{j \neq i}^N \int d^3 r_j \Phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N, t) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N, t), \end{aligned}$$

pode-se permutar $\vec{r}_1$ por $\vec{r}$ em cada termo da equação acima, usando o fato de que $\Phi(t)$ deve ser anti-simétrica, e efetuar a soma, para obter:

$$\rho(\vec{r}, t) \equiv N \prod_{i=2}^N \int d^3 r_i \Phi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, t) \Phi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, t), \quad (\text{C.12})$$

e daí, as integrações são feitas para $\vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$.

Por razões totalmente análogas ao caso da Teoria do Funcional da Densidade, $\rho(\vec{r}, t)$ deve respeitar as condições de ser semi positiva-definida, normalização e finitude, a saber:

$$\rho(\vec{r}, t) \geq 0; \quad (\text{C.13a})$$

$$\int d^3 r \rho(\vec{r}, t) = N; \quad (\text{C.13b})$$

$$\int d^3 r \left| \vec{\nabla} \sqrt{\rho(\vec{r}, t)} \right|^2 < +\infty, \quad (\text{C.13c})$$

todas condições bastantes razoáveis para qualquer função que represente uma densidade de probabilidades, e este é o caso de $\rho(\vec{r}, t)$ [28, 324–327].

A generalização da Teoria do Funcional da Densidade para fenômenos dinâmicos, isto é, dependentes do tempo, está alicerçada em dois teoremas fundamentais (cujas provas serão omitidas, mas estão detalhadas na referência [324]), que são puramente generalizações dos dois teoremas de Hohenberg–Kohn (discutidos na seção B.3 do apêndice B). O primeiro deles é o Teorema de Runge–Groß, desenvolvido por Erich Runge e Eberhard Kurt Ulrich Groß em 1984 [546], enunciado a seguir:

Teorema C.1.1 (Teorema de Runge–Groß) *Para um sistema de muitos corpos evoluindo de um dado estado inicial por $v(\vec{r}_j, t)$, existe um mapeamento um-para-um entre o potencial em que o sistema evolui e a densidade eletrônica do sistema.*

E o segundo é o Teorema de Van Leeuwen, desenvolvido por Robert Van Leeuwen em 1999 [547], enunciado a seguir:

Teorema C.1.2 (Teorema de Van Leeuwen) *Para um sistema de muitos corpos evoluindo de um dado estado inicial, existe um mapeamento um-para-um entre o potencial em que o sistema evolui e a*

densidade eletrônica do sistema, tal que, se dois potenciais $v(\vec{r}_j, t)$ e $v'(\vec{r}_j, t)$ diferirem simplesmente por uma função $b(t)$, que depende única e exclusivamente do tempo, a saber.

$$v'(\vec{r}_j, t) = v(\vec{r}_j, t) + b(t), \quad (\text{C.14})$$

$v'(\vec{r}_j, t)$ reproduz a mesma densidade eletrônica dependente do tempo que $v(\vec{r}_j, t)$, pois as respectivas funções de onda Φ' e Φ diferem por uma trivial fase global, que deixa a densidade eletrônica invariante.

Com efeito, os potenciais sob os quais o teorema de Van Leeuwen vale são aqueles diferentes a menos de uma função dependente do tempo puramente aditiva: Tais funções mudam apenas a fase da função de onda e deixam a densidade eletrônica invariante.

C.1.1 As Equações de Kohn–Sham Dependentes do Tempo

Os Teoremas de Runge–Groß e de Van Leeuwen garantem que a densidade eletrônica dependente do tempo, $\rho(\vec{r}, t)$, de um sistema interagente, evoluída a partir de um estado inicial $|\Phi(t_0)\rangle$ sob a influência do potencial $v(\vec{r}, t)$ pode ser reproduzida por um sistema fictício de elétrons não interagente. Para o sistema de interesse, o estado inicial é o estado fundamental, que podemos identificar como o estado do sistema em t_0 (e para todos os instantes $t < t_0$), e só começa a evoluir temporalmente após t_0 sob a influência de um potencial explicitamente dependente do tempo $v(\vec{r}, t)$, o qual escrevemos como na equação (C.7). Sob estas condições, os dois Teoremas de Hohenberg–Kohn da Teoria do Funcional da Densidade Estática se aplicam ao estado inicial, de tal maneira que pode-se construir a densidade eletrônica do estado fundamental, a saber $\rho_0(\vec{r})$, a partir de $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \Phi(t_0) \rangle$, que é um determinante de Slater dos N orbitais de Kohn–Sham, $\psi_a^{(0)}(\vec{r})$, soluções da equação de Kohn–Sham Estática:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{KS}}^{(0)}[\rho_0](\vec{r}) \right] \psi_a^{(0)}(\vec{r}) = \varepsilon_a \psi_a^{(0)}(\vec{r}), \quad (\text{C.15})$$

que podem ser resolvidas de maneira auto-consistente, como discutido na subseção B.3.1, seção B.3 do apêndice B. A densidade eletrônica do estado fundamental é, portanto:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{a=1}^N \left| \psi_a^{(0)}(\vec{r}) \right|^2, \quad (\text{C.16})$$

e o potencial efetivo de Kohn–Sham estático é:

$$v_{\text{KS}}^{(0)}[\rho_0](\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + v_{\text{xc}}[\rho_0](\vec{r}). \quad (\text{C.17})$$

Imediatamente após o instante t_0 , o potencial dependente do tempo $v_1(\vec{r}, t)$ é ativado, e o sistema evolui sob sua influência. Tal evolução temporal é controlada pelas Equações de Kohn–Sham Dependentes do tempo:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{KS}}[\rho](\vec{r}, t) \right] \psi_a(\vec{r}, t) = i \frac{\partial \psi_a(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (\text{C.18})$$

sujeitas à condição inicial:

$$\psi_a(\vec{r}, t = t_0) = \psi_a^{(0)}(\vec{r}), \quad (\text{C.19})$$

cujos orbitais de uma partícula produzem a densidade eletrônica dependente do tempo:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{a=1}^N \left| \psi_a(\vec{r}, t) \right|^2, \quad (\text{C.20})$$

mas agora, o potencial efetivo de Kohn–Sham é:

$$v_{\text{KS}}[\rho](\vec{r}, t) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \Theta(t - t_0)v_1(\vec{r}, t) + v_{\text{xc}}[\rho](\vec{r}, t). \quad (\text{C.21})$$

Note que a equação (C.21) define o potencial de troca–correlação $v_{\text{xc}}[\rho](\vec{r}, t)$ e o primeiro termo é chamado de potencial de Hartree dependente do tempo:

$$v_{\text{H}}[\rho](\vec{r}, t) \equiv \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (\text{C.22})$$

Este formalismo de Kohn–Sham dependente do tempo produz, em princípio, a densidade eletrônica dependente do tempo exata do sistema de N elétrons evoluindo no tempo sob a ação do potencial $v_{\text{KS}}[\rho](\vec{r}, t)$, a partir do estado inicial determinado por $v_{\text{KS}}^{(0)}[\rho_0](\vec{r})$. Portanto, para resolver um problema via Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, os seguintes passos devem ser seguidos [que estão exemplificados pelo fluxograma da figura (C.1)]:

- O estado inicial deve ser obtido a partir da Teoria do Funcional da Densidade Estática (discutida na seção B.3 do apêndice B), o que requer a escolha de um funcional de troca–correlação $E_{\text{xc}}[\rho_0]$;
- O sistema dos N orbitais inicialmente ocupados deve ser evoluído pelo potencial dependente do tempo $v_{\text{KS}}[\rho_0](\vec{r}, t)$, o que também requer uma escolha para a aproximação do funcional de troca–correlação [28, 324–327];
- Dentro de algum critério de convergência previamente estabelecido, as quantidades dinâmicas de interesse devem ser extraídas a partir de $\rho(\vec{r}, t)$.

Existe uma infinidade de métodos numéricos para resolver as equações de Kohn–Sham dependentes do tempo, como por exemplo o Algoritmo de Crank–Nicolson [548], e os Algoritmos de Crank–Nicolson modificados [549–551]. No entanto, na maioria das situações da natureza, inclusive na abordada por este trabalho, um sistema molecular está sujeito apenas a uma pequena perturbação no tempo (por exemplo, o campo eletromagnético oscilante de fótons), de maneira que a perturbação não desvia muito o estado perturbado do estado não–perturbado. Isto é dominante na espectroscopia, onde a amostra experimenta uma pequena perturbação, e a sua resposta a tal perturbação é usada para determinar propriedades espectrais. Dessa maneira, não é necessário resolver o conjunto das equações de Kohn–Sham Dependentes do tempo explicitamente, mas usando Teoria de Perturbação Dependente do Tempo em primeira ordem (abordagem já tomada na seção 2.2 deste capítulo), pode-se determinar a resposta linear do sistema, através da chamada Função de Resposta Densidade–Densidade. Esta técnica data da década de 1980, e o primeiro resultado teórico usando-a foi obtido por Andrew Zangwill e Paul Soven, para fotoabsorção de gases nobres [552].

C.1.2 A Resposta Linear Densidade–Densidade

O objetivo da Teoria de Resposta Linear aqui discutida é calcular a mudança em um certo observável, causada pela perturbação em primeira ordem, mas sem calcular a mudança na função de onda [28, 324–331]. Portanto, considere uma pequena perturbação dependente do tempo $v_1(\vec{r}, t)$ ativada em $t = t_0$. O sistema responderá a esta perturbação, e a resposta pode ser escrita como uma expansão em Série de Taylor da Densidade Eletrônica²:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_1(\vec{r}, t) + \rho_2(\vec{r}, t) + \rho_3(\vec{r}, t) + \cdots, \quad (\text{C.23})$$

²A Resposta Linear Densidade–Densidade para o TD–DFT também está discutida na referência [553], que foi consultada no anseio da compreensão do método.

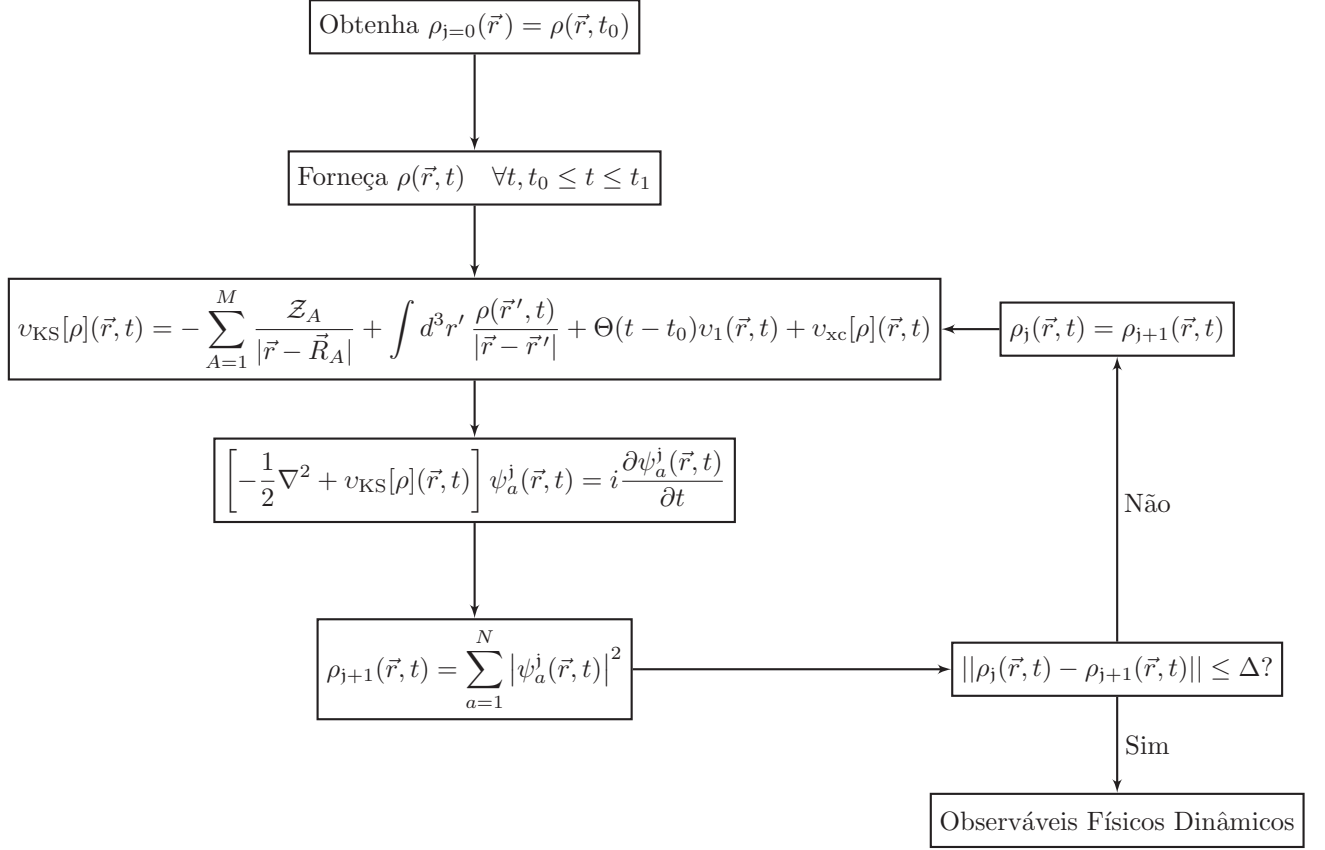


Figura C.1: Fluxograma que representa o ciclo de auto-consistência de campo do método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Na figura, Δ representa um valor de corte no critério de convergência.

onde $\rho_0(\vec{r})$ é a densidade do estado fundamental, $\rho_1(\vec{r}, t)$ é resposta linear da densidade induzida pela perturbação, $\rho_2(\vec{r}, t)$ é resposta quadrática da densidade induzida pela perturbação, e assim sucessivamente. As contribuições das respostas da densidade integram para zero, por conservação da norma, isto é:

$$\int d^3r \rho_n(\vec{r}, t) = 0, \quad \forall n \neq 0. \quad (\text{C.24})$$

Se a perturbação é suficientemente pequena, a resposta linear domina sobre todos os termos de ordem superior, de tal maneira que a série (C.23) pode ser truncada em:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_1(\vec{r}, t), \quad (\text{C.25})$$

e a resposta linear da densidade pode ser escrita como sendo [28, 324–331]:

$$\rho_1(\vec{r}, t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3r' \Xi(\vec{r}, t | \vec{r}', t') v_1(\vec{r}', t'), \quad (\text{C.26})$$

onde $\Xi(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$ é a chamada Função de Resposta Densidade–Densidade, dada por [28, 324–331]:

$$\Xi(\vec{r}, t | \vec{r}', t') \equiv i\Theta(t - t') \langle \Phi_0 | [\hat{\rho}(\vec{r}'), \hat{\rho}(\vec{r}, t - t')] | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{C.27})$$

sendo $\hat{\rho}$ o operador densidade, e a função degrau unitário de Heaviside aparece simplesmente para dar conta da causalidade: A resposta deve vir depois da perturbação. Note que a equação (C.27) mostra que a função de resposta é obtida a partir do estado fundamental de muitos corpos, $|\Phi_0\rangle$, envolvendo o comutador de operadores densidade em posições e tempos diferentes (no enfoque de Dirac, ou Interação).

Portanto, graças aos dois Teoremas de Hohenberg–Kohn, esta é formalmente um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, $\Xi[\rho_0]$.

É mais conveniente operar com a função de resposta densidade–densidade no domínio da frequência em vez do domínio do tempo. Para isto, vamos fazer uso das Transformadas Temporais de Fourier, pelas definições [213, 214, 216–219, 554]:

Definição C.1.1 (Transformada Direta de Fourier) *Sejam $\mathbb{X}$ um espaço de Banach, $\mathbb{X}^*$ seu respectivo dual, e $f(t) \in \mathbb{X}$ uma função pelo menos $\mathbb{L}^1$, com $t \in \mathbb{R}$. Escolhendo sem perda de generalidade a norma simétrica, a Transformada de Fourier Direta é o funcional linear, $\mathcal{F} : \mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}^*$, que mapeia univocamente as funções do espaço direto nas do espaço dual através da seguinte aplicação integral:*

$$\mathcal{F}\{f(t)\}(\omega) \equiv f_F(\omega) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt f(t) e^{i\omega t} \quad (\text{Transformada direta}), \quad (\text{C.28})$$

onde denota-se por $f_F(\omega) \in \mathbb{X}^*$ a função contida no espaço dual que resulta da aplicação do funcional.

Definição C.1.2 (Transformada Inversa de Fourier) *Sejam $\mathbb{X}$ um espaço de Banach, $\mathbb{X}^*$ seu respectivo dual, e $f_F(\omega) \in \mathbb{X}^*$ uma função pelo menos $\mathbb{L}^1$, com $\omega \in \mathbb{R}$. Escolhendo sem perda de generalidade a norma simétrica, a Transformada de Fourier Inversa é o funcional linear, $\mathcal{F}^{-1} : \mathbb{X}^* \rightarrow \mathbb{X}$, que mapeia univocamente as funções do espaço dual nas do espaço direto através da seguinte aplicação integral:*

$$\mathcal{F}^{-1}\{f_F(\omega)\}(t) \equiv f(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f_F(\omega) e^{-i\omega t} \quad (\text{Transformada inversa}), \quad (\text{C.29})$$

e daí, é claro e manifesto que as composições $\mathcal{F} \circ \mathcal{F}^{-1}$ e $\mathcal{F}^{-1} \circ \mathcal{F}$ resultam na identidade.

Também faz-se necessário o Teorema da Convolução, para lidar com $\Xi(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$ e $\rho_1(\vec{r}, t)$. Para isto, precisamos da definição de convolução entre duas funções [213, 214, 216–219, 554]:

Definição C.1.3 (Convolução entre duas funções) *Sejam $f(t')$ e $g(t')$ funções pelo menos $\mathbb{L}^1$ contidas em algum espaço de Banach $\mathbb{X}$, com $t \in \mathbb{R}$ e $t' \in \mathbb{R}$. A Convolução entre $f(t')$ e $g(t')$, é o funcional linear endomórfico $(f \star g) : \mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}$, definido como sendo:*

$$(f \star g)(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' f(t') g(t - t'). \quad (\text{C.30})$$

onde $(f \star g)(t)$ denota a função convoluída resultante, agora na variável t , que apresenta as seguintes propriedades:

- *Lineridade:* $\alpha f(t) \star [\beta g(t) + \gamma h(t)] = \alpha\beta(f \star g)(t) + \alpha\gamma(f \star h)(t)$, $\forall(\alpha, \beta, \gamma) \in \mathbb{C}$;
- *Associatividade:* $f(t) \star (g \star h)(t) = (f \star g)(t) \star h(t)$;
- *Comutatividade:* $(f \star g)(t) = (g \star f)(t)$;
- *Existência de elemento neutro:* $(f \star g)(t) = 0 \Leftrightarrow f(t) = 0 \vee g(t) = 0 \forall t \in \mathbb{R}$.

Enunciando, agora, o Teorema da Convolução [213, 214, 216–219, 554]:

Teorema C.1.3 (Teorema da Convolução) *Sejam $f(t')$ e $g(t')$ funções pelo menos $\mathbb{L}^1$, com $t \in \mathbb{R}$, que formam a convolução $(f \star g)(t)$ definida pela equação (C.30). O Teorema da Convolução nos ensina*

que:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\{(f \star g)(t)\}(\omega) &= \mathcal{F}\{(g \star f)(t)\}(\omega) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt (f \star g)(t) e^{i\omega t} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dt dt' f(t') g(t-t') e^{i\omega t} = \mathcal{F}\{f(t')\} \mathcal{F}\{g(\tau)\} = f_F(\omega) g_F(\omega).\end{aligned}\quad (\text{C.31})$$

Tomando a Transformada de Fourier (direta) de (C.26), escrevendo $\Xi(\vec{r}, t | \vec{r}', t') = \Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t')$, e usando o teorema da convolução, tem-se que:

$$\begin{aligned}\rho_{1F}(\vec{r}, \omega) &\equiv \mathcal{F}\{\rho_1(\vec{r}, t)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \rho_1(\vec{r}, t) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3 r' \Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t') v_1(\vec{r}', t') = \\ &= \int d^3 r' \underbrace{\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dt dt' v_1(\vec{r}', t') \Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t') \right]}_{v_{1F}(\vec{r}', \omega) \Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega)} \Rightarrow \\ \rho_{1F}(\vec{r}, \omega) &= \int d^3 r' \Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) v_{1F}(\vec{r}', \omega).\end{aligned}\quad (\text{C.32})$$

Agora, para a Transformada de Fourier (direta) da função de resposta $\Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t')$, primeiramente vamos arrumar o comutador da equação (C.27):

$$\begin{aligned}\Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t') &\equiv i\Theta(t - t') \langle \Phi_0 | [\hat{\rho}(\vec{r}'), \hat{\rho}(\vec{r}, t - t')] | \Phi_0 \rangle = \\ &= i\Theta(t - t') \langle \Phi_0 | [\hat{\rho}(\vec{r}') \hat{\rho}(\vec{r}, t - t') - \hat{\rho}(\vec{r}, t - t') \hat{\rho}(\vec{r}')] | \Phi_0 \rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow \Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t') &= i\Theta(t - t') [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') \hat{\rho}(\vec{r}, t - t') | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}, t - t') \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle].\end{aligned}\quad (\text{C.33})$$

Tomando a transformada de Fourier de (C.33) (com relação a $t - t'$):

$$\begin{aligned}\Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) &= \mathcal{F}\{\Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t')\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') e^{i\omega(t-t')} \Xi(\vec{r}, \vec{r}' | t - t') = \\ &= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') \Theta(t - t') e^{i\omega(t-t')} \left\{ [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') \hat{\rho}(\vec{r}, t - t') | \Phi_0 \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}, t - t') \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\},\end{aligned}$$

fazendo $\tau \equiv t - t' \Rightarrow d\tau = d(t - t')$. E ainda $\tau(\pm\infty) = \pm\infty$, e daí:

$$= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\}.\quad (\text{C.34})$$

Como a perturbação no tempo é pequena, considere os autoestados $\{|\Phi_n\rangle\}_{n=0}^{+\infty}$ do hamiltoniano $H_0 = H_N$, tratados como o sistema não perturbado. Como H_N é hermitiano, seus autoestados formam uma base ortonormal e completa, tal que a relação de completeza é:

$$\mathbb{1} = \sum_{n=0}^{+\infty} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|. \quad (\text{C.35})$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é o estado fundamental, $|\Phi_1\rangle$ é o primeiro estado excitado, e assim sucessivamente. Inserindo

(C.35) duas vezes em (C.34):

$$\begin{aligned}
\Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) &= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') \mathbb{1} \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) | \Phi_0 \rangle - \right. \\
&\quad \left. - \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) \mathbb{1} \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\} = \\
&= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ \sum_{n=0}^{+\infty} [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) | \Phi_0 \rangle - \right. \\
&\quad \left. - \sum_{n=0}^{+\infty} \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\} \Rightarrow \\
\Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) &= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) | \Phi_0 \rangle - \right. \\
&\quad \left. - \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}, \tau) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\}. \tag{C.36}
\end{aligned}$$

Lidar com $\hat{\rho}(\vec{r}, \tau)$ atuando sobre os estados de H_N diretamente é impraticável. Para contornar este aparente problema, vamos escrever $\hat{\rho}(\vec{r}, \tau)$ no Enfoque de Dirac (Enfoque da Interação), sendo o operador de evolução temporal, $U(\tau)$:

$$U(\tau) \equiv e^{-iH_N\tau} \Rightarrow U(\tau=0) = \mathbb{1}; \quad U^\dagger(\tau)U(\tau) = \mathbb{1}, \tag{C.37}$$

tem-se que:

$$\hat{\rho}(\vec{r}, \tau) = U^\dagger(\tau) \hat{\rho}(\vec{r}) U(\tau), \tag{C.38}$$

então:

$$\begin{aligned}
\Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) &= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | U^\dagger(\tau) \hat{\rho}(\vec{r}) U(\tau) | \Phi_0 \rangle - \right. \\
&\quad \left. - \langle \Phi_0 | U^\dagger(\tau) \hat{\rho}(\vec{r}) U(\tau) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\} = \\
&= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | e^{iH_N\tau} \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-iH_N\tau} | \Phi_0 \rangle - \right. \\
&\quad \left. - \langle \Phi_0 | e^{iH_N\tau} \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-iH_N\tau} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\} =
\end{aligned}$$

e, relembrando que:

$$U|\Phi_n\rangle = e^{-iH_N\tau}|\Phi_n\rangle = e^{-iE_n\tau}|\Phi_n\rangle, \tag{C.39}$$

onde E_n é o respectivo autovalor de energia. Então, deve-se ter:

$$\begin{aligned}
\Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) &= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ [\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | e^{iE_n\tau} \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-iE_0\tau} | \Phi_0 \rangle - \right. \\
&\quad \left. - \langle \Phi_0 | e^{iE_0\tau} \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-iE_n\tau} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\} = \\
&= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ [e^{i(E_n-E_0)\tau} \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle - \right. \\
&\quad \left. - e^{-i(E_n-E_0)\tau} \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\},
\end{aligned}$$

com a representação integral da Função Degrau de Unitário Heaviside [213–222]:

$$\Theta(\tau) = \frac{i}{2\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{e^{-i\omega'\tau}}{\omega' + i\eta}, \quad (\text{C.40})$$

onde η é uma constante real e positiva muito pequena, que está ali apenas para remover a singularidade em $\omega' = 0$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) &= \frac{i^2}{2\pi\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau d\omega' \frac{e^{-i\omega'\tau}}{\omega' + i\eta} e^{i\omega\tau} \left\{ [e^{i(E_n - E_0)\tau} \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle - \right. \\ &\quad \left. - e^{-i(E_n - E_0)\tau} \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\} = \\ &= -\frac{1}{2\pi\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau d\omega' \frac{e^{-i\tau(\omega' - \omega)}}{\omega' + i\eta} \left\{ [e^{i(E_n - E_0)\tau} \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle - \right. \\ &\quad \left. - e^{-i(E_n - E_0)\tau} \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle] \right\} = \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau d\omega' \left\{ \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle e^{-i\tau[\omega' - \omega + (E_n - E_0)]}}{\omega' + i\eta} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle e^{-i\tau[\omega' - \omega - (E_n - E_0)]}}{\omega' + i\eta} \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \left\{ \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle}{\omega' + i\eta} \times \right. \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\tau\{\omega' - [\omega - (E_n - E_0)]\}} \right\} - \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle}{\omega' + i\eta} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\tau\{\omega' - [\omega + (E_n - E_0)]\}} \right\} \right\}. \end{aligned}$$

Com a seguinte representação integral da Delta de Dirac [213–222]:

$$\delta(\xi - \lambda) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta e^{-i\zeta(\xi - \lambda)}, \quad (\text{C.41})$$

tem-se que:

$$\begin{aligned} \Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \left\{ \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle}{\omega' + i\eta} \delta\{\omega' - [\omega - (E_n - E_0)]\} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle}{\omega' + i\eta} \delta\{\omega' - [\omega + (E_n - E_0)]\} \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle}{\omega' + i\eta} \delta\{\omega' - [\omega - (E_n - E_0)]\} - \right. \\ &\quad \left. - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle}{\omega' + i\eta} \delta\{\omega' - [\omega + (E_n - E_0)]\} \right\}. \end{aligned}$$

Usando a propriedade de filtragem da Delta de Dirac [213–222]:

$$\int_{u_1}^{u_2} du f(u) \delta(u - u_0) = \begin{cases} f(u_0) & \text{se } u_0 \in [u_1, u_2] \\ 0 & \text{se } u_0 \notin [u_1, u_2] \end{cases}, \quad (\text{C.42})$$

tem-se que:

$$\Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \left[\frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0) + i\eta} - \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0) + i\eta} \right].$$

Portanto tem-se a função de resposta de Lehmann (ou representação espectral de Lehmann da função de correlação densidade–densidade no formalismo da resposta linear), que nada mais é do que a função de resposta no domínio da frequência (supondo sistemas de camada fechada):

$$\Xi_F(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{+\infty} \left[\frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0) + i\eta} - \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0) + i\eta} \right]. \quad (\text{C.43})$$

Dessa maneira, uma rápida inspeção de (C.43) mostra que os polos da função resposta linear de Lehmann, localizados em $(E_n - E_0)$, são os autovalores de energia dos estados excitados do sistema molecular, o que faz total sentido, pois se a frequência da perturbação $v_{1F}(\vec{r}, \omega)$ é exatamente igual a $\frac{E_n - E_0}{\hbar}$, a resposta do sistema é de grande magnitude, e a função de resposta de Lehmann diverge (um pico intenso é visto no espectro).

Se a função de resposta de Lehmann de muitas corpos é conhecida, então calcular a resposta da densidade em primeira ordem é direta: Basta avaliar a expressão (C.32), e a partir dela, extrair as propriedades espectroscópicas de interesse, como, por exemplo, o momento de dipolo da transição:

$$\vec{D}_{if}(\omega) = \int d^3r \vec{R} \rho_{1F}(\vec{r}, \omega), \quad (\text{C.44})$$

e com este, a força de oscilador, para então calcular a seção de choque de fotoabsorção.

C.1.3 A Formulação Matricial da Resposta Linear: As Equações de Casida

No método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, a função de resposta densidade–densidade pode ser calculada exatamente, a princípio, simplesmente como uma resposta ao sistema de N elétrons não interagentes de Kohn–Sham induzida por uma perturbação efetiva $v_{1KS}(\vec{r}, t)$. Sob estas hipóteses, tem-se que [28, 324–331]:

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3r' \Xi_{KS}(\vec{r}, t | \vec{r}', t') v_{1KS}(\vec{r}', t'), \quad (\text{C.45})$$

onde $\Xi_{KS}(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$ é a função de resposta densidade–densidade de Kohn–Sham, e a perturbação efetiva é dada por [28, 324–331]:

$$v_{1KS}(\vec{r}, t) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \int d^3r' \frac{\rho_1(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3r' K_{xc}(\vec{r}, t | \vec{r}', t') \rho_1(\vec{r}', t), \quad (\text{C.46})$$

onde $K_{xc}(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$ é chamado de núcleo de troca–correlação, definido por [28, 324–331]:

$$K_{xc}(\vec{r}, t | \vec{r}', t') \equiv \frac{\delta v_{xc}[\rho](\vec{r}, t)}{\delta \rho_1(\vec{r}, t)} \bigg|_{\rho_1(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r})}. \quad (\text{C.47})$$

Como a perturbação efetiva (C.46) depende da resposta da densidade (C.45), o método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do tempo, mesmo que no formalismo da resposta linear, é um método de campo auto-consistente. Recorrendo novamente ao domínio da frequência, a resposta

linear da densidade dependente da frequência é análoga à equação (C.32):

$$\rho_{1F}(\vec{r}, \omega) = \int d^3 r' \Xi_{\text{KSF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) v_{1\text{KSF}}(\vec{r}', \omega), \quad (\text{C.48})$$

onde a perturbação efetiva no domínio da frequência é:

$$v_{1\text{KSF}}(\vec{r}, t') = - \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \int d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \rho_1(\vec{r}', t), \quad (\text{C.49})$$

sendo $K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega)$ o núcleo de Hartree-troca-correlação no domínio da frequência:

$$K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + K_{\text{xcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega), \quad (\text{C.50})$$

e $K_{\text{xcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega)$ é a transformada de Fourier do núcleo de troca-correlação, com respeito a $(t - t')$, a saber:

$$K_{\text{xcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') K_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}' | t - t') e^{i\omega(t - t')}. \quad (\text{C.51})$$

A função de resposta de Lehmann-Kohn-Sham é obtida simplesmente admitindo que os estados que aparecem em (C.43) são determinantes de Slater formados pelos orbitais de Kohn-Sham $\psi_a^{(0)}(\vec{r})$, pois, desta maneira, os elementos de matriz que envolvem o operador densidade em $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ são, simplesmente [28, 324–331]:

$$\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_n \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \psi_a^{(0)*}(\vec{r}) \psi_s^{(0)}(\vec{r}); \quad (\text{C.52})$$

$$\langle \Phi_n | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \psi_s^{(0)*}(\vec{r}') \psi_a^{(0)}(\vec{r}'), \quad (\text{C.53})$$

onde o índice a corre de 1 até N , representando os orbitais ocupados, e o índice s corre, formalmente, de $N + 1$ até $+\infty$ (na prática, até algum número de estados excitados estabelecido, N_{ext}), representando os orbitais virtuais. Portanto, com (C.52) e (C.53) em (C.43), após tediosa álgebra, tem-se que:

$$\Xi_{\text{KSF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \left[\frac{\psi_a^{(0)*}(\vec{r}) \psi_s^{(0)}(\vec{r}) \psi_s^{(0)*}(\vec{r}') \psi_a^{(0)}(\vec{r}')}{\omega - (\varepsilon_s - \varepsilon_a) + i\eta} - \frac{\psi_a^{(0)}(\vec{r}) \psi_s^{(0)*}(\vec{r}) \psi_a^{(0)*}(\vec{r}') \psi_s^{(0)}(\vec{r}')}{\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a) + i\eta} \right], \quad (\text{C.54})$$

onde $(\varepsilon_s - \varepsilon_a)$ são as energias de excitação do sistema de Kohn-Sham não interagente. Portanto $\Xi_{\text{KSF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega)$ tem polos nas energias de excitação do sistema não interagente. Isto pode parecer contraditório, uma vez que a função de resposta de Lehmann possui polos nas exatas energias de excitação do sistema interagente. Essa aparente contradição é resolvida pela natureza auto-consistente da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, que cancela os polos “errados” e restaura os polos “corretos” do sistema de muitos corpos (veja as referências [324–326]).

Analisando a equação (C.43), vemos que as energias de excitação são definidas pela diferença entre a energia dos estados excitados, E_n , e a energia dos estados excitados, E_0 . Ou seja, são obtidas pela diferença de energia de estados estacionários, o que faz aparentar ser desnecessário uma abordagem dependente do tempo para resolver o problema de espectro de estados excitados. No entanto, deve-se entender a excitação como o processo dinâmico da transição do sistema entre dois de seus auto-estados. Com efeito, a energia de excitação corresponde, a menos de uma divisão por $\hbar$, uma frequência característica que descreve os possíveis rearranjos da densidade de probabilidade durante o processo de transição. Em outras palavras, cada excitação corresponde a um “modo normal” de um sistema interativo

de N elétrons.

O conceito de Modos Normais Eletrônicos tem um análogo clássico muito familiar: Um sistema de N osciladores harmônicos acoplados, no regime de pequenas amplitudes. Este sistema clássico é descrito pelas seguintes equações homogêneas:

$$\sum_{b=1}^N k_{ab} Q_b = \Omega^2 \sum_{b=1}^N m_{ab} Q_b \Rightarrow \sum_{b=1}^N (k_{ab} - \Omega^2 m_{ab}) Q_b = 0, \quad (\text{C.55})$$

ou ainda, em forma matricial:

$$\mathbf{k}\vec{Q} = \Omega^2 \mathbf{m}\vec{Q} \Rightarrow (\mathbf{k} - \Omega^2 \mathbf{m}) \vec{Q} = 0, \quad (\text{C.56})$$

onde as matrizes $\mathbf{m}$ e $\mathbf{k}$ generalizam os conceitos de massa e de constante de força de mola, respectivamente, e descrevem a energia cinética e potencial elástica, a saber:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N m_{ab} \dot{q}_a \dot{q}_b, \quad (\text{C.57})$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N k_{ab} q_a q_b, \quad (\text{C.58})$$

sendo $\vec{q}$ as coordenadas generalizadas e $\dot{\vec{q}}$ as velocidades generalizadas do espaço de configurações. As soluções não triviais de (C.56) são dadas pela equação secular generalizada:

$$\det(\mathbf{k} - \Omega^2 \mathbf{m}) = 0, \quad (\text{C.59})$$

onde as N soluções Ω_α^2 e $\vec{Q}_\alpha$, $\alpha = 1, 2, 3, \dots, N$ são as frequências normais de vibração e os perfis normais de vibração, respectivamente. Portanto, por analogia, calcular energias de excitação e estados excitados de um sistema de N elétrons interagentes através do método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo com Resposta Linear é bastante similar ao problema de descrever pequenas oscilações de um sistema clássico de N osciladores acoplados. O ponto de partida é a equação (C.45) sem perturbação externa. A multiplicando por $K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega)$ e integrando por todos os $\vec{r}'$, tem-se que:

$$\begin{aligned} \int d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \rho_{1\text{F}}(\vec{r}', \omega) &= \int d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \times \\ &\times \left[\int d^3 r'' \Xi_{\text{KSF}}(\vec{r}', \vec{r}'' | \omega) \int d^3 r''' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}'', \vec{r}''' | \omega) \rho_{1\text{F}}(\vec{r}''', \omega) \right], \end{aligned} \quad (\text{C.60})$$

definindo o objeto $G(\vec{r}, \omega)$ como sendo:

$$G(\vec{r}, \omega) \equiv \int d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \rho_{1\text{F}}(\vec{r}', \omega), \quad (\text{C.61})$$

a equação (C.60) fica:

$$G(\vec{r}, \omega) = \int d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \int d^3 r'' \Xi_{\text{KSF}}(\vec{r}', \vec{r}'' | \omega) G(\vec{r}'', \omega). \quad (\text{C.62})$$

Agora, vamos analisar a função de resposta densidade–densidade de Lehmann–Kohn–Sham. Em termos dos números de ocupação dos orbitais ocupados, n_a , e virtuais, n_s , a equação (C.54) pode ser

escrita como sendo [28, 324–331]:

$$\Xi_{\text{KSF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \left[(n_s - n_a) \frac{\psi_a^{(0)*}(\vec{r}) \psi_s^{(0)*}(\vec{r}) \psi_a^{(0)*}(\vec{r}') \psi_s^{(0)}(\vec{r}')}{\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a) + i\eta} \right], \quad (\text{C.63})$$

que pode ser escrita de maneira mais compacta, se definirmos:

$$\Delta n_{sa} \equiv (n_s - n_a); \quad (\text{C.64a})$$

$$\Phi_{as}(\vec{r}) \equiv \psi_a^{(0)*}(\vec{r}) \psi_s^{(0)*}(\vec{r}), \quad (\text{C.64b})$$

logo, tomando o limite de $\eta \rightarrow 0$, pois não estamos interessados na solução trivial:

$$\Xi_{\text{KSF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \Delta n_{sa} \frac{\Phi_{as}^*(\vec{r}) \Phi_{as}(\vec{r}')}{\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a)}, \quad (\text{C.65})$$

e daí, com (C.65) em (C.62), tem-se:

$$G(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \frac{\Delta n_{sa}}{\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a)} \int d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \Phi_{as}^*(\vec{r}') \int d^3 r'' \Phi_{as}(\vec{r}'') G(\vec{r}'', \omega). \quad (\text{C.66})$$

Definindo mais um objeto auxiliar, desta vez $H_{as}(\omega)$ como sendo:

$$H_{as}(\omega) \equiv \int d^3 r'' \Phi_{as}(\vec{r}'') G(\vec{r}'', \omega), \quad (\text{C.67})$$

escrevemos (C.66) como sendo:

$$G(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \frac{\Delta n_{sa}}{\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a)} \int d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \Phi_{as}^*(\vec{r}') H_{as}(\omega). \quad (\text{C.68})$$

Multiplicando (C.68) por $\Phi_{bu}(\vec{r})$, e integrando sobre todos os $\vec{r}$:

$$\begin{aligned} \int d^3 r G(\vec{r}, \omega) \Phi_{bu}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \frac{\Delta n_{sa}}{\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a)} \iint d^3 r d^3 r' K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \Phi_{as}^*(\vec{r}') \Phi_{bu}(\vec{r}) H_{as}(\omega) \Rightarrow \\ H_{bu}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \frac{\Delta n_{sa}}{\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a)} \left[\iint d^3 r d^3 r' \Phi_{as}^*(\vec{r}') K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \Phi_{bu}(\vec{r}) \right] H_{as}(\omega). \end{aligned} \quad (\text{C.69})$$

Definindo os elementos da matriz de acoplamento, $K_{asbu}(\omega)$ como sendo:

$$K_{asbu}(\omega) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \iint d^3 r d^3 r' \Phi_{as}^*(\vec{r}') K_{\text{HxcF}}(\vec{r}, \vec{r}' | \omega) \Phi_{bu}(\vec{r}), \quad (\text{C.70})$$

pode-se escrever (C.69) como sendo:

$$H_{as}(\omega) = \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \frac{\Delta n_{bu}}{\omega + (\varepsilon_u - \varepsilon_b)} K_{asbu}(\omega) H_{bu}(\omega), \quad (\text{C.71})$$

onde uma troca trivial de índices foi feita, apenas por preciosismo. Definindo a última quantidade auxiliar:

$$\beta_{bu}(\omega) \equiv \frac{H_{bu}(\omega)}{\omega + (\varepsilon_u - \varepsilon_b)}, \quad (\text{C.72})$$

escrevemos (C.71) como sendo:

$$\begin{aligned}
[\omega + (\varepsilon_s - \varepsilon_a)]\beta_{as}(\omega) &= \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \Delta n_{bu} \beta_{bu}(\omega) K_{asbu}(\omega) \Rightarrow \\
&\Rightarrow \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \delta_{ab} \delta_{su} [\omega + (\varepsilon_u - \varepsilon_b)] \beta_{bu}(\omega) = \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \Delta n_{bu} \beta_{bu}(\omega) K_{asbu}(\omega) \Rightarrow \\
&\Rightarrow \omega \beta_{as}(\omega) + \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \delta_{ab} \delta_{su} (\varepsilon_u - \varepsilon_b) \beta_{bu}(\omega) = \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \Delta n_{bu} \beta_{bu}(\omega) K_{asbu}(\omega) \Rightarrow \\
&\Rightarrow \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \delta_{ab} \delta_{su} (\varepsilon_b - \varepsilon_u) \beta_{bu}(\omega) + \sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \Delta n_{bu} \beta_{bu}(\omega) K_{asbu}(\omega) = \omega \beta_{as}(\omega) \Rightarrow \\
&\sum_{b=1}^N \sum_{u=N+1}^{+\infty} \left[\delta_{ab} \delta_{su} (\varepsilon_b - \varepsilon_u) + \Delta n_{bu} K_{asbu}(\omega) \right] \beta_{bu}(\omega) = \omega \beta_{as}(\omega). \tag{C.73}
\end{aligned}$$

Note que a equação (C.73) só possui soluções não triviais para $\Delta n_{bu} \neq 0$, que significa que considera-se apenas transições entre estados ocupados e desocupados. Além disso, a equação (C.73) esconde não uma, mas sim duas equações. Para isto, vamos identificar os estados ocupados pelos índices a e a' , e os estados virtuais por s e s' . E daí:

$$\sum_{a'=1}^N \sum_{s'=N+1}^{+\infty} \left\{ \left[\delta_{aa'} \delta_{ss'} (\varepsilon_{a'} - \varepsilon_{s'}) - K_{asa's'}(\omega) \right] \beta_{a's'}(\omega) + K_{ass'a'}(\omega) \beta_{s'a'}(\omega) \right\} = \omega \beta_{as}(\omega); \tag{C.74a}$$

$$\sum_{a'=1}^N \sum_{s'=N+1}^{+\infty} \left\{ \left[\delta_{aa'} \delta_{ss'} (\varepsilon_{s'} - \varepsilon_{a'}) + K_{sas'a'}(\omega) \right] \beta_{s'a'}(\omega) - K_{saa's'}(\omega) \beta_{a's'}(\omega) \right\} = \omega \beta_{sa}(\omega). \tag{C.74b}$$

Note que $(\varepsilon_{s'} - \varepsilon_{a'}) \geq 0$ e que $(\varepsilon_{a'} - \varepsilon_{s'}) \leq 0$, e daí, definindo os modos de excitação e desexcitação, $X_{as}(\omega)$ e $Y_{as}(\omega)$, respectivamente, como sendo:

$$X_{as}(\omega) \equiv -\beta_{as}(\omega); \tag{C.75a}$$

$$Y_{as}(\omega) \equiv \beta_{sa}(\omega), \tag{C.75b}$$

tem-se que:

$$\sum_{a'=1}^N \sum_{s'=N+1}^{+\infty} \left\{ \left[\delta_{aa'} \delta_{ss'} (\varepsilon_{s'} - \varepsilon_{a'}) - K_{asa's'}(\omega) \right] X_{a's'}(\omega) + K_{ass'a'}(\omega) Y_{a's'}(\omega) \right\} = -\omega X_{as}(\omega); \tag{C.76a}$$

$$\sum_{a'=1}^N \sum_{s'=N+1}^{+\infty} \left\{ K_{sas'a'}(\omega) X_{a's'}(\omega) + \left[\delta_{aa'} \delta_{ss'} (\varepsilon_{s'} - \varepsilon_{a'}) + K_{ass'a'}(\omega) \right] Y_{a's'}(\omega) \right\} = \omega Y_{as}(\omega). \tag{C.76b}$$

Definindo os elementos de matriz $A_{ass'a'}(\omega)$ como sendo:

$$A_{ass'a'}(\omega) \equiv \delta_{aa'} \delta_{ss'} (\varepsilon_{s'} - \varepsilon_{a'}) + K_{ass'a'}(\omega), \tag{C.77}$$

tem-se que:

$$\sum_{a'=1}^N \sum_{s'=N+1}^{+\infty} \left[A_{ass'a'}(\omega) X_{a's'}(\omega) + K_{ass'a'}(\omega) Y_{a's'}(\omega) \right] = -\omega X_{as}(\omega); \tag{C.78a}$$

$$\sum_{a'=1}^N \sum_{s'=N+1}^{+\infty} \left[K_{sas'a'}(\omega) X_{a's'}(\omega) + A_{ass'a'}(\omega) Y_{a's'}(\omega) \right] = \omega Y_{as}(\omega). \quad (\text{C.78b})$$

que podem ser agrupadas em uma equação matricial só, cujas entradas são matrizes, para finalmente, obter as Equações de Casida:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (\text{C.79})$$

cujas soluções não triviais são dadas pela seguinte equação secular generalizada:

$$\det \left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \right] = 0, \quad (\text{C.80})$$

e são muito parecidas com as equações de modos normais de vibração de um oscilador harmônico. Note que as Equações de Casida acopla excitações com desexcitações ($\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$, respectivamente). E as soluções sempre vêm aos pares, a saber $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$ com ω , e $\mathbf{X}^\dagger$ e $\mathbf{Y}^\dagger$ com $-\omega$. Uma maneira de simplificar as equações de Casida é fazer todos os elementos fora da diagonal da matriz de acoplamento $\mathbf{K}$ como sendo zero, desacoplando excitações com desexcitações, e tornando o problema em um problema de interação de configurações. A tal estratégia, dá-se o nome de Aproximação de Tamm–Dancoff [555, 556], conduzindo às equações de Casida–Tamm–Dancoff. Esta aproximação é válida se as energias de excitação não são muito próximas de zero, que é o caso de moléculas, semicondutores e isolantes.

Dos modos normais de excitação, pode-se obter a resposta linear da densidade eletrônica:

$$\rho_{1F}(\vec{r}, \omega) = \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \Delta n_{as} \Phi_{as}^*(\vec{r}) \beta_{as}(\omega) = \sum_{a=1}^N \sum_{s=N+1}^{+\infty} \left[\Phi_{as}^*(\vec{r}) X_{as}(\omega) + \Phi_{as}(\vec{r}) Y_{as}(\omega) \right], \quad (\text{C.81})$$

que também é conhecida como densidade de transição.

Um desenvolvimento totalmente análogo, mas considerando um potencial externo, que pode ser a interação elétron-núcleo, conduz às equações de Casida não-homogêneas:

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{w}_M \\ \mathbf{w}_M^* \end{pmatrix}, \quad (\text{C.82})$$

onde os elementos da matriz $\mathbf{w}_M$ são dados simplesmente por:

$$(w_M)_{as}(\omega) \equiv \int d^3r \Phi_{as}(\vec{r}) w_M(\vec{r}, \omega) = - \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \int d^3r \frac{\Phi_{as}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|}. \quad (\text{C.83})$$

Contudo, a equação (C.79) pode ser adequadamente manipulada para escrevermos (C.80) da maneira padrão de uma equação secular. Com efeito, note que:

$$\begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix}, \quad (\text{C.84})$$

e daí, multiplicando a equação (C.79) por $\begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix}$ pela esquerda, tem-se:

$$\begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -\mathbf{A} & -\mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (\text{C.85})$$

$$\begin{pmatrix} -\mathbf{A} & -\mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (\text{C.86})$$

que, agora, está na forma padrão de uma equação de auto-valores. Entretanto, esta é uma equação de auto-valores não-hermitiana, pois:

$$\begin{pmatrix} -\mathbf{A} & -\mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix}^\dagger = \begin{pmatrix} -\mathbf{A}^\dagger & \mathbf{K}^\dagger \\ -\mathbf{K}^\dagger & \mathbf{A}^\dagger \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} -\mathbf{A} & -\mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix}, \quad (\text{C.87})$$

que não é hermitiano mesmo que $\mathbf{A}$ e $\mathbf{K}$ o sejam. De qualquer maneira, as soluções não triviais de (C.86) são dadas pela seguinte equação secular:

$$\det \left[\begin{pmatrix} -\mathbf{A} & -\mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \mathbb{0} \\ \mathbb{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \right] = 0. \quad (\text{C.88})$$

Novamente, um desenvolvimento totalmente análogo, mas considerando um potencial externo, que pode ser a interação elétron-núcleo, conduz às equações de Casida não-homogêneas:

$$\left[\begin{pmatrix} -\mathbf{A} & -\mathbf{K} \\ \mathbf{K} & \mathbf{A} \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \mathbb{0} \\ \mathbb{0} & \mathbb{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{w}_M \\ -\mathbf{w}_M^* \end{pmatrix}, \quad (\text{C.89})$$

que difere da equação (C.86) simplesmente pelo termo que contém a interação com os M núcleos da molécula, levados em conta no potencial externo que aqui se traduz em $\mathbf{w}_M$ e $\mathbf{w}_M^*$. Uma vez resolvidas as Equações de Casida, para um número desejado de estados, obtém-se o espectro de estados eletronicamente excitados através do método da teoria do funcional da densidade dependente do tempo, na forma das energias e das transições relativas a cada um dos estados. Pode-se escolher, também, o acoplamento de spin para obter um espectro de estados singlete, tripleto, *et cætera* se assim for desejado.

C.2 O Método da Equação de Movimento do *Coupled-Cluster* com Excitações Simples e Duplas

Esta seção versa sobre um método mais robusto, e extremamente mais caro computacionalmente, para a obtenção de um espectro correlacionado de estados eletronicamente excitados de sistemas moleculares (energias e forças de oscilador): A Equação de Movimento do *Coupled-Cluster* com Excitações Simples e Duplas (do inglês, *EOM-CCSD: Equation of Motion-Coupled Cluster With Singles and Doubles*), que tem como fundamento, uma Interação de Configuração (do inglês, *CI: Configuration Interaction*) tomando como referência a função de onda *Coupled-Cluster* do estado fundamental. Este método esconde em seu escopo muitos aspectos físicos, matemáticos e computacionais [28]. A começar pelo fato de que a referência para o estado fundamental neutro ser a função de onda *Coupled Cluster*, que por sua vez, parte do Hartree-Fock. No que concerne ao formalismo matemático, todo este capítulo será tratado naquilo que se conhece como Segunda Quantização, e finalmente, o seu desenvolvimento leva naturalmente ao tratamento não-hermitiano da mecânica quântica, o que implica em drásticas complicações na implementação computacional (incluída no pacote GAMESS) [463].

Este é um método pós Hartree-Fock bastante sofisticado, que cria um caminho entre a teoria *coupled-cluster* e a investigação de sistemas moleculares excitados, ionizados e com elétrons presos no campo molecular (EOM-CC, EE-EOM-CC, IP-EOM-CC, DIP-EOM-CC, EA-EOM-CC, DEA-EOM-CC)³ [28]. O método da equação de movimento, cujo porquê deste nome veremos adiante, é uma abordagem a auto-valores e auto-vetores da teoria *coupled-cluster*, diferentemente da maneira paramétrica em que dissertamos na seção B.4.2.

Este método levou mais de 30 anos para ter seu desenvolvimento totalmente contemplado. O surgimento de métodos ditos *Equation-of-Motion* teve seu início no ano de 1961, pelo físico escocês vencedor do Prêmio Nobel de Física de 2016, David James Thouless [557]. Sete anos após, o físico canadense David John Rowe obtém as primeiras versões das chamadas “Equações-de-Movimento” [558]. O desenvolvimento do método prosseguiu de maneira independente na década de 1980, com Kurt Emrich estendendo o formalismo do *coupled-cluster* para cálculos de estados eletronicamente excitados [559,560], e por Hideo Sekino, Jan Geertsen, Magnus Rittby e Rodney Joseph Bartlett [561,562] aplicando o formalismo de resposta linear e das equações-de-movimento anteriormente determinadas por Rowe ao *coupled-cluster*, com o objetivo de obter estados excitados tomando um determinante *coupled-cluster* como referência. No entanto, foi somente nos anos 1990 que Donald Clifford Comeau, John Francis Stanton, Marcel Nooijen e Rodney Joseph Bartlett estabeleceram de maneira sistemática e implementável o que hoje se conhece como *Equation-of-Motion for Coupled-Cluster*⁴ como uma maneira de obter espectros de estados eletronicamente excitados, tanto para sistemas de camada fechada quanto para aqueles de camada aberta, e suas extensões para afinidade eletrônica, energia de ionização e captura eletrônica dissociativa [564–566].

C.2.1 A Equação de Movimento: “Interação de Configuração” no *Coupled-Cluster*

Anteriormente, na busca de um determinante de Slater que bem descrevesse o estado fundamental de um hamiltoniano exato⁵, encaramos o auto-vetor $|\Phi_{CC}\rangle$ como uma aproximação. Um outro

³Respectivamente, as seis siglas entre parênteses são acrônimos da língua inglesa, que significam o seguinte: *Equation-of-Motion for Coupled Cluster*; *Excitation Energy-Equation-of-Motion for Coupled Cluster* (este é o método aqui empregado para obter energias de excitação eletrônica); *Ionization Potential-Equation-of-Motion for Coupled Cluster*; *Dipole-Equation-of-Motion for Coupled Cluster*; *Electron Affinity-Equation-of-Motion for Coupled Cluster*; e, finalmente, *Dissociative Electron Attachment-Equation-of-Motion for Coupled Cluster*.

⁴Uma boa revisão sobre os métodos EOM-CC, feita por um dos seus pioneiros, está na referência [563].

⁵No contexto da Aproximação de Born-Oppenheimer.

enfoque equivalente da teoria *coupled-cluster* concentra-se em construir autovetores *exatos* de um hamiltoniano *aproximado*. Essa é a abordagem da teoria *coupled-cluster* como um problema de auto-valores, análogo à Interação de Configurações (do inglês, *CI: Configuration Interaction*). Com efeito, os métodos ditos “EOM–CC”, ou Equação de Movimento para o *Coupled-Cluster* (do inglês, *EOM–CC: Equation-of-Motion for Coupled-Cluster*), é definido como a diagonalização do hamiltoniano efetivo transformado por similaridade do *coupled-cluster* que foi definido em (B.576), no espaço de todos os determinantes simplesmente, duplamente, $\dots$, N -uplamente excitados. As amplitudes de *cluster* são aquelas obtidas no respectivo cálculo de energia do estado fundamental, e entram aqui meramente como parâmetros. E ainda, é importante notar que o truncamento do operador de substituição não introduz erro algum nas energias obtidas via EOM–CC devido ao fato da base de determinantes ser completa. No entanto, há um complicador nesta abordagem que é o fato de $\tilde{H}_N$ não ser hermitiano, trazendo algumas consequências que devem ser tratadas adequadamente, como será visto a seguir.

Analogamente à Interação de Configurações, onde o estado fundamental é descrito pelo determinante Hartree–Fock puro, no método da Equação–de–Movimento, admite-se que o estado fundamental, $|\Psi_0\rangle$, é descrito por um determinante obtido via *coupled-cluster*, ou seja, engloba correlação eletrônica que não existe no determinante Hartree–Fock puro:

$$|\Psi_0\rangle \equiv |\Phi_{CC}\rangle. \quad (\text{C.90})$$

E aqui aparece o primeiro complicador advindo de $\tilde{H}_N$ não ser hermitiano. Em métodos Equação–de–Movimento, o estado final, $|\Psi_n\rangle$, é resultado da ação de um operador linear de excitação $\mathcal{R}(\mathbf{n})$. Por esta razão, todos os estados $|\Psi_n\rangle$, $\mathbf{n} = 0, 1, 2, \dots$, são denominados *dextrógiros*, obtidos com:

$$|\Psi_n\rangle = \mathcal{R}(\mathbf{n})|\Psi_0\rangle, \quad (\text{C.91})$$

onde $\mathcal{R}$ é o chamado operador de excitação, muito parecido com o operador de *cluster* (B.495), mas que gera todos os estados $|\Psi_n\rangle$:

$$\mathcal{R} = \mathbb{1} + \mathcal{R}_1(\mathbf{n}) + \mathcal{R}_2(\mathbf{n}) + \mathcal{R}_3(\mathbf{n}) + \dots + \mathcal{R}_N(\mathbf{n}), \quad (\text{C.92})$$

definido explicitamente como sendo:

$$\begin{aligned} \mathcal{R} \equiv & \mathbb{1} + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \mathfrak{r}_a^r a_r^\dagger a_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \mathfrak{r}_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{c>b}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} \mathfrak{r}_{abc}^{rst} a_r^\dagger a_s^\dagger a_t^\dagger a_c a_b a_a + \dots + \\ & + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{c>b}^{N_o} \sum_{d>c}^{N_o} \sum_{e>d}^{N_o} \sum_{f>e}^{N_o} \dots \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} \sum_{u>t}^{N_v} \sum_{v>u}^{N_v} \sum_{w>v}^{N_v} \dots \mathfrak{r}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} a_r^\dagger a_s^\dagger a_t^\dagger a_u^\dagger a_v^\dagger a_w^\dagger \dots a_f a_e a_d a_c a_b a_a, \end{aligned} \quad (\text{C.93})$$

onde N_o é o número de orbitais ocupados e N_v é o número de orbitais vazios, os coeficientes $\mathfrak{r}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} \in \mathbb{C}$ são chamados de amplitudes de excitação, e $a^\dagger$ e a são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Note que são todos rotulados por índices restritos. A dependência em $\mathbf{n}$ está nas amplitudes, e foi suprimida apenas por economia de notação.

Em suma, $\mathcal{R}_1$ é o operador que gera os determinantes de excitações simples, $\mathcal{R}_2$ é o operador que gera os determinantes de excitações duplas, $\mathcal{R}_3$ é o operador que gera os determinantes de excitações triplas e assim por diante até $\mathcal{R}_N$ que é o operador que gera os determinantes de excitações N -uplas.

O estado $|\Psi_n\rangle$ é solução da equação de Schrödinger correspondente para o hamiltoniano trans-

formado por similaridade, definido em (B.576):

$$\tilde{H}_N |\Psi_n\rangle = \varepsilon_n |\Psi_n\rangle, \quad (\text{C.94})$$

onde ε_n é o auto-valor de energia do estado $|\Psi_n\rangle$. Inserindo (C.91) em (C.94), tem-se que:

$$\tilde{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n}) |\Psi_0\rangle = \varepsilon_n \mathcal{R}(\mathbf{n}) |\Psi_0\rangle, \quad (\text{C.95})$$

que é chamada, neste contexto, de **equação dextrógira**. Desta equação, pode-se determinar a energia do estado fundamental simplesmente a projetando em $\langle \Psi_0 |$:

$$\langle \Psi_0 | \tilde{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle = \varepsilon_n \langle \Psi_0 | \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle, \quad (\text{C.96})$$

impondo a seguinte normalização para os estados destrógiros, sem perda de generalidade:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle = 1, \quad \forall \mathbf{n} = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (\text{C.97})$$

tem-se que:

$$\langle \Psi_0 | \tilde{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle = \varepsilon_0. \quad (\text{C.98})$$

E, como $|\Psi_0\rangle = |\Phi_{CC}\rangle$, fica evidente que $\varepsilon_0 = E_{CC}$.

Como resultado de $\tilde{H}_N$ não ser hermitiano, a equação de autovalores dita **dextrógira** dada por (C.95) será diferente da equação pertinente para os *bras*. No entanto, a energia ε_n é a mesma em ambos os casos. Por esta razão, todos os estados $\langle \Psi_n |$, $\mathbf{n} = 0, 1, 2, \dots$, são denominados **levógiros**, obtidos com:

$$\langle \Psi_n | = \langle \Psi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}), \quad (\text{C.99})$$

onde $\mathcal{L}$ é o chamado operador de de-excitação (ou, equivalentemente, operador de excitação dos *bras*), muito parecido com o operador de de-substituição (B.497), mas que gera todos os estados $\langle \Psi_n |$:

$$\mathcal{L}(\mathbf{n}) = \mathbb{1} + \mathcal{L}_1(\mathbf{n}) + \mathcal{L}_2(\mathbf{n}) + \mathcal{L}_3(\mathbf{n}) + \dots + \mathcal{L}_N(\mathbf{n}), \quad (\text{C.100})$$

definido explicitamente como sendo:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} \equiv & \mathbb{1} + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \mathfrak{l}_r^a a_a^\dagger a_r + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \mathfrak{l}_{rs}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_s a_r + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{c>b}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} \mathfrak{l}_{rst}^{abc} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_t a_s a_r + \dots + \\ & + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{c>b}^{N_o} \sum_{d>c}^{N_o} \sum_{e>d}^{N_o} \sum_{f>e}^{N_o} \dots \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} \sum_{u>t}^{N_v} \sum_{v>u}^{N_v} \sum_{w>v}^{N_v} \dots \mathfrak{l}_{rstuvw\dots}^{abcdef\dots} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_d^\dagger a_e^\dagger a_f^\dagger \dots a_w a_v a_u a_t a_s a_r \neq \mathcal{R}^\dagger(\mathbf{n}), \end{aligned} \quad (\text{C.101})$$

onde N_o é o número de orbitais ocupados e N_v é o número de orbitais vazios, os coeficientes $\mathfrak{l}_{rstuvw\dots}^{abcdef\dots} \in \mathbb{C}$ são chamados de amplitudes de de-excitação, e $a^\dagger$ e a são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Analogamente ao operador $\mathcal{R}$, $\mathcal{L}_1$ é o operador que gera os determinantes de de-excitações simples, $\mathcal{L}_2$ é o operador que gera os determinantes de de-excitações duplas, $\mathcal{L}_3$ é o operador que gera os determinantes de de-excitações triplas e assim por diante até $\mathcal{L}_N$ que é o operador que gera os determinantes de de-excitações N -uplas.

Note que são todos rotulados por índices restritos. A dependência em $\mathbf{n}$ está nas amplitudes, e foi suprimida apenas por economia de notação. Além disso, cabe notar que $\mathcal{L}(\mathbf{n}) \neq \mathcal{R}^\dagger(\mathbf{n})$, e que, como $\mathcal{L}(\mathbf{n})$ e $\mathcal{T}(\mathbf{n})$ são todos compostos por operadores de criação e aniquilação que respeitam a convenção dos

índices restritos, eles naturalmente, comutam entre si e também comutam com o operador de substituição $\mathcal{T}$, isto é:

$$[\mathcal{L}(\mathbf{n}), \mathcal{R}(\mathbf{n})] = [\mathcal{L}(\mathbf{n}), \mathcal{T}] = [\mathcal{R}(\mathbf{n}), \mathcal{T}] = 0, \quad \forall \mathbf{n} = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{C.102})$$

O estado $\langle \Psi_{\mathbf{n}} |$ também é solução de uma equação de Schrödinger pertinente, a saber:

$$\langle \Psi_{\mathbf{n}} | \tilde{H} = \langle \Psi_{\mathbf{n}} | \varepsilon_{\mathbf{n}}, \quad (\text{C.103})$$

onde $\varepsilon_{\mathbf{n}}$ é o auto-valor de energia do estado $\langle \Psi_{\mathbf{n}} |$, e é o mesmo que aparece na equação dextrógira. Inserindo (C.99) em (C.103), tem-se que:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \tilde{H}_N = \langle \Psi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \varepsilon_{\mathbf{n}}, \quad (\text{C.104})$$

que é chamada, neste contexto, de **equação levógira**. Desta equação, pode-se determinar a energia do estado fundamental simplesmente a projetando em $|\Psi_0\rangle$:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \tilde{H}_N | \Psi_0 \rangle = \varepsilon_{\mathbf{n}} \langle \Psi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle, \quad (\text{C.105})$$

impondo a seguinte normalização para os estados levógiros, sem perda de generalidade:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle = 1, \quad \forall \mathbf{n} = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (\text{C.106})$$

tem-se que:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \tilde{H}_N | \Psi_0 \rangle = \varepsilon_0. \quad (\text{C.107})$$

E, como $|\Psi_0\rangle = |\Phi_{CC}\rangle$, mais uma vez fica evidente que $\varepsilon_0 = E_{CC}$.

Dessa forma, as equações dextrógira (C.95) e levógira (C.104) nos mostram que o problema de obter os auto-vetores dextrógiros e levógiros se resume a determinar as amplitudes $\mathbf{r}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} \in \mathbb{C}$ e $\mathbf{r}_{rstuvw\dots}^{abcdef\dots} \in \mathbb{C}$, de excitação e de-excitação, respectivamente. Além disso, Salter *et al.* [567,568] mostraram que os auto-vetores dextrógiros e levógiros estão relacionados a uma resposta das amplitudes de *cluster* diante de uma perturbação externa.

Com efeito, para que as equações dextrógira (C.95) e levógira (C.104) nos levem a soluções consistentes, devemos ter as seguinte condições de ortonormalidade e completiza:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{m}) \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Phi_0 \rangle = \delta_{\mathbf{mn}}; \quad (\text{C.108a})$$

$$\sum_{\mathbf{n}=1}^{+\infty} \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) = \mathbb{1}. \quad (\text{C.108b})$$

Cabe notar que a condição dada por (C.108a), chamada de **biortonormalidade**, não implica ortonormalidade dos estados levógiros ou dextrógiros entre si, isto é:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{R}^\dagger(\mathbf{m}) \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Phi_0 \rangle \neq \delta_{\mathbf{mn}}; \quad (\text{C.109a})$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{L}^\dagger(\mathbf{m}) \mathcal{L}(\mathbf{n}) | \Phi_0 \rangle \neq \delta_{\mathbf{mn}}. \quad (\text{C.109b})$$

Ademais, usando a condição de biortonormalidade (C.108a) em (C.95), pode-se obter o que se

conhece como equação generalizada da energia do *coupled-cluster*, pois:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \tilde{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle &= \varepsilon_{\mathbf{n}} \langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle \Rightarrow \langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \tilde{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle = \varepsilon_{\mathbf{n}} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}} \Rightarrow \\ \varepsilon_{\mathbf{n}} &= \langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \tilde{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle.\end{aligned}\quad (\text{C.110})$$

Agora, vamos determinar uma forma operacional adequada para as equações do EOM-CC. Primeiramente, como $\varepsilon_0 = E_{CC}$, a equação de Schrödinger para o estado fundamental é:

$$H_N | \Psi_0 \rangle = E_{CC} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{C.111})$$

Aplicando $\mathcal{R}$ na equação (C.111) (a dependência de $\mathcal{R}$ em $\mathbf{n}$ será suprimida por economia de notação), tem-se que:

$$\mathcal{R} H_N | \Psi_0 \rangle = E_{CC} \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{C.112})$$

Por outro lado, a equação de Schrödinger para qualquer estado arbitrário $|\Psi_{\mathbf{n}}\rangle$, no formalismo do EOM-CC, é a seguinte:

$$H_N | \Psi_{\mathbf{n}} \rangle = \varepsilon_{\mathbf{n}} | \Psi_{\mathbf{n}} \rangle \Rightarrow H_N \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle = \varepsilon_{\mathbf{n}} \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{C.113})$$

Subtraindo (C.112) da equação (C.113), deve-se ter:

$$\begin{aligned}H_N \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle - \mathcal{R} H_N | \Psi_0 \rangle &= \varepsilon_{\mathbf{n}} \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle - E_{CC} \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle \Rightarrow (H_N \mathcal{R} - \mathcal{R} H_N) | \Psi_0 \rangle = (\varepsilon_{\mathbf{n}} - E_{CC}) \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle \Rightarrow \\ [H_N, \mathcal{R}] | \Psi_0 \rangle &= (\varepsilon_{\mathbf{n}} - E_{CC}) \mathcal{R} | \Psi_0 \rangle.\end{aligned}\quad (\text{C.114})$$

Como $\varepsilon_{\mathbf{n}} - E_{CC} > 0$, pois $\varepsilon_{\mathbf{n}} > E_{CC}$ qualquer que seja $\mathbf{n} \neq 0$, pode-se definir a energia de excitação, $E_{\mathbf{n}}$, como sendo simplesmente⁶:

$$E_{\mathbf{n}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{n}} - E_{CC}, \quad (\text{C.115})$$

para, finalmente, obter a equação fundamental do EOM-CC:

$$[H_N, \mathcal{R}(\mathbf{n})] | \Psi_0 \rangle = E_{\mathbf{n}} \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{C.116})$$

A semelhança de (C.116) com a Equação “de Movimento” dos operadores, no enfoque de Heisenberg, para um operador $\mathcal{A}(t)$ arbitrário:

$$i\hbar \frac{d\mathcal{A}(t)}{dt} = [\mathcal{A}(t), H(t)], \quad (\text{C.117})$$

para $A(t) \equiv \mathcal{R}(\mathbf{n})$, $i\hbar \dot{\mathcal{A}}(t) = \varepsilon_{\mathbf{n}} \mathcal{R}(\mathbf{n}) = i\hbar \dot{\mathcal{R}}(\mathbf{n})$, e $H(t) \equiv H_N$, explica o nome “*Equation-of-Motion*” do método.

No entanto, $|\Psi_0\rangle$ é um determinante *coupled-cluster*, cujas amplitudes de *cluster*, $\mathbf{t}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} \in \mathbb{C}$, são obtidas pelo método para o estado fundamental já discutido na seção B.4.2 deste capítulo-apêndice. Substituindo $|\Psi_0\rangle = e^{\mathcal{T}} |\Phi_0\rangle$ em (C.116), e a multiplicando à esquerda por $e^{-\mathcal{T}}$, obtemos:

$$e^{-\mathcal{T}} [H_N, \mathcal{R}] e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = e^{-\mathcal{T}} E_{\mathbf{n}} \mathcal{R} e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{C.118})$$

e explorando o fato de que $[\mathcal{R}, \mathcal{T}] = 0$, graças ao resultado da proposição B.4.2 juntamente com o fato de que quaisquer operadores de *cluster* e também os de excitação, $\mathcal{R}$, contem sempre um número par de

⁶Isto é equivalente à escolha do “zero” de energia, sem qualquer perda de generalidade, exatamente em E_{CC} .

operadores de criação e aniquilação, tem-se que:

$$\begin{aligned}
e^{-\mathcal{T}}[H_N, \mathcal{R}]e^{\mathcal{T}}|\Phi_0\rangle &= e^{-\mathcal{T}}E_n \mathcal{R}e^{\mathcal{T}}|\Phi_0\rangle \Rightarrow e^{-\mathcal{T}}[H_N, \mathcal{R}]e^{\mathcal{T}}|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}e^{-\mathcal{T}}e^{\mathcal{T}}|\Phi_0\rangle \Rightarrow \\
&\Rightarrow e^{-\mathcal{T}}(H_N \mathcal{R} - \mathcal{R}H_N)e^{\mathcal{T}}|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle \Rightarrow (e^{-\mathcal{T}}H_N e^{\mathcal{T}}\mathcal{R} - \mathcal{R}e^{-\mathcal{T}}H_N e^{\mathcal{T}})|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle \Rightarrow \\
&[(e^{-\mathcal{T}}H_N e^{\mathcal{T}})\mathcal{R} - \mathcal{R}(e^{-\mathcal{T}}H_N e^{\mathcal{T}})]|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle.
\end{aligned} \tag{C.119}$$

Reconhecendo que o termo entre parênteses na equação (C.119) é exatamente o Hamiltoniano Transformado por Similaridade do método *coupled-cluster*, $\tilde{H}_N$, definido em (B.576), tem-se que:

$$(\tilde{H}_N \mathcal{R} - \mathcal{R} \tilde{H}_N)|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle \Rightarrow [\tilde{H}_N, \mathcal{R}]|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle, \tag{C.120}$$

que é conhecida como equação fundamental do EOM-CC, mas é uma equação de movimento, portanto, ainda não é uma equação de auto-valores.

O caminho para transformar (C.120) em uma equação de auto-valores, já que todos os operadores que nela aparecem são escritos em segunda quantização, sugere que se use a maquinaria da Teoria Quântica de Campos, especificamente, o Ordenamento Normal e o Teorema de Wick. Para isto, precisaríamos escrever $|\Phi_0\rangle$ a partir do vácuo verdadeiro, $|\mathbf{0}\rangle$, da seguinte maneira:

$$|\Phi_0\rangle = a_{N_v}^\dagger a_{N_v-1}^\dagger a_{N_v-2}^\dagger \cdots a_s^\dagger a_r^\dagger \cdots a_{N_o+1}^\dagger a_{N_o}^\dagger a_{N_o-1}^\dagger \cdots a_b^\dagger a_a^\dagger \cdots a_2^\dagger a_1^\dagger |\mathbf{0}\rangle, \tag{C.121}$$

o que introduziria nas equações uma grande quantidade de operadores de criação. Isto dificultaria, e muito, o cálculo, pois, para usar o Ordenamento Normal, todos os operadores de aniquilação devem estar à direita de todos os operadores de criação, de acordo com a definição C.2.1.

Definição C.2.1 (Ordenamento Normal) *Sejam $a^\dagger$ e a os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. O Ordenamento Normal, também conhecido como Ordenamento de Wick, dos operadores de criação e aniquilação é aquele onde todos os operadores de aniquilação estão à direita de todos os operadores de criação.*

Felizmente, este aparente problema é resolvido de maneira muito elegante adotando o Vácuo de Fermi, definido a seguir.

Definição C.2.2 (Vácuo de Fermi) *Sejam N_o o número de spin-orbitais ocupados, N_v o número de spin-orbitais vazios, $|\mathbf{0}\rangle \in \mathbb{F}$ o estado de vácuo verdadeiro, e $|\Phi_0\rangle \in \mathbb{F}$ o estado fundamental Hartree-Fock de N corpos, tal que:*

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_{N_o-1} \chi_{N_o} \chi_{N_o+1} \cdots \chi_r \chi_s \cdots \chi_{N_v-2} \chi_{N_v-1} \chi_{N_v}\rangle. \tag{C.122}$$

O estado $|\Phi_0\rangle \in \mathbb{F}$ é tomado como sendo o Vácuo de Fermi por ser tratado como a referência do sistema, tal que, é impossível criar elétrons em spin-orbitais ocupados e aniquilar elétrons em spin-orbitais vazios, isto é:

$$a_a^\dagger |\Phi_0\rangle = a_r |\Phi_0\rangle = 0, \quad \forall a \in \ell \text{ e } \forall r \in \ell^\dagger. \tag{C.123}$$

Com as definições C.2.1 e C.2.2, podemos enunciar o Teorema de Wick, proposto e provado pelo físico italiano Gian Carlo Wick em 1950 [569], que dará cabo do nosso trabalho para transformar a equação (C.120) em uma equação de autovalores.

Teorema C.2.1 (Teorema de Wick) *Sejam $a^\dagger$ e a os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Qualquer produto de operadores de criação pode ser reescrito como uma soma de produtos*

normal-ordenados, do qual foram removidos todos os valores esperados do estado de vácuo adotado, isto é, todas as possíveis combinações de produtos dos operadores que possam resultar em $\langle \Phi_0 | a_\mu^\dagger a_\nu | \Phi_0 \rangle$ e $\langle \Phi_0 | a_\mu a_\nu^\dagger | \Phi_0 \rangle$ são removidos, de todas as formas possíveis.

Com efeito, note que a relação de completeza para todos os estados $|\Phi_n\rangle$, que obtivemos como uma imposição das equações dextrógiro e levógiro na equação (C.108b), pode ser escrita simplesmente como sendo:

$$\sum_{n=0}^{+\infty} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| + \sum_{n=1}^{+\infty} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = \mathbb{1}, \quad (\text{C.124})$$

onde o projetor no estado fundamental, $|\Phi_0\rangle \langle \Phi_0|$, foi explicitado por uma conveniência que se tonará muito clara em breve. Injetando (C.124) em (C.120) de maneira adequada, deve-se ter:

$$\begin{aligned} [\tilde{H}_N, \mathcal{R}]|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle &\Rightarrow (\tilde{H}_N \mathcal{R} - \mathcal{R} \tilde{H}_N)|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle \Rightarrow \tilde{H}_N \mathcal{R}|\Phi_0\rangle - \mathcal{R} \tilde{H}_N|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle \Rightarrow \\ \tilde{H}_N \mathcal{R}|\Phi_0\rangle - \mathcal{R} \mathbb{1} \tilde{H}_N|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle &\Rightarrow \tilde{H}_N \mathcal{R}|\Phi_0\rangle - \mathcal{R} \left(|\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| \tilde{H}_N|\Phi_0\rangle + \sum_{n=1}^{+\infty} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| \tilde{H}_N|\Phi_0\rangle \right) = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle \Rightarrow \\ \tilde{H}_N \mathcal{R}|\Phi_0\rangle - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle \mathcal{R}|\Phi_0\rangle - \sum_{n=1}^{+\infty} \langle \Phi_n | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle \mathcal{R}|\Phi_n\rangle &= E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.125})$$

Note que, para todo $n \geq 1$, o termo $\langle \Phi_n | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle$ é nulo por construção, pois são as equações para as amplitudes do *coupled-cluster*. Logo, a equação (C.125) torna-se:

$$\tilde{H}_N \mathcal{R}|\Phi_0\rangle - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle \mathcal{R}|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle \Rightarrow (\tilde{H}_N - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle) \mathcal{R}|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}|\Phi_0\rangle. \quad (\text{C.126})$$

Na equação (C.126), $|\Phi_0\rangle$, é o vácuo de Fermi. Portanto, se o termo $\langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle$ for “excluído”, o teorema de Wick (teorema C.2.1) nos garante o ordenamento-normal⁷ de todas as equações envolvidas em (C.126). Definindo o Hamiltoniano Normal-Ordenado Transformado por Similaridade de N elétrons como sendo:

$$\check{H}_N \equiv e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}} - \langle \Phi_0 | e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}} | \Phi_0 \rangle = \tilde{H}_N - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{C.127})$$

podemos eliminar o comutador de (C.120) para, finalmente, escrever a equação fundamental do EOM-CC como equação de autovalores para o auto-vetor dextrógiro $\mathcal{R}(\mathbf{n})|\Phi_0\rangle$:

$$\check{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n})|\Phi_0\rangle = E_n \mathcal{R}(\mathbf{n})|\Phi_0\rangle. \quad (\text{C.128})$$

A equação (C.128) fornece adequadamente os auto-valores de energia e os estados dextrógiros. Contudo, é natural esperar que exista uma equação de auto-valores similar a (C.128) para os auto-vetores levógiros, mas com a mesma energia, como já discutido anteriormente. Com efeito, repetindo os procedimentos para o auto-vetor levógiro, $\langle \Psi_0 | \mathcal{L}$, ter-se-á uma equação de auto-valores levógiro. Para isto, a equação de Schrödinger para o estado fundamental (lembrando que H_N é hermitiano):

$$\langle \Psi_0 | H_N = \langle \Psi_0 | E_{CC}. \quad (\text{C.129})$$

Aplicando $\mathcal{L}$:

$$\langle \Psi_0 | H_N \mathcal{L} = \langle \Psi_0 | \mathcal{L} E_{CC}. \quad (\text{C.130})$$

⁷A prova completa, envolvendo Diagramas de Feynmann e outros conceitos que estão muito além do escopo desta tese, compreende as 41 páginas do intervalo entre a página 54 e a página 95 da referência [521].

Já a equação de Schrödinger para estados arbitrários levógiros $\langle \Psi_n |$:

$$\langle \Psi_n | H_N = \langle \Psi_n | \varepsilon_n \Rightarrow \langle \Psi_0 | \mathcal{L} H_N = \langle \Psi_0 | \mathcal{L} \varepsilon_n. \quad (C.131)$$

Subtraindo (C.130) de (C.131), tem-se que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathcal{L} H_N - \langle \Psi_0 | H_N \mathcal{L} &= \langle \Psi_0 | \mathcal{L} \varepsilon_n - \langle \Psi_0 | \mathcal{L} E_{CC} \Rightarrow \\ \langle \Psi_0 | (\mathcal{L} H_N - H_N \mathcal{L}) &= \langle \Psi_0 | \mathcal{L} (\varepsilon_n - E_{CC}). \end{aligned} \quad (C.132)$$

Reconhecendo a expressão do comutador entre $\mathcal{L}$ e H_N , e usando (C.115), a equação (C.132) torna-se:

$$\langle \Psi_0 | [\mathcal{L}, H_N] = \langle \Psi_0 | \mathcal{L} E_n. \quad (C.133)$$

Agora, temos que usar o fato que $\langle \Psi_0 | = \langle \Phi_{CC} | = \langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}^\dagger}$. Portanto, aplicando este fato na equação (C.133) e a multiplicando por $e^{-\mathcal{T}^\dagger}$ pela direita, deve-se ter:

$$\langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}^\dagger} (\mathcal{L} H_N - H_N \mathcal{L}) e^{-\mathcal{T}^\dagger} = \langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}^\dagger} \mathcal{L} E_n e^{-\mathcal{T}^\dagger}. \quad (C.134)$$

Novamente, explorando o fato de que $[\mathcal{L}, \mathcal{T}] = 0$, graças ao resultado da proposição B.4.2 juntamente com o fato de que quaisquer operadores de *cluster* e também os de de-excitação, $\mathcal{L}$, contém sempre um número par de operadores de criação e aniquilação, tem-se que:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathcal{L} e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger} - \langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger} \mathcal{L} &= \langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}^\dagger} e^{-\mathcal{T}^\dagger} \mathcal{L} E_n \Rightarrow \\ \langle \Phi_0 | \left[\mathcal{L} \left(e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger} \right) - \left(e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger} \right) \mathcal{L} \right] &= \langle \Phi_0 | \mathcal{L} E_n. \end{aligned} \quad (C.135)$$

E agora, na equação (C.135) aparece o preço do método EOM-CC: Ter que lidar com a Mecânica Quântica não-hermitiana. O termo entre parênteses é exatamente o conjugado hermitiano do hamiltoniano transformado por similaridade, $\tilde{H}^\dagger$, que definimos na discussão sobre o *coupled-cluster*, pois:

$$\tilde{H}^\dagger = (e^{-\mathcal{T}} H_N e^{\mathcal{T}})^\dagger = (H_N e^{\mathcal{T}})^\dagger e^{-\mathcal{T}^\dagger} = e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N^\dagger e^{-\mathcal{T}^\dagger} = e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger}. \quad (C.136)$$

E daí, a equação (C.135) torna-se, reconhecendo o termo entre colchetes como o comutador entre $\mathcal{L}$ e $\tilde{H}^\dagger$ em:

$$\langle \Phi_0 | [\mathcal{L}, \tilde{H}_N^\dagger] = \langle \Phi_0 | \mathcal{L} E_n, \quad (C.137)$$

que é uma equação de movimento análoga a (C.120), mas ainda não é uma equação de auto-valores. Contudo, usando a maquinaria da Teoria Quântica de Campos, podemos transformá-la em uma. Inserindo a relação de completeza (C.124) adequadamente em (C.137), deve-se ter:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathcal{L} \tilde{H}_N^\dagger - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^\dagger \mathbb{1} \mathcal{L} &= \langle \Phi_0 | \mathcal{L} E_n \Rightarrow \langle \Phi_0 | \mathcal{L} \tilde{H}_N^\dagger - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^\dagger \left(|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| + \sum_{n=1}^{+\infty} |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n| \right) \mathcal{L} = \langle \Phi_0 | \mathcal{L} E_n \Rightarrow \\ \langle \Phi_0 | \mathcal{L} \tilde{H}_N^\dagger - \langle \Phi_0 | \mathcal{L} \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^\dagger | \Phi_0 \rangle &- \langle \Phi_n | \mathcal{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^\dagger | \Phi_n \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{L} E_n \end{aligned} \quad (C.138)$$

Novamente, para todo $n \geq 1$, o termo $\langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^\dagger | \Phi_n \rangle$ é nulo por construção, pois são as equações para os complexos-conjugados das amplitudes do *coupled-cluster*. Logo, a equação (C.138) torna-se:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{L} \left(\tilde{H}_N^\dagger - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^\dagger | \Phi_0 \rangle \right) = \langle \Phi_0 | \mathcal{L} E_n \quad (C.139)$$

Agora, note que a expressão entre parênteses na equação (C.139) é exatamente o conjugado hermitiano do Hamiltoniano Normal-Ordenado Transformado por Similaridade de N elétrons definido em (C.127), isto é:

$$\check{H}_N^\dagger = e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger} - \langle \Phi_0 | e^{\mathcal{T}^\dagger} H_N e^{-\mathcal{T}^\dagger} | \Phi_0 \rangle = \check{H}_N^\dagger - \langle \Phi_0 | \check{H}_N^\dagger | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{C.140})$$

e, finalmente, obtém-se a equação de auto-valores levógira para o EOM-CC, a saber:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \check{H}_N^\dagger = \langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) E_n. \quad (\text{C.141})$$

Portanto, o trabalho é dobrado ao resolver um problema empregando qualquer método EOM-CC, pois além dos auto-valores de energia, E_n , para nossos propósitos são necessários os estados inicial e final (pois é com eles que se calcula o momento de dipolo da transição $\vec{D}_{if} = \langle \Phi_i | \vec{D} | \Phi_f \rangle$), que são determinados única e exclusivamente pela resolução simultânea das equações dextrógira e levógira do EOM-CC, a saber:

$$\check{H}_N \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Phi_0 \rangle = E_n \mathcal{R}(\mathbf{n}) | \Phi_0 \rangle; \quad (\text{C.142a})$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) \check{H}_N^\dagger = \langle \Phi_0 | \mathcal{L}(\mathbf{n}) E_n. \quad (\text{C.142b})$$

Contudo, observe que as equações de auto-valores (C.142) levam, naturalmente, a um processo de diagonalização de operadores para se obter a solução. É isto que demonstraremos a seguir, com alguma álgebra. Primeiramente, vamos projetar as equações dextrógira (C.142a) e levógira (C.142b) no espaço dos estados excitados, $\langle \Phi_m |$, e $| \Phi_m \rangle$, respectivamente. Com efeito:

$$\langle \Phi_m | \check{H}_N \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle = E_n \langle \Phi_m | \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle; \quad (\text{C.143a})$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{L} \check{H}_N^\dagger | \Phi_m \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_m \rangle E_n. \quad (\text{C.143b})$$

Inserindo (C.108b), mas sem explicitar o projetor no estado fundamental, nas equações (C.143a) e (C.143b) tem-se que:

$$\langle \Phi_m | \check{H}_N \mathbb{1} \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle = E_n \langle \Phi_m | \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle \Rightarrow \sum_{\mathbf{n}=0}^{+\infty} \langle \Phi_m | \check{H}_N | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle = E_n \langle \Phi_m | \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle; \quad (\text{C.144a})$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{L} \mathbb{1} \check{H}_N^\dagger | \Phi_m \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_m \rangle E_n \Rightarrow \sum_{\mathbf{n}=0}^{+\infty} \langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \check{H}_N^\dagger | \Phi_m \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_m \rangle E_n. \quad (\text{C.144b})$$

Entretanto, na prática, incluir os infinitos estados excitados é impossível. O que significa que os somatórios que aparecem em (C.144a) e (C.144b) devem ser truncados em algum número finito, a saber o número de estados excitados, $N_{\text{exct}} \in \mathbb{Z}^+$. Portanto, truncando (C.144) em N_{exct} , obtém-se:

$$\sum_{\mathbf{n}=0}^{N_{\text{exct}}} \langle \Phi_m | \check{H}_N | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{n}=0}^{N_{\text{exct}}} E_n \delta_{mn} \langle \Phi_n | \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle; \quad (\text{C.145a})$$

$$\sum_{\mathbf{n}=0}^{N_{\text{exct}}} \langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \check{H}_N^\dagger | \Phi_m \rangle = \sum_{\mathbf{n}=0}^{N_{\text{exct}}} E_n \delta_{mn} \langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_n \rangle, \quad (\text{C.145b})$$

onde usamos a propriedade de filtragem do Delta de Kronecker ao reverso. Definindo as matrizes dos

coeficientes $\mathfrak{r}_{abcdef\dots}^{rstuvw\dots} \in \mathbb{C}$ e $\mathfrak{l}_{rstuvw\dots}^{abcdef\dots} \in \mathbb{C}$, $\mathcal{R}$ e $\mathcal{L}$, cujos elementos são dados por:

$$\mathcal{R}_{n0} \equiv \mathcal{R}_n \equiv \langle \Phi_n | \mathcal{R} | \Phi_0 \rangle; \quad (\text{C.146a})$$

$$\mathcal{L}_{n0} \equiv \mathcal{L}_n \equiv \langle \Phi_n | \mathcal{L} | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{C.146b})$$

e também os elementos de matriz do Hamiltoniano Normal–Ordenado Transformado por Similaridade, $\check{H}_N$, da seguinte maneira:

$$(\check{H}_N)_{mn} \equiv \langle \Phi_m | \check{H}_N | \Phi_n \rangle, \quad (\text{C.147})$$

nota-se que os elementos de matriz da equação dextrógira já estão adequados. E para a equação levógira, basta reconhecer que aparece o conjugado hermitiano de $\check{H}_N$, pois:

$$(\check{H}_N^\dagger)_{nm} = \langle \Phi_n | \check{H}_N^\dagger | \Phi_m \rangle = (\check{H}_N)_{mn}^*, \quad (\text{C.148})$$

e também o elemento transposto de $\mathcal{L}$, uma vez que:

$$\mathcal{L}_{0n} \equiv \langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_n \rangle = \langle \Phi_n | \mathcal{L}^T | \Phi_0 \rangle = \mathcal{L}_{n0}^T \equiv \mathcal{L}_n^T, \quad (\text{C.149})$$

sendo que o super-índice “ T ” indica a transposição. Portanto, pode-se escrever (C.145) da seguinte maneira:

$$\sum_{n=0}^{N_{\text{ext}}} (\check{H}_N)_{mn} \mathcal{R}_n = \sum_{n=0}^{N_{\text{ext}}} E_n \delta_{mn} \mathcal{R}_n; \quad (\text{C.150a})$$

$$\sum_{n=0}^{N_{\text{ext}}} \mathcal{L}_n^T (\check{H}_N^\dagger)_{nm} = \sum_{n=0}^{N_{\text{ext}}} E_n \delta_{mn} \mathcal{L}_n^T. \quad (\text{C.150b})$$

Finalmente, chega-se em dois problemas de auto-valores, pois as equações (C.150) podem ser escritas como sendo:

$$\sum_{n=0}^{N_{\text{ext}}} \left[(\check{H}_N)_{mn} - E_n \delta_{mn} \right] \mathcal{R}_n = 0; \quad (\text{C.151a})$$

$$\sum_{n=0}^{N_{\text{ext}}} \mathcal{L}_n^T \left[(\check{H}_N^\dagger)_{nm} - E_n \delta_{mn} \right] = 0. \quad (\text{C.151b})$$

Ou ainda, em forma matricial:

$$\check{H}_N \mathcal{R} = E_n \mathcal{R} \Rightarrow \left(\check{H}_N - E_n \mathbb{1} \right) \mathcal{R} = 0; \quad (\text{C.152a})$$

$$\mathcal{L}^T \check{H}_N^\dagger = E_n \check{H}_N^\dagger \Rightarrow \mathcal{L}^T \left(\check{H}_N^\dagger - E_n \mathbb{1} \right) = 0, \quad (\text{C.152b})$$

que são um problema de auto-valores e diagonalização de operadores, cujas soluções não triviais são obtidas das equações seculares:

$$\det \left[(\check{H}_N)_{mn} - E_n \delta_{mn} \right] = 0 \Rightarrow \det \left(\check{H}_N - E_n \mathbb{1} \right) = 0; \quad (\text{C.153a})$$

$$\det \left[(\check{H}_N^\dagger)_{nm} - E_n \delta_{mn} \right] = 0 \Rightarrow \det \left(\check{H}_N^\dagger - E_n \mathbb{1} \right) = 0, \quad (\text{C.153b})$$

que é, finalmente, um problema de auto-valores, mas que envolve duas equações seculares a serem resolvidas simultaneamente, numa abordagem muito análoga à Interação de Configurações, apenas substituindo a referência por um determinante *coupled-cluster*.

A condição de biortonormalidade se traduz em:

$$\mathcal{L}_m^T \mathcal{R}_n = \sum_{i=0}^{N_{\text{exct}}} \mathcal{L}_{mi}^T \mathcal{R}_{ni} = \delta_{mn}. \quad (\text{C.154})$$

E a equação da energia pode ser obtida simplesmente atuando com $\mathcal{L}_m^T$ em (C.152a):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_m^T \check{H}_N \mathcal{R}_n &= \mathcal{L}_m^T E_n \mathcal{R}_n \Rightarrow \mathcal{L}_m^T \check{H}_N \mathcal{R}_n = E_n \mathcal{L}_m^T \mathcal{R}_n \Rightarrow \mathcal{L}_m^T \check{H}_N \mathcal{R}_n = E_n \delta_{mn} \Rightarrow \\ E_n &= \mathcal{L}_n^T \check{H}_N \mathcal{R}_n = \sum_{i=0}^{N_{\text{exct}}} \sum_{j=0}^{N_{\text{exct}}} \mathcal{L}_{ni}^T (\check{H}_N)_{ij} \mathcal{R}_{nj}. \end{aligned} \quad (\text{C.155})$$

No entanto se $\mathcal{R}$ e $\mathcal{L}$ contiverem todos os operadores de excitação e de-excitação até configurações com substituições N -uplas, então $|\Phi_n\rangle$ e $\langle\Phi_n|$ hão de conter todos os possíveis determinantes de Slater excitados e de-excitados e, portanto, será a solução exata das equações de Schrödinger dextrógira (C.113) e levógira (C.131). Na prática, isto é impossível, pois o custo computacional é maior do que o “simples” *coupled-cluster*, e torna a implementação impraticável. A expressão (B.586) nos conta o número total de determinantes que podem ser obtidos com todas as substituições possíveis para N_o spin-orbitais ocupados e N_v spin-orbitais virtuais após realizar $\mathbf{p}$ substituições. No entanto, note que há dois desses operadores, $\mathcal{R}$ e $\mathcal{L}$. Portanto, o número total de determinantes é o quadrado da expressão dada por (B.586), ou seja:

$$\binom{N_o}{\mathbf{p}}^2 \binom{N_v}{\mathbf{p}}^2 = \left[\frac{N_o!}{\mathbf{p}! (N_o - \mathbf{p})!} \right]^2 \left[\frac{N_v!}{\mathbf{p}! (N_v - \mathbf{p})!} \right]^2 = \left[\frac{N_v! N_o!}{(\mathbf{p}!)^2 (N_o - \mathbf{p})! (N_v - \mathbf{p})!} \right]^2. \quad (\text{C.156})$$

E daí, vê-se que o número de determinantes cresce com fatoriais ao quadrado de N_o e N_v . Na prática, e o que se faz é manter apenas alguns operadores de *cluster* e operadores $\mathcal{R}$ e $\mathcal{L}$ de ordens mais baixas. No caso aqui discutido, vamos até $\mathcal{T}_2$, $\mathcal{R}_2$ e $\mathcal{L}_2$, isto é, com excitações simples e duplas:

$$\mathcal{T}_{\text{SD}} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 = \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \mathfrak{t}_a^r a_r^\dagger a_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \mathfrak{t}_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a; \quad (\text{C.157a})$$

$$\mathcal{R}_{\text{SD}}(\mathbf{n}) = \mathbb{1} + \mathcal{R}_1(\mathbf{n}) + \mathcal{R}_2(\mathbf{n}) = \mathbb{1} + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \mathfrak{r}_a^r(\mathbf{n}) a_r^\dagger a_a + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \mathfrak{r}_{ab}^{rs}(\mathbf{n}) a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a; \quad (\text{C.157b})$$

$$\mathcal{L}_{\text{SD}}(\mathbf{n}) = \mathbb{1} + \mathcal{L}_1(\mathbf{n}) + \mathcal{L}_2(\mathbf{n}) = \mathbb{1} + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \mathfrak{l}_r^a(\mathbf{n}) a_a^\dagger a_r + \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{b>a}^{N_o} \sum_{r=N_o+1}^{N_v} \sum_{s>r}^{N_v} \mathfrak{l}_{rs}^{ab}(\mathbf{n}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_s a_r, \quad (\text{C.157c})$$

empregando, então, o método EOM-CCSD “Equação-de-Movimento do *Coupled-Cluster* com substituições Simples e Duplas” (do inglês: *Equation-of-Motion for Coupled-Cluster with Singles and Doubles Substitutions*). E daí, o Hamiltoniano Normal-Ordenado Transformado por Similaridade assume a forma:

$$\check{H}_N^{(\text{SD})} = e^{-\mathcal{T}_{\text{SD}}} H_N e^{\mathcal{T}_{\text{SD}}} - \langle \Phi_0 | e^{-\mathcal{T}_{\text{SD}}} H_N e^{\mathcal{T}_{\text{SD}}} | \Phi_0 \rangle = \tilde{H}_N^{(\text{SD})} - \langle \Phi_0 | \tilde{H}_N^{(\text{SD})} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{C.158})$$

Portanto, $\check{H}_N^{(\text{SD})}$ torna-se um hamiltoniano aproximado, assim como na Iteração de Configurações, no espaço ativo que contém o estado fundamental e excitações simples e duplas. Sua repre-

sentação matricial fica:

$$\check{H}_N^{(SD)} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \check{H}_N^{(SD)} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | \check{H}_N^{(SD)} | \Phi_a^r \rangle & \langle \Phi_0 | \check{H}_N^{(SD)} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \\ 0 & \langle \Phi_a^r | \check{H}_N^{(SD)} | \Phi_a^r \rangle & \langle \Phi_a^r | \check{H}_N^{(SD)} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \\ 0 & \langle \Phi_{ab}^{rs} | \check{H}_N^{(SD)} | \Phi_a^r \rangle & \langle \Phi_{ab}^{rs} | \check{H}_N^{(SD)} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \end{pmatrix} \quad (C.159)$$

e, diagonalizando este Hamiltoniano, obtemos boas aproximações para estados excitados e seus autovalores de energia.

Desta maneira, obtém-se a solução final, na forma das energias, E_n , e das amplitudes, $\mathfrak{r}_a^r$, $\mathfrak{r}_{ab}^{rs}$, $\mathfrak{l}_r^a$, $\mathfrak{l}_{rs}^{ab}$, na aproximação com substituições simples e duplas, que parametrizam completamente os determinante de Slater do estado fundamental, $|\Phi_{CCSD}\rangle = e^{\mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2} |\Phi_0\rangle$, e todos aqueles dos estados excitados, gerados pela ação de $\mathcal{R}$. Portanto, os determinantes de Slater obtidos via EOM-CCSD devem ser vistos como os auto-vetores exatos do hamiltoniano aproximado $\check{H}_N^{(SD)}$.

O truncamento do operador de substituição em níveis específicos leva a uma hierarquia de técnicas EOM-CC, como por exemplo: $\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2$, $\mathcal{R} = \mathbb{1} + \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2$ e $\mathcal{L} = \mathbb{1} + \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2$ definem a equação-de-movimento para o *coupled-cluster* com simples e duplas (do inglês, *EOM-CCSD: Equation-of-Motion for Coupled-Cluster with Singles and Doubles*); $\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \mathcal{T}_3$, $\mathcal{R} = \mathbb{1} + \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 + \mathcal{R}_3$ e $\mathcal{L} = \mathbb{1} + \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_3$ definem a equação-de-movimento para o *coupled-cluster* com simples, duplas e triplas (do inglês, *EOM-CCSDT: Equation-of-Motion for Coupled-Cluster with Singles, Doubles and Triples*); $\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \mathcal{T}_3 + \mathcal{T}_4$, $\mathcal{R} = \mathbb{1} + \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 + \mathcal{R}_3 + \mathcal{R}_4$ e $\mathcal{L} = \mathbb{1} + \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_3 + \mathcal{L}_4$ definem a equação-de-movimento para o *coupled-cluster* com simples, duplas, triplas e quádruplas (do inglês, *EOM-CCSDTQ: Equation-of-Motion for Coupled-Cluster with Singles, Doubles, Triples and Quadruples*), *et cætera*, onde “S”, “D”, “T” e “Q” indica que substituições simples, duplas, triplas e quádruplas, respectivamente, estão incluídas na expansão dos determinantes.

Apêndice D

O PROGRAMA PARA CÁLCULO DE SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOABSORÇÃO NA APROXIMAÇÃO VERTICAL

Para o cálculo de seções de choque de fotoabsorção na aproximação vertical, o autor deste trabalho, em uma grande parceria com Pedro Alfieri Schadeck Randi, desenvolveram um programa, na linguagem *Python*. O programa segue:

```
#!/usr/bin/python3
# Escrito por Luiz V. S. Dalagnol e Pedro A. S. Randi no outono de 2022
# Para possibilitar a interação entre a entrada de dados direta do terminal
import sys
import math
import numpy as np
arquivo_entrada = sys.argv[1]
# c eh a largura da gaussiana
c = float(sys.argv[2])
e0 = float(sys.argv[3])
ef = float(sys.argv[4])
# de eh o ‘passo’ em energia
de=0.005
i=1
# Essa parte calcula gaussianas para cada estado
# e salva nos arquivos gN.dat
with open('{}'.format(arquivo_entrada), 'r') as f:
    lines = f.readlines()
    for line in lines:
        item = line.split()
        with open('g{}.dat'.format(i), 'w') as h:
            e = e0
            while (e < ef) :
```

```

arg = (e - float(item[0]))*(e - float(item[0]))
arg = arg/(2*c*c)
g = 109.75 * float(item[1]) * (1/c) * (1/(math.sqrt(2*math.pi))) * math.exp(-arg)
h.write('{} {} \n'.format(e,g))
e = e + de
i = i + 1
# Daqui ateh o final, o programa convoluciona as gaussianas
g1 = np.loadtxt('g1.dat',delimiter=' ')
gf = g1
j=2
while (j < i):
    gj = np.loadtxt('g{}.dat'.format(j),delimiter=' ')
    gf = gf + gj
    j = j + 1
j=0
while (j < len(gf)):
    gf[j][0] = gf[j][0]/(i-1)
    j = j + 1
with open('scfav.dat','w') as g:
    j = 0
    while(j < len(gf)):
        g.write('{} {} \n'.format(gf[j][0],gf[j][1]))
        j= j + 1
print('Gaussianas Convolucionadas e seção de choque de fotoabsorção na aproximação vertical
obtida! Se der certo, dê um café para os programadores!')

```

Para executar o programa, deve-se passar como dados iniciais: Um arquivo em que, na primeira coluna constem as energias de excitação e na segunda coluna as forças de oscilador, a largura da gaussiana, o valor de início da energia e o valor final da energia.

Apêndice E

DETERMINANDO SÉRIES DE RYDBERG: OS DIAGRAMAS DE EDLÉN

Para atribuir os estados de Rydberg, usar-se-a a equação de Rydberg generalizada. Recordando da equação (2.92), subseção 2.3.1, seção 2.3 do Capítulo II:

$$E_n = (\#E_I)_{\mathfrak{R}} - \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 (n - \delta_\ell)^2} = (\#E_I)_{\mathfrak{R}} - \frac{\text{Ry}}{(n - \delta_\ell)^2} = (\#E_I)_{\mathfrak{R}} - \frac{13,61 \text{ eV}}{(n - \delta_\ell)^2}, \quad (\text{E.1})$$

onde E_n é a energia do n -ésimo estado excitado, E_I é o valor da energia de ionização da molécula, sendo que o símbolo “#” assume os valores 1, 2, 3, $\dots$, para representar a primeira, segunda, terceira, e assim por diante, diferentes energias de ionização do sistema molecular, e o rótulo “ $\mathfrak{R}$ ” assume os símbolos “ad” se a energia de ionização for adiabática, e “v” se for vertical. Das constantes da natureza, m_e é a massa do elétron, q_e é a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\hbar$ é a constante de Dirac. Não obstante, n é o famoso número quântico principal, e δ_ℓ é um parâmetro conhecido como defeito quântico, que depende do número quântico azimutal (ℓ), e é responsável por determinar a natureza do estado de Rydberg para o qual a promoção do elétron ocorre.

Portanto, para cada uma das energias de ionização, pode-se atribuir valores iniciais adequados para n e δ_ℓ e encontrar a posição do estado de Rydberg em um espectro VUV, para cada estado de uma dada série de Rydberg, e assim, sucessivamente. Este método será discutido em detalhes na seção E.3 deste apêndice, contudo, discutiremos nas próximas duas (a saber, seções E.1 e E.2), sua validade e aplicabilidade.

E.1 A Fórmula de Rydberg–Ritz Generalizada

Conforme discutido na subseção 2.3.1, seção 2.3 do Capítulo II, as famosas “linhas” de Lyman, Balmer, Ritz–Paschen, Brackett e Pfund do átomo de hidrogênio, e a de von Pickering do átomo de Hélio são todas Séries de Rydberg, por exemplo [232, 570, 571]. Estas “linhas” são atribuídas de acordo com uma equação empírica denominada fórmula de Ritz–Rydberg [572, 573] para o átomo de hidrogênio, a saber:

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (\text{E.2})$$

onde λ é o comprimento de onda da respectiva transição, $n_0 \in \mathbb{Z}^+$, e $n \in \mathbb{Z}^+$ deve ser maior do que n_0 [570, 571], e são conhecidos como *números quânticos principais*. O número atômico do átomo de hidrogênio é $Z_H = 1$, a constante de Rydberg para o átomo de hidrogênio pode ser assumida como sendo $R_H = R_\infty$, pois $M_p \gg m_e$, e de acordo com o *Committee on Data for Science and Technology* (CODATA), assume o valor (em unidades do Sistema Internacional):

$$R_\infty = \frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 4\pi\hbar^3} = 1,09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}, \quad (\text{E.3})$$

onde c é a magnitude da velocidade da luz no vácuo.

Cada um dos valores n_0 da origem a uma das tais linhas, com um número infinito de linhas discretas se aproximando do limite $R_\infty n_0^{-2}$ a medida que n aumenta. Os limites de cada uma das séries de Rydberg para os diferentes valores de n_0 forma um infinito número de **termos** da série se aproximando do limite da energia de ionização. É por esta razão que, a medida que a energia se aproxima da energia de ionização, aparecem infinitos **Estados de Rydberg** [570]. A fórmula (E.2), e todas as suas análogas, relacionam-se facilmente com a energia da transição por uma mera multiplicação de constantes:

$$\frac{2\pi\hbar c}{\lambda} = E = 2\pi\hbar c R_\infty \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (\text{E.4})$$

A equação de Ritz–Rydberg pode ser aplicada para todos os sistemas ditos hidrogenóides, tais como H, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} , N^{6+} , O^{7+} , F^{8+} , Ne^{9+} , *et cætera*. Para isto, primeiramente, faz-se necessário corrigir a constante de Rydberg para massa infinita, R_∞ , para uma que leve em consideração a massa finita dos núcleos. Doravante denotada por R_A , a constante de Rydberg para um núcleo de massa M_A assume a forma:

$$R_A \equiv R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{M_A} \right)^{-1}. \quad (\text{E.5})$$

Em segundo lugar, relembrando da fórmula de Bohr para átomos ou sistemas hidrogenóides, com carga nuclear dada por Z_A :

$$E_n = -\frac{m_e q_e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{Z_A^2}{n^2}, \quad (\text{E.6})$$

é natural inferir que a correção para átomos hidrogenóides na fórmula de Ritz–Rydberg deve levar em conta o quadrado do número atômico (ou carga nuclear), fazendo com que a equação (E.2) torne-se:

$$\frac{1}{\lambda} = R_A Z_A^2 \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{R_A Z_A^2}{n_0^2} - \frac{R_A Z_A^2}{n^2}, \quad (\text{E.7})$$

portanto, o espectro de sistemas hidrogenóides são todos idênticos, exceto pelo aumento de λ^{-1} por um mero fator multiplicativo $R_A Z_A^2$. A segunda parcela da equação (E.7), que varia com o inverso do quadrado de n , recebe o nome especial de **Termo de Rydberg**, doravante denotado por $E_{\text{termo}}^{(n)}$, e que vale ser destacado:

$$E_{\text{termo}}^{(n)} \equiv \frac{R_A Z_A^2}{n^2}. \quad (\text{E.8})$$

Prosseguindo rumo ao caminho para generalizar a fórmula de Ritz–Rydberg para átomos não-hidrogenóides, mais alguns aspectos da equação (E.7) precisam ser modificados. Isto faz-se necessário devido ao fato de que o fator multiplicativo $R_A Z_A^2$ não explica por si só as diferenças entre os espectros de átomos pesados (não-hidrogenóides) e do átomo de hidrogênio e todos os outros para o qual a equação (E.7) é perfeitamente adequada [570, 571]. No entanto, a mudança em R_A e a inclusão do fator Z_A^2 não levam em consideração o número de elétrons que são blindados pelo núcleo, com carga Z_A . Para, tal, primeiramente devemos introduzir o conceito de **defeito quântico**. Para átomos diferentes daqueles

hidrogenóides, analisando a magnitude dos valores de energia dos termos, pode-se mostrar que todos eles aumentaram em comparação com os termos de hidrogênio correspondentes $R_\infty n^{-2}$ [570]. Isso pode ser explicado escrevendo o valor de energia de cada um dos termos como sendo:

$$E_{\text{termo}}^{(n)} = \frac{R_A \mathcal{Z}_A^2}{(n - \delta_\ell)^2}, \quad (\text{E.9})$$

onde o defeito quântico, δ_ℓ , assume um valor diferente para cada série (ns , np , nd , $\dots$), ou seja, para cada valor do número quântico azimutal ℓ . Entretanto, a dependência de δ_ℓ com o número quântico principal n é fraca [570], o que leva à fórmula do termo de Rydberg, última parcela da equação (E.1). Definindo o *número quântico principal efetivo*, n_* , como sendo:

$$n_* \equiv n - \delta_\ell, \quad (\text{E.10})$$

a equação (E.9) pode ser escrita como sendo:

$$E_{\text{termo}}^{(n)} = \frac{R_A \mathcal{Z}_A^2}{n_*^2}. \quad (\text{E.11})$$

Entretanto, apenas a introdução do defeito quântico no termo de Rydberg, como na equação (E.10), ainda não corrige completamente o efeito de blindagem dos elétrons mais externos pelo núcleo atômico. Se o sistema atômico é formado por um núcleo A cercado por um elétron mais fracamente ligado que se move no campo resultante do núcleo e dos elétrons mais internos, este campo pode ser aproximado por um campo de Coulomb correspondente à carga dita “líquida”, ou efetiva, do núcleo. Denotando a carga efetiva por $\mathcal{Z}_A$, que representa o efeito de blindagem do núcleo pelos elétrons, e admitindo que o número total de elétrons no sistema é dado por N_A , tem-se que [570]:

$$\mathcal{Z}_A \equiv Z_A - (N_A - 1). \quad (\text{E.12})$$

Dessa maneira, para um átomo neutro $\mathcal{Z}_A = 1$, para um átomo unicamente ionizado $\mathcal{Z}_A = 2$, para um átomo duplamente ionizado $\mathcal{Z}_A = 3$, *et cætera*. Portanto, levando em conta esta discussão sobre a blindagem nuclear, o termo de Rydberg generalizado para átomos não-hidrogenóides é dado pela combinação das equações (E.9) e (E.12) para obter:

$$E_{\text{termo}}^{(n)} = \frac{R_A \mathcal{Z}_A^2}{(n - \delta_\ell)^2}. \quad (\text{E.13})$$

A diminuição da energia de ligação, indicada por um valor positivo de δ_ℓ , é devida, em parte, à penetração no núcleo e em parte à polarização do núcleo no campo do elétron externo. O efeito da penetração é dominante para pequenos valores de ℓ , mas desaparece com o aumento de ℓ , deixando a polarização unicamente responsável pelo defeito quântico para grandes valores de ℓ [570]. O valor do termo para um dado n é, portanto, maior para os estados s e se aproximará assintoticamente do valor hidrogênico $R_A \mathcal{Z}_A^2 n^{-2}$ com o aumento de ℓ . Geralmente, há uma transição bastante acentuada de órbitas penetrantes para não penetrantes, ocorrendo em diferentes ℓ em diferentes átomos [570], e é essa a razão pela qual os valores do defeito quântico para os estados s são maiores do que aqueles dos estados p , que por sua vez, são maiores do que os dos estados d , e os defeitos quânticos dos estados d são maiores do que aqueles dos estados f , e assim sucessivamente.

Definindo o número de onda $\tilde{\nu}$ como sendo:

$$\tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda}, \quad (\text{E.14})$$

finalmente, podemos escrever a equação de Ritz–Rydberg generalizada para qualquer átomo:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_A \mathcal{Z}_A^2}{n_0^2} - \frac{R_A \mathcal{Z}_A^2}{(n - \delta_\ell)^2}. \quad (\text{E.15})$$

Apesar de todas estas considerações, a equação (E.15) não foi capaz de descrever com precisão os espectros de átomos não-hidrogenóides para grandes valores de n . Por esta razão, é que o físico alemão Walter Ritz propôs uma série perturbativa para determinar valores do defeito quântico que fossem capazes de descrever tais espectros adequadamente. A chamada Equação de Rydberg–Ritz Estendida é uma série de Laurent de termos pares em $n_* = (n - \delta_\ell)$ para δ_ℓ , a saber [574]:

$$\delta_\ell(n_*) = n - n_* = \delta_\ell^{(0)} + \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{\delta_\ell^{(2s)}}{(n - \delta_\ell)^{2s}} = \delta_\ell^{(0)} + \frac{\delta_\ell^{(2)}}{(n - \delta_\ell)^2} + \frac{\delta_\ell^{(4)}}{(n - \delta_\ell)^4} + \frac{\delta_\ell^{(6)}}{(n - \delta_\ell)^6} + \frac{\delta_\ell^{(8)}}{(n - \delta_\ell)^8} + \dots, \quad (\text{E.16})$$

onde $\delta_\ell^{(0)}$ é o valor do defeito quântico sem perturbação, determinado para $n \rightarrow +\infty$, $\delta_\ell^{(2)}$ é a correção de segunda ordem no defeito quântico, e assim sucessivamente. A equação de Equação de Rydberg–Ritz Estendida serve como fundamento para obter valores para o defeito quântico. Valores de δ_ℓ calculados teoricamente com potenciais modelo diferem apenas entre 5% e 10% daqueles determinados experimentalmente, de acordo com Betts e McKoy [575]. A validade da equação (E.16) foi demonstrada por Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld em 1919 [577], e por Douglas Rayner Hartree [383, 384] em 1928.

A razão declarada por Ritz para propor a equação (E.16) é a semelhança entre uma expansão em Série de Laurent de termos pares com a seguinte equação:

$$\frac{\tilde{\nu}}{R_A \mathcal{Z}_A^2} = \frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{(n - \delta_\ell)^2}, \quad (\text{E.17})$$

e que a razão entre o número de onda medido ($\tilde{\nu}$) e o produto $R_A \mathcal{Z}_A^2$ é o “defeito” introduzido na medida devido à presença dos prótons e nêutrons do núcleo e dos elétrons do átomo. A terminologia de “defeito quântico” para δ_ℓ surgiu da tentativa de relacionar $\tilde{\nu} R_A^{-1} \mathcal{Z}_A^{-2}$ com δ_ℓ [574].

E.2 Linearizando a Fórmula de Rydberg–Ritz Generalizada: O Método de Edlén

Desde o final do século XIX e início do século XX, diversos espectroscopistas dedicaram-se a estudar e entender espectros atômicos para descrever a representação de Séries de Rydberg, e um grande número de fórmulas de séries diferentes foram propostas e utilizadas. Uma revisão crítica destes trabalhos pode ser encontrada no tratado de Alfred Fowler, referência [571]. No entanto, a fórmula de Rydberg–Ritz estendida já é suficiente para dar suporte ao pretendido nesta tese.

O método empregado neste trabalho para atribuir estados de Rydberg e descrever as respectivas séries de Rydberg foi proposto pelo físico sueco Bengt Edlén na década de 1960 [570, 576]. Primeiramente, a fórmula de Rydberg do defeito quântico pode ser aplicado em espectros de sistemas moleculares, uma vez que os estados de Rydberg são dominados e majoritariamente descritos pelo átomo mais pesado que compõe a molécula, ou seja, aquele com maior $\mathcal{Z}_A$. Cada série de Rydberg é única, e pode ser usada para identificar uma dada molécula, assim como acontece com átomos. Em segundo lugar, o método dos Diagramas de Edlén, empregado neste trabalho, trunca a fórmula de Rydberg–Ritz estendida no termo n_*^{-2} , uma vez que esta fórmula fornece uma aproximação notavelmente boa para as séries observadas e não perturbadas [570].

Notando que, ao usar a definição do número quântico principal efetivo n_* , a equação (E.16)

pode ser escrita como sendo:

$$\delta_\ell(n_*) = n - n_* = \delta_\ell^{(0)} + \sum_{s=0}^{+\infty} \delta_\ell^{(2s)} n_*^{-2s} = \delta_\ell^{(0)} + \delta_\ell^{(2)} n_*^{-2} + \delta_\ell^{(4)} n_*^{-4} + \delta_\ell^{(6)} n_*^{-6} + \delta_\ell^{(8)} n_*^{-8} + \dots, \quad (\text{E.18})$$

e, se definirmos:

$$\eta \equiv n_*^{-2} = \frac{1}{n_*^2}, \quad (\text{E.19})$$

a equação (E.16) pode ser escrita como sendo:

$$\delta_\ell(\eta) = n - n_* = \delta_\ell^{(0)} + \sum_{s=0}^{+\infty} \delta_\ell^{(2s)} \eta^s = \delta_\ell^{(0)} + \delta_\ell^{(2)} \eta + \delta_\ell^{(4)} \eta^2 + \delta_\ell^{(6)} \eta^3 + \delta_\ell^{(8)} \eta^4 + \dots. \quad (\text{E.20})$$

Agora, admitindo que os valores de δ_ℓ variam pouco em torno do valor não perturbado $\delta_\ell^{(0)}$, Bengt Edlén propôs aproximar a soma infinita da equação (E.20) no termo linear, para obter:

$$\delta_\ell \approx \delta_\ell^{(0)} + \delta_\ell^{(2)} \eta = \delta_\ell^{(0)} + \delta_\ell^{(2)} n_*^{-2}, \quad (\text{E.21})$$

o que significa que a variação do defeito quântico com o número quântico principal efetivo¹ deve seguir a equação de Rydberg–Ritz até segunda ordem em n_*^{-1} (primeira ordem em η).

Dito de outra maneira, se for feito um gráfico do defeito quântico (δ_ℓ) obtido em atribuições em um espectro, em função o inverso do quadrado do número quântico principal efetivo (n_*^{-2}), este deve resultar em linhas retas quase paralelas com o eixo horizontal, ou seja, com coeficiente angular, $\delta_\ell^{(2)}$, pequeno [570, 576]. Isto significa que, se a aproximação for válida, o defeito quântico varia muito pouco em torno do valor não perturbado, $\delta_\ell^{(0)}$, representado pelo coeficiente linear da reta resultante. A flutuação é representada pelo coeficiente angular da reta resultante. Este gráfico é chamado de “Diagrama de Edlén”.

Isto sustenta e dá suporte ao que foi realizado nesta tese, pois os valores dos defeitos quânticos atribuídos para cada um dos estados de uma dada série de Rydberg podem variar ligeiramente em torno do valor assumido como sendo o “verdadeiro”. Na próxima seção, um exemplo de como atribuir estados de Rydberg será feito tomando como exemplo a molécula de 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂), juntamente com um diagrama de Edlén.

E.3 Sistematizando a Atribuição de Estados de Rydberg em um Espectro

Para exemplificar a maneira como se atribui os estados para séries de Rydberg em um espectro de fotoabsorção, vamos determinar as Séries de Rydberg ns , np , np' , nd e nd' convergindo para o estado eletrônico fundamental do cátion, a saber $(4b_1)^{-1} \tilde{X}^2B_1$, relacionado com a primeira energia de ionização vertical² $(1E_1)_v = 9,075$ eV, determinada experimentalmente por Holland *et al.* [140] para a molécula de 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂), e também um diagrama de Edlén. Primeiramente, deve-se identificar qual é o átomo mais pesado que constitui a molécula. No caso do 1,2-diclorobenzeno, o átomo mais pesado, isto é, com maior Z_A , é o átomo de cloro (Cl), que possui número atômico $Z_{Cl} = 17$. Portanto, sua distribuição eletrônica é a seguinte $[Cl] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Com efeito, a sua camada de valência

¹Que, a menos da constante $Ry \approx 13,61$ eV, é a energia do termo de Rydberg da série. A energia do estado de Rydberg propriamente dita, é dada pela equação (E.1), ou seja, é a energia de ionização (limite assintótico para $n \rightarrow +\infty$) subtraída do termo de Rydberg.

²Para determinar séries de Rydberg de um espectro de fotoabsorção, dar-se-a preferência para energias de ionização adiabáticas. Contudo, se o valor adiabático não estiver disponível na literatura, usar-se-a o valor vertical.

é a camada M, para a qual, $n = 3$, mas com nenhum sub-nível d ocupado. Como níveis (combinação camada e sub-níveis) ocupados não podem gerar estados de Rydberg, a série de Rydberg ns para o 1,2-diclorobenzeno se inicia com o estado $4s$, assim como a série np , que também se inicia com $n = 4$ (estado $4p$). Já a série nd pode começar em $3d$. Não estamos interessados em séries nf , pois não há energia disponível para acessar tais estados de Rydberg na faixa do espectro aqui abordada.

Além disso, vale ressaltar que o 1,2-diclorobenzeno pertence ao grupo pontual de simetria C_{2v} , que apresenta transições proibidas pelas regras de seleção dipolares, conforme discutidas na subseção A.2.2, seção A.2 do apêndice A. Da tabela (A.8), subseção A.3.3, seção A.3 do apêndice A, transições eletrônicas ${}^1A_2 \leftarrow \tilde{X} {}^1A_1$ são proibidas por dipolo, e como todas as transições eletrônicas aqui estudadas partem do estado fundamental neutro da molécula, não pode existir série de Rydberg convergindo para estados $(na_2)^{-1}$, com $n \in \mathbb{Z}^+$. Ainda, como estamos trabalhando com a primeira energia de ionização, isto significa que o elétron promovido é arrancado do orbital HOMO, que por cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, foi determinado como sendo o orbital $(4b_1)$ da configuração eletrônica do estado fundamental neutro do 1,2-diclorobenzeno³.

Prosseguindo, para este apêndice que pretende servir de exemplo, vamos determinar em detalhes todos aqueles termos das séries ns e nd' possíveis de se discernir no espectro experimental do 1,2-diclorobenzeno, convergindo para o estado eletrônico do cátion $(4b_1)^{-1} \tilde{X} {}^2B_1$. Para esta série ns , já vimos que ela deve ter como primeiro termo o $4s$. O valor do defeito quântico para estados s do cloro é, tipicamente, 2,00. Portanto, com isto e a primeira energia de ionização vertical na fórmula de Rydberg, equação (E.1), deve-se ter que este estado $4s$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{4s} = 9,075 - \frac{13,61}{(4-2)^2} = 9,075 - \frac{13,61}{4} = 5,6725 \text{ eV}. \quad (\text{E.22})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 5,6725 eV com característica discernível está centrado na energia 5,735 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o $4s$, a saber:

$$\delta_\ell = n - \sqrt{\frac{\text{Ry}}{(1E_1)_v - E_{4s}}} = 4 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 5,735}} = 1,981374156 \approx 1,98, \quad (\text{E.23})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $4s$ está centrado em 5,735 eV, e tem defeito quântico 1,98. Uma tabela como (E.1) deve ser preenchida a medida que os termos de uma dada série vão sendo atribuídos aos picos do espectro.

Além disso, uma pequena haste vertical com a localização do estado no espectro deve ser colocada e identificada quando possível, como na figura (E.1a). Mais ainda, essa pequena haste vertical deve estar “presa” numa linha horizontal que contendo o orbital do qual este elétron foi promovido (orbital $(4b_1)^{-1}$, neste caso) e deu origem a um estado de Rydberg. Esta linha horizontal, onde serão “penduradas” as hastes verticais que representam os estados de Rydberg representa as diferentes séries de Rydberg cujo limite assintótico de convergência é a respectiva energia de ionização. Novamente, observe a figura (E.1a).

Prosseguindo, devemos encontrar o próximo estado da série ns da energia de ionização $(1E_1)_v = 9,075$ eV, a saber o $5s$. Para o defeito quântico, a ser usado para estimar a energia do estado $5s$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 1,98. Portanto, deve-se ter que este estado $5s$ é espectável na seguinte energia:

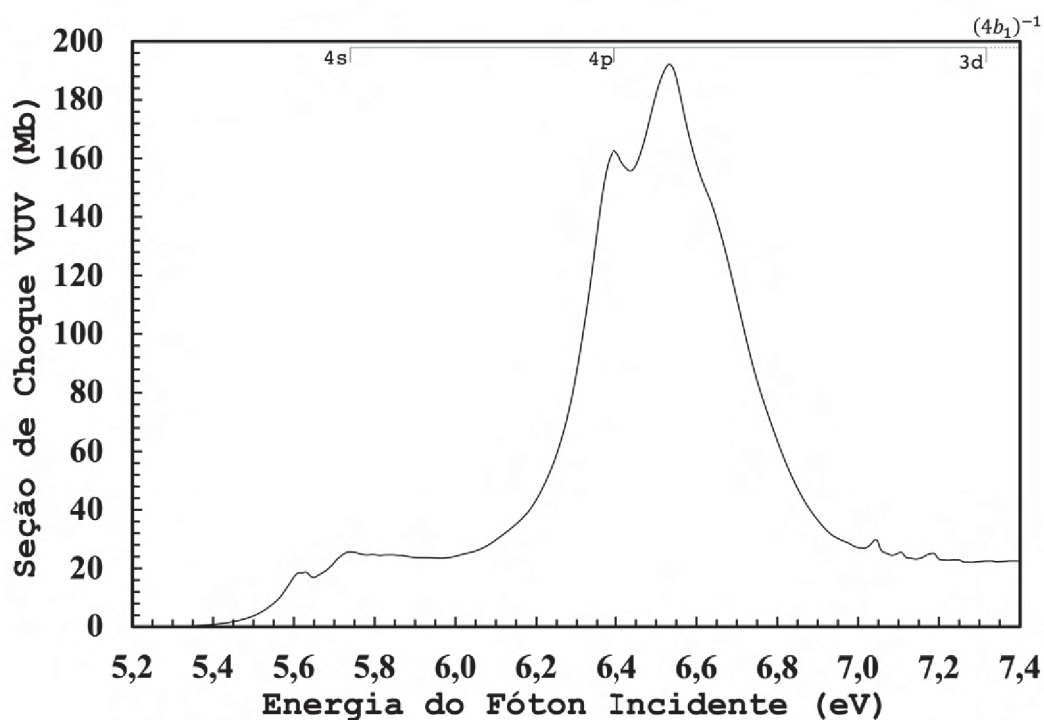
$$E_{5s} = 9,075 - \frac{13,61}{(5-1,98)^2} = 7,582740889 \text{ eV} \approx 7,583 \text{ eV}. \quad (\text{E.24})$$

³Observe a configuração eletrônica desta molécula logo abaixo da tabela (F.28), seção F.3 do apêndice F.

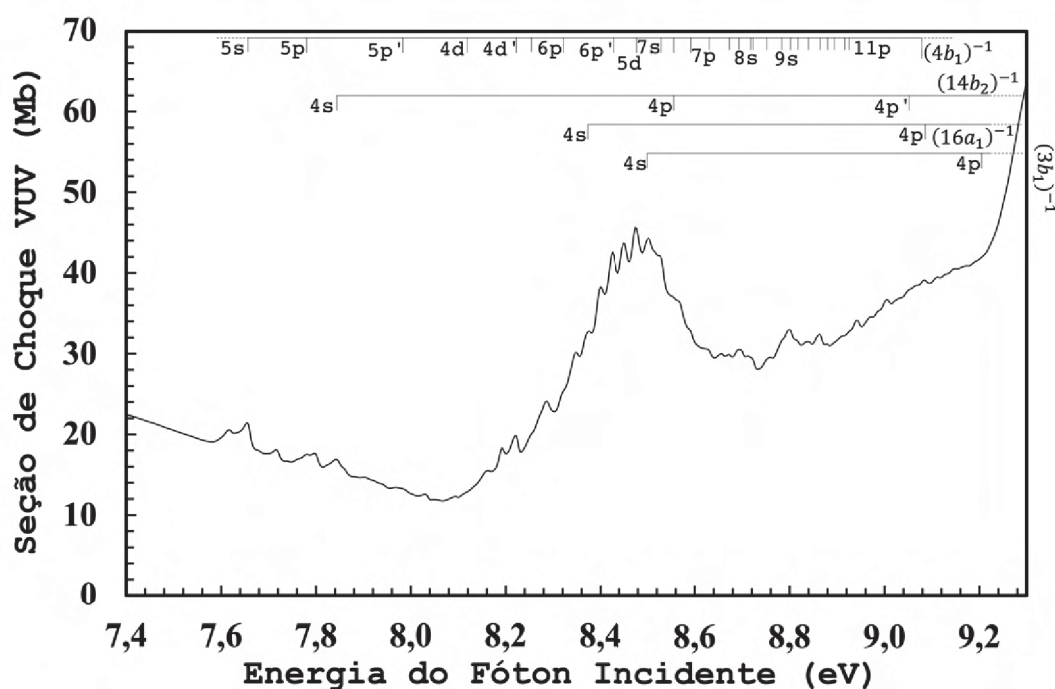
Tabela E.1: Valores de energia (todos em eV), dos defeitos quânticos (δ_ℓ) e atribuições da série de Rydberg convergindo para o estado eletrônico do cátion $(4b_1)^{-1}\tilde{X}^2B_1$ do 1,2-C₆H₄Cl₂.

E_n	δ_ℓ	Atribuição
$(1E_1)_v = 9,075 \text{ eV } (4b_1)^{-1}$		
$(ns \leftarrow 4b_1)$		
5,73(5)(l)	1,98	4s
7,656	1,90	5s
8,25(7)(o,f)	1,92	6s
8,54(8)(o,f)	1,92	7s
8,71(6)(o,f)	1,84	8s
8,799	1,98	9s
8,862	2,00	10s
$(np \leftarrow 4b_1)$		
6,394	1,75	4p
7,78(1)(o,f)	1,76	5p
8,31(8)(o)	1,76	6p
8,58(9)(o)	1,71	7p
8,72(2)(o)	1,79	8p
8,81(8)(o)	1,72	9p
8,87(8)(f)	1,69	10p
8,92(0)(o,f)	1,63	11p
$(np' \leftarrow 4b_1)$		
N/E	N/A	4p'
7,98(4)(o,f)	1,47	5p'
8,426	1,42	6p'
8,62(8)(o)	1,48	7p'
8,75(0)(o,f)	1,53	8p'
8,84(0)(l,f)	1,39	9p'
8,89(7)(o,f)	1,26	10p'
8,92(6)(o,f)	1,44	11p'
$(nd \leftarrow 4b_1)$		
7,31(5)(l,f)	0,22	3d
8,12(2)(o,f)	0,22	4d
8,475	0,24	5d
8,67(3)(l,f)	0,18	6d
8,78(4)(o)	0,16	7d
$(nd' \leftarrow 4b_1)$		
N/E	N/A	3d'
8,222	0,01	4d'
8,52(7)(o)	0,02	5d'
8,69(5)(l)	0,02	6d'
8,799	0,02	7d'
8,862	0,01	8d'

^a(o) estrutura de ombro, (l) estrutura larga e (f) estrutura fraca (o último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas).



(a) Região entre 5,20 e 7,40 eV.



(b) Região entre 7,40 e 9,20 eV.

Figura E.1: Seção de choque experimental de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de Ortodiclorobenzeno em linha preta cheia com representação dos estados de Rydberg. Gráficos gerados com a versão 16.44 da ferramenta *Microsoft® Excel®* [265].

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 7,583 eV com característica discernível está centrado na energia 7,656 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado

a ser atribuído para esta energia realmente é o 5s, a saber:

$$\delta_\ell = 5 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 5,735}} = 1,903023821 \approx 1,90, \quad (\text{E.25})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg 5s está centrado em 7,656 eV, e tem defeito quântico 1,90. Este estado 5s está representado na figura (E.1b).

Para o estado 6s, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 1,90. Portanto, deve-se ter que este estado 6s é espectável na seguinte energia:

$$E_{6s} = 9,075 - \frac{13,61}{(6 - 1,90)^2} = 8,265362879 \text{ eV} \approx 8,265 \text{ eV}. \quad (\text{E.26})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,265 eV com característica discernível está centrado na energia 8,257 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o 5s, a saber:

$$\delta_\ell = 6 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,257}} = 1,921012159 \approx 1,92, \quad (\text{E.27})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg 6s está centrado em 8,257 eV, e tem defeito quântico 1,92. Este estado 6s está representado na figura (E.1b).

Para o estado 7s, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 1,92. Portanto, deve-se ter que este estado 7s é espectável na seguinte energia:

$$E_{7s} = 9,075 - \frac{13,61}{(7 - 1,92)^2} = 8,547611445 \text{ eV} \approx 8,548 \text{ eV}. \quad (\text{E.28})$$

Neste caso, o pico no espectro com característica discernível está centrado na energia 8,548 eV. Logo, não é preciso inverter a equação de Rydberg para determinar o valor do defeito quântico, já que o utilizado para estimar o valor espectável rendeu o pico discernível no espectro. Portanto, este estado de Rydberg 7s está centrado em 8,548 eV, e tem defeito quântico 1,92. Este estado 7s também está representado na figura (E.1b).

Para o estado 8s, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 1,92. Portanto, deve-se ter que este estado 8s é espectável na seguinte energia:

$$E_{8s} = 9,075 - \frac{13,61}{(8 - 1,92)^2} = 8,706827822 \text{ eV} \approx 8,707 \text{ eV}. \quad (\text{E.29})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,707 eV com característica discernível está centrado na energia 8,716 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o 5s, a saber:

$$\delta_\ell = 8 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,716}} = 1,842820166 \approx 1,84, \quad (\text{E.30})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg 8s está centrado em 8,716 eV, e tem defeito quântico 1,82. Este estado 8s está representado na figura (E.1b).

Para o estado 9s, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 1,84. Portanto, deve-se ter que este estado 9s é espectável na seguinte energia:

$$E_{9s} = 9,075 - \frac{13,61}{(9 - 1,84)^2} = 8,809519834 \text{ eV} \approx 8,810 \text{ eV}. \quad (\text{E.31})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,810 eV com característica discernível está centrado na energia 8,799 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o $9s$, a saber:

$$\delta_\ell = 9 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,799}} = 1,977778542 \approx 1,98, \quad (\text{E.32})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $9s$ está centrado em 8,799 eV, e tem defeito quântico 1,98. Este estado $9s$ está representado na figura (E.1b).

Para o estado $10s$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 1,98. Portanto, deve-se ter que este estado $10s$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{10s} = 9,075 - \frac{13,61}{(10 - 1,98)^2} = 8,86340305709519834 \text{ eV} \approx 8,863 \text{ eV}. \quad (\text{E.33})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,863 eV com característica discernível está centrado na energia 8,862 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o $10s$, a saber:

$$\delta_\ell = 10 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,862}} = 2,004658006 \approx 2,00, \quad (\text{E.34})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $10s$ está centrado em 8,862 eV, e tem defeito quântico 2,00. Este estado $10s$ está representado na figura (E.1b).

Para o estado $11s$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 2,00. Portanto, deve-se ter que este estado $11s$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{11s} = 9,075 - \frac{13,61}{(11 - 2,00)^2} = 8,906975309 \text{ eV} \approx 8,907 \text{ eV}. \quad (\text{E.35})$$

No entanto, não é possível discernir próximo a esta energia, algum pico que possa ser atribuído a algum estado de Rydberg. Isto significa que os estados possíveis de se determinar estão esgotados, e a série terminou.

Prosseguindo de maneira análoga, pode-se determinar os termos da série np (iniciando com $n = 4$ e $\delta_\ell = 1,75$), da np' (iniciando com $n = 4$ e $\delta_\ell = 1,50$) e da nd (iniciando com $n = 3$ e $\delta_\ell = 0,20$). Para a série nd' , faremos em detalhes iniciando com $n = 3$ e $\delta_\ell = 0,05$. O primeiro termo desta série, $3d'$, é espectável na energia:

$$E_{3d'} = 9,075 - \frac{13,61}{(3 - 0,05)^2} = 7,511081586 \text{ eV} \approx 7,511 \text{ eV}. \quad (\text{E.36})$$

No entanto, não é possível discernir para atribuir um pico no espectro próximo a esta energia. Portanto, o estado $3d'$ não foi encontrado [N/E na tabela (E.1)] e seu defeito quântico não é atribuído [N/A na tabela (E.1)].

Na tentativa de encontrar o estado $4d'$, tentemos com $\delta_\ell = 0,05$ novamente:

$$E_{4d'} = 9,075 - \frac{13,61}{(4 - 0,05)^2} = 8,202703894 \text{ eV} \approx 8,203 \text{ eV}. \quad (\text{E.37})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,203 eV com característica discernível está centrado na energia 8,222 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído

para esta energia realmente é o $4d'$, a saber:

$$\delta_\ell = 4 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,222}} = 0,0057246302 \approx 0,01, \quad (\text{E.38})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $4d'$ está centrado em 8,222 eV, e tem defeito quântico 0,01. Este estado $4d'$ está representado na figura (E.1b).

Para o estado $5d'$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 0,01. Portanto, deve-se ter que este estado $5d'$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{5d'} = 9,075 - \frac{13,61}{(5 - 0,01)^2} = 8,52841585 \text{ eV} \approx 8,528 \text{ eV}. \quad (\text{E.39})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,528 eV com característica discernível está centrado na energia 8,527 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o $5d'$, a saber:

$$\delta_\ell = 5 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,527}} = 0,016450416 \approx 0,02, \quad (\text{E.40})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $5d'$ está centrado em 8,527 eV, e tem defeito quântico 0,02. Este estado $5d'$ está representado na figura (E.1b).

Para o estado $6d'$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 0,02. Portanto, deve-se ter que este estado $6d'$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{6d'} = 9,075 - \frac{13,61}{(6 - 0,02)^2} = 8,694411416 \text{ eV} \approx 8,694 \text{ eV}. \quad (\text{E.41})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,694 eV com característica discernível está centrado na energia 8,695 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o $6d'$, a saber:

$$\delta_\ell = 6 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,695}} = 0,015370565 \approx 0,02, \quad (\text{E.42})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $6d'$ está centrado em 8,695 eV, e tem defeito quântico 0,02. Este estado $6d'$ está representado na figura (E.1b).

Para o estado $7d'$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 0,02. Portanto, deve-se ter que este estado $7d'$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{7d'} = 9,075 - \frac{13,61}{(7 - 0,02)^2} = 8,795650898 \text{ eV} \approx 8,796 \text{ eV}. \quad (\text{E.43})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,796 eV com característica discernível está centrado na energia 8,799 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o $7d'$, a saber:

$$\delta_\ell = 7 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,799}} = 0,022221457 \approx 0,02, \quad (\text{E.44})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $7d'$ está centrado em 8,799 eV, e tem defeito quântico 0,02. Este estado $7d'$ está representado na figura (E.1b).

Para o estado $8d'$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste

caso, 0,02. Portanto, deve-se ter que este estado $8d'$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{8d'} = 9,075 - \frac{13,61}{(8 - 0,02)^2} = 8,861276468 \text{ eV} \approx 8,861 \text{ eV}. \quad (\text{E.45})$$

No entanto, o pico no espectro mais próximo a 8,861 eV com característica discernível está centrado na energia 8,862 eV. Invertendo a fórmula do defeito quântico, pode-se confirmar que o estado a ser atribuído para esta energia realmente é o $8d'$, a saber:

$$\delta_\ell = 8 - \sqrt{\frac{13,61}{9,075 - 8,862}} = 0,006458005676 \approx 0,01, \quad (\text{E.46})$$

que está dentro da flutuação aceitável para o defeito quântico. Portanto, este estado de Rydberg $8d'$ está centrado em 8,862 eV, e tem defeito quântico 0,01. Este estado $8d'$ está representado na figura (E.1b).

Para o estado $9d'$, deve-se usar o valor do estado de Rydberg imediatamente anterior, neste caso, 0,01. Portanto, deve-se ter que este estado $9d'$ é espectável na seguinte energia:

$$E_{9d'} = 9,075 - \frac{13,61}{(9 - 0,01)^2} = 8,906106371 \text{ eV} \approx 8,906 \text{ eV}. \quad (\text{E.47})$$

No entanto, não é possível discernir próximo a esta energia, algum pico que possa ser atribuído a algum estado de Rydberg. Isto significa que os estados possíveis de se determinar estão esgotados, e a série terminou.

O discutido acima é para a determinação e atribuição de séries de Rydberg num espectro. No caso da determinação de um orbital, faz-se necessário avaliar o seu caráter e testar valores para n . Tome, por exemplo, o estado 4^1A_1 da tabela (3.7), cuja energia é 7,8919 eV, com força de oscilador 0,020371, e cuja transição é majoritariamente dominada por LUMO+9 ($6b_1$) $\leftarrow$ HOMO ($4b_1$). Se a transição é a partir do HOMO, então a energia de ionização que deve ser adotada na fórmula de Rydberg é a primeira delas, que só dispomos do valor vertical, como discutido anteriormente. O LUMO+9 apresenta um caráter misto de orbital π^* e Rydberg p , conforme a figura (3.25). Se o orbital é p , então o seu defeito quântico deve ser em torno de 1,70, e daí, com tudo isto na fórmula de Rydberg, testando $n = 4$, tem-se que:

$$E = 9,075 - \frac{13,61}{(4 - 1,70)^2} = 6,502221172 \text{ eV}. \quad (\text{E.48})$$

Como a diferença entre experimento e teoria é, em média, 1 eV, e o valor encontrado em (E.48) difere do valor experimental de 7,185 eV de menos de 1 eV, então é razoável atribuir que o LUMO+9 é o responsável pelo estado $4p$ da série de Rydberg que converge para o estado eletrônico do cátion $(4b_1)^{-1}\tilde{X}^2B_1$. Portanto, o LUMO+9 pode ser atribuído como sendo $4p/\pi^*(6b_1)$.

Com os valores da tabela (E.1), pode-se fazer um gráfico com o defeito quântico como variável dependente em função do inverso do quadrado do número quântico principal efetivo, para corroborar a validade do método aqui empregado. Os pontos de cada uma das cinco séries de Rydberg, bem como a melhor reta ajustada para cada uma delas, estão na figura (E.2).

As cinco equações que aparecem na figura (E.2) representam retas quase paralelas ao eixo experimental, como é esperado de acordo com o diagrama de Edlén. Cada coeficiente linear é o valor não-perturbado do defeito quântico para a respectiva série, e o coeficiente angular representa a pequena flutuação na qual o valor tomado como fixo pode variar. Isto demonstra claramente a fraquíssima dependência do defeito quântico com o número quântico principal efetivo, conforme predito por Bengt Edlén, que criou o método aqui empregado para atribuir estados de Rydberg para um dado espectro de fotoabsorção, de tal maneira que, quando o defeito quântico é escrito como função de n_*^{-2} , o resultado é linear, e deve reproduzir os espectros atômicos [570,576].

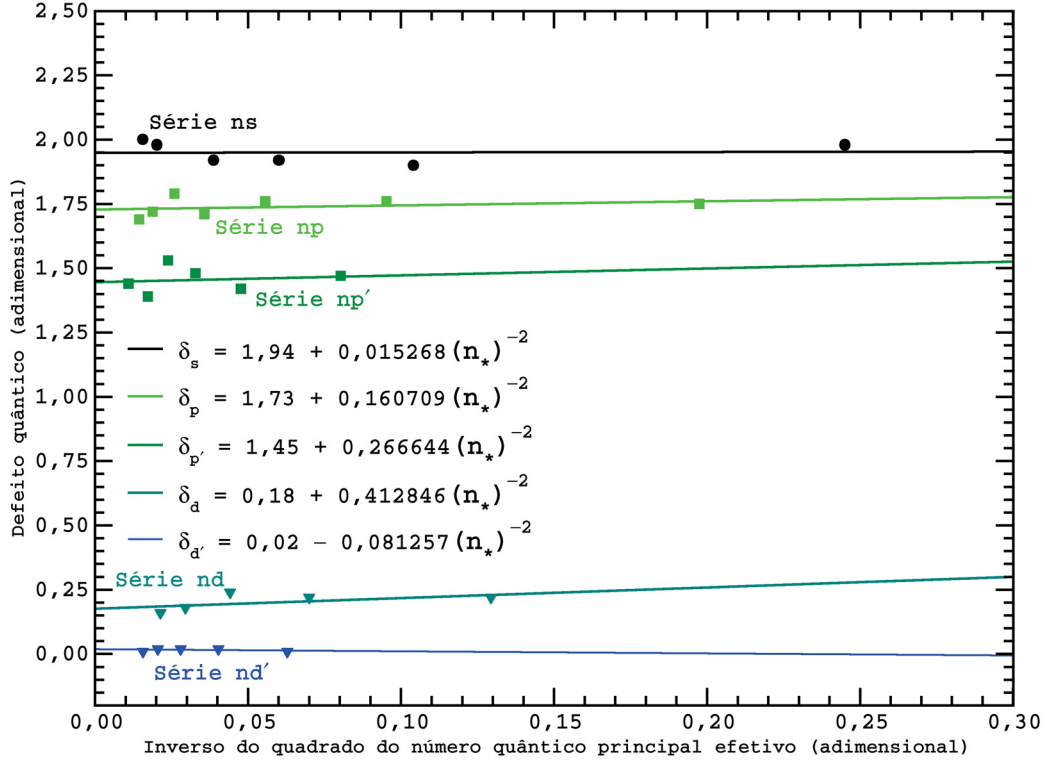


Figura E.2: Diagrama de Edlén para as Séries de Rydberg ns , np , np' , nd e nd' convergindo para o estado eletrônico do cátion $(4b_1)^{-1} \tilde{X}^2B_1$, relacionado com a primeira energia de ionização vertical $(1E_I)_v = 9,075$ eV, determinada experimentalmente por Holland *et al.* [140]. Os círculos pretos são os dados respectivos para a série ns , enquanto que a linha cheia preta é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_s = \delta_0$; os quadrados verdes claro são os dados respectivos para a série np , enquanto que a linha cheia verde claro é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_p = \delta_1$; os quadrados verdes escuro são os dados respectivos para a série np' , enquanto que a linha cheia verde escura é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_{p'} = \delta_1$; os triângulos azuis claro são os dados respectivos para a série nd , enquanto que a linha cheia verde claro é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_d = \delta_2$; os triângulos azuis escuro são os dados respectivos para a série nd' , enquanto que a linha cheia azul escuro é a melhor reta ajustada para o valor de $\delta_{d'} = \delta_2$. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Um último detalhe que deve ser comentado diz sobre o critério para arredondar os valores experimentais de energia na terceira casa decimal ao se atribuir os estados excitados. Isto diz respeito à resolução do feixe da linha de luz do síncrotron ASTRID2 mantido pela *Århus Universitet*, onde todas as medidas deste trabalho foram realizadas. A resolução do feixe no comprimento de onda é fixa, e vale 0,075 nm [67–69]. Denotando esta resolução no comprimento de onda por $\delta\lambda$, podemos obter uma relação para a resolução em energia, através de:

$$\delta E = \left| \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right| \delta \lambda. \quad (\text{E.49})$$

Contudo, a energia do feixe é simplesmente:

$$E = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (\text{E.50})$$

pois, da equação para velocidade da luz:

$$c = \lambda\nu \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda}. \quad (\text{E.51})$$

Logo:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{hc}{\lambda^2}. \quad (\text{E.52})$$

Da equação (E.50), tem-se que:

$$\lambda = \frac{hc}{E}, \quad (\text{E.53})$$

e, com efeito:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{E^2}{hc}. \quad (\text{E.54})$$

Injetando (E.54) em (E.50), tem-se que a resolução do feixe varia com a energia da seguinte maneira:

$$\delta E(E) = \frac{\delta \lambda}{hc} E^2, \quad (\text{E.55})$$

cujo gráfico está na figura (E.3).

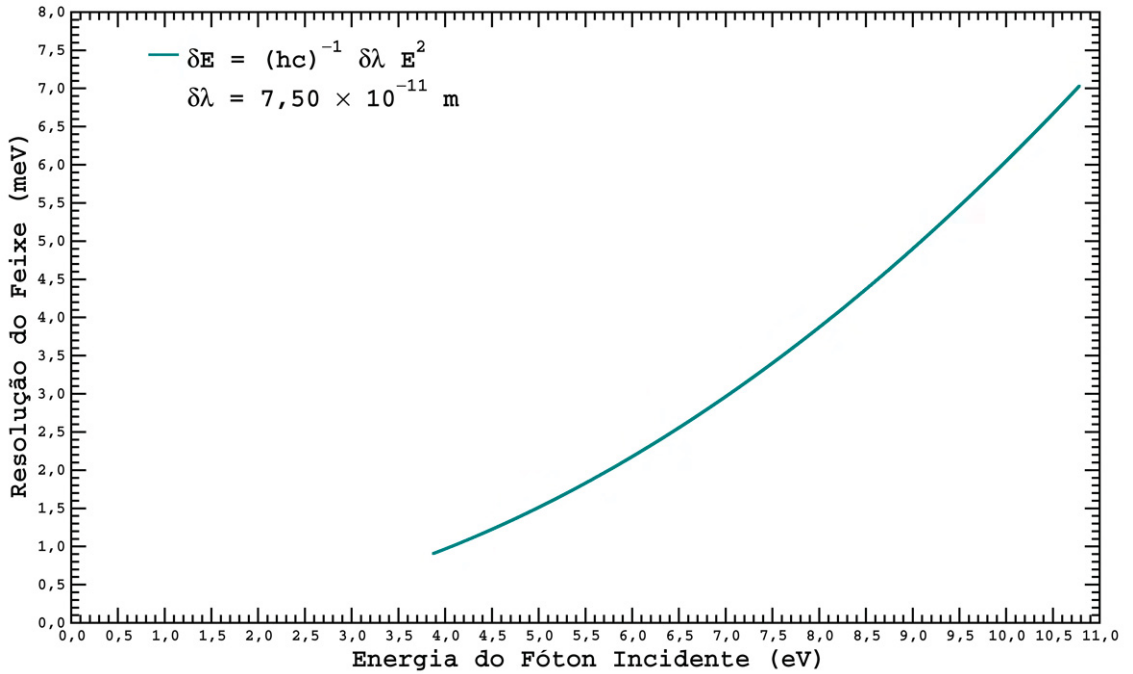


Figura E.3: Curva em linha azul-petróleo cheia para a variação da resolução experimental do feixe da linha de luz AU-UV do síncrotron ASTRID2 com a energia entre 3,6 eV e 10,8 eV. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Portanto, os valores são arredondados na terceira casa decimal devido ao fato da resolução, em energia, ser entre 1 meV e 7 meV para a faixa de energia entre 3,6 eV e 10,8 eV, como mostrado na figura (E.3). Com efeito, o alargamento incerto nos valores de energia para esta faixa do espectro é sempre o terceiro, dado que a resolução do feixe no comprimento de onda é fixa em 0,075 nm. Em poucas palavras, a resolução do feixe piora quadraticamente conforme a energia aumenta.

Apêndice F

O MATERIAL SUPLEMENTAR PARA OS SISTEMAS MOLECULARES DESTE TRABALHO

Este apêndice tem o claro e direto objetivo de fornecer um material suplementar que complementa os resultados apresentados no Capítulo III. Trata-se de tabelas e figuras que apoiam o apresentado no capítulo de resultados. O restante desta página é deixado intencionalmente em branco, por razão de uma melhor estruturação do conteúdo apresentado.

F.1 Nitrocarbonetos $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($n = 1, 2$)

F.1.1 Nitrometano (CH_3NO_2)

Tabela F.1: Geometria do estado fundamental neutro do confôrmere eclipsado do nitrometano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
O1	-0,64699012	1,08948886	0,00000000	O1-N3	1,226	O1-N3-O2	125,44
O2	-0,67138243	-1,08862805	0,00000000	O2-N3	1,225	O2-N3-C4	117,77
N3	-0,09757252	-0,00598293	0,00000000	N3-C4	1,500	C3-C4-C5	108,12
C4	1,40285361	-0,00990719	0,00000000	C4-H5	1,091	H5-C4-H6	112,30
H5	1,73957074	-1,04798543	0,00000000	C4-H6	1,095	H6-C4-H7	109,70
H6	1,72571039	0,53150743	-0,89524800	C4-H7	1,095		
H7	1,72571039	0,53150743	0,89524800				

Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A'$:

Orbitais de caroço: $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (4a')^2$

Orbitais de valência: $(5a')^2 (6a')^2 (7a')^2 (8a')^2 (1a'')^2 (9a')^2 (10a')^2 (11a')^2 (2a'')^2 (3a'')^2 (12a')^2 (13a')^2$

Orbitais virtuais: $(4a'') (14a') (15a') (5a'') (16a') (17a') (6a'') (18a') (19a') (20a') \dots$

Tabela F.2: Geometria do primeiro estado excitado neutro para o confôrmero eclipsado do nitrometano obtida em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
O1	-0,73004282	1,03011978	0,27939725	O1-N3	1,302	O1-N3-O2	104,71
O2	-0,75259334	-0,94492614	-0,31206134	O2-N3	1,302	O2-N3-C4	120,21
N3	-0,02502579	-0,06385728	0,31178418	N3-C4	1,461	C3-C4-C5	107,69
C4	1,41854906	-0,01385057	0,09172188	C4-H5	1,096	H5-C4-H6	110,80
H5	1,81873238	-1,01636708	0,27911225	C4-H6	1,102	H6-C4-H7	110,91
H6	1,61186993	0,29670641	-0,94775420	C4-H7	1,096		
H7	1,83641064	0,71217477	0,79779994				

Tabela F.3: Geometria do estado fundamental do cátion para o confôrmere eclipsado do nitrometano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
O1	-0,73645955	1,01702726	0,10146793	O1-N3	1,277	O1-N3-O2	112,95
O2	-0,71210837	-1,04694545	0,09781437	O2-N3	1,198	O2-N3-C4	127,18
N3	-0,04230016	0,04068780	0,08765292	N3-C4	1,475	C3-C4-C5	107,37
C4	1,43149543	-0,00466959	0,05891220	C4-H5	1,099	H5-C4-H6	112,69
H5	1,72767127	-1,06227624	0,08493628	C4-H6	1,102	H6-C4-H7	111,04
H6	1,73535609	0,49892977	-0,87281334	C4-H7	1,101		
H7	1,77424526	0,55724645	0,94202965				

Tabela F.4: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o confôrmoro eclipsado do nitrometano.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes
$\tilde{X}^1A'$	—	—	—
$1^1A''$	4,0851	0,000038	HOMO→LUMO (100%)
$2^1A''$	4,5152	0,000019	H-1→LUMO (100%)
$2^1A'$	6,7992	0,154294	H-2→LUMO (92%)
$3^1A'$	7,1096	0,000001	HOMO→L+1 (96%)
$4^1A'$	7,4942	0,037247	H-1→L+1 (97%)
$3^1A''$	7,6966	0,000032	H-2→L+1 (98%)
$5^1A'$	8,2040	0,032781	HOMO→L+4 (74%) e HOMO→L+2 (20%)
$4^1A''$	8,2192	0,000158	HOMO→L+3 (98%)
$6^1A'$	8,2291	0,008778	HOMO→L+2 (76%) e HOMO→L+4 (20%)
$7^1A'$	8,5370	0,007412	H-1→L+4 (58%) e H-3→LUMO (30%)
$5^1A''$	8,5806	0,002431	H-1→L+3 (98%)
$8^1A'$	8,6072	0,010620	H-1→L+2 (89%)
$6^1A''$	8,7531	0,002034	H-4→LUMO (83%) e H-2→L+4 (14%)
$7^1A''$	8,7656	0,000021	H-2→L+4 (67%), H-2→L+2 (16%) e H-4→LUMO (15%)
$9^1A'$	8,7901	0,103134	H-3→LUMO (61%) e H-1→L+4 (30%)
$8^1A''$	8,8367	0,006388	H-2→L+2 (82%) e H-2→L+4 (16%)
$10^1A'$	8,8868	0,001974	H-2→L+3 (92%)
$11^1A'$	9,2595	0,008354	HOMO→L+5 (89%)
$12^1A'$	9,6509	0,199996	H-1→L+5 (88%) e HOMO→L+8 (8%)
$9^1A''$	9,7292	0,000118	H-2→L+5 (98%)
$10^1A''$	9,7690	0,000212	HOMO→L+6 (93%)
$13^1A'$	9,7887	0,006384	HOMO→L+7 (82%)
$14^1A'$	9,9465	0,002632	HOMO→L+8 (82%) e HOMO→L+7 (10%)
$11^1A''$	10,1552	0,000004	H-1→L+6 (93%)
$15^1A'$	10,1786	0,013596	H-1→L+7 (84%)
$16^1A'$	10,2583	0,005054	HOMO→L+9 (74%) e H-1→L+8 (21%)
$12^1A''$	10,3055	0,014810	H-2→L+7 (72%) e H-2→L+8 (20%)
$17^1A'$	10,3439	0,039320	H-1→L+8 (68%) e HOMO→L+9 (24%)
$18^1A'$	10,4380	0,003192	H-2→L+6 (92%)
$13^1A''$	10,4826	0,004254	H-2→L+8 (55%) e H-5→LUMO (32%)
$14^1A''$	10,5598	0,067657	H-3→L+1 (95%)
$15^1A''$	10,5773	0,000000	H-5→LUMO (61%), H-2→L+8 (19%) e H-2→L+7 (18%)
$16^1A''$	10,5912	0,000193	HOMO→L+10 (95%)
$19^1A'$	10,6802	0,033867	H-1→L+9 (92%)
$17^1A''$	10,8621	0,000479	H-2→L+9 (97%)
$18^1A''$	10,8901	0,001556	H-6→LUMO (91%)
$20^1A'$	10,9190	0,006649	HOMO→L+11 (79%) e HOMO→L+13 (12%)
$19^1A''$	10,9566	0,021850	H-1→L+10 (92%)
$21^1A'$	11,0634	0,076814	H-4→L+1 (93%)
$22^1A'$	11,1453	0,001569	HOMO→L+13 (56%) e H-2→L+10 (27%)

Fim da tabela

Tabela F.5: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do conformero eclipsado do nitrometano, de acordo com o grupo pontual $\mathbf{C}_s$. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^1A'$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm^{-1})	(eV)		
3208,77	0,3978	$\nu_1(a')$	<i>asymmetric C-H stretching</i>
3078,53	0,3817	$\nu_2(a')$	<i>symmetric C-H stretching</i>
1630,14	0,2021	$\nu_3(a')$	<i>asymmetric N-O stretching</i>
1442,08	0,1788	$\nu_4(a')$	<i>symmetric C-H bending</i>
1429,55	0,1772	$\nu_5(a')$	<i>asymmetric C-H bending</i>
1385,36	0,1718	$\nu_6(a')$	<i>symmetric C-H bending</i>
1103,00	0,1368	$\nu_7(a')$	<i>CH₃ rocking</i>
925,79	0,1148	$\nu_8(a')$	<i>C-N stretching</i>
654,44	0,0811	$\nu_9(a')$	<i>symmetric N-O bending</i>
472,87	0,0586	$\nu_{10}(a')$	<i>NO₂ rocking</i>
3174,02	0,3935	$\nu_{11}(a'')$	<i>asymmetric C-H stretching</i>
1455,77	0,1805	$\nu_{12}(a'')$	<i>symmetric N-O stretching</i>
1125,55	0,1396	$\nu_{13}(a'')$	<i>CH₃ rocking</i>
616,51	0,0764	$\nu_{14}(a'')$	<i>NO₂ rocking</i>
49,79	0,0062	$\nu_{15}(a'')$	<i>CH₃ twisting</i>

Tabela F.6: Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do conformero eclipsado do nitrometano, de acordo com o grupo pontual $\mathbf{C}_1$. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{A}^1A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm^{-1})	(eV)		
3167,97	0,3928	$\nu_1(a)$	<i>asymmetric C-H stretching</i>
3125,89	0,3876	$\nu_2(a)$	<i>asymmetric C-H stretching</i>
3019,81	0,3744	$\nu_3(a)$	<i>symmetric C-H stretching</i>
1447,48	0,1795	$\nu_4(a)$	<i>H-C-H bending</i>
1439,69	0,1785	$\nu_5(a)$	<i>H-C-H bending</i>
1407,01	0,1744	$\nu_6(a)$	<i>CH₃ umbrella</i>
1373,50	0,1703	$\nu_7(a)$	<i>C-N stretching</i>
1183,09	0,1467	$\nu_8(a)$	<i>C-N twisting</i>
1103,90	0,1369	$\nu_9(a)$	<i>N-CH₃ wagging</i>
946,30	0,1173	$\nu_{10}(a)$	<i>N-O asymmetric stretching</i>
870,40	0,1079	$\nu_{11}(a)$	<i>C-N stretching + N-O bending</i>
529,69	0,0657	$\nu_{12}(a)$	<i>N-O bending</i>
409,64	0,0508	$\nu_{13}(a)$	<i>O-N-O out-of-plane wagging</i>
397,84	0,0493	$\nu_{14}(a)$	<i>C-NO₂ wagging</i>
185,90	0,0230	$\nu_{15}(a)$	<i>CH₃ rocking</i>

Tabela F.7: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do conformero eclipsado do nitrometano, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^2A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm^{-1})	(eV)		
3147,87	0,3903	$\nu_1(a)$	<i>asymmetric C-H stretching</i>
3117,42	0,3865	$\nu_2(a)$	<i>asymmetric C-H stretching</i>
3013,43	0,3736	$\nu_3(a)$	<i>symmetric C-H stretching</i>
1561,90	0,1937	$\nu_4(a)$	<i>H-C-H bending</i>
1410,03	0,1748	$\nu_5(a)$	<i>H-C-H bending</i>
1401,58	0,1738	$\nu_6(a)$	<i>CH₃ umbrella</i>
1363,27	0,1690	$\nu_7(a)$	<i>C-N stretching</i>
1162,72	0,1442	$\nu_8(a)$	<i>C-N twisting</i>
1102,72	0,1367	$\nu_9(a)$	<i>N-CH₃ wagging</i>
1026,44	0,1273	$\nu_{10}(a)$	<i>N-O asymmetric stretching</i>
703,95	0,0873	$\nu_{11}(a)$	<i>C-N stretching + N-O bending</i>
549,51	0,0681	$\nu_{12}(a)$	<i>N-O bending</i>
461,45	0,0572	$\nu_{13}(a)$	<i>O-N-O out-of-plane wagging</i>
219,75	0,0272	$\nu_{14}(a)$	<i>C-NO₂ wagging</i>
45,05	0,0056	$\nu_{15}(a)$	<i>CH₃ rocking</i>

F.1.2 Nitroetano (C₂H₅NO₂)

Tabela F.8: Geometria do estado fundamental neutro do conformero eclipsado do nitroetano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
O1	2,34176207	0,93594205	0,00000000	O1–N3	1,226	O1–N3–O2	125,25
O2	1,37056243	–1,01098967	0,00000000	O2–N3	1,224	O2–N3–C4	118,64
N3	1,35169780	0,21307509	0,00000000	N3–C4	1,520	C3–C4–C5	104,20
C4	0,00664793	0,92109078	0,00000000	C4–H5	1,097	H5–C4–H6	107,71
H5	0,04268359	1,56691945	–0,88561201	C4–H6	1,097	N3–C4–C7	113,47
H6	0,04268359	1,56691945	0,88561201	C4–C7	1,517	C4–C7–H8	111,45
C7	–1,17515910	–0,02808497	0,00000000	C7–H8	1,096	H8–C7–H9	108,43
H8	–1,17438364	–0,66922241	–0,88937998	C7–H9	1,096	H8–C7–H10	108,54
H9	–1,17438364	–0,66922241	0,88937998	C7–H10	1,099		
H10	–2,09842181	0,56833363	0,00000000				

Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A'$:

Orbitais de caroço: (1*a'*)² (2*a'*)² (3*a'*)² (4*a'*)² (5*a'*)²

Orbitais de valência: (6*a'*)² (7*a'*)² (8*a'*)² (9*a'*)² (10*a'*)² (1*a''*)² (11*a'*)² (12*a'*)² (2*a''*)² (13*a'*)² (14*a'*)² (3*a''*)² (4*a''*)² (15*a'*)² (16*a'*)²

Orbitais virtuais: (5*a''*) (17*a'*) (18*a'*) (6*a''*) (19*a'*) (7*a''*) (8*a''*) (20*a'*) (21*a'*) (9*a''*) ...

Tabela F.9: Geometria do primeiro estado excitado neutro para o confôrmero eclipsado do nitroetano obtida em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
O1	2,37858629	0,81160885	0,41218242	O1–N3	1,302	O1–N3–O2	104,35
O2	1,56915605	−0,82448351	−0,53699708	O2–N3	1,302	O2–N3–C4	120,38
N3	1,25898731	0,16656035	0,24873739	N3–C4	1,475	C3–C4–C5	106,55
C4	0,00046764	0,90951031	0,05107992	C4–H5	1,103	H5–C4–H6	108,86
H5	0,08388041	1,41479135	−0,92621326	C4–H6	1,097	N3–C4–C7	111,20
H6	−0,01008268	1,66875851	0,84307748	C4–C7	1,523	C4–C7–H8	111,29
C7	−1,20425498	−0,02029072	0,11620841	C7–H8	1,097	H8–C7–H9	108,82
H8	−1,15984380	−0,78519732	−0,66869462	C7–H9	1,098	H8–C7–H10	108,24
H9	−1,26611578	−0,51799792	1,09256399	C7–H10	1,098		
H10	−2,11709166	0,57150108	−0,03194464				

Tabela F.10: Geometria do estado fundamental do cátion para o confômero eclipsado do nitroetano obtida em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
O1	2,38871264	0,87416452	0,07790159	O1–N3	1,281	O1–N3–O2	113,50
O2	1,45182765	−0,97498143	0,08125809	O2–N3	1,197	O2–N3–C4	126,70
N3	1,29212487	0,21084325	0,07341323	N3–C4	1,504	C3–C4–C5	103,59
C4	−0,02268969	0,94053578	0,05883696	C4–H5	1,103	H5–C4–H6	108,46
H5	0,04563939	1,57960689	−0,83720309	C4–H6	1,103	N3–C4–C7	110,55
H6	0,02844758	1,58506489	0,95210862	C4–C7	1,522	C4–C7–H8	112,04
C7	−1,18103623	−0,04604401	0,05057742	C7–H8	1,096	H8–C7–H9	110,33
H8	−1,17421556	−0,68112075	−0,84291714	C7–H9	1,096	H8–C7–H10	108,30
H9	−1,20232522	−0,66319895	0,95628434	C7–H10	1,101		
H10	−2,09279633	0,56989080	0,02973992				

Tabela F.11: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o conformero eclipsado do nitroetano.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes
$\tilde{X}^1A'$	—	—	—
$1^1A''$	4,1407	0,000022	HOMO→LUMO (99%)
$2^1A''$	4,5141	0,000057	H-1→LUMO (99%)
$2^1A'$	6,7218	0,114635	H-2→LUMO (87%)
$3^1A'$	7,0436	0,015378	HOMO→L+1 (95%)
$4^1A'$	7,3042	0,001462	H-1→L+1 (61%) e H-3→LUMO (36%)
$5^1A'$	7,4246	0,065555	H-3→LUMO (57%) e H-1→L+1 (34%)
$3^1A''$	7,5862	0,000017	H-2→L+1 (96%)
$4^1A''$	7,8294	0,001498	H-4→LUMO (96%)
$6^1A'$	7,8334	0,009857	HOMO→L+2 (95%)
$5^1A''$	7,9220	0,000624	HOMO→L+3 (98%)
$7^1A'$	8,0892	0,027286	HOMO→L+4 (56%) e H-1→L+2 (39%)
$8^1A'$	8,1579	0,003717	H-1→L+2 (58%) e HOMO→L+4 (37%)
$6^1A''$	8,2147	0,000802	H-1→L+3 (98%)
$7^1A''$	8,3697	0,001627	H-2→L+2 (94%)
$9^1A'$	8,3882	0,011450	H-1→L+4 (94%)
$8^1A''$	8,4047	0,000404	H-5→LUMO (92%)
$10^1A'$	8,5716	0,008134	H-2→L+3 (93%)
$9^1A''$	8,6319	0,000075	H-2→L+4 (94%)
$10^1A''$	8,8421	0,000511	HOMO→L+5 (98%)
$11^1A'$	8,9492	0,011250	HOMO→L+6 (80%)
$11^1A''$	9,0554	0,001635	H-3→L+1 (98%)
$12^1A''$	9,1335	0,001253	H-1→L+5 (98%)
$12^1A'$	9,1360	0,013734	HOMO→L+7 (80%)
$13^1A'$	9,3140	0,019538	H-1→L+6 (56%), H-6→LUMO (15%), HOMO→L+8 (12%)
$14^1A'$	9,3571	0,012005	HOMO→L+8 (64%) e H-1→L+6 (15%)
$15^1A'$	9,3927	0,003817	H-2→L+5 (88%) e H-6→LUMO (10%)
$13^1A''$	9,4873	0,002770	H-2→L+6 (83%)
$16^1A'$	9,4929	0,003738	H-1→L+7 (72%) e H-6→LUMO (15%)
$17^1A'$	9,6191	0,076144	H-6→LUMO (43%), H-4→L+1 (22%) e H-1→L+7 (14%)
$18^1A'$	9,6517	0,052289	H-1→L+8 (77%)
$14^1A''$	9,7135	0,003767	H-2→L+7 (86%)
$19^1A'$	9,7298	0,104102	H-4→L+1 (71%) e H-6→LUMO (10%)
$15^1A''$	9,8319	0,000006	H-2→L+8 (56%) e HOMO→L+9 (30%)

Continua na próxima página

16 $^1A''$	9,8366	0,000258	H-2→L+8 (26%) e HOMO→L+9 (66%)
17 $^1A''$	9,8778	0,064693	H-3→L+2 (97%)
20 $^1A'$	9,8945	0,001665	HOMO→L+10 (78%)
21 $^1A'$	10,0288	0,029728	H-3→L+3 (92%)
18 $^1A''$	10,1292	0,005068	H-1→L+9 (87%) e H-3→L+4 (10%)
19 $^1A''$	10,1582	0,004117	H-3→L+4 (88%) e H-1→L+9 (10%)
22 $^1A'$	10,1984	0,039993	HOMO→L+11 (49%) e H-1→L+10 (33%)
23 $^1A'$	10,2696	0,022661	H-1→L+10 (48%) e HOMO→L+11 (40%)
24 $^1A'$	10,3775	0,052994	H-5→L+1 (88%)
20 $^1A''$	10,3800	0,003136	H-7→LUMO (74%) e H-2→L+10 (20%)
21 $^1A''$	10,4281	0,006373	H-2→L+10 (61%) e H-7→LUMO (22%)
25 $^1A'$	10,4316	0,005826	H-2→L+9 (72%) e HOMO→L+13 (15%)
22 $^1A''$	10,4712	0,000066	HOMO→L+12 (96%)
26 $^1A'$	10,5034	0,047360	H-4→L+2 (78%)
27 $^1A'$	10,5143	0,023661	HOMO→L+13 (52%) e H-1→L+11 (21%)
28 $^1A'$	10,5643	0,024653	H-1→L+11 (69%)
23 $^1A''$	10,6207	0,023846	H-4→L+3 (97%)
29 $^1A'$	10,7048	0,011579	HOMO→L+14 (36%), HOMO→L+15 (34%) e H-1→L+13 (17%)
24 $^1A''$	10,7568	0,003079	H-1→L+12 (96%)
30 $^1A'$	10,7640	0,023995	HOMO→L+14 (44%) e HOMO→L+15 (44%)
25 $^1A''$	10,7769	0,000861	H-2→L+11 (87%)
31 $^1A'$	10,8197	0,010691	H-4→L+4 (86%)
32 $^1A'$	10,8411	0,047507	H-1→L+13 (66%) e HOMO→L+15 (12%)
26 $^1A''$	10,9753	0,007411	H-2→L+13 (48%) e H-8→LUMO (29%)
33 $^1A'$	10,9826	0,006780	H-3→L+5 (64%) e H-1→L+15 (21%)
27 $^1A''$	11,0181	0,000048	H-3→L+6 (62%) e H-2→L+13 (20%)
34 $^1A'$	11,0400	0,009216	H-2→L+12 (79%)

Fim da tabela

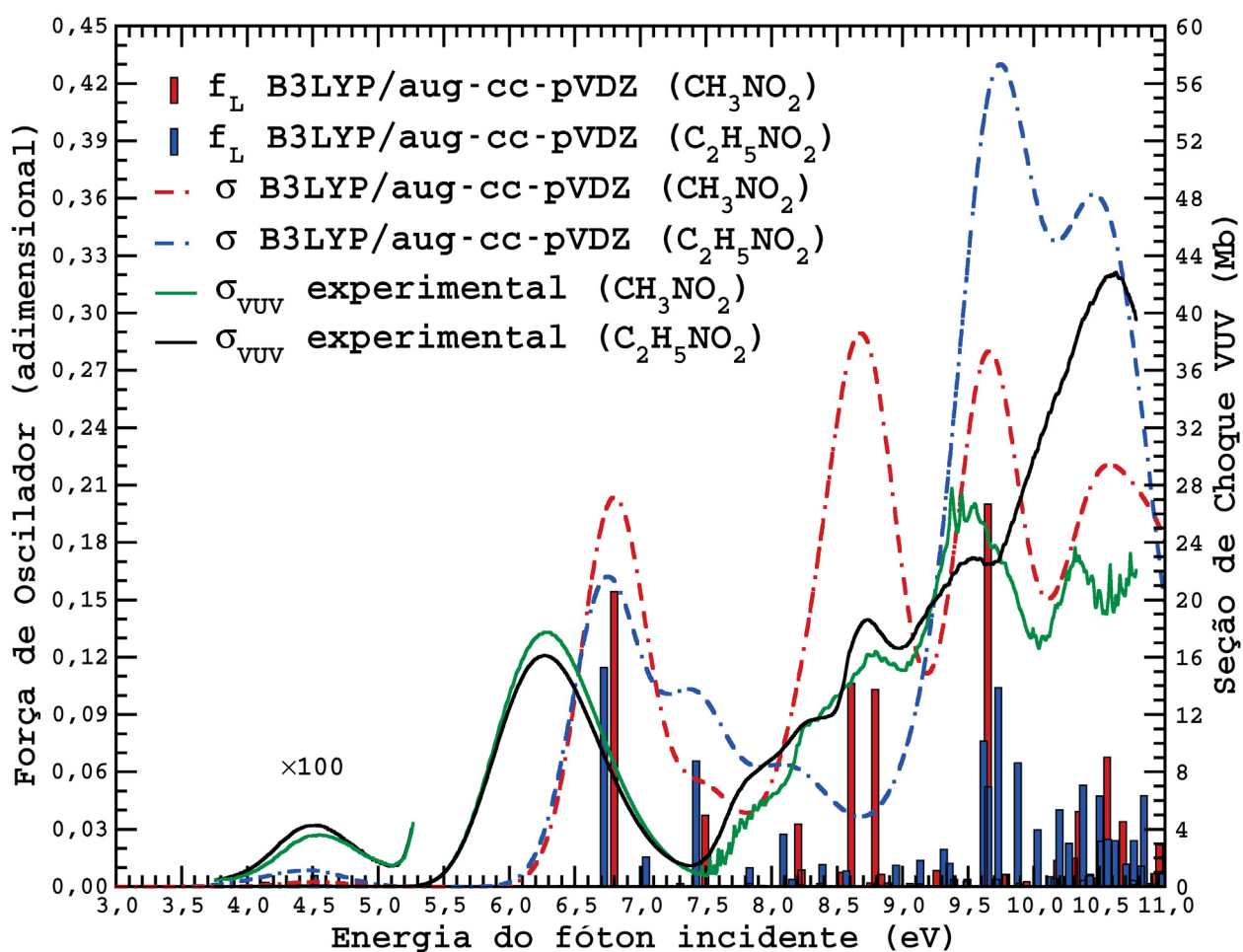


Figura F.1: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo em comparação para as moléculas de nitrometano e nitroetano. Para o nitrometano, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental; para o nitroetano, as barras verticais vermelhas representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada vermelha é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha verde cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 3,7 eV e 5,2 eV está magnificada em 100 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Tabela F.12: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do conformero eclipsado do nitroetano, de acordo com o grupo pontual C_s . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^1A'$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm ⁻¹)	(eV)		
3125,94	0,3876	$\nu_1(a')$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₃)</i>
3086,69	0,3827	$\nu_2(a')$	<i>symmetric C-H stretching (in CH₂)</i>
3051,97	0,3784	$\nu_3(a')$	<i>symmetric C-H stretching (in CH₃)</i>
1626,33	0,2016	$\nu_4(a')$	<i>N-O asymmetric stretching</i>
1474,01	0,1828	$\nu_5(a')$	<i>C-H bending (in CH₃)</i>
1460,07	0,1810	$\nu_6(a')$	<i>N-O symmetric stretching + C-H bending (in CH₂)</i>
1425,23	0,1767	$\nu_7(a')$	<i>N-O asymmetric stretching</i>
1389,67	0,1723	$\nu_8(a')$	<i>CH₃ umbrella</i>
1332,71	0,1652	$\nu_9(a')$	<i>CH₂ wagging</i>
1110,81	0,1377	$\nu_{10}(a')$	<i>C-C stretching</i>
998,38	0,1238	$\nu_{11}(a')$	<i>C-C stretching</i>
878,14	0,1089	$\nu_{12}(a')$	<i>C-N stretching</i>
632,08	0,0784	$\nu_{13}(a')$	<i>N-O symmetric bending</i>
507,96	0,0630	$\nu_{14}(a')$	<i>NO₂ wagging</i>
282,48	0,0350	$\nu_{15}(a')$	<i>NO₂ wagging</i>
3150,35	0,3906	$\nu_{16}(a'')$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₂ and CH₃)</i>
3130,58	0,3881	$\nu_{17}(a'')$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₂ and CH₃)</i>
1453,54	0,1802	$\nu_{18}(a'')$	<i>C-H bending (in CH₃)</i>
1279,28	0,1586	$\nu_{19}(a'')$	<i>CH₂ rocking</i>
1138,37	0,1411	$\nu_{20}(a'')$	<i>CH₂ and CH₃ twisting</i>
802,43	0,0995	$\nu_{21}(a'')$	<i>C-H wagging (in CH₂ and CH₃)</i>
586,94	0,0728	$\nu_{22}(a'')$	<i>C-H wagging (in CH₂ and CH₃)</i>
174,75	0,0217	$\nu_{23}(a'')$	<i>CH₃ rocking</i>
20,72	0,0026	$\nu_{24}(a'')$	<i>NO₂ rocking</i>

Tabela F.13: Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do conformero eclipsado do nitroetano, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{A}^1A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm^{-1})	(eV)		
3136,92	0,3889	$\nu_1(a)$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₂ and CH₃)</i>
3127,50	0,3878	$\nu_2(a)$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₂ and CH₃)</i>
3111,38	0,3858	$\nu_3(a)$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₃)</i>
3050,74	0,3782	$\nu_4(a)$	<i>symmetric C-H stretching (in CH₂)</i>
3015,28	0,3738	$\nu_5(a)$	<i>symmetric C-H stretching (in CH₃)</i>
1477,40	0,1832	$\nu_6(a)$	<i>C-H bending (in CH₃)</i>
1461,88	0,1813	$\nu_7(a)$	<i>N-O symmetric stretching + C-H bending (in CH₂)</i>
1453,79	0,1802	$\nu_8(a)$	<i>C-H bending (in CH₃)</i>
1395,92	0,1731	$\nu_9(a)$	<i>N-O asymmetric stretching</i>
1362,28	0,1689	$\nu_{10}(a)$	<i>CH₃ umbrella</i>
1347,44	0,1671	$\nu_{11}(a)$	<i>CH₂ wagging</i>
1271,00	0,1576	$\nu_{12}(a)$	<i>CH₂ rocking</i>
1161,16	0,1440	$\nu_{13}(a)$	<i>CH₂ and CH₃ twisting</i>
1109,73	0,1376	$\nu_{14}(a)$	<i>C-C stretching</i>
1020,92	0,1266	$\nu_{15}(a)$	<i>C-N stretching</i>
968,52	0,1201	$\nu_{16}(a)$	<i>C-H wagging (in CH₂ and CH₃)</i>
805,04	0,0998	$\nu_{17}(a)$	<i>C-N stretching</i>
789,24	0,0979	$\nu_{18}(a)$	<i>N-O symmetric bending</i>
551,85	0,0684	$\nu_{19}(a)$	<i>C-H wagging (in CH₂ and CH₃)</i>
459,47	0,0570	$\nu_{20}(a)$	<i>C-N stretching + N-O bending</i>
410,85	0,0509	$\nu_{21}(a)$	<i>NO₂ wagging</i>
246,19	0,0305	$\nu_{22}(a)$	<i>NO₂ wagging</i>
233,41	0,0289	$\nu_{23}(a)$	<i>C-NO₂ wagging</i>
83,44	0,0103	$\nu_{24}(a)$	<i>CH₃ rocking</i>

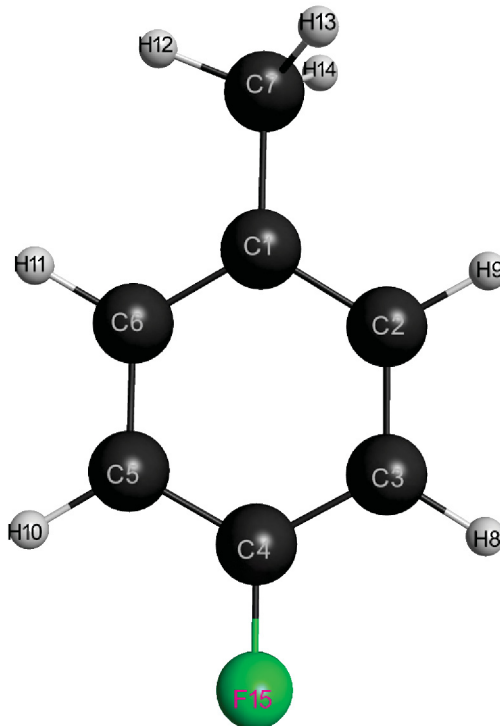
Tabela F.14: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do conformero eclipsado do nitroetano, de acordo com o grupo pontual C_{1v} . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^2A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm ⁻¹)	(eV)		
3158,97	0,3917	$\nu_1(a)$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₂ and CH₃)</i>
3127,21	0,3877	$\nu_2(a)$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₂ and CH₃)</i>
3088,88	0,3830	$\nu_3(a)$	<i>asymmetric C-H stretching (in CH₃)</i>
3045,93	0,3776	$\nu_4(a)$	<i>symmetric C-H stretching (in CH₂)</i>
3038,72	0,3768	$\nu_5(a)$	<i>symmetric C-H stretching (in CH₃)</i>
1555,32	0,1928	$\nu_6(a)$	<i>C-H bending (in CH₃)</i>
1463,80	0,1815	$\nu_7(a)$	<i>N-O symmetric stretching + C-H bending (in CH₂)</i>
1418,90	0,1759	$\nu_8(a)$	<i>C-H bending (in CH₃)</i>
1394,15	0,1729	$\nu_9(a)$	<i>N-O asymmetric stretching</i>
1380,62	0,1712	$\nu_{10}(a)$	<i>CH₃ umbrella</i>
1313,25	0,1628	$\nu_{11}(a)$	<i>CH₂ wagging</i>
1264,38	0,1568	$\nu_{12}(a)$	<i>CH₂ rocking</i>
1147,59	0,1423	$\nu_{13}(a)$	<i>CH₂ and CH₃ twisting</i>
1124,53	0,1394	$\nu_{14}(a)$	<i>C-C stretching</i>
996,45	0,1235	$\nu_{15}(a)$	<i>C-N stretching</i>
924,96	0,1147	$\nu_{16}(a)$	<i>C-H wagging (in CH₂ and CH₃)</i>
785,01	0,0973	$\nu_{17}(a)$	<i>C-N stretching</i>
619,83	0,0768	$\nu_{18}(a)$	<i>N-O symmetric bending</i>
519,50	0,0644	$\nu_{19}(a)$	<i>C-H wagging (in CH₂ and CH₃)</i>
519,24	0,0644	$\nu_{20}(a)$	<i>C-N stretching + N-O bending</i>
300,96	0,0373	$\nu_{21}(a)$	<i>NO₂ wagging</i>
203,78	0,0253	$\nu_{22}(a)$	<i>NO₂ wagging</i>
163,78	0,0203	$\nu_{23}(a)$	<i>C-NO₂ wagging</i>
51,00	0,0063	$\nu_{24}(a)$	<i>CH₃ rocking</i>

F.2 4-Fluortolueno (4-C₇H₇F)

Tabela F.15: Geometria do estado fundamental neutro do conformero eclipsado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,06630600	0,98872697	0,00000000	C1-C2	1,399	C1-C2-C3	121,45
C2	1,25136602	0,24545400	0,00000000	C2-C3	1,391	C2-C3-C4	118,38
C3	1,23565400	-1,14527297	0,00000000	C3-C4	1,385	C3-C4-C5	122,21
C4	0,00939500	-1,79009604	0,00000000	C4-F15	1,356	C5-C4-F15	119,04
C5	-1,18690097	-1,09785104	0,00000000	C4-C5	1,382	C4-C5-H10	119,93
C6	-1,14488995	0,29600599	0,00000000	C5-C6	1,394	C4-C5-H8	119,83
C7	0,10738700	2,49525690	0,00000000	C1-C7	1,507	C5-C6-H11	119,00
H8	2,15434599	-1,72909999	0,00000000	C2-H9	1,091	C1-C7-H12	111,21
H9	2,21099305	0,76360798	0,00000000	C5-H10	1,088	C7-H13-H14	107,83
H10	-2,12929797	-1,64234805	0,00000000	C6-H11	1,090		
H11	-2,08196211	0,85298997	0,00000000	C7-H12	1,096		
H12	-0,90320897	2,91938901	0,00000000	C7-H13	1,098		
H13	0,63302898	2,87857795	0,88489503				
H14	0,63302898	2,87857795	-0,88489503				
F15	-0,01462500	-3,14630198	0,00000000				



Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A'$:

Orbitais de caroço: $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (4a')^2 (5a')^2 (6a')^2 (7a')^2 (8a')^2$

Orbitais de valência: $(9a')^2 (10a')^2 (11a')^2 (12a')^2 (13a')^2 (14a')^2 (15a')^2 (16a')^2 (17a')^2 (18a')^2 (1a'')^2 (19a')^2 (20a')^2 (2a'')^2 (21a')^2 (22a')^2 (23a')^2 (3a'')^2 (24a')^2 (4a'')^2 (5a'')^2$

Orbitais virtuais: $(25a') (6a'') (26a') (27a') (7a'') (28a') (29a') (8a'') (30a') (31a') (32a') (9a'') (10a'') (33a') (34a') (35a') (36a') (11a'') (37a') (38a') (39a') (40a') (12a'') (41a') (13a'') (14a'') (42a') (15a'') (43a') (44a') \dots$

Tabela F.16: Geometria do primeiro estado excitado neutro do conformero eclipsado do 4-fluortolueno obtida em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,05975462	0,99182904	0,00216401	F15-C4	1,339	F15-C4-C5	117,41
C2	1,29289401	0,26832461	0,00513209	C1-C2	1,430	C1-C2-C3	119,63
C3	1,27406693	-1,14983118	-0,00159368	C2-C3	1,418	C2-C3-C4	117,23
C4	0,01154729	-1,77830398	-0,00117859	C3-C4	1,410	C3-C4-C5	125,21
C5	-1,23108077	-1,10838223	0,00318472	C4-C5	1,411	C6-C1-C2	118,98
C6	-1,19094586	0,30816305	0,00131882	C5-C6	1,417	C1-C6-H11	119,25
C7	0,09704094	2,47790861	-0,00177224	C1-C7	1,487	C1-C7-H12	112,23
H8	2,17545676	-1,75622344	-0,00787959	C2-H9	1,088	H12-C7-H14	108,93
H9	2,23518872	0,81127024	0,00953392	C7-H12	1,095		
H10	-2,15519619	-1,67876530	0,00605010	C7-H13	1,103		
H11	-2,11252904	0,88555497	-0,00067776				
H12	-0,90538859	2,91749811	-0,00596924				
H13	0,64738429	2,85022521	0,87830681				
H14	0,65239364	2,84511495	-0,88083643				
F15	-0,00996779	-3,11676550	-0,00578290				

Tabela F.17: Geometria do estado fundamental do cátion do conformero eclipsado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,05135403	0,98826486	0,00282296	F15-C4	1,304	F15-C4-C3	118,16
C2	1,28060484	0,24377422	0,00624992	C1-C2	1,437	C1-C2-C3	120,88
C3	1,27285874	-1,11984468	0,00459739	C2-C3	1,364	C2-C3-C4	117,62
C4	0,01398645	-1,76953125	-0,00114531	C3-C4	1,417	C4-C5-C6	117,77
C5	-1,22533393	-1,08098006	-0,00505025	C4-C5	1,418	C2-C1-C7	119,56
C6	-1,19462335	0,28438282	-0,00300655	C5-C6	1,366	C6-C5-H10	123,13
C7	0,09373640	2,46443486	0,00211018	C1-C7	1,477	C5-C6-H11	120,30
H8	2,18136644	-1,72018373	0,00749719	C2-H9	1,089	C1-C7-H12	112,93
H9	2,22442412	0,78812790	0,01045062	C3-H8	1,089	H12-C7-H13	109,63
H10	-2,15110350	-1,65459287	-0,00917838	C7-H12	1,093		
H11	-2,12179661	0,85536337	-0,00555523	C7-H13	1,102		
H12	-0,89970583	2,91886139	0,02759322	C7-H14	1,103		
H13	0,68780768	2,82441068	0,85815728				
H14	0,63353199	2,81858850	-0,89271212				
F15	-0,00648836	-3,07345915	-0,00283091				

Tabela F.18: Geometria do estado fundamental neutro do conformero estrelado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_s . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,01016800	1,48297203	0,00000000	F15-C4	1,356	F15-C4-C5	118,90
C2	0,00699600	0,76468903	1,19831395	C1-C2	1,397	C1-C2-C3	121,48
C3	-0,00665700	-0,62783200	1,21144497	C2-C3	1,393	C2-C3-C4	118,36
C4	-0,01437900	-1,29657495	0,00000000	C3-C4	1,384	C3-C2-H9	118,99
C5	-0,00665700	-0,62783200	-1,21144497	C1-C7	1,507	C4-C3-H11	119,87
C6	0,00699600	0,76468903	-1,19831395	C2-H9	1,090	C1-C7-H13	111,12
C7	-0,00368500	2,98999906	0,00000000	C3-H11	1,088	H13-C7-H12	107,45
H8	0,01676000	1,30210602	-2,14699197	C7-H12	1,099		
H9	0,01676000	1,30210602	2,14699197	C7-H13	1,097		
H10	-0,00718500	-1,19218099	-2,14209700				
H11	-0,00718500	-1,19218099	2,14209700				
H12	-1,03278899	3,37674403	0,00000000				
H13	0,49880400	3,39245701	-0,88789397				
H14	0,49880400	3,39245701	0,88789397				
F15	-0,02432600	-2,65292001	0,00000000				

Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A'$:

Orbitais de caroço: $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (1a'')^2 (4a')^2 (2a'')^2 (5a')^2 (6a')^2$

Orbitais de valência: $(7a')^2 (8a')^2 (9a')^2 (3a'')^2 (10a')^2 (4a'')^2 (11a')^2 (12a')^2 (5a'')^2 (13a')^2 (14a')^2 (15a')^2 (6a'')^2 (16a')^2 (7a'')^2 (8a'')^2 (17a')^2 (18a')^2 (9a'')^2 (10a'')^2 (19a')^2$

Orbitais virtuais: $(20a') (11a'') (12a'') (21a') (22a') (23a') (13a'') (24a') (25a') (14a'') (26a') (27a') (15a'') (28a') (29a') (16a'') (30a') (17a'') (31a') (18a'') (19a'') (32a') (33a') (20a'') (34a') (35a') (36a') (21a'') (37a') (38a') \dots$

Tabela F.19: Geometria do estado fundamental do cátion do conformero estrelado do 4-fluortolueno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,02499200	1,48240101	-0,00043300	F15-C4	1,304	F15-C4-C3	118,18
C2	0,01147800	0,75789201	1,23744500	C1-C2	1,434	C1-C2-C3	120,83
C3	-0,00833000	-0,60653400	1,24906600	C2-C3	1,365	C2-C3-C4	117,70
C4	-0,01651300	-1,27588904	0,00002900	C4-C5	1,417	C3-C4-C5	123,64
C5	-0,00628000	-0,60685599	-1,24919295	C5-C6	1,365	C3-C2-H9	120,28
C6	0,01361700	0,75762600	-1,23802102	C1-C7	1,476	C2-C3-H11	123,09
C7	0,02026600	2,95887804	-0,00021400	C2-H9	1,089	C5-C3-H11	123,09
H8	0,02377000	1,31443501	-2,17407894	C7-H12	1,108	C1-C7-H12	108,09
H9	0,02001000	1,31505096	2,17333007	C7-H13	1,096	H12-C7-H14	106,57
H10	-0,01263500	-1,19391596	-2,16640401				
H11	-0,01623300	-1,19328403	2,16645694				
H12	-1,03364301	3,29942608	0,00749200				
H13	0,47727501	3,37523890	-0,90482700				
H14	0,48879400	3,37413096	0,89919102				
F15	-0,03414200	-2,57990408	0,00016200				

Tabela F.20: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o conformero eclipsado do 4-fluortolueno.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes
$\tilde{X}^1A'$	—	—	—
$2^1A'$	5,2588	0,020852	HOMO→L+1 (73%) e H-1→L+4 (15%)
$3^1A'$	6,0093	0,014670	HOMO→L+4 (50%) e H-1→L+1 (35%)
$1^1A''$	6,1615	0,000228	HOMO→LUMO (88%)
$2^1A''$	6,6940	0,000051	HOMO→L+2 (85%)
$3^1A''$	6,7195	0,003687	HOMO→L+3 (74%)
$4^1A''$	6,7627	0,000044	H-1→LUMO (75%) e H-1→L+3 (11%)
$4^1A'$	6,8971	0,437922	H-1→L+4 (67%) e HOMO→L+1 (19%)
$5^1A'$	6,9055	0,579098	H-1→L+1 (55%) e HOMO→L+4 (36%)
$5^1A''$	7,0382	0,003658	HOMO→L+5 (37%), HOMO→L+6 (17%) e HOMO→L+8 (17%)
$6^1A''$	7,2042	0,030926	H-1→L+2 (89%)
$6^1A'$	7,2939	0,103517	HOMO→L+7 (76%) e HOMO→L+11 (11%)
$7^1A''$	7,4322	0,000017	HOMO→L+6 (44%), HOMO→L+5 (23%) e H-1→L+3 (19%)
$8^1A''$	7,4584	0,000000	H-1→L+3 (58%) e HOMO→L+6 (17%)
$9^1A''$	7,5926	0,005122	HOMO→L+8 (54%) e HOMO→L+5 (16%)
$10^1A''$	7,6353	0,000068	H-1→L+5 (33%), H-1→L+8 (24%), H-1→L+6 (14%) e H-1→L+9 (12%)
$11^1A''$	7,8324	0,005540	H-2→L+1 (95%)
$7^1A'$	7,9951	0,011257	HOMO→L+11 (84%)
$8^1A'$	8,0672	0,038917	H-1→L+7 (78%)
$12^1A''$	8,0704	0,000315	H-1→L+6 (58%) e H-1→L+5 (31%)
$13^1A''$	8,1374	0,000177	HOMO→L+9 (63%) e HOMO→L+10 (14%)
$14^1A''$	8,1693	0,000000	H-2→L+4 (70%) e H-2→L+7 (23%)
$15^1A''$	8,3161	0,000008	H-1→L+8 (46%), H-1→L+5 (20%) e H-1→L+6 (14%)
$9^1A'$	8,3327	0,004304	HOMO→L+12 (89%)
$16^1A''$	8,4236	0,000015	HOMO→L+10 (66%), HOMO→L+8 (12%) e HOMO→L+9 (10%)
$17^1A''$	8,4550	0,000171	H-4→L+1 (91%)
$18^1A''$	8,5611	0,011547	HOMO→L+13 (78%)
$10^1A'$	8,6757	0,000386	H-1→L+11 (83%)
$19^1A''$	8,8077	0,000000	H-1→L+9 (59%) e H-1→L+10 (15%)
$20^1A''$	8,8232	0,003023	H-4→L+4 (70%) e H-4→L+7 (18%)
$11^1A'$	8,9127	0,001163	H-3→L+1 (90%)
$12^1A'$	8,9326	0,003931	H-1→L+12 (79%) e H-3→L+4 (14%)
$21^1A''$	8,9793	0,007566	HOMO→L+14 (65%) e HOMO→L+16 (15%)
$22^1A''$	9,0741	0,002447	H-1→L+10 (66%) e H-1→L+8 (11%)
$23^1A''$	9,1348	0,000476	HOMO→L+15 (76%)
$24^1A''$	9,1912	0,001707	H-5→L+1 (85%)
$13^1A'$	9,1946	0,006965	HOMO→L+17 (78%) e H-2→LUMO (10%)
$14^1A'$	9,1977	0,016182	H-2→LUMO (73%) e HOMO→L+17 (11%)
$25^1A''$	9,2430	0,000839	H-1→L+13 (63%)
$26^1A''$	9,2703	0,001169	HOMO→L+16 (56%)
$15^1A'$	9,3035	0,002216	H-3→L+4 (63%), H-3→L+7 (15%) e H-1→L+12 (14%)
$27^1A''$	9,3281	0,003139	HOMO→L+18 (60%)
$28^1A''$	9,4441	0,000544	H-5→L+4 (71%) e H-5→L+7 (15%)
$29^1A''$	9,5094	0,003057	HOMO→L+19 (35%) e H-3→LUMO (13%)
$30^1A''$	9,5744	0,003801	H-1→L+14 (57%) e H-1→L+16 (14%)
$16^1A'$	9,5812	0,004584	HOMO→L+22 (75%)
$31^1A''$	9,6039	0,008445	HOMO→L+21 (46%)
$17^1A'$	9,6428	0,046517	H-4→LUMO (64%) e H-2→L+3 (13%)
$18^1A'$	9,6504	0,052623	H-2→L+2 (80%)
$32^1A''$	9,6583	0,010787	H-3→LUMO (28%), HOMO→L+19 (24%) e H-1→L+15 (23%)
$19^1A'$	9,6679	0,066800	H-2→L+3 (40%), H-4→LUMO (23%) e H-5→LUMO (17%)

Continua na próxima página

33 $^1A''$	9,7539	0,000143	HOMO→L+20 (58%) e HOMO→L+19 (12%)
34 $^1A''$	9,7856	0,081706	H-1→L+18 (43%) e H-1→L+16 (24%)
20 $^1A'$	9,7904	0,035969	HOMO→L+24 (72%)
21 $^1A'$	9,8025	0,005717	H-1→L+17 (76%)
35 $^1A''$	9,8314	0,002916	HOMO→L+23 (36%), HOMO→L+21 (17%), H-1→L+15 (14%) e H-3→LUMO (12%)
36 $^1A''$	9,8469	0,030309	H-3→LUMO (29%), H-1→L+15 (29%) e HOMO→L+23 (26%)
22 $^1A'$	9,9136	0,003293	H-2→L+5 (24%), H-5→LUMO (16%) e H-2→L+6 (15%)
37 $^1A''$	10,0426	0,001545	H-1→L+16 (36%), H-1→L+19 (17%), H-1→L+14 (12%) e H-1→L+21 (12%)
38 $^1A''$	10,0894	0,000255	H-8→L+1 (75%) e H-6→L+1 (13%)
23 $^1A'$	10,1067	0,002327	H-5→LUMO (23%), H-4→L+2 (18%), H-2→L+3 (17%) e H-2→L+5 (10%)
39 $^1A''$	10,1178	0,000016	HOMO→L+28 (48%)
40 $^1A''$	10,1278	0,002054	H-1→L+19 (29%) e H-1→L+18 (15%)
24 $^1A'$	10,1845	0,014443	HOMO→L+25 (35%), H-1→L+22 (24%) e HOMO→L+27 (21%)
41 $^1A''$	10,2023	0,031778	H-3→L+3 (53%)
25 $^1A'$	10,2325	0,075734	H-4→L+2 (60%)
42 $^1A''$	10,2625	0,000019	H-3→L+2 (71%)
26 $^1A'$	10,2862	0,028896	H-1→L+22 (41%), HOMO→L+27 (17%) e HOMO→L+25 (10%)
43 $^1A''$	10,2883	0,000494	H-2→L+7 (44%), H-2→L+4 (15%) e H-9→L+1 (12%)
27 $^1A'$	10,3121	0,075516	H-4→L+3 (67%)
44 $^1A''$	10,3490	0,000160	H-1→L+21 (42%)
45 $^1A''$	10,3640	0,007486	H-9→L+1 (15%), H-6→L+4 (11%) e H-1→L+20 (11%)
46 $^1A''$	10,3910	0,006545	H-1→L+23 (31%), H-1→L+20 (15%) e H-3→L+3 (10%)
28 $^1A'$	10,3926	0,012267	H-1→L+24 (67%), H-1→L+22 (13%) e H-1→L+25 (10%)
29 $^1A'$	10,4308	0,001109	H-2→L+6 (41%), H-2→L+5 (24%) e H-5→L+2 (12%)
47 $^1A''$	10,4674	0,002703	H-1→L+23 (31%), H-1→L+20 (29%) e H-1→L+21 (16%)
30 $^1A'$	10,4712	0,001389	HOMO→L+25 (42%) e HOMO→L+27 (28%)
48 $^1A''$	10,5178	0,010768	HOMO→L+26 (81%)
31 $^1A'$	10,5444	0,015526	H-2→L+8 (32%) e H-5→L+3 (25%)
49 $^1A''$	10,5772	0,000002	H-6→L+1 (46%), H-9→L+1 (13%) e H-6→L+4 (10%)
50 $^1A''$	10,6406	0,037409	HOMO→L+29 (71%)
51 $^1A''$	10,6579	0,011604	H-4→L+7 (50%), H-4→L+4 (13%) e H-9→L+1 (10%)
52 $^1A''$	10,6870	0,002198	H-3→L+5 (22%), H-3→L+6 (12%) e H-6→L+1 (10%)
32 $^1A'$	10,6957	0,010468	H-5→L+2 (26%), H-4→L+5 (20%) e H-4→L+8 (14%)
53 $^1A''$	10,7284	0,000781	H-4→L+7 (18%), H-6→L+1 (16%), H-3→L+5 (13%) e H-9→L+1 (10%)
33 $^1A'$	10,7632	0,001991	H-3→L+7 (43%) e H-3→L+4 (11%)
54 $^1A''$	10,7827	0,002943	H-8→L+4 (39%), H-8→L+7 (12%), H-6→L+4 (11%) e H-9→L+1 (10%)
34 $^1A'$	10,8101	0,008536	H-2→L+8 (14%), H-5→L+3 (13%), H-2→L+5 (12%), H-1→L+25 (10%) e H-1→L+27 (10%)
35 $^1A'$	10,8317	0,006736	H-1→L+25 (13%), H-1→L+27 (12%) e H-5→L+5 (11%)
36 $^1A'$	10,8593	0,029122	H-1→L+25 (14%) e H-1→L+27 (12%)
37 $^1A'$	10,8887	0,010246	H-5→L+2 (16%) e H-5→L+6 (10%)

Fim da tabela

Tabela F.21: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ) para o conformero eclipsado do 4-fluortolueno comparadas, sempre que possível, com dados experimentais.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes	E (eV) (exp.) ^a	σ (Mb) (exp.)
$\tilde{X}^1A_1$	—	—	—	—	—
$2^1A'$	5,165	0,01183	L+7←HOMO (28%) + L+9←H-1 (8%)	4,568	12,52
$1^1A''$	5,769	0,00010	LUMO←HOMO (37%)	—	—
$2^1A''$	6,293	0,00001	L+1←HOMO (40%)	—	—
$3^1A''$	6,396	0,00480	L+2←HOMO (34%)	—	—
$3^1A'$	6,540	0,00680	L+3←HOMO (28%) + L+9←HOMO (11%) L+7←H-1 (5%)	—	—
$4^1A''$	6,799	0,03225	L+1←H-1 (19%) + L+5←HOMO (11%)	5,95(5)	18,15
$5^1A''$	7,041	0,00003	L+4←HOMO (39%)	—	—
$4^1A'$	7,086	0,20091	L+3←H-1 (16%) + L+9←H-1 (9%) + L+7←HOMO (6%)	6,13(5)	19,55
$6^1A''$	7,097	0,00001	L+2←H-1 (32%) + LUMO←H-1 (4%)	—	—
$7^1A''$	7,244	0,00705	L+5←HOMO (13%) + L+6←HOMO (12%) + L+8←HOMO (8%)	—	—
$8^1A''$	7,390	0,00000	L+5←H-1 (16%) + L+8←H-1 (14%)	—	—
$5^1A'$	7,658	0,48329	L+12←HOMO (31%) + L+11←HOMO (5%) + L+7←H-1 (4%)	6,842	187,48
$6^1A'$	7,730	0,23800	L+9←HOMO (26%) + L+7←H-1 (4%)	—	—
$9^1A''$	7,852	0,00045	L+6←HOMO (18%) + L+8←HOMO (18%)	—	—
$7^1A'$	7,941	0,11042	L+11←HOMO (11%) + L+3←H-1 (11%) + L+9←H-1 (7%)	7,682	26,72

^aO último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas.

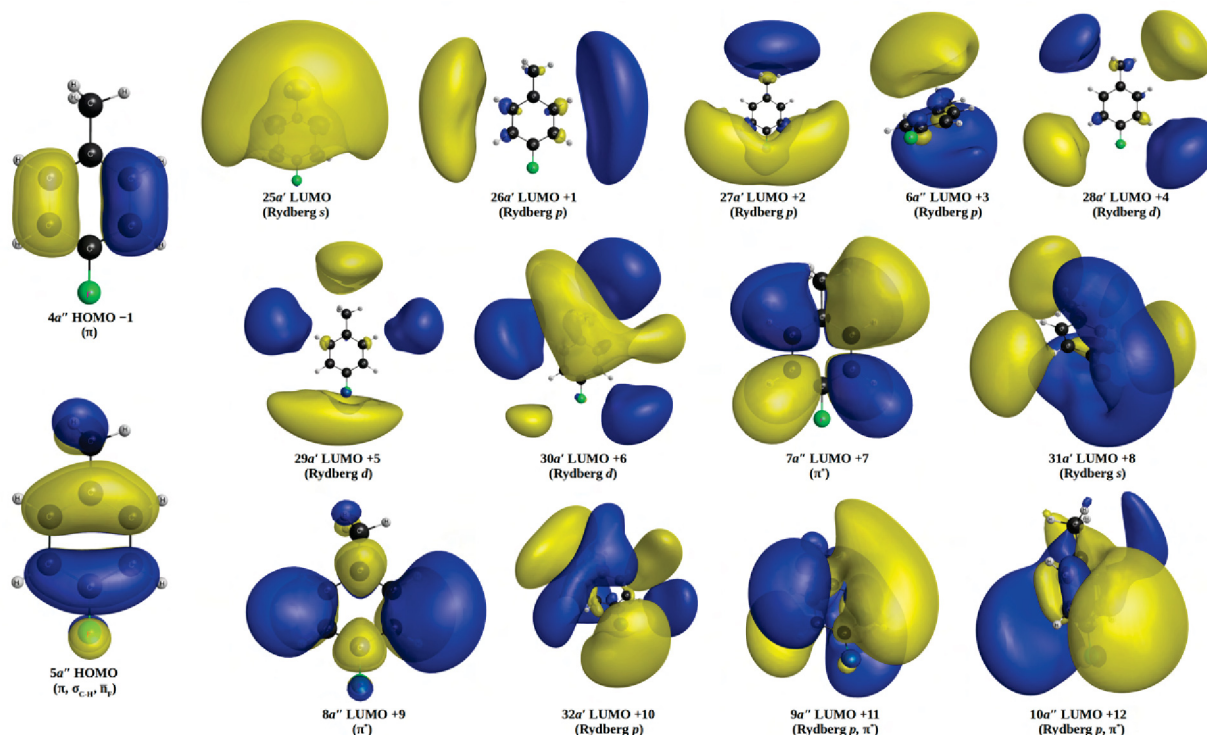


Figura F.2: Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do conformero eclipsado do 4-fluortolueno, gerados em nível RHF/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_s , obtidos com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. Configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$.

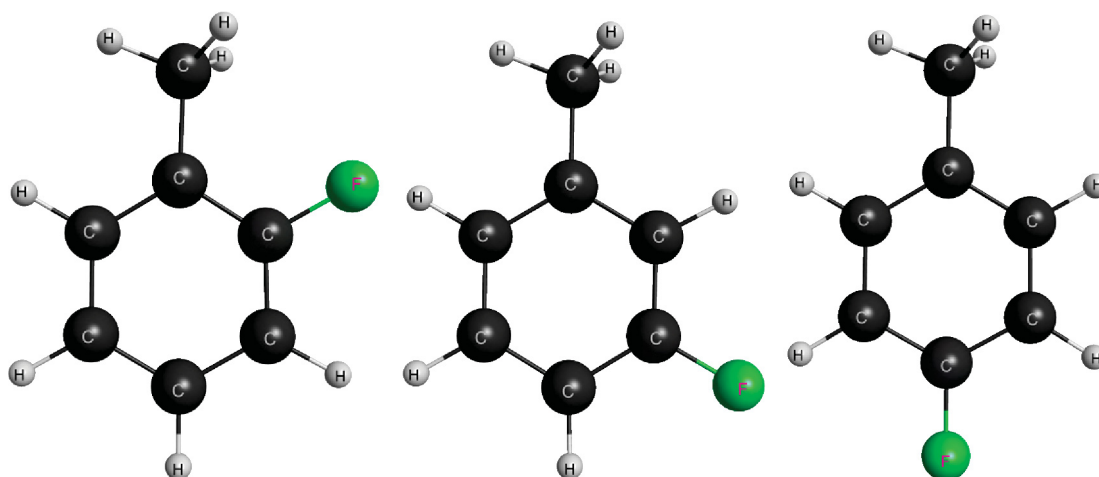
Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A'$:

Orbitais de caroço: $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (4a')^2 (5a')^2 (6a')^2 (7a')^2 (8a')^2$

Orbitais de valência: $(9a')^2 (10a')^2 (11a')^2 (12a')^2 (13a')^2 (14a')^2 (15a')^2 (16a')^2 (17a')^2 (1a'')^2 (18a')^2 (19a')^2 (20a')^2 (21a')^2 (2a'')^2 (22a')^2 (23a')^2 (24a')^2 (3a'')^2 (4a'')^2 (5a'')^2$

Orbitais virtuais: $(25a') (26a') (27a') (6a'') (28a') (29a') (30a') (7a'') (31a') (8a'') (32a') (9a'') (10a'')$

...



(a) Ortofluortolueno (2-C₇H₇F) (b) Metafluortolueno (3-C₇H₇F) (c) Parafluortolueno (4-C₇H₇F)

Figura F.3: Modelo de hastes e esferas para as conformações mais estáveis, otimizadas em nível CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, dos três isômeros da molécula de Fluortolueno (C₇H₇F), a saber: isômero *orto* (a), isômero *meta* (b), e isômero *para* (c), obtidas com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

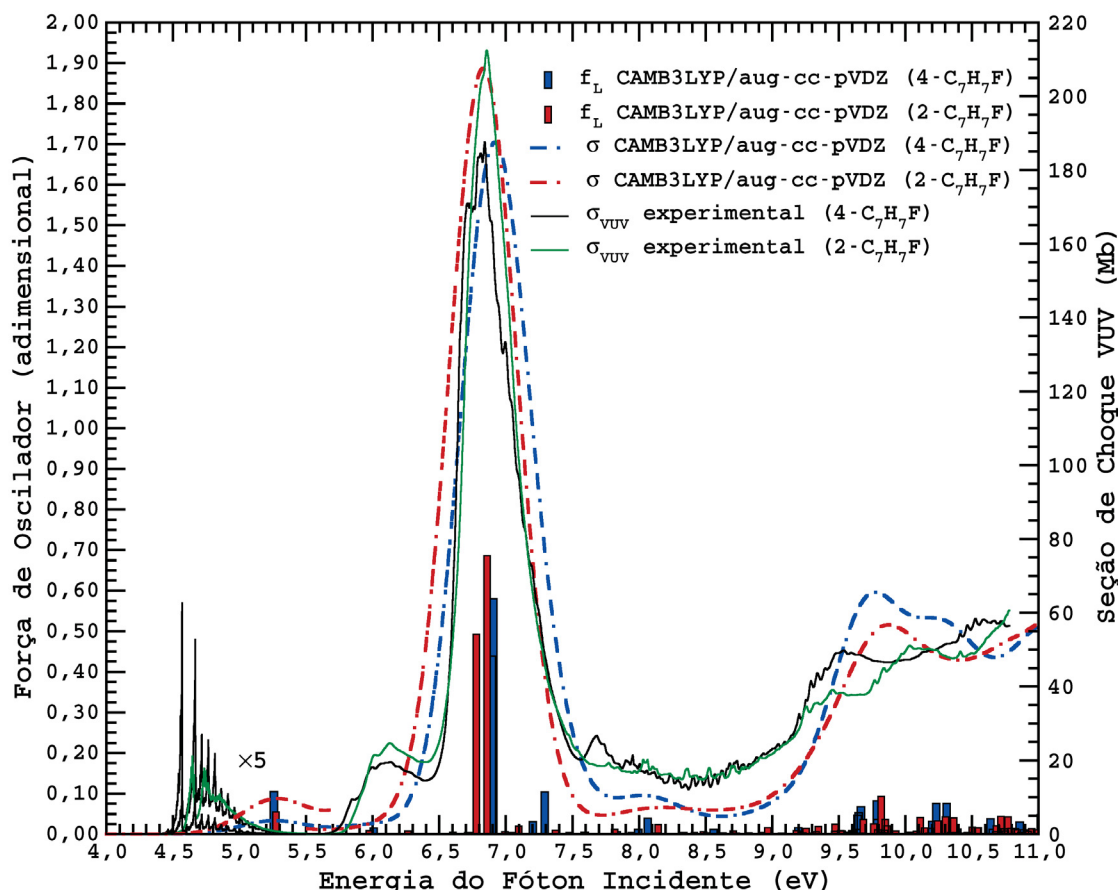


Figura F.4: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo em comparação para os isômeros *orto* de Randi *et al.* [100], e *para* (desta tese) das moléculas de Fluortolueno. Para o parafluortolueno, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental; para o ortofluortolueno, as barras verticais vermelhas representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada vermelha é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha verde cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 4,4 eV e 5,7 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

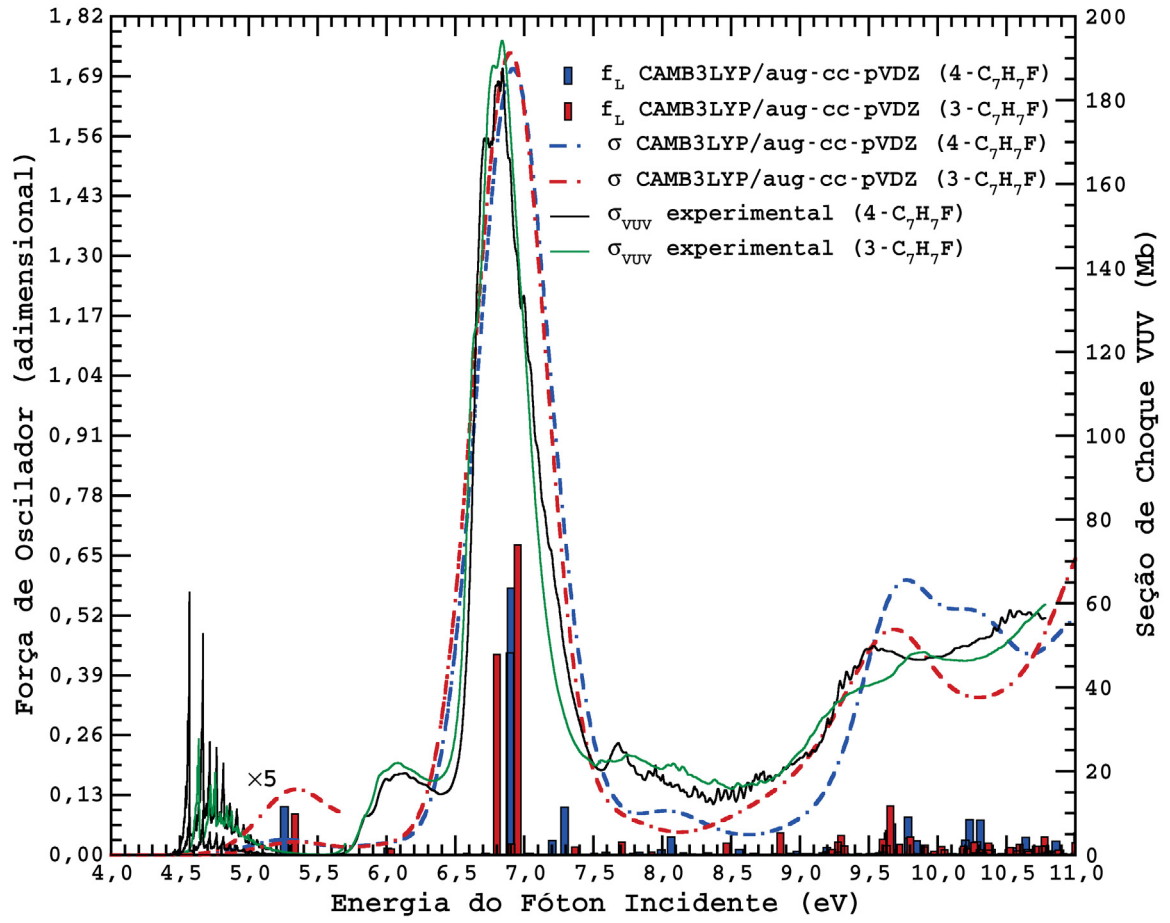


Figura F.5: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo em comparação para os isômeros *meta* de Bandeira *et al.* [101], e para (desta tese) das moléculas de Fluortolueno. Para o parafluortolueno, as barras verticais azuis representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada azul é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, e a linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental; para o metafluortolueno, as barras verticais vermelhas representam as forças de oscilador para cada respectiva transição, a linha tracejada-pontilhada vermelha é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado e a linha verde cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 4,4 eV e 5,7 eV está magnificada em 5 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Tabela F.22: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do conformero eclipsado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_s . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^1A'$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm ⁻¹)	(eV)		
3230,63	0,4005	$\nu_1(a')$	C-H <i>stretching</i>
3229,41	0,4004	$\nu_2(a')$	C-H <i>stretching</i>
3201,53	0,3969	$\nu_3(a')$	C-H <i>stretching</i>
3196,34	0,3963	$\nu_4(a')$	C-H <i>stretching</i>
3146,75	0,3901	$\nu_5(a')$	C-H <i>stretching (in CH₃)</i>
3057,56	0,3791	$\nu_6(a')$	C-H <i>stretching (in CH₃)</i>
1691,84	0,2098	$\nu_7(a')$	C=C <i>stretching</i>
1681,21	0,2084	$\nu_8(a')$	C=C <i>stretching</i>
1559,30	0,1933	$\nu_9(a')$	C=C <i>stretching</i>
1489,67	0,1847	$\nu_{10}(a')$	CH <i>rocking</i>
1448,00	0,1795	$\nu_{11}(a')$	ring <i>Kekulé vibration/CH₂ scissoring</i>
1414,65	0,1754	$\nu_{12}(a')$	CH ₃ <i>umbrella</i>
1339,29	0,1660	$\nu_{13}(a')$	ring <i>Kekulé vibration</i>
1316,66	0,1632	$\nu_{14}(a')$	CH <i>rocking</i>
1268,15	0,1572	$\nu_{15}(a')$	ring <i>stretching/ring breathing</i>
1240,73	0,1538	$\nu_{16}(a')$	C-CH ₃ <i>stretching</i>
1175,31	0,1457	$\nu_{17}(a')$	CH <i>rocking</i>
1119,73	0,1388	$\nu_{18}(a')$	CH <i>rocking</i>
1036,98	0,1286	$\nu_{19}(a')$	chair <i>deformation</i>
1013,33	0,1256	$\nu_{20}(a')$	C-H <i>in-plane bending</i>
864,57	0,1072	$\nu_{21}(a')$	C-F <i>stretching/C-CH₃ stretching</i>
742,69	0,0921	$\nu_{22}(a')$	C-F <i>stretching/C-CH₃ stretching</i>
653,98	0,0811	$\nu_{23}(a')$	chair <i>deformation</i>
461,18	0,0572	$\nu_{24}(a')$	ring <i>breathing</i>
430,10	0,0533	$\nu_{25}(a')$	C-F <i>rocking</i>
317,18	0,0393	$\nu_{26}(a')$	C-CH ₃ <i>and C-F wagging</i>
3119,83	0,3868	$\nu_{27}(a'')$	C-H <i>stretching (in CH₃)</i>
1470,96	0,1824	$\nu_{28}(a'')$	CH ₃ <i>deformation</i>
1065,53	0,1321	$\nu_{29}(a'')$	C-H <i>out-of-plane bending</i>
989,63	0,1227	$\nu_{30}(a'')$	ring <i>wagging</i>
962,63	0,1193	$\nu_{31}(a'')$	CH ₂ <i>rocking</i>
847,25	0,1050	$\nu_{32}(a'')$	ring <i>wagging</i>
838,58	0,1040	$\nu_{33}(a'')$	ring <i>wagging/ring breathing</i>
725,77	0,0900	$\nu_{34}(a'')$	ring <i>wagging</i>
518,24	0,0643	$\nu_{35}(a'')$	C-F <i>out-of-plane bending</i>
433,85	0,0538	$\nu_{36}(a'')$	ring <i>wagging</i>
348,02	0,0431	$\nu_{27}(a'')$	ring <i>twisting</i>
152,53	0,0189	$\nu_{38}(a'')$	boat <i>deformation</i>
68,07	0,0084	$\nu_{39}(a'')$	CH ₃ <i>rocking</i>

Tabela F.23: Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do conformero eclipsado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_{1v} . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{A}^1A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm ⁻¹)	(eV)		
3258,91	0,4040	$\nu_1(a)$	C-H <i>stretching</i>
3253,40	0,4034	$\nu_2(a)$	C-H <i>stretching</i>
3232,84	0,4008	$\nu_3(a)$	C-H <i>stretching</i>
3226,97	0,4001	$\nu_4(a)$	C-H <i>stretching</i>
3157,66	0,3915	$\nu_5(a)$	C-H <i>stretching</i> (in CH ₃)
3060,67	0,3795	$\nu_6(a)$	C-H <i>stretching</i> (in CH ₃)
3016,93	0,3740	$\nu_7(a)$	C-H <i>stretching</i> (in CH ₃)
1623,06	0,2012	$\nu_8(a)$	C=C <i>stretching</i>
1571,94	0,1949	$\nu_9(a)$	C=C <i>stretching</i>
1494,82	0,1853	$\nu_{10}(a)$	C=C <i>stretching</i>
1477,55	0,1832	$\nu_{11}(a)$	CH <i>rocking</i>
1457,59	0,1807	$\nu_{12}(a)$	CH ₃ <i>deformation</i>
1433,86	0,1778	$\nu_{13}(a)$	ring <i>Kekulé vibration</i> /CH ₂ <i>scissoring</i>
1387,56	0,1720	$\nu_{14}(a)$	CH ₃ <i>umbrella</i>
1373,02	0,1702	$\nu_{15}(a)$	ring <i>Kekulé vibration</i>
1288,35	0,1597	$\nu_{16}(a)$	CH <i>rocking</i>
1271,12	0,1576	$\nu_{17}(a)$	ring <i>stretching</i> /ring <i>breathing</i>
1235,13	0,1531	$\nu_{18}(a)$	C-CH ₃ <i>stretching</i>
1150,51	0,1426	$\nu_{19}(a)$	CH <i>rocking</i>
1089,74	0,1351	$\nu_{20}(a)$	CH <i>rocking</i>
997,70	0,1237	$\nu_{21}(a)$	C-H <i>out-of-plane bending</i>
991,03	0,1229	$\nu_{22}(a)$	<i>chair deformation</i>
970,59	0,1203	$\nu_{23}(a)$	C-H <i>in-plane bending</i>
843,23	0,1045	$\nu_{24}(a)$	ring <i>wagging</i> /ring <i>breathing</i>
736,86	0,0914	$\nu_{25}(a)$	CH ₂ <i>rocking</i>
727,10	0,0901	$\nu_{26}(a)$	C-F <i>stretching</i> /C-CH ₃ <i>stretching</i>
684,70	0,0849	$\nu_{27}(a)$	ring <i>wagging</i>
617,62	0,0766	$\nu_{28}(a)$	ring <i>wagging</i>
563,09	0,0698	$\nu_{29}(a)$	C-F <i>stretching</i> /C-CH ₃ <i>stretching</i>
560,64	0,0695	$\nu_{30}(a)$	ring <i>wagging</i>
506,55	0,0628	$\nu_{31}(a)$	<i>chair deformation</i>
486,27	0,0603	$\nu_{32}(a)$	C-F <i>out-of-plane bending</i>
423,69	0,0525	$\nu_{33}(a)$	ring <i>breathing</i>
409,59	0,0508	$\nu_{34}(a)$	ring <i>wagging</i>
323,10	0,0401	$\nu_{35}(a)$	C-F <i>rocking</i>
259,94	0,0322	$\nu_{36}(a)$	ring <i>twisting</i>
180,46	0,0224	$\nu_{37}(a)$	C-CH ₃ and C-F <i>wagging</i>
122,30	0,0152	$\nu_{38}(a)$	C-F <i>boat deformation</i>
28,59	0,0035	$\nu_{39}(a)$	CH ₃ <i>rocking</i>

Tabela F.24: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do conformero eclipsado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_{1v} . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^2A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm^{-1})	(eV)		
3241,95	0,4019	$\nu_1(a)$	C–H <i>stretching</i>
3240,58	0,4018	$\nu_2(a)$	C–H <i>stretching</i>
3229,60	0,4004	$\nu_3(a)$	C–H <i>stretching</i>
3224,20	0,3997	$\nu_4(a)$	C–H <i>stretching</i>
3187,65	0,3952	$\nu_5(a)$	C–H <i>stretching</i> (in CH_3)
3077,75	0,3816	$\nu_6(a)$	C–H <i>stretching</i> (in CH_3)
3027,33	0,3753	$\nu_7(a)$	C–H <i>stretching</i> (in CH_3)
1721,32	0,2134	$\nu_8(a)$	C=C <i>stretching</i>
1541,07	0,1911	$\nu_9(a)$	C=C <i>stretching</i>
1502,55	0,1863	$\nu_{10}(a)$	C=C <i>stretching</i>
1471,53	0,1824	$\nu_{11}(a)$	CH <i>rocking</i>
1447,35	0,1794	$\nu_{12}(a)$	CH_3 <i>deformation</i>
1426,25	0,1768	$\nu_{13}(a)$	ring <i>Kekulé vibration</i> /CH ₂ <i>scissoring</i>
1382,00	0,1713	$\nu_{14}(a)$	CH_3 <i>umbrella</i>
1367,28	0,1695	$\nu_{15}(a)$	ring <i>Kekulé vibration</i>
1340,87	0,1662	$\nu_{16}(a)$	CH <i>rocking</i>
1295,38	0,1606	$\nu_{17}(a)$	ring <i>stretching</i> /ring <i>breathing</i>
1258,91	0,1561	$\nu_{18}(a)$	C–CH ₃ <i>stretching</i>
1188,09	0,1473	$\nu_{19}(a)$	CH <i>rocking</i>
1145,79	0,1421	$\nu_{20}(a)$	CH <i>rocking</i>
1030,42	0,1278	$\nu_{21}(a)$	C–H <i>out-of-plane bending</i>
1020,71	0,1265	$\nu_{22}(a)$	<i>chair deformation</i>
1003,59	0,1244	$\nu_{23}(a)$	C–H <i>in-plane bending</i>
993,39	0,1232	$\nu_{24}(a)$	ring <i>wagging</i>
984,99	0,1221	$\nu_{25}(a)$	CH ₂ <i>rocking</i>
863,48	0,1071	$\nu_{26}(a)$	C–F <i>stretching</i> /C–CH ₃ <i>stretching</i>
849,32	0,1053	$\nu_{27}(a)$	ring <i>wagging</i>
800,20	0,0992	$\nu_{28}(a)$	ring <i>wagging</i>
733,07	0,0909	$\nu_{29}(a)$	C–F <i>stretching</i> /C–CH ₃ <i>stretching</i>
703,55	0,0872	$\nu_{30}(a)$	ring <i>wagging</i>
584,99	0,0725	$\nu_{31}(a)$	<i>chair deformation</i>
508,73	0,0631	$\nu_{32}(a)$	C–F <i>out-of-plane bending</i>
452,20	0,0561	$\nu_{33}(a)$	ring <i>breathing</i>
426,16	0,0528	$\nu_{34}(a)$	ring <i>wagging</i>
370,52	0,0459	$\nu_{35}(a)$	C–F <i>rocking</i>
325,88	0,0404	$\nu_{36}(a)$	ring <i>twisting</i>
280,71	0,0348	$\nu_{37}(a)$	C–CH ₃ and C–F <i>wagging</i>
116,96	0,0145	$\nu_{38}(a)$	C–F <i>boat deformation</i>
28,30	0,0035	$\nu_{39}(a)$	CH_3 <i>rocking</i>

Tabela F.25: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o conformero estrelado do 4-fluortolueno.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes
$\tilde{X}^1A'$	—	—	—
$1^1A''$	5,2571	0,020249	HOMO→L+1 (75%)
$2^1A'$	6,0109	0,014539	H-1→L+1 (35%) e HOMO→L+4 (54%)
$3^1A'$	6,1619	0,000228	HOMO→LUMO (88%)
$2^1A''$	6,6953	0,000455	HOMO→L+2 (89%)
$4^1A'$	6,7179	0,003780	HOMO→L+3 (79%)
$3^1A''$	6,7621	0,000038	H-1→LUMO (75%)
$4^1A''$	6,8871	0,426652	HOMO→L+1 (21%) e H-1→L+4 (69%)
$5^1A'$	6,8892	0,541931	H-1→L+1 (57%) e HOMO→L+4 (37%)
$6^1A'$	7,0569	0,048713	HOMO→L+5 (52%) e HOMO→L+8 (24%)
$7^1A'$	7,2036	0,030698	H-1→L+2 (89%)
$8^1A'$	7,2826	0,097588	HOMO→L+7 (75%)
$5^1A''$	7,4327	0,001631	H-1→L+3 (22%) e HOMO→L+6 (64%)
$6^1A''$	7,4584	0,001274	H-1→L+3 (55%) e HOMO→L+6 (29%)
$9^1A'$	7,6046	0,004967	HOMO→L+5 (27%) e HOMO→L+8 (55%)
$7^1A''$	7,6430	0,002325	H-1→L+5 (46%) e H-1→L+8 (36%)
$10^1A'$	7,8372	0,005547	H-2→L+1 (96%)
$11^1A'$	8,0097	0,007132	HOMO→L+10 (23%) e HOMO→L+11 (62%)
$8^1A''$	8,0478	0,017618	H-1→L+7 (65%) e HOMO→L+9 (10%)
$12^1A'$	8,0715	0,000379	H-1→L+6 (91%)
$9^1A''$	8,0936	0,033073	H-1→L+7 (12%), HOMO→L+9 (66%) e HOMO→L+12 (14%)
$10^1A''$	8,1613	0,000078	H-2→L+4 (69%) e H-2→L+7 (24%)
$13^1A'$	8,2619	0,000968	HOMO→L+10 (57%) e HOMO→L+11 (24%)
$11^1A''$	8,3226	0,000020	H-1→L+5 (36%) e H-1→L+8 (46%)
$12^1A''$	8,4599	0,000142	H-4→L+1 (93%)
$13^1A''$	8,4987	0,000008	HOMO→L+9 (18%) e HOMO→L+12 (71%)
$14^1A'$	8,5722	0,012593	HOMO→L+13 (79%) e HOMO→LUMO (2%)
$14^1A''$	8,6872	0,000061	H-1→L+10 (24%) e H-1→L+11 (58%)
$15^1A'$	8,7443	0,003328	H-1→L+9 (68%) e H-1→L+12 (18%)
$16^1A'$	8,8130	0,002644	H-4→L+4 (72%) e H-4→L+7 (20%)
$15^1A''$	8,9054	0,000002	H-3→L+1 (53%) e H-1→L+10 (28%)
$16^1A''$	8,9384	0,001313	H-3→L+1 (37%), H-1→L+10 (31%) e H-1→L+11 (20%)
$17^1A'$	8,9573	0,006962	HOMO→L+14 (66%) e HOMO→L+16 (15%)
$18^1A'$	9,0912	0,003174	H-3→L+4 (19%), H-1→L+12 (44%) e H-1→L+9 (22%)
$17^1A''$	9,0993	0,000459	HOMO→L+15 (79%)
$19^1A'$	9,1921	0,005684	H-5→L+1 (30%) e HOMO→L+16 (41%)
$18^1A''$	9,1982	0,012200	H-2→LUMO (83%)
$20^1A'$	9,2108	0,003828	H-5→L+1 (56%) e HOMO→L+16 (21%)
$19^1A''$	9,2492	0,000043	H-1→L+13 (62%) e HOMO→L+17 (17%)
$20^1A''$	9,2878	0,000502	HOMO→L+17 (65%), H-1→L+13 (11%) e HOMO→L+15 (11%)
$21^1A'$	9,2947	0,001980	H-3→L+4 (49%), H-1→L+12 (25%) e H-3→L+7 (12%)
$22^1A'$	9,3436	0,004781	HOMO→L+18 (58%) e HOMO→L+22 (10%)
$21^1A''$	9,4304	0,000321	H-5→L+4 (52%), HOMO→L+19 (22%) e H-5→L+7 (12%)
$22^1A''$	9,4509	0,018358	HOMO→L+19 (64%) e H-5→L+4 (18%)
$23^1A'$	9,5271	0,008145	HOMO→L+22 (30%), H-3→LUMO (16%), HOMO→L+21 (10%) e HOMO→L+24 (10%)
$23^1A''$	9,5499	0,000843	H-1→L+14 (57%) e H-1→L+16 (15%)
$24^1A'$	9,6003	0,012227	HOMO→L+21 (35%), HOMO→L+22 (16%) e H-1→L+15 (11%)
$25^1A'$	9,6462	0,005732	H-4→LUMO (35%), HOMO→L+21 (18%) e H-1→L+15 (13%)
$26^1A'$	9,6489	0,061011	H-2→L+2 (63%) e H-4→LUMO (23%)
$24^1A''$	9,6585	0,091297	H-2→L+3 (58%) e H-5→LUMO (25%)
$27^1A'$	9,6599	0,009293	H-4→LUMO (29%), H-2→L+2 (16%), H-1→L+15 (15%), HOMO→L+21 (14%), H-3→LUMO (11%)

Continua na próxima página

25 $^1A''$	9,7499	0,000071	HOMO $\rightarrow$ L+20 (77%)
28 $^1A'$	9,7667	0,063572	HOMO $\rightarrow$ L+24 (40%) e H-1 $\rightarrow$ L+17 (22%)
29 $^1A'$	9,7763	0,064430	H-1 $\rightarrow$ L+17 (32%), HOMO $\rightarrow$ L+24 (28%) e HOMO $\rightarrow$ L+22 (10%)
26 $^1A''$	9,8158	0,000435	H-1 $\rightarrow$ L+16 (48%) e H-1 $\rightarrow$ L+18 (31%)
30 $^1A'$	9,8319	0,001329	H-3 $\rightarrow$ LUMO (40%) e H-1 $\rightarrow$ L+15 (31%)
27 $^1A''$	9,8952	0,010225	HOMO $\rightarrow$ L+23 (51%) e H-2 $\rightarrow$ L+5 (16%)
28 $^1A''$	9,9299	0,000021	HOMO $\rightarrow$ L+23 (37%) e H-2 $\rightarrow$ L+5 (22%)
31 $^1A'$	10,0510	0,006111	H-1 $\rightarrow$ L+19 (59%) e H-1 $\rightarrow$ L+17 (18%)
29 $^1A''$	10,0819	0,000666	H-1 $\rightarrow$ L+18 (43%), H-1 $\rightarrow$ L+16 (18%) e H-1 $\rightarrow$ L+14 (11%)
32 $^1A'$	10,0921	0,000735	H-8 $\rightarrow$ L+1 (76%) e H-6 $\rightarrow$ L+1 (14%)
30 $^1A''$	10,1095	0,001992	H-5 $\rightarrow$ LUMO (22%), H-2 $\rightarrow$ L+3 (17%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (16%), H-2 $\rightarrow$ L+5 (12%) e H-2 $\rightarrow$ L+8 (11%)
33 $^1A'$	10,1182	0,001664	HOMO $\rightarrow$ L+28 (43%) e HOMO $\rightarrow$ L+22 (12%)
31 $^1A''$	10,1552	0,000550	H-1 $\rightarrow$ L+21 (27%), H-1 $\rightarrow$ L+22 (24%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (16%) e H-1 $\rightarrow$ L+24 (12%)
34 $^1A'$	10,1770	0,037018	HOMO $\rightarrow$ L+25 (36%), H-3 $\rightarrow$ L+3 (27%) e HOMO $\rightarrow$ L+26 (12%)
32 $^1A''$	10,2277	0,072474	H-4 $\rightarrow$ L+2 (55%)
35 $^1A'$	10,2377	0,018804	H-3 $\rightarrow$ L+3 (29%) e HOMO $\rightarrow$ L+25 (18%)
33 $^1A''$	10,2683	0,000126	H-3 $\rightarrow$ L+2 (61%) e H-1 $\rightarrow$ L+21 (13%)
34 $^1A''$	10,2910	0,010983	H-2 $\rightarrow$ L+7 (32%), H-9 $\rightarrow$ L+1 (11%) e H-2 $\rightarrow$ L+4 (11%)
36 $^1A'$	10,3093	0,093441	H-4 $\rightarrow$ L+3 (73%)
35 $^1A''$	10,3340	0,005767	H-1 $\rightarrow$ L+21 (30%) e H-1 $\rightarrow$ L+24 (28%)
36 $^1A''$	10,3618	0,000493	H-9 $\rightarrow$ L+1 (22%), H-6 $\rightarrow$ L+4 (14%) e H-2 $\rightarrow$ L+7 (10%)
37 $^1A'$	10,3831	0,007809	H-1 $\rightarrow$ L+20 (40%), H-1 $\rightarrow$ L+23 (12%) e H-3 $\rightarrow$ L+3 (11%)
37 $^1A''$	10,4016	0,006574	H-1 $\rightarrow$ L+22 (33%), H-1 $\rightarrow$ L+24 (27%) e H-1 $\rightarrow$ L+25 (16%)
38 $^1A'$	10,4177	0,016369	HOMO $\rightarrow$ L+26 (21%), HOMO $\rightarrow$ L+25 (19%), HOMO $\rightarrow$ L+29 (16%) e H-1 $\rightarrow$ L+20 (13%)
39 $^1A'$	10,4317	0,001161	H-2 $\rightarrow$ L+6 (62%) e H-5 $\rightarrow$ L+2 (12%)
40 $^1A'$	10,5284	0,000312	H-1 $\rightarrow$ L+23 (66%) e H-1 $\rightarrow$ L+20 (14%)
38 $^1A''$	10,5534	0,009855	H-2 $\rightarrow$ L+8 (32%) e H-5 $\rightarrow$ L+3 (26%)
39 $^1A''$	10,6238	0,009259	HOMO $\rightarrow$ L+27 (74%)
41 $^1A'$	10,6299	0,011100	H-4 $\rightarrow$ L+7 (38%), H-6 $\rightarrow$ L+1 (28%) e H-4 $\rightarrow$ L+4 (13%)
40 $^1A''$	10,6331	0,002044	H-9 $\rightarrow$ L+1 (34%) e H-6 $\rightarrow$ L+4 (34%)
42 $^1A'$	10,6582	0,014422	H-6 $\rightarrow$ L+1 (32%), H-3 $\rightarrow$ L+5 (12%) e H-4 $\rightarrow$ L+7 (11%)
43 $^1A'$	10,6696	0,032701	HOMO $\rightarrow$ L+29 (41%)
44 $^1A'$	10,7086	0,000539	H-3 $\rightarrow$ L+5 (30%) e HOMO $\rightarrow$ L+28 (13%)
45 $^1A'$	10,7372	0,007462	H-5 $\rightarrow$ L+2 (24%) e H-4 $\rightarrow$ L+7 (13%)
41 $^1A''$	10,7674	0,006498	H-8 $\rightarrow$ L+4 (29%) e H-1 $\rightarrow$ L+25 (10%)
46 $^1A'$	10,7799	0,001235	H-3 $\rightarrow$ L+7 (39%), H-3 $\rightarrow$ L+4 (11%) e HOMO $\rightarrow$ L+26 (11%)
42 $^1A''$	10,7886	0,000867	H-1 $\rightarrow$ L+25 (27%), H-1 $\rightarrow$ L+26 (19%) e H-8 $\rightarrow$ L+4 (11%)
43 $^1A''$	10,8258	0,026611	H-2 $\rightarrow$ L+5 (20%), H-5 $\rightarrow$ L+3 (19%) e H-4 $\rightarrow$ L+6 (14%)
44 $^1A''$	10,8781	0,004829	H-5 $\rightarrow$ L+5 (37%) e H-2 $\rightarrow$ L+10 (20%)
47 $^1A'$	10,8897	0,017232	H-4 $\rightarrow$ L+5 (38%) e H-5 $\rightarrow$ L+2 (18%)
45 $^1A''$	10,9275	0,000662	H-1 $\rightarrow$ L+28 (48%) e H-1 $\rightarrow$ L+22 (12%)
46 $^1A''$	10,9371	0,000021	H-3 $\rightarrow$ L+6 (76%)
47 $^1A''$	10,9811	0,008972	HOMO $\rightarrow$ L+30 (84%)

Fim da tabela

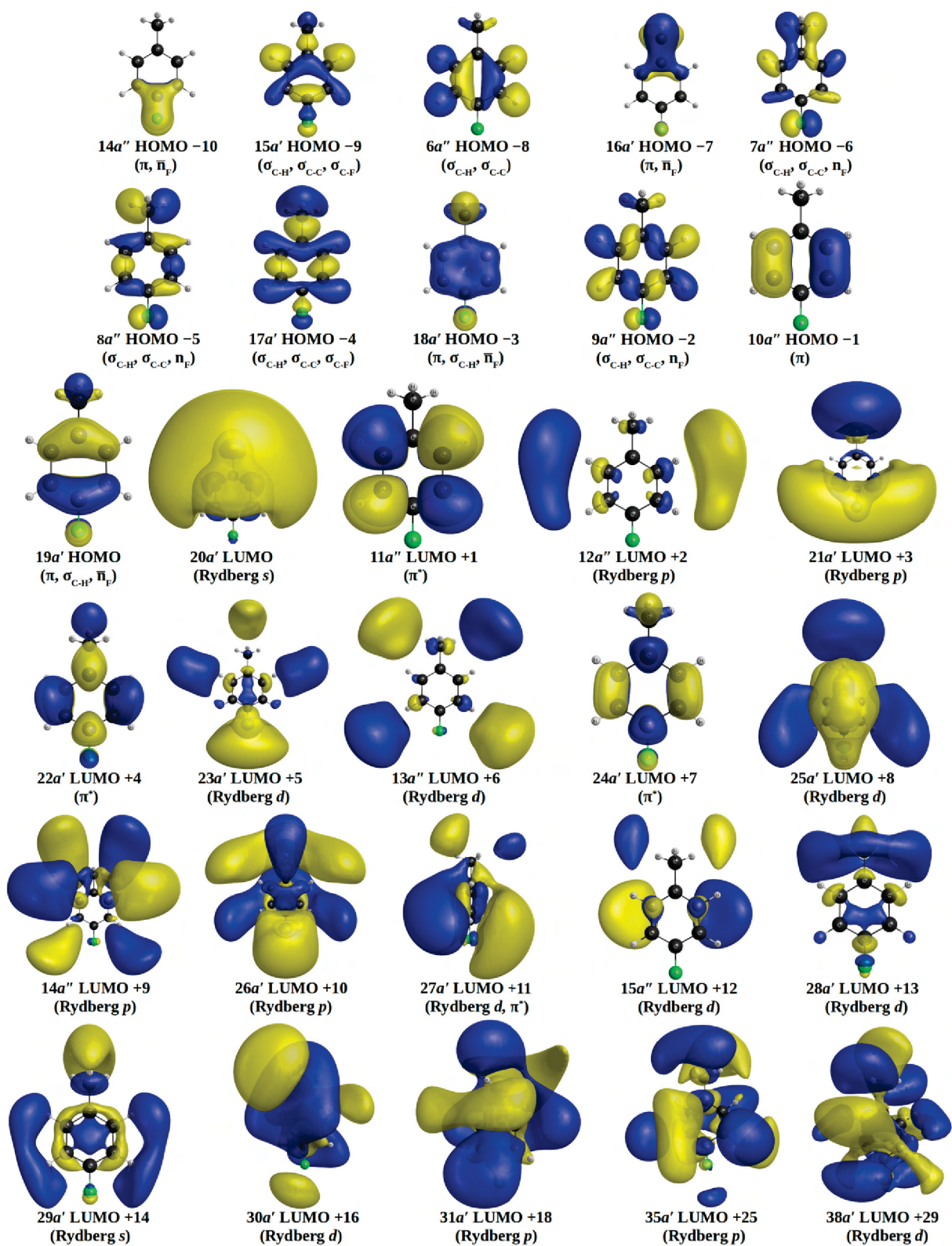


Figura F.6: Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do confôrmero estrelado do 4-fluortolueno, gerados em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_s , obtidos com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Tabela F.26: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ) para o conformero estrelado do 4-fluortolueno comparadas, sempre que possível, com dados experimentais.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes	E (eV) (exp.) ^a	σ (Mb) (exp.)
$\tilde{X}^1A_1$	—	—	—	—	—
$1^1A''$	5,164	0,01098	LUMO $\leftarrow$ HOMO (23%)	4,568	12,52
$2^1A'$	5,776	0,00010	LUMO $\leftarrow$ HOMO (37%)	—	—
$2^1A''$	6,302	0,00009	L+1 $\leftarrow$ HOMO (39%)	—	—
$3^1A'$	6,402	0,00488	L+2 $\leftarrow$ HOMO (35%)	—	—
$4^1A'$	6,807	0,03898	L+1 $\leftarrow$ H-1 (33%) + L+5 $\leftarrow$ HOMO (4%)	5,95(5)	18,15
$5^1A'$	6,845	0,00088	L+3 $\leftarrow$ HOMO (17%) + L+9 $\leftarrow$ HOMO (12%) + L+1 $\leftarrow$ H-1 (6%)	7,185	25,25
$3^1A''$	7,045	0,03325	L+6 $\leftarrow$ HOMO (36%)	—	—
$4^1A''$	7,084	0,26467	L+3 $\leftarrow$ H-1 (19%) + L+12 $\leftarrow$ H-1 (7%) + L+9 $\leftarrow$ H-1 (5%)	6,13(5)	19,55
$5^1A''$	7,096	0,01415	L+2 $\leftarrow$ H-1 (29%) + LUMO $\leftarrow$ H-1 (4%)	—	—
$6^1A'$	7,115	0,03641	L+4 $\leftarrow$ H-1 (17%) + L+3 $\leftarrow$ HOMO (11%) + L+11 $\leftarrow$ H-1 (4%)	—	—
$7^1A'$	7,273	0,00673	L+9 $\leftarrow$ HOMO (19%) + L+5 $\leftarrow$ HOMO (13%)	—	—
$6^1A''$	7,401	0,00747	L+9 $\leftarrow$ H-1 (18%) + L+5 $\leftarrow$ H-1 (16%)	—	—
$8^1A'$	7,660	0,22756	L+4 $\leftarrow$ H-1 (27%) + L+8 $\leftarrow$ HOMO (10%)	—	—
$9^1A'$	7,666	0,43431	L+8 $\leftarrow$ HOMO (19%) + L+4 $\leftarrow$ H-1 (15%)	6,842	187,48
$7^1A''$	7,716	0,00065	L+11 $\leftarrow$ HOMO (27%) + L+7 $\leftarrow$ HOMO (5%)	—	—

^aO último decimal dos valores de energia é fornecido entre parênteses para características menos resolvidas.

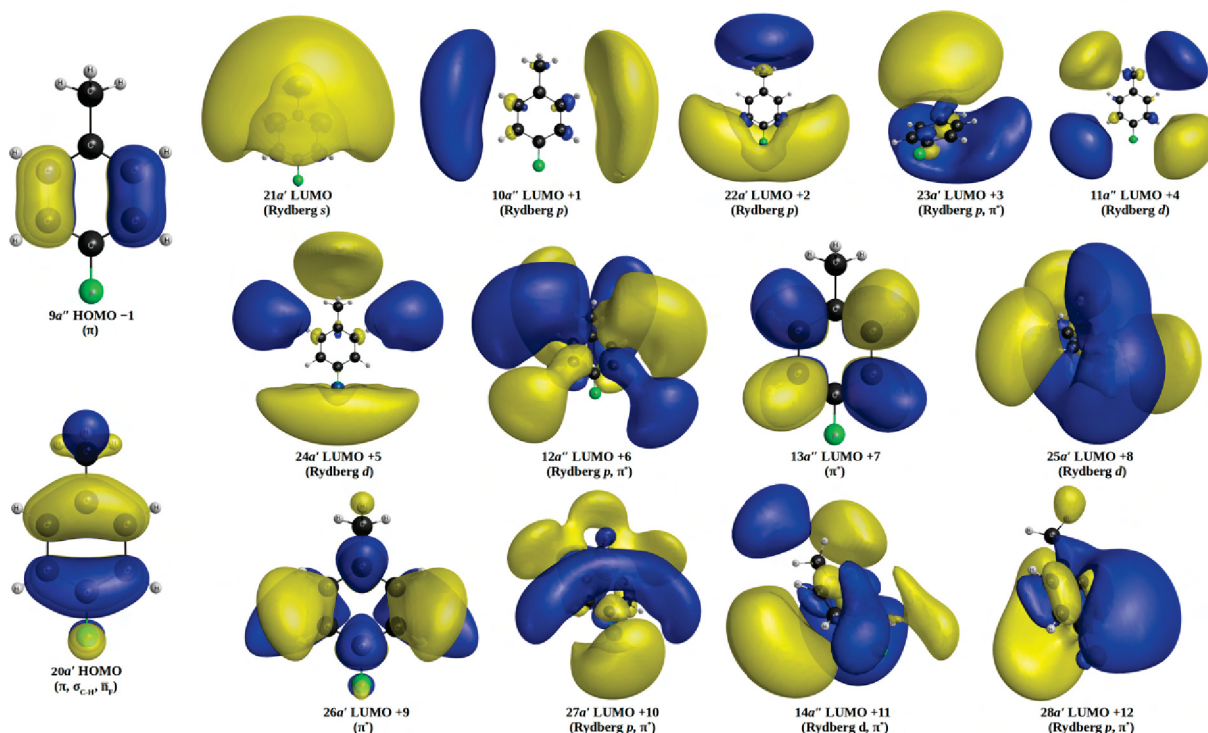


Figura F.7: Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do conformero estrelado do 4-fluortolueno, gerados em nível RHF/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_s , obtidos com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. Configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A'$.

Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A'$:

Orbitais de caroço: $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (4a')^2 (5a')^2 (1a'')^2 (6a')^2 (7a')^2$

Orbitais de valência: $(8a')^2 (9a')^2 (10a')^2 (2a'')^2 (11a')^2 (3a'')^2 (12a')^2 (13a')^2 (4a'')^2 (14a')^2 (15a')^2 (16a')^2 (5a'')^2 (6a'')^2 (17a')^2 (7a'')^2 (18a')^2 (8a'')^2 (19a')^2 (9a'')^2 (20a')^2$

Orbitais virtuais: $(21a') (10a'') (22a') (23a') (11a'') (24a') (12a'') (13a'') (25a') (26a') (27a') (14a'') (28a') \dots$

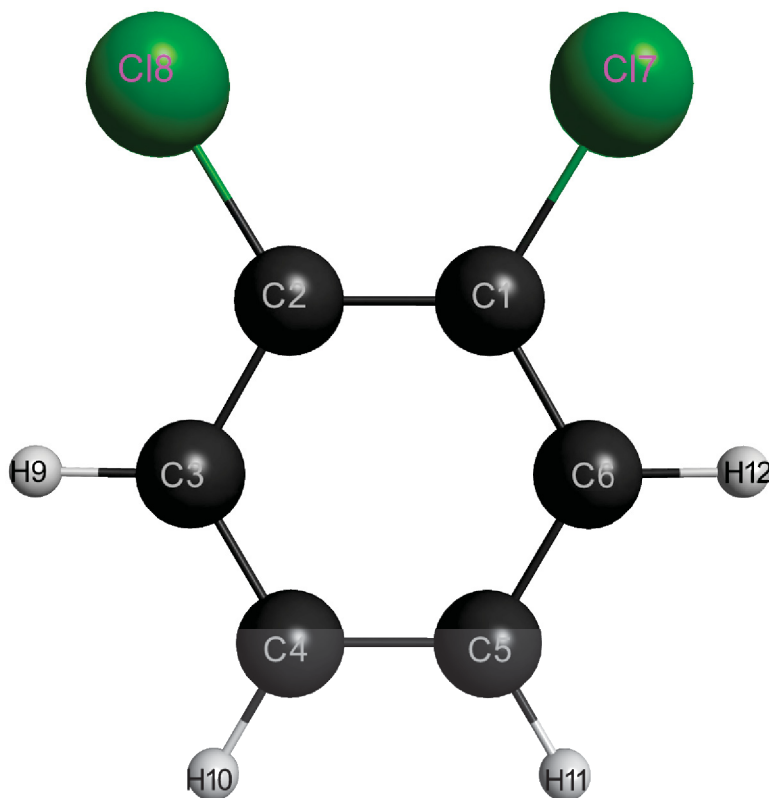
Tabela F.27: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do conformero estrelado do 4-fluortolueno, de acordo com o grupo pontual C_s . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^1A'$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm ⁻¹)	(eV)		
3230,68	0,4005	$\nu_1(a')$	C-H <i>stretching</i>
3230,18	0,4005	$\nu_2(a')$	C-H <i>stretching</i>
3198,19	0,3965	$\nu_3(a')$	C-H <i>stretching</i>
3197,90	0,3965	$\nu_4(a')$	C-H <i>stretching</i>
3144,89	0,3899	$\nu_5(a')$	C-H <i>stretching (in CH₃)</i>
3120,09	0,3868	$\nu_6(a')$	C-H <i>stretching (in CH₃)</i>
3055,33	0,3788	$\nu_7(a')$	C=C <i>stretching</i>
1690,97	0,2096	$\nu_8(a')$	C=C <i>stretching</i>
1680,85	0,2084	$\nu_9(a')$	C=C <i>stretching</i>
1558,36	0,1932	$\nu_{10}(a')$	CH <i>rocking</i>
1467,22	0,1819	$\nu_{11}(a')$	ring <i>Kekulé vibration/CH₂ scissoring</i>
1412,52	0,1751	$\nu_{12}(a')$	CH ₃ <i>umbrella</i>
1268,88	0,1573	$\nu_{13}(a')$	ring <i>Kekulé vibration</i>
1239,53	0,1537	$\nu_{14}(a')$	CH <i>rocking</i>
1174,89	0,1457	$\nu_{15}(a')$	ring <i>stretching/ring breathing</i>
1061,46	0,1316	$\nu_{16}(a')$	C-CH ₃ <i>stretching</i>
1035,63	0,1284	$\nu_{17}(a')$	CH <i>rocking</i>
962,60	0,1193	$\nu_{18}(a')$	CH <i>rocking</i>
864,56	0,1072	$\nu_{19}(a')$	chair <i>deformation</i>
845,65	0,1048	$\nu_{20}(a')$	C-H <i>in-plane bending</i>
742,94	0,0921	$\nu_{21}(a')$	C-F <i>stretching/C-CH₃ stretching</i>
723,67	0,0897	$\nu_{22}(a')$	C-F <i>stretching/C-CH₃ stretching</i>
517,35	0,0641	$\nu_{23}(a')$	chair <i>deformation</i>
461,10	0,0572	$\nu_{24}(a')$	ring <i>breathing</i>
346,40	0,0429	$\nu_{25}(a')$	C-F <i>rocking</i>
149,57	0,0185	$\nu_{26}(a')$	C-CH ₃ and C-F <i>wagging</i>
1488,75	0,1846	$\nu_{27}(a'')$	C-H <i>stretching (in CH₃)</i>
1446,75	0,1794	$\nu_{28}(a'')$	CH ₃ <i>deformation</i>
1337,69	0,1658	$\nu_{29}(a'')$	C-H <i>out-of-plane bending</i>
1314,60	0,1630	$\nu_{30}(a'')$	ring <i>wagging</i>
1119,45	0,1388	$\nu_{31}(a'')$	CH ₂ <i>rocking</i>
1009,95	0,1252	$\nu_{32}(a'')$	ring <i>wagging</i>
988,00	0,1225	$\nu_{33}(a'')$	ring <i>wagging</i>
837,47	0,1038	$\nu_{34}(a'')$	ring <i>wagging/ring breathing</i>
653,46	0,0810	$\nu_{35}(a'')$	C-F <i>out-of-plane bending</i>
433,19	0,0537	$\nu_{36}(a'')$	ring <i>wagging</i>
428,45	0,0531	$\nu_{37}(a'')$	ring <i>twisting</i>
315,01	0,0391	$\nu_{38}(a'')$	boat <i>deformation</i>
31,14	0,0039	$\nu_{39}(a'')$	CH ₃ <i>rocking</i>

F.3 1,2-Diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂)

Tabela F.28: Geometria do estado fundamental neutro para o 1,2-diclorobenzeno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual **C_{2v}**. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A_1$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,00000000	0,69855291	-0,03210833	C1-C2	1,397	C1-C2-C3	120,17
C2	0,00000000	-1,39128554	1,17669868	C2-C3	1,393	C2-C3-C4	120,01
C3	0,00000000	-1,39128554	1,17669868	C3-C4	1,389	C3-C4-C5	120,01
C4	0,00000000	-0,69636667	2,37984133	C4-C5	1,393	Cl7-C1-C6	118,94
C5	0,00000000	0,69636667	2,37984133	C5-C6	1,389	C2-C3-Cl8	121,25
C6	0,00000000	1,39128554	1,17669868	C3-H9	1,088	C3-C2-H9	118,91
Cl7	0,00000000	1,59709740	-1,51301563	C4-H10	1,089	C3-C2-H10	119,59
Cl8	0,00000000	-1,59709740	-1,51301563	C5-H11	1,089	C5-C6-H11	119,59
H9	0,00000000	-2,47926354	1,15943110	C6-H12	1,088	C1-C6-H12	118,91
H10	0,00000000	-1,24746478	3,31905293	C1-Cl7	1,732		
H11	0,00000000	1,24746478	3,31905293	C2-Cl8	1,732		
H12	0,00000000	2,47926354	1,15943110				



Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A_1$:

Orbitais de caroço: $(1b_2)^2 (1a_1)^2 (2a_1)^2 (2b_2)^2 (3b_2)^2 (3a_1)^2 (4a_1)^2 (4b_2)^2 (5b_2)^2 (5a_1)^2 (6b_2)^2 (6a_1)^2 (1a_2)^2 (1b_1)^2 (7b_2)^2 (7a_1)^2$

Orbitais de valência: $(8a_1)^2 (8b_2)^2 (9a_1)^2 (9b_2)^2 (10a_1)^2 (11a_1)^2 (10b_2)^2 (12a_1)^2 (13a_1)^2 (11b_2)^2 (12b_2)^2 (14a_1)^2 (2b_1)^2 (13b_2)^2 (15a_1)^2 (2a_2)^2 (3b_1)^2 (16a_1)^2 (14b_2)^2 (3a_2)^2 (4b_1)^2$

Orbitais virtuais: $(5b_1) (4a_2) (17a_1) (15b_2) (18a_1) (19a_1) (16b_2) (17b_2) (20a_1) (6b_1) (21a_1) (5a_2) (7b_1) (22a_1) (8b_1) (18b_2) (23a_1) (24a_1) (19b_2) (6a_2) (20b_2) (25a_1) (9b_1) (26a_1) \dots$

Tabela F.29: Geometria do primeiro estado excitado neutro para o 1,2-diclorobenzeno obtida em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastas-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMol-Plt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,00000000	0,71356034	-0,05121274	C1-C2	1,427	C1-C2-C3	120,56
C2	0,00000000	-0,71354121	-0,05124579	C2-C3	1,424	C2-C3-C4	118,39
C3	0,00000000	-1,43753028	1,17478752	C3-C4	1,417	C3-C4-C5	121,04
C4	0,00000000	-0,70706528	2,38843632	C4-C5	1,414	Cl7-C1-C6	118,47
C5	0,00000000	0,70706522	2,38844061	C5-C6	1,417	C2-C3-Cl8	120,97
C6	0,00000000	1,43754542	1,17480230	C3-H9	1,085	C3-C2-H9	119,59
Cl7	0,00000000	1,59082842	-1,51340771	C4-H10	1,088	C3-C4-H10	119,57
Cl8	0,00000000	-1,59086525	-1,51340294	C5-H11	1,088	C5-C6-H11	119,57
H9	0,00000000	-2,52276373	1,15635645	C6-H12	1,085	C1-C6-H12	119,59
H10	0,00000000	-1,24412048	3,33493781	C1-Cl7	1,705		
H11	0,00000000	1,24411380	3,33494616	C2-Cl8	1,705		
H12	0,00000000	2,52277303	1,15636194				

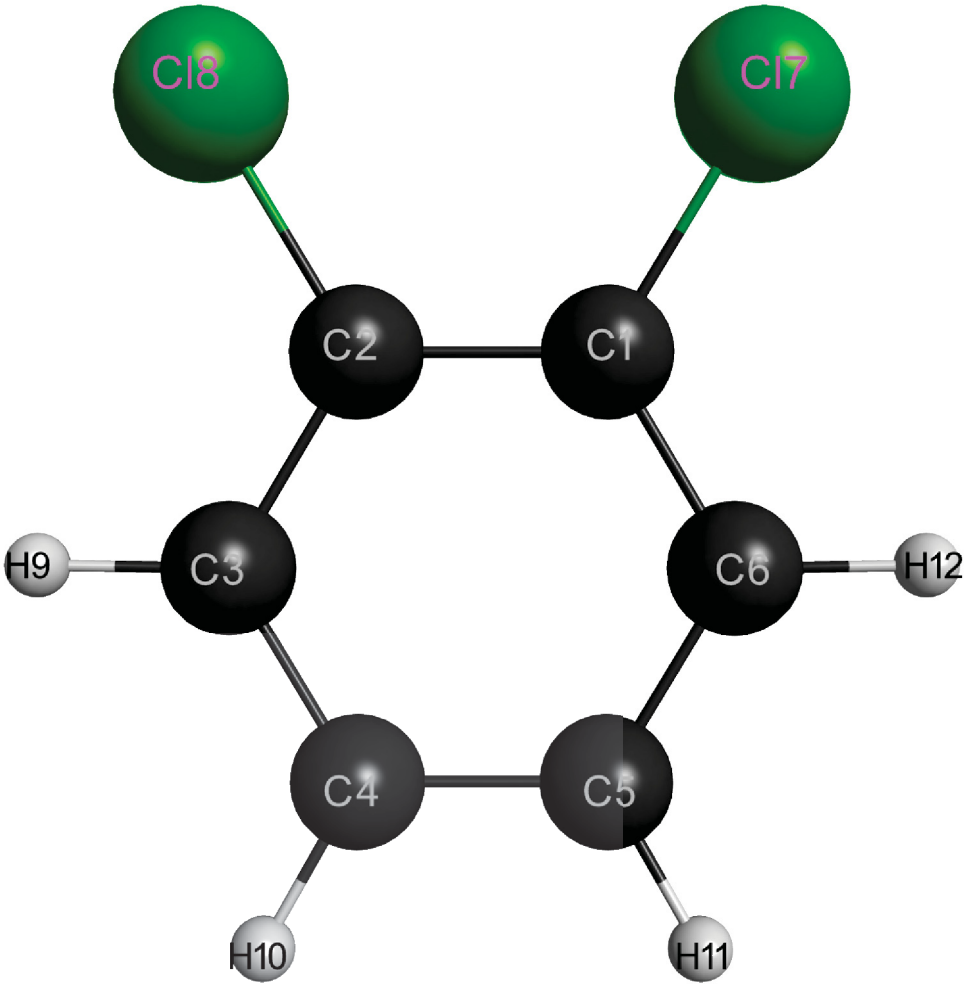


Tabela F.30: Geometria do estado fundamental do cátion para o 1,2-diclorobenzeno obtida em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo pontual **C_{2v}**. Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,00000000	0,68952018	0,02865086	C1-C2	1,379	C1-C2-C3	122,58
C2	0,00000000	-0,68952018	0,02865086	C2-C3	1,378	C2-C3-C4	115,77
C3	0,00000000	-1,43139982	1,18972194	C3-C4	1,399	C3-C4-C5	121,66
C4	0,00000000	-0,69718748	2,38047075	C4-C5	1,394	Cl7-C1-C6	110,63
C5	0,00000000	0,69718748	2,38047075	C5-C6	1,378	C2-C3-Cl8	110,63
C6	0,00000000	1,43139982	1,18972194	C3-H9	1,088	C3-C2-H9	122,36
Cl7	0,00000000	1,31065392	-1,62160683	C4-H10	1,089	C3-C4-H10	118,74
Cl8	0,00000000	-1,31065392	-1,62160683	C5-H11	1,089	C5-C6-H11	118,74
H9	0,00000000	-2,51965666	1,18557394	C6-H12	1,088	C1-C6-H12	122,36
H10	0,00000000	-1,23496246	3,32708931	C1-Cl7	1,763		
H11	0,00000000	1,23496246	3,32708931	C2-Cl8	1,763		
H12	0,00000000	2,51965666	1,18557394				

Tabela F.31: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o 1,2-diclorobenzeno (transições proibidas, ${}^1A_2 \leftarrow \tilde{X} {}^1A_1$, omitidas).

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes
$\tilde{X} {}^1A_1$	—	—	—
$2 {}^1A_1$	5,1802	0,004973	HOMO $\rightarrow$ LUMO (63%) e H-1 $\rightarrow$ L+1 (35%)
$1 {}^1B_2$	5,7838	0,040515	H-1 $\rightarrow$ LUMO (33%) e HOMO $\rightarrow$ L+1 (65%)
$1 {}^1B_1$	5,9847	0,000246	HOMO $\rightarrow$ L+2 (26%), HOMO $\rightarrow$ L+4 (22%) e HOMO $\rightarrow$ L+5 (35%)
$3 {}^1A_1$	6,5211	0,650255	HOMO $\rightarrow$ LUMO (35%) e H-1 $\rightarrow$ L+1 (61%)
$2 {}^1B_1$	6,5247	0,023841	HOMO $\rightarrow$ L+2 (57%) e HOMO $\rightarrow$ L+4 (30%)
$2 {}^1B_2$	6,5448	0,394856	H-1 $\rightarrow$ LUMO (65%) e HOMO $\rightarrow$ L+1 (33%)
$3 {}^1B_1$	7,1047	0,001558	HOMO $\rightarrow$ L+4 (30%), HOMO $\rightarrow$ L+5 (24%) e H-1 $\rightarrow$ L+3 (14%)
$4 {}^1B_1$	7,2399	0,000028	H-2 $\rightarrow$ L+1 (89%)
$5 {}^1B_1$	7,3401	0,014364	H-1 $\rightarrow$ L+3 (76%)
$3 {}^1B_2$	7,4936	0,000059	H-2 $\rightarrow$ L+5 (40%) e H-2 $\rightarrow$ L+4 (26%)
$6 {}^1B_1$	7,8066	0,005834	H-3 $\rightarrow$ LUMO (69%)
$7 {}^1B_1$	7,8696	0,000404	HOMO $\rightarrow$ L+8 (37%), HOMO $\rightarrow$ L+10 (17%), H-3 $\rightarrow$ LUMO (10%) e HOMO $\rightarrow$ L+5 (10%)
$4 {}^1A_1$	7,8919	0,020371	HOMO $\rightarrow$ L+9 (54%) e H-3 $\rightarrow$ L+5 (13%)
$5 {}^1A_1$	7,9065	0,002557	HOMO $\rightarrow$ L+9 (37%), H-3 $\rightarrow$ L+5 (18%) e H-3 $\rightarrow$ L+4 (14%)
$8 {}^1B_1$	8,0755	0,011081	H-1 $\rightarrow$ L+6 (34%), HOMO $\rightarrow$ L+8 (27%) e H-1 $\rightarrow$ L+7 (11%)
$4 {}^1B_2$	8,1608	0,004379	H-1 $\rightarrow$ L+9 (59%) e H-4 $\rightarrow$ L+1 (33%)
$9 {}^1B_1$	8,1784	0,002416	HOMO $\rightarrow$ L+10 (56%), H-1 $\rightarrow$ L+6 (10%) e H-1 $\rightarrow$ L+7 (10%)
$5 {}^1B_2$	8,2870	0,053335	H-2 $\rightarrow$ L+4 (43%) e H-2 $\rightarrow$ L+2 (34%)
$10 {}^1B_1$	8,3551	0,000016	H-1 $\rightarrow$ L+6 (37%) e H-1 $\rightarrow$ L+7 (33%)
$6 {}^1A_1$	8,3708	0,081479	H-4 $\rightarrow$ LUMO (89%)
$6 {}^1B_2$	8,3922	0,000186	H-4 $\rightarrow$ L+1 (43%) e H-1 $\rightarrow$ L+9 (33%)
$11 {}^1B_1$	8,5264	0,001068	H-6 $\rightarrow$ LUMO (85%)
$7 {}^1A_1$	8,6164	0,013928	H-2 $\rightarrow$ L+3 (37%), H-3 $\rightarrow$ L+4 (17%) e H-3 $\rightarrow$ L+2 (19%)
$7 {}^1B_2$	8,6272	0,095138	HOMO $\rightarrow$ L+11 (58%) e H-5 $\rightarrow$ LUMO (28%)
$8 {}^1A_1$	8,6828	0,007891	H-5 $\rightarrow$ L+1 (87%)
$12 {}^1B_1$	8,6856	0,002659	H-7 $\rightarrow$ L+1 (95%)
$8 {}^1B_2$	8,8197	0,059248	H-5 $\rightarrow$ LUMO (49%) e HOMO $\rightarrow$ L+11 (36%)
$9 {}^1A_1$	8,8893	0,021258	HOMO $\rightarrow$ L+14 (82%)
$13 {}^1B_1$	8,9783	0,000400	H-4 $\rightarrow$ L+2 (27%), H-4 $\rightarrow$ L+5 (18%) e H-1 $\rightarrow$ L+7 (15%)
$10 {}^1A_1$	8,9950	0,001634	H-1 $\rightarrow$ L+11 (84%)
$14 {}^1B_1$	9,0596	0,000085	HOMO $\rightarrow$ L+13 (71%)
$9 {}^1B_2$	9,1505	0,020010	H-2 $\rightarrow$ L+2 (45%), H-2 $\rightarrow$ L+8 (19%) e H-2 $\rightarrow$ L+4 (12%)
$11 {}^1A_1$	9,2681	0,004442	H-2 $\rightarrow$ L+3 (39%), H-3 $\rightarrow$ L+4 (24%) e H-3 $\rightarrow$ L+2 (17%)
$15 {}^1B_1$	9,2927	0,015542	HOMO $\rightarrow$ L+16 (20%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (19%) e H-4 $\rightarrow$ L+4 (17%)
$10 {}^1B_2$	9,3552	0,010278	H-1 $\rightarrow$ L+14 (80%)
$12 {}^1A_1$	9,3728	0,006406	H-2 $\rightarrow$ L+7 (37%), H-3 $\rightarrow$ L+4 (11%) e H-2 $\rightarrow$ L+6 (12%)
$16 {}^1B_1$	9,3752	0,020683	HOMO $\rightarrow$ L+17 (56%)
$17 {}^1B_1$	9,4347	0,000237	H-1 $\rightarrow$ L+12 (44%), H-1 $\rightarrow$ L+15 (23%) e H-1 $\rightarrow$ L+7 (10%)
$11 {}^1B_2$	9,4533	0,082889	H-3 $\rightarrow$ L+3 (33%), H-2 $\rightarrow$ L+8 (15%), H-2 $\rightarrow$ L+5 (11%), H-3 $\rightarrow$ L+6 (11%) e HOMO $\rightarrow$ L+19 (11%)
$12 {}^1B_2$	9,4579	0,005652	HOMO $\rightarrow$ L+19 (67%), H-1 $\rightarrow$ L+14 (11%)
$18 {}^1B_1$	9,5758	0,002707	HOMO $\rightarrow$ L+16 (43%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (16%) e H-1 $\rightarrow$ L+15 (14%)
$13 {}^1A_1$	9,5838	0,032044	H-3 $\rightarrow$ L+2 (25%), H-2 $\rightarrow$ L+6 (18%) e H-6 $\rightarrow$ L+2 (14%)
$19 {}^1B_1$	9,6854	0,069525	H-1 $\rightarrow$ L+12 (27%), H-1 $\rightarrow$ L+15 (24%) e H-1 $\rightarrow$ L+18 (18%)
$20 {}^1B_1$	9,7937	0,000069	H-1 $\rightarrow$ L+18 (33%) e HOMO $\rightarrow$ L+21 (15%)
$13 {}^1B_2$	9,8213	0,002761	H-2 $\rightarrow$ L+10 (29%), H-3 $\rightarrow$ L+7 (28%) e H-3 $\rightarrow$ L+3 (17%)
$14 {}^1A_1$	9,8301	0,000206	H-1 $\rightarrow$ L+19 (68%) e HOMO $\rightarrow$ L+22 (14%)
$14 {}^1B_2$	9,8855	0,004123	H-2 $\rightarrow$ L+5 (26%), H-3 $\rightarrow$ L+3 (20%) e H-2 $\rightarrow$ L+10 (18%)
$15 {}^1A_1$	9,9082	0,022455	HOMO $\rightarrow$ L+22 (75%), H-1 $\rightarrow$ L+19 (14%)
$16 {}^1A_1$	9,9884	0,003421	H-6 $\rightarrow$ L+2 (59%) e H-3 $\rightarrow$ L+2 (12%)
$21 {}^1B_1$	9,9942	0,055670	H-4 $\rightarrow$ L+4 (20%), H-4 $\rightarrow$ L+5 (18%) e H-1 $\rightarrow$ L+18 (11%)

Continua na próxima página

15 1B_2	9,9956	0,007524	H-7 $\rightarrow$ L+2 (25%), H-2 $\rightarrow$ L+10 (16%), H-2 $\rightarrow$ L+8 (15%)
22 1B_1	10,0028	0,004999	HOMO $\rightarrow$ L+21 (48%), H-5 $\rightarrow$ L+3 (10%)
16 1B_2	10,0123	0,016262	H-7 $\rightarrow$ L+2 (42%) e H-2 $\rightarrow$ L+8 (13%)
17 1A_1	10,0885	0,027373	H-2 $\rightarrow$ L+6 (32%), H-2 $\rightarrow$ L+7 (13%) e H-3 $\rightarrow$ L+8 (12%)
23 1B_1	10,1301	0,004341	H-2 $\rightarrow$ L+11 (39%), H-3 $\rightarrow$ L+9 (30%) e H-3 $\rightarrow$ L+14 (14%)
24 1B_1	10,1575	0,000995	H-5 $\rightarrow$ L+3 (23%), HOMO $\rightarrow$ L+23 (20%), H-5 $\rightarrow$ L+6 (10%) e H-1 $\rightarrow$ L+18 (10%)
18 1A_1	10,2309	0,002279	HOMO $\rightarrow$ L+24 (72%)
17 1B_2	10,2999	0,038205	H-1 $\rightarrow$ L+22 (43%), H-8 $\rightarrow$ L+1 (16%)
25 1B_1	10,3066	0,000086	H-10 $\rightarrow$ L+1 (37%), H-9 $\rightarrow$ LUMO (22%) e HOMO $\rightarrow$ L+23 (12%)
19 1A_1	10,3417	0,010590	H-3 $\rightarrow$ L+5 (30%), H-3 $\rightarrow$ L+8 (16%), HOMO $\rightarrow$ L+24 (12%)
26 1B_1	10,3428	0,000024	HOMO $\rightarrow$ L+23 (37%), H-10 $\rightarrow$ L+1 (17%) e H-5 $\rightarrow$ L+3 (13%)
18 1B_2	10,3566	0,074168	H-1 $\rightarrow$ L+22 (41%) e H-1 $\rightarrow$ L+24 (12%)
27 1B_1	10,3630	0,001246	H-1 $\rightarrow$ L+20 (31%), H-5 $\rightarrow$ L+7 (18%) e H-4 $\rightarrow$ L+5 (15%)
20 1A_1	10,4158	0,028774	H-3 $\rightarrow$ L+10 (33%), H-6 $\rightarrow$ L+4 (24%)
19 1B_2	10,4183	0,021486	H-3 $\rightarrow$ L+6 (17%), H-6 $\rightarrow$ L+3 (16%) e H-7 $\rightarrow$ L+4 (10%)
28 1B_1	10,4576	0,001403	H-1 $\rightarrow$ L+20 (41%) e HOMO $\rightarrow$ L+23 (11%)
21 1A_1	10,4631	0,055256	H-3 $\rightarrow$ L+10 (25%), H-6 $\rightarrow$ L+4 (23%) e H-6 $\rightarrow$ L+5 (16%)
22 1A_1	10,5052	0,055441	H-8 $\rightarrow$ LUMO (81%)
20 1B_2	10,5593	0,046764	H-6 $\rightarrow$ L+3 (40%) e H-1 $\rightarrow$ L+24 (26%)
29 1B_1	10,5597	0,000022	H-9 $\rightarrow$ LUMO (58%) e H-10 $\rightarrow$ L+1 (38%)
21 1B_2	10,5769	0,001398	H-8 $\rightarrow$ L+1 (53%) e H-7 $\rightarrow$ L+4 (17%)
22 1B_2	10,6446	0,002472	H-1 $\rightarrow$ L+24 (47%), H-6 $\rightarrow$ L+3 (10%)
23 1A_1	10,7046	0,031508	H-7 $\rightarrow$ L+3 (79%)
23 1B_2	10,7327	0,014020	HOMO $\rightarrow$ L+26 (26%), H-3 $\rightarrow$ L+6 (17%) e H-6 $\rightarrow$ L+3 (11%)
30 1B_1	10,7929	0,000447	H-3 $\rightarrow$ L+9 (40%) e H-2 $\rightarrow$ L+11 (33%)
24 1A_1	10,7979	0,000392	H-4 $\rightarrow$ L+9 (80%)
31 1B_1	10,8358	0,025716	H-4 $\rightarrow$ L+8 (52%)
24 1B_2	10,8386	0,000522	H-7 $\rightarrow$ L+5 (24%), H-7 $\rightarrow$ L+4 (10%), H-2 $\rightarrow$ L+13 (18%) e HOMO $\rightarrow$ L+26 (11%)
25 1A_1	10,8865	0,028354	H-6 $\rightarrow$ L+5 (33%), H-6 $\rightarrow$ L+4 (32%)
26 1A_1	10,9094	0,000056	H-2 $\rightarrow$ L+12 (36%), H-2 $\rightarrow$ L+7 (10%), H-3 $\rightarrow$ L+8 (14%) e H-2 $\rightarrow$ L+15 (10%)
32 1B_1	10,9704	0,040883	H-4 $\rightarrow$ L+10 (46%)
25 1B_2	10,9794	0,019769	H-7 $\rightarrow$ L+5 (20%), H-2 $\rightarrow$ L+13 (18%) e H-7 $\rightarrow$ L+4 (13%)

Fim da tabela

Tabela F.32: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ) para o 1,2-diclorobenzeno (transições proibidas, 1A_2 , omitidas) comparadas, sempre que possível, com dados experimentais.

Estado	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes	E (eV) (exp.)	σ (Mb) (exp.)
$\tilde{X}^1A_1$	—	—	—	—	—
2 1A_1	4,854	0,0201	L+5 $\leftarrow$ HOMO (23%) + L+6 $\leftarrow$ H-1 (16%)	4,626	1,7
1 1B_2	6,099	0,0408	L+6 $\leftarrow$ HOMO (27%) + L+5 $\leftarrow$ H-1 (15%)	5,740	25,59
1 1B_1	6,176	0,0021	L+4 $\leftarrow$ HOMO (15%) + LUMO $\leftarrow$ HOMO (14%)	—	—
2 1B_1	6,483	0,0193	L+4 $\leftarrow$ HOMO (15%) + LUMO $\leftarrow$ HOMO (14%)	—	—
3 1A_1	6,775	0,7547	L+6 $\leftarrow$ H-1 (23%) + L+5 $\leftarrow$ HOMO (16%)	6,536	192,01
2 1B_2	6,826	0,4842	L+5 $\leftarrow$ H-1 (27%) + L+6 $\leftarrow$ HOMO (13%)	7,185	25,25
3 1B_1	7,109	0,0038	L+2 $\leftarrow$ HOMO (18%) + LUMO $\leftarrow$ HOMO (16%)	—	—
4 1B_1	7,309	0,0139	L+1 $\leftarrow$ H-1 (33%)	—	—
3 1B_2	7,825	0,0058	L+2 $\leftarrow$ H-2 (16%) + LUMO $\leftarrow$ H-2 (13%)	—	—
4 1A_1	7,842	0,0164	L+5 $\leftarrow$ HOMO (33%)	—	—
5 1B_1	7,845	0,0001	L+9 $\leftarrow$ HOMO (24%) + L+2 $\leftarrow$ HOMO (8%)	—	—
5 1A_1	8,174	0,0042	L+5 $\leftarrow$ H-2 (16%) + L+4 $\leftarrow$ H-4 (10%)	—	—
6 1A_1	8,368	0,0802	L+5 $\leftarrow$ H-4 (32%)	7,656	21,44
4 1B_2	8,533	0,0829	L+4 $\leftarrow$ H-2 (13%)	8,475	45,64
5 1B_2	8,662	0,0043	L+10 $\leftarrow$ HOMO (30%)	—	—

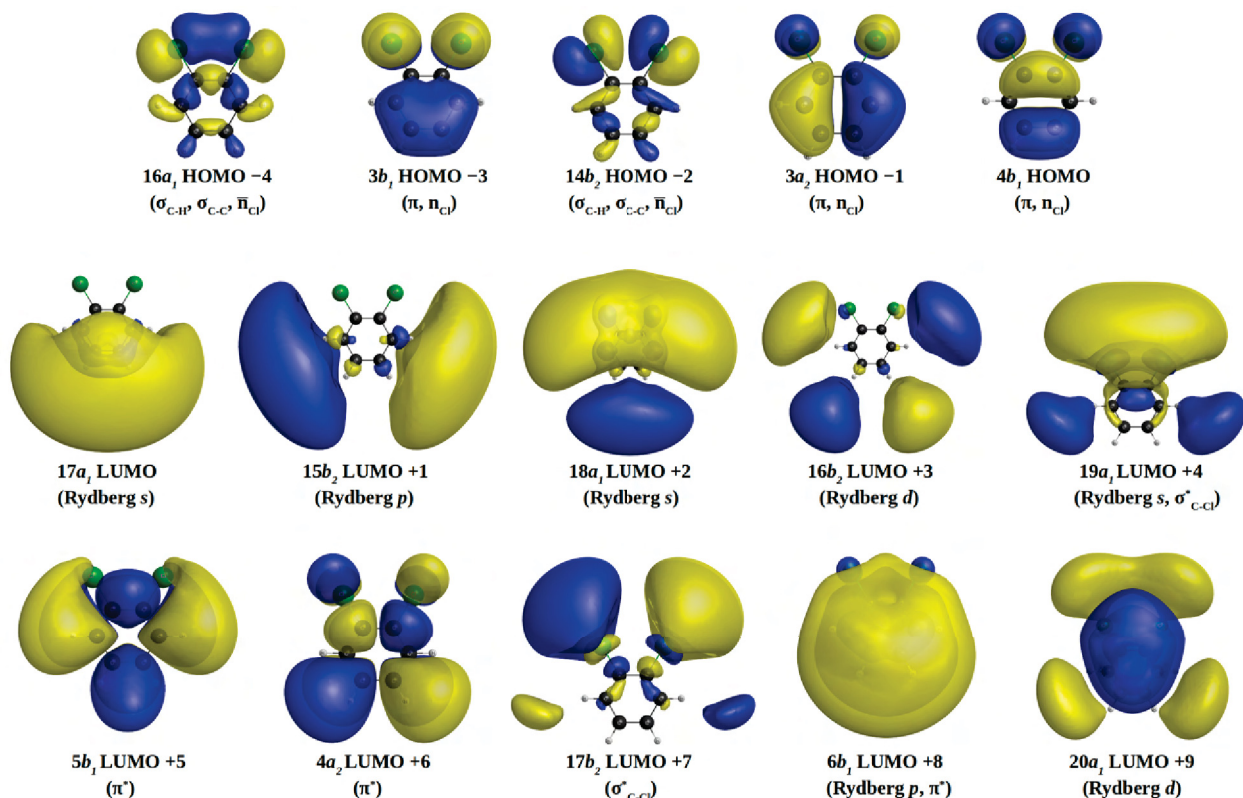


Figura F.8: Representação de uma seleção adequada de orbitais moleculares do 1,2-diclorobenzeno, gerados em nível RHF/aug-cc-pVDZ de acordo com o grupo pontual C_{2v} , obtidos com a interface gráfica *MacMolPlt* [98]. Configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A_1$.

Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A_1$:

Orbitais de caroço: $(1b_2)^2 (1a_1)^2 (2a_1)^2 (2b_2)^2 (3a_1)^2 (3b_2)^2 (4a_1)^2 (4b_2)^2 (5b_2)^2 (5a_1)^2 (6b_2)^2 (6a_1)^2 (7b_2)^2 (7a_1)^2 (1a_2)^2 (1b_1)^2$

Orbitais de valência: $(8a_1)^2 (8b_2)^2 (9a_1)^2 (9b_2)^2 (10a_1)^2 (11a_1)^2 (10b_2)^2 (12a_1)^2 (13a_1)^2 (11b_2)^2 (12b_2)^2 (14a_1)^2 (2b_1)^2 (15a_1)^2 (13b_2)^2 (2a_2)^2 (16a_1)^2 (3b_1)^2 (14b_2)^2 (3a_2)^2 (4b_1)^2$

Orbitais virtuais: $(17a_1) (15b_2) (18a_1) (16b_2) (19a_1) (5b_1) (4a_2) (17b_2) (6b_1) (20a_1) \dots$

Tabela F.33: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do 1,2-diclorobenzeno, de acordo com o grupo pontual C_{2v} , comparadas com dados experimentais. Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^1A_1$				
Este Trabalho		Modo	Experimental ^a [141] (cm ⁻¹)	Atribuição ^b
(cm ⁻¹)	(eV)			
3237,42	0,4014	$\nu_1(a_1)$	3072/3070	<i>s</i> -C-H stretching
3222,45	0,3995	$\nu_2(a_1)$	3072/3070	<i>a</i> -C-H stretching
1648,88	0,2044	$\nu_3(a_1)$	1576/1571	C=C/C-C stretching
1506,55	0,1661	$\nu_4(a_1)$	1458/1452	C-C stretching
1319,56	0,1636	$\nu_5(a_1)$	1276/1273	C-C stretching
1179,43	0,1462	$\nu_6(a_1)$	1155/1158	<i>in-plane</i> C-H bending
1169,63	0,1450	$\nu_7(a_1)$	1130/1128	<i>in-plane</i> ring breathing + C-Cl stretching
1074,18	0,1332	$\nu_8(a_1)$	1040	<i>in-plane</i> ring breathing + C4-C5 stretching
680,40	0,0844	$\nu_9(a_1)$	660	<i>in-plane</i> ring breathing
490,89	0,0609	$\nu_{10}(a_1)$	480	<i>s</i> -C-Cl stretching
204,30	0,0253	$\nu_{11}(a_1)$	202/203	<i>in-plane</i> C-Cl bending
1018,69	0,1263	$\nu_{12}(a_2)$	975	C-H wagging
887,54	0,1100	$\nu_{13}(a_2)$	850	C-H wagging
736,77	0,0914	$\nu_{14}(a_2)$	695	ring wagging
539,77	0,0669	$\nu_{15}(a_2)$	504	ring wagging
139,87	0,0173	$\nu_{16}(a_2)$	152/154	ring wagging
979,65	0,1215	$\nu_{17}(b_1)$	940	C-H wagging
772,46	0,0958	$\nu_{18}(b_1)$	748	C-H wagging
458,69	0,0569	$\nu_{19}(b_1)$	435	ring wagging
241,97	0,0300	$\nu_{20}(b_1)$	239/241	ring wagging
3233,41	0,4009	$\nu_{21}(b_2)$	3072/3070	<i>a</i> -C-H stretching
3210,56	0,3981	$\nu_{22}(b_2)$	3072/3070	<i>a</i> -C-H stretching
1659,59	0,2058	$\nu_{23}(b_2)$	1576/1571	C-C stretching
1465,85	0,1817	$\nu_{24}(b_2)$	1438	ring Kekulé
1280,75	0,1588	$\nu_{25}(b_2)$	1252	<i>in-plane</i> ring wagging
1156,17	0,1433	$\nu_{26}(b_2)$	1130	<i>in-plane</i> ring twisting
1048,36	0,1300	$\nu_{27}(b_2)$	1038	<i>in-plane</i> ring breathing
760,38	0,0943	$\nu_{28}(b_2)$	740/749	ring Kekulé
434,57	0,0539	$\nu_{29}(b_2)$	427/428	<i>in-plane</i> ring twisting
343,98	0,0427	$\nu_{30}(b_2)$	336/334	<i>in-plane</i> ring twisting

^aInfravermelho/Raman.

^bEntende-se por *s*- “symmetric-”, e por *a*- “antisymmetric-”.

Tabela F.34: Frequências na aproximação harmônica em nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o primeiro estado excitado neutro do 1,2-diclorobenzeno, de acordo com o grupo pontual C_{1v} . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{A}^1A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm ⁻¹)	(eV)		
3262,47	0,4045	$\nu_1(a)$	C–H <i>stretching</i> /C–H <i>bending</i>
3261,27	0,4043	$\nu_2(a)$	a-C–H <i>stretching</i> /a-C–H <i>bending</i>
3234,70	0,4010	$\nu_3(a)$	C–H <i>stretching</i> /C–H <i>bending</i>
3222,14	0,3995	$\nu_4(a)$	a-C–H <i>bending</i>
1595,90	0,1979	$\nu_5(a)$	<i>in-plane</i> C–Cl <i>bending</i>
1538,51	0,1908	$\nu_6(a)$	C–C <i>stretching</i>
1536,58	0,1905	$\nu_7(a)$	C–C <i>stretching</i> /C3–H9 <i>stretching</i>
1436,15	0,1781	$\nu_8(a)$	C–C <i>stretching</i> /C5–H11 <i>stretching</i>
1408,38	0,1746	$\nu_9(a)$	<i>in-plane</i> ring <i>twisting</i>
1234,12	0,1530	$\nu_{10}(a)$	C–C <i>stretching</i> /C–H <i>bending</i>
1171,92	0,1453	$\nu_{11}(a)$	<i>in-plane</i> C–H <i>bending</i> /a-C–H <i>stretching</i>
1146,06	0,1421	$\nu_{12}(a)$	C–C <i>stretching</i> /C–H <i>stretching</i>
1105,29	0,1370	$\nu_{13}(a)$	C–C <i>stretching</i> /C–H <i>stretching</i>
1044,65	0,1295	$\nu_{14}(a)$	ring <i>breathing</i>
1016,12	0,1260	$\nu_{15}(a)$	C–Cl <i>stretching</i>
854,44	0,1059	$\nu_{16}(a)$	Cl <i>wagging</i>
745,03	0,0924	$\nu_{17}(a)$	ring <i>twisting</i> /a-C–Cl <i>stretching</i>
715,97	0,0888	$\nu_{18}(a)$	ring <i>wagging</i>
634,44	0,0787	$\nu_{19}(a)$	ring <i>Kekulé</i>
626,81	0,0777	$\nu_{20}(a)$	ring <i>wagging</i>
544,66	0,0675	$\nu_{21}(a)$	C–H <i>wagging</i>
515,31	0,0639	$\nu_{22}(a)$	C–H <i>wagging</i>
450,34	0,0558	$\nu_{23}(a)$	s-C–Cl <i>stretching</i>
414,41	0,0514	$\nu_{24}(a)$	ring <i>Kekulé</i>
355,10	0,0440	$\nu_{25}(a)$	ring <i>wagging</i>
315,97	0,0392	$\nu_{26}(a)$	C1–C6 <i>stretching</i> /C–C3 <i>stretching</i>
312,27	0,0387	$\nu_{27}(a)$	ring <i>wagging</i>
206,20	0,0256	$\nu_{28}(a)$	C–C <i>stretching</i>
85,77	0,0111	$\nu_{29}(a)$	ring <i>wagging</i>
83,52	0,0104	$\nu_{30}(a)$	ring <i>wagging</i>

^aEntende-se por s- “*symmetric*”, e por a- “*antisymmetric*”.

Tabela F.35: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do 1,2-diclorobenzeno, de acordo com o grupo pontual C_{2v} . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

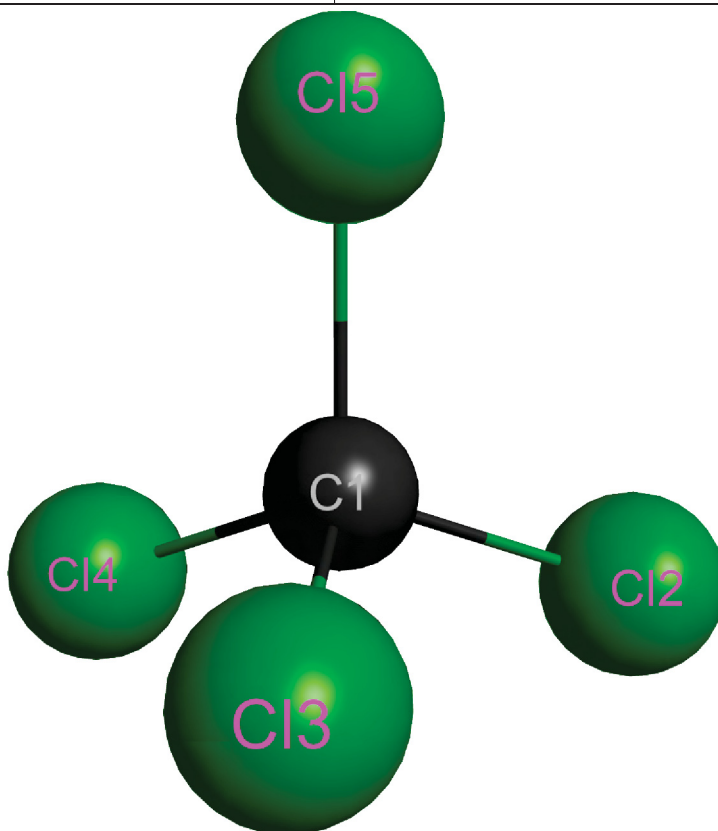
$\tilde{X}^2A_1$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição ^a
(cm ⁻¹)	(eV)		
3245,24	0,4023	$\nu_1(a_1)$	<i>s</i> -C-H stretching/ <i>in-plane</i> C-H bending
3233,37	0,4009	$\nu_2(a_1)$	<i>a</i> -C-H stretching/ <i>in-plane</i> C-H bending
1688,57	0,2094	$\nu_3(a_1)$	C-C stretching/ <i>in-plane</i> C-Cl bending/ <i>in-plane</i> H wagging
1499,45	0,1859	$\nu_4(a_1)$	C-C stretching
1339,71	0,1661	$\nu_5(a_1)$	C-C stretching
1193,65	0,1480	$\nu_6(a_1)$	<i>in-plane</i> C-H bending
1154,27	0,1432	$\nu_7(a_1)$	<i>in-plane</i> ring breathing
1046,86	0,1298	$\nu_8(a_1)$	<i>in-plane</i> ring breathing + C-Cl stretching
687,07	0,0852	$\nu_9(a_1)$	<i>in-plane</i> ring breathing
455,36	0,0565	$\nu_{10}(a_1)$	<i>s</i> -C-Cl stretching/ <i>in-plane</i> ring deformation
258,01	0,0320	$\nu_{11}(a_1)$	C1-C2 stretching
1050,68	0,1303	$\nu_{12}(a_2)$	C-H wagging
871,12	0,1080	$\nu_{13}(a_2)$	C-H wagging
697,35	0,0865	$\nu_{14}(a_2)$	ring wagging
511,83	0,0635	$\nu_{15}(a_2)$	ring wagging
128,59	0,0159	$\nu_{16}(a_2)$	ring wagging
991,01	0,1041	$\nu_{17}(b_1)$	ring wagging
839,69	0,1041	$\nu_{18}(b_1)$	C-H wagging
446,38	0,0553	$\nu_{19}(b_1)$	C-H wagging
221,07	0,0274	$\nu_{20}(b_1)$	C-H wagging
3239,94	0,4017	$\nu_{21}(b_2)$	<i>a</i> -C-H stretching
3226,87	0,4001	$\nu_{22}(b_2)$	<i>a</i> -C-H stretching
1621,27	0,2010	$\nu_{23}(b_2)$	C-C stretching
1484,36	0,1840	$\nu_{24}(b_2)$	ring Kekulé
1283,82	0,1592	$\nu_{25}(b_2)$	<i>in-plane</i> C-H bending/C3-C4 stretching
1147,47	0,1423	$\nu_{26}(b_2)$	<i>in-plane</i> ring twisting
982,08	0,1218	$\nu_{27}(b_2)$	<i>in-plane</i> ring breathing
704,25	0,0873	$\nu_{28}(b_2)$	<i>in-plane</i> ring breathing
433,04	0,0537	$\nu_{29}(b_2)$	ring Kekulé
318,33	0,0395	$\nu_{30}(b_2)$	ring Kekulé

^aEntende-se por *s*- “symmetric-”, e por *a*- “antisymmetric-”.

F.4 Tetracloreto de Carbono (CCl₄)

Tabela F.36: Geometria do estado fundamental neutro para o tetracloreto de carbono obtida em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ no grupo pontual T_d . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å e configuração eletrônica do estado fundamental $\tilde{X}^1A_1$. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,00000000	0,00000000	0,00000000	C1–Cl2	1,767	C15–C1–Cl2	109,47
Cl2	–1,44303679	0,00000000	–1,02038109	C1–Cl3	1,767	C12–C1–Cl3	109,47
Cl3	1,44303679	0,00000000	–1,02038109	C1–Cl4	1,767	C13–C1–Cl4	109,47
Cl4	0,00000000	–1,44303679	1,02038109	C1–Cl5	1,767	C14–C1–Cl5	109,47
Cl5	0,00000000	1,44303679	1,02038109				



Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A_1$ no grupo pontual C_{2v} :

Orbitais de caroço: $(1b_2)^2 (1a_1)^2 (1b_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (2b_2)^2 (4a_1)^2 (2b_1)^2 (5a_1)^2 (3b_2)^2 (6a_1)^2 (3b_1)^2 (7a_1)^2 (4b_2)^2 (1a_2)^2 (4b_1)^2 (8a_1)^2 (2a_2)^2 (5b_1)^2 (9a_1)^2 (5b_2)^2$

Orbitais de valência: $(10a_1)^2 (6b_2)^2 (11a_1)^2 (6b_1)^2 (12a_1)^2 (13a_1)^2 (7b_1)^2 (7b_2)^2 (14a_1)^2 (3a_2)^2 (15a_1)^2 (8b_1)^2 (8b_2)^2 (9b_2)^2 (4a_2)^2 (9b_1)^2$

Orbitais virtuais: $(16a_1) (10b_2) (10b_1) (17a_1) (18a_1) (11b_1) (11b_2) (19a_1) (5a_2) (20a_1) \dots$

Configuração eletrônica do estado $\tilde{X}^1A_1$ no grupo pontual T_d :

Orbitais de caroço: $(1t_2)^6 (1a_1)^2 (2a_1)^2 (2t_2)^6 (3a_1)^2 (3t_2)^6 (4a_1)^2 (1t_1)^6 (1e)^4 (4t_2)^6$

Orbitais de valência: $(5a_1)^2 (5t_2)^6 (6a_1)^2 (6t_2)^6 (2e)^4 (7t_2)^6 (2t_1)^6$

Orbitais virtuais: $(7a_1) (8t_2) (8a_1) (9t_2) (3e) \dots$

Tabela F.37: Geometria do primeiro estado excitado neutro para o tetracloreto de carbono obtida em nível TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,49749199	0,00010600	0,07971400	C1...Cl2*	2,640	Cl5-C1-Cl3	117,21
Cl2	-1,78199995	0,00034200	1,41105199	C1-Cl3	1,659		
Cl3	1,32831001	1,41635895	-0,15886900	C1...Cl4*	2,146		
Cl4	-1,24447596	-0,00061500	-1,17409098	C1-Cl5	1,659		
Cl5	1,32858896	-1,41613305	-0,15783000				

*Não há comprimento de ligação, mas sim uma distância mútua entre os átomos.

Tabela F.38: Geometria do estado fundamental do cátion para o tetracloreto de carbono obtida em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ no grupo pontual C_1 . Comprimentos de ligação em Å e ângulos das ligações em graus. Coordenadas cartesianas em Å. Modelo de hastes-e-esferas obtido com a interface gráfica *MacMolPlt* [98].

Coordenadas cartesianas de todos os átomos				Ligações e ângulos de todos os átomos			
Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	Átomos Ligantes	Comprimento da Ligação (Å)	Átomos dos ângulos	Ângulo (graus)
C1	0,08452000	0,12423600	-0,08961800	C1-C12	1,701	C15-C1-C12	115,72
Cl2	1,46664906	-0,28838399	-0,99075502	C1-C13	1,831	C12-C1-C13	112,69
Cl3	-0,23149399	-1,03702199	1,29071999	C1-C14	1,832	C13-C1-C14	87,08
Cl4	-1,46327198	-0,49961901	-0,84489000	C1-C15	1,701	C14-C1-C15	112,68
Cl5	-0,02775500	1,75362206	0,38538200				

Tabela F.39: Energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ) para o tetracloreto de carbono (transições proibidas, ${}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1$ (C_{2v}) e $\{{}^1A_1 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1, {}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1, {}^1E \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1, {}^1T_1 \leftarrow \tilde{X}{}^1A_1\}$ (T_d), omitidas).

Estado (C_{2v})	Estado (T_d)	E (eV)	f_L (adimensional)	Excitações Dominantes
$\tilde{X}{}^1A_1$	$\tilde{X}{}^1A_1$	–	–	–
$2{}^1A_1$		6,8534	0,020168	H-5→LUMO (87%), H-3→L+1 (2%), H-2→L+1 (4%), H-4→L+2 (2%) e HOMO→L+2 (4%)
$1{}^1B_2$	$1{}^1T_2$	6,8534	0,020178	H-3→LUMO (87%), H-5→L+1 (2%), H-1→L+2 (4%), H-3→L+3 (2%) e H-2→L+3 (4%)
$1{}^1B_1$		6,8534	0,020178	H-4→LUMO (87%), H-1→L+1 (4%), H-5→L+2 (2%), H-4→L+3 (2%) e HOMO→L+3 (4%)
$3{}^1A_1$		7,2912	0,012933	H-5→LUMO (10%), H-2→L+1 (43%) e HOMO→L+2 (43%)
$2{}^1B_1$	$2{}^1T_2$	7,2912	0,012926	H-4→LUMO (10%), H-1→L+1 (43%) e HOMO→L+3 (44%)
$2{}^1B_2$		7,2912	0,012926	H-3→LUMO (10%), H-1→L+2 (43%) e H-2→L+3 (44%)
$3{}^1B_2$	$3{}^1T_2$	8,4679	0,125445	H-5→L+1 (42%), H-3→L+3 (42%), H-7→L+1 (2%) e H-6→L+2 (6%)
$3{}^1B_1$		8,4680	0,125469	H-5→L+2 (42%), H-4→L+3 (42%), H-6→L+1 (6%) e H-7→L+2 (2%)
$4{}^1A_1$		8,4680	0,125451	H-3→L+1 (42%), H-4→L+2 (42%) e H-7→L+3 (8%)
$4{}^1B_2$		9,0468	0,035784	H-7→L+1 (20%), H-6→L+2 (60%), H-5→L+1 (2%), H-3→L+3 (2%), H-3→L+4 (4%), H-1→L+5 (4%) e H-2→L+7 (4%)
$4{}^1B_1$	$4{}^1T_2$	9,0468	0,035798	H-6→L+1 (60%), H-7→L+2 (20%), H-5→L+2 (2%), H-4→L+3 (2%), H-4→L+4 (4%), H-1→L+6 (4%) e HOMO→L+7 (4%)
$5{}^1A_1$		9,0469	0,035801	H-7→L+3 (80%), H-3→L+1 (2%), H-4→L+2 (2%), H-5→L+4 (4%), HOMO→L+5 (4%) e H-2→L+6 (4%)
$5{}^1B_1$	$5{}^1T_2$	9,3393	0,217044	H-4→L+4 (54%), H-1→L+6 (16%), HOMO→L+7 (16%), H-6→L+1 (6%) e H-7→L+2 (2%)
$5{}^1B_2$		9,3393	0,217086	H-3→L+4 (54%), H-1→L+5 (16%), H-2→L+7 (16%), H-7→L+1 (2%) e H-6→L+2 (6%)
$6{}^1A_1$		9,3394	0,216984	H-5→L+4 (54%), HOMO→L+5 (16%), H-2→L+6 (16%) e H-7→L+3 (8%)
$7{}^1A_1$		9,5838	0,015665	H-5→L+4 (41%), HOMO→L+5 (28%) e H-2→L+6 (28%)
$6{}^1B_2$	$6{}^1T_2$	9,5838	0,015636	H-3→L+4 (41%), H-1→L+5 (28%), H-2→L+7 (28%)
$6{}^1B_1$		9,5838	0,015629	H-4→L+4 (41%), H-1→L+6 (28%) e HOMO→L+7 (28%)
$8{}^1A_1$	$7{}^1T_2$	10,3442	0,015489	H-4→L+5 (41%), H-3→L+6 (41%) e H-1→L+8 (14%)
$7{}^1B_1$		10,3442	0,015496	H-5→L+5 (41%), H-4→L+7 (41%), HOMO→L+9 (11%) e H-2→L+8 (4%)
$7{}^1B_2$		10,3442	0,015488	H-5→L+6 (41%), H-3→L+7 (41%), H-2→L+9 (11%) e HOMO→L+8 (4%)
$8{}^1B_1$		10,6602	0,002522	H-2→L+8 (20%), HOMO→L+9 (60%), H-5→L+5 (6%) e H-4→L+7 (7%)
$8{}^1B_2$	$8{}^1T_2$	10,6602	0,002521	HOMO→L+8 (20%), H-2→L+9 (60%), H-5→L+6 (6%) e H-3→L+7 (7%)
$9{}^1A_1$		10,6603	0,002537	H-1→L+8 (81%), H-4→L+5 (6%), H-3→L+6 (6%) e H-7→L+7 (2%)
$10{}^1A_1$		10,8823	0,068210	H-10→LUMO (14%), H-7→L+7 (10%), H-2→L+11 (34%), HOMO→L+12 (34%) e H-1→L+8 (2%)
$9{}^1B_2$	$9{}^1T_2$	10,8823	0,068248	H-8→LUMO (14%), H-2→L+10 (34%), H-1→L+12 (34%), H-6→L+5 (7%) e H-7→L+6 (2%)
$9{}^1B_1$		10,8823	0,068246	H-9→LUMO (14%), HOMO→L+10 (34%), H-1→L+11 (34%), H-7→L+5 (2%) e H-6→L+6 (7%)
$10{}^1B_1$	$10{}^1T_2$	11,1867	0,012299	H-7→L+5 (18%), H-6→L+6 (58%), H-9→LUMO (2%), H-3→L+8 (4%), HOMO→L+10 (5%) e H-1→L+11 (5%)
$10{}^1B_2$		11,1867	0,012298	H-6→L+5 (58%), H-7→L+6 (18%), H-8→LUMO (2%), H-4→L+8 (4%), H-2→L+10 (5%) e H-1→L+12 (5%)
$11{}^1A_1$		11,1872	0,012266	H-7→L+7 (76%), H-10→LUMO (2%), H-5→L+9 (6%), H-2→L+11 (5%) e HOMO→L+12 (5%)

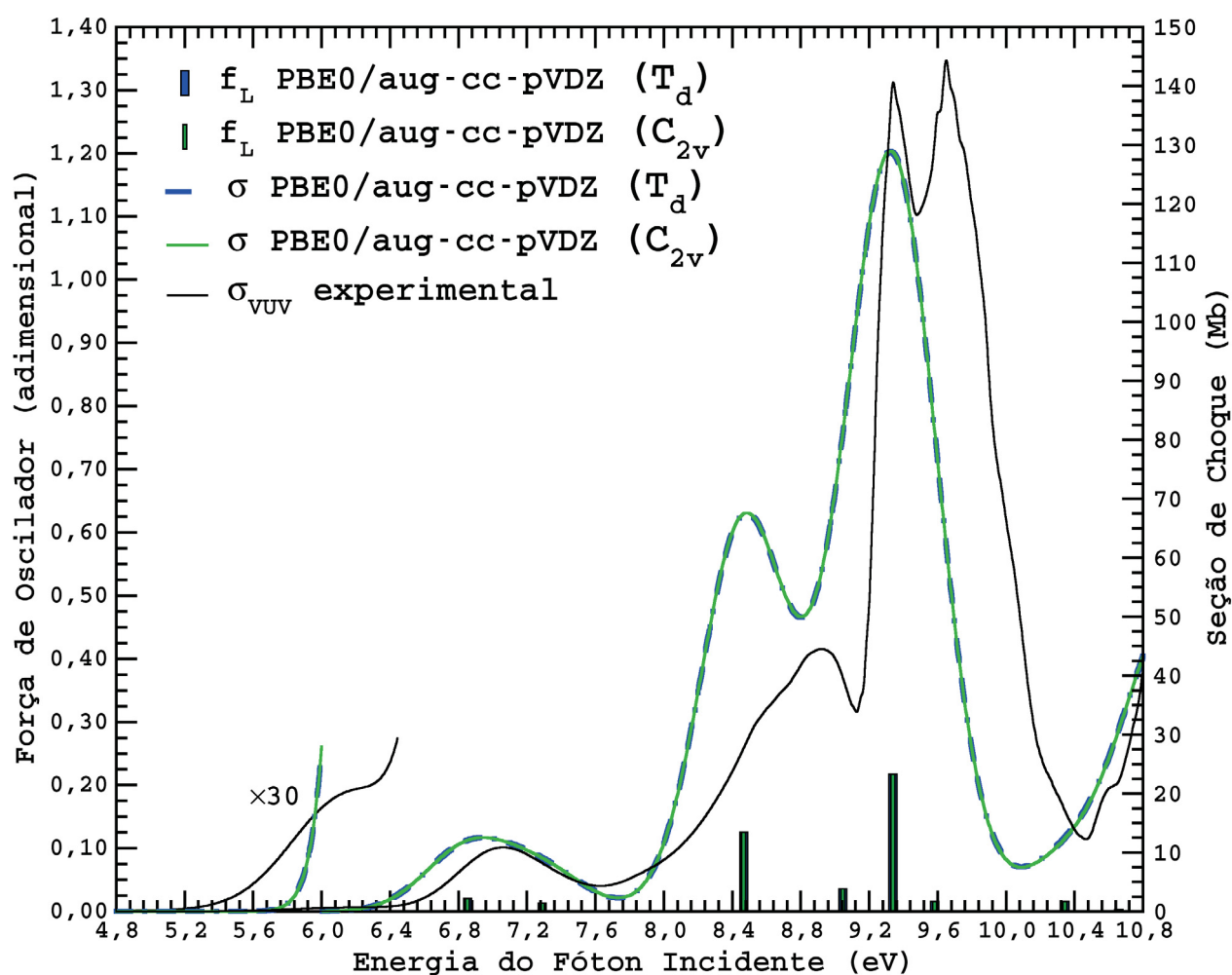


Figura F.9: Seção de choque de fotoabsorção no regime do Ultravioleta a Vácuo para a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4), de acordo com os grupos pontuais T_d e C_{2v} . A linha preta cheia é a seção de choque de fotoabsorção experimental. As barras verticais azuis (verdes) representam as forças de oscilador para cada respectiva transição de acordo com o grupo T_d (C_{2v}), a linha tracejada-pontilhada azul (verde cheia) é a seção de choque teórica na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado de acordo com o grupo T_d (C_{2v}). Na figura, o eixo esquerdo é a magnitude da força de oscilador e o eixo direito é a magnitude da seção de choque em unidades de Mb. Note que a região entre 4,8 eV e 6,4 eV está magnificada em 30 vezes. Gráfico gerado com a versão 5.1.25 da ferramenta *Grace* [307].

Tabela F.40: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental neutro do tetracloreto de carbono, de acordo com os grupos pontuais C_{2v} e T_d . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^1A_1$									
Este Trabalho (cm^{-1})	(eV)	Modo (C_{2v})	Experimental [161]		Experimental [160]		Atribuição (C_{2v})	Modo (T_d)	Atribuição (T_d)
			(cm^{-1})	(eV)	(cm^{-1})	(eV)			
476,40	0,0591	$\nu_2(a_1)$	459,00	0,0569	453,70/456,60 459,50/462,70	0,0563/0,0566 0,0570/0,0574	<i>symmetric C-Cl stretching</i>	$\nu_1(a_1)$	<i>symmetric C-Cl stretching</i>
220,77	0,0274	$\nu_4(a_1)$	217,00	0,0269	218,00 ^a	0,0270 ^a	<i>symmetric C-Cl stretching/deformation</i>	$\nu_2(e)$	<i>degenerate deformation</i>
220,77	0,0274	$\nu_5(a_2)$	217,00	0,0269	218,00 ^a	0,0270 ^a	<i>symmetric C-Cl stretching/deformation</i>		
791,87	0,0982	$\nu_1(a_1)$	776,00	0,0962	793,10/795,20 797,40/790,60	0,0983/0,0986 0,0989/0,0980	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>		
791,87	0,0982	$\nu_6(b_1)$	776,00	0,0962	793,10/795,20 797,40/790,60	0,0983/0,0986 0,0989/0,0980	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>	$\nu_3(t_2)$	<i>degenerate stretching</i>
791,87	0,0982	$\nu_8(b_2)$	776,00	0,0962	793,10/795,20 797,40/790,60	0,0983/0,0986 0,0989/0,0980	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>		
322,28	0,0400	$\nu_3(a_1)$	314,00	0,0389	313,60/309,70	0,0389/0,0384	<i>asymmetric C-Cl stretching/deformation</i>		
322,28	0,0400	$\nu_7(b_1)$	314,00	0,0389	313,60/309,70	0,0389/0,0384	<i>asymmetric C-Cl stretching/deformation</i>	$\nu_4(t_2)$	<i>degenerate deformation</i>
322,28	0,0400	$\nu_9(b_2)$	314,00	0,0389	313,60/309,70	0,0389/0,0384	<i>asymmetric C-Cl stretching/deformation</i>		

^aRetirado da referência [162].

Tabela F.41: Frequências na aproximação harmônica em nível DFT/PBE0/aug-cc-pVDZ para o estado fundamental do cátion do tetracloreto de carbono, de acordo com o grupo pontual C_1 . Nomenclaturas de acordo com Herzberg [281].

$\tilde{X}^2A$			
Este Trabalho		Modo	Atribuição
(cm ⁻¹)	(eV)		
929,59	0,1153	$\nu_1(a)$	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>
775,04	0,0961	$\nu_2(a)$	<i>symmetric C-Cl stretching</i>
524,24	0,0650	$\nu_3(a)$	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>
476,17	0,0590	$\nu_4(a)$	<i>C-Cl stretching/deformation</i>
315,94	0,0392	$\nu_5(a)$	<i>symmetric C-Cl stretching</i>
301,77	0,0374	$\nu_6(a)$	<i>symmetric C-Cl stretching</i>
285,14	0,0354	$\nu_7(a)$	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>
219,18	0,0272	$\nu_8(a)$	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>
191,12	0,0237	$\nu_9(a)$	<i>asymmetric C-Cl stretching</i>

Apêndice G

ALGUNS DETALHES COMPUTACIONAIS

Este apêndice contém alguns detalhes computacionais dos cálculos efetuados para obtenção dos resultados desta tese, na forma dos *inputs* para o pacote GAMESS [187,188]. Todos os detalhes mostrados para cada uma das moléculas deste trabalho referem-se a DFT e TD-DFT. No que concerne ao EOM-CCSD, primeiramente, a otimização deve ser feita em nível Hartree-Fock, como por exemplo, para o 1,2-diclorobenzeno:

```
! Otimização HF Ortodiclorobenzeno aug-cc-pVDZ
!
$CONTRL SCFTYP=RHF MPLEVL=2 COORD=UNIQUE RUNTYP=OPTIMIZE ISPHER=1 MAXIT=99 $END
$SYSTEM TIMLIM=20000000 MEMORY=12499999 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$STATPT NSTEP=900 $END
$SCF SOSCF=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização HF/MP2 do ortodiclorobenzeno
CNV 2
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END
```

Para, então, prosseguir para o cálculo EOM-CCSD:

```
! EOM-CCSD teste 1 Ortodiclorobenzeno aug-cc-pVDZ
! $CONTRL SCFTYP=RHF COORD=UNIQUE CCTYP=EOM-CCSD ISPHER=1 MAXIT=150 $END
$SYSTEM TIMLIM=20000000 MEMORY=99999999 $END
$EOMINP MULT=1 MAXEOM=150 CCRPE=.TRUE. NSTATE(1)=10,0,0,0,0,0,0,0 $END
$CCINP NCORE=16 NFZV=180 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$STATPT NSTEP=900 $END
$SCF SOSCF=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
NO ...UHF/DH
CNV 2
Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos
$END
```

G.1 Nitrometano

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental do nitrometano (CH_3NO_2) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Nitrometano
!  
$CONTRL DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE RUNTYP=OPTIMIZE ISPHER=1 $END  
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END  
$BASIS GBASIS=ACCD $END  
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END  
$DATA  
Otimização do Nitrometano  
CS  
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos  
$END
```

- Blocos para a obtenção dos modos vibracionais do estado fundamental do nitrometano (CH_3NO_2) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Nitrometano Modos Vibracionais
!  
$CONTRL DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE RUNTYP=HESSIAN ISPHER=1 $END  
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END  
$BASIS GBASIS=ACCD $END  
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END  
$FORCE METHOD=SEMINUM $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END  
$DATA  
Modos vibracionais do estado fundamental do Nitrometano CS  
Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos  
$END
```

- Blocos para obtenção do espectro de estados excitados do nitrometano (CH_3NO_2) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Nitrometano
!  
$CONTRL DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END  
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END  
$BASIS GBASIS=ACCD $END  
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END  
$TDDFT NSTATE=40 MULT=1 $END  
$DATA  
TD-DFT para o Nitrometano  
CS  
Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos  
$END
```

- Blocos para a otimização de geometria do primeiro estado excitado e obtenção dos modos vibracionais do nitrometano (CH_3NO_2) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Nitrometano otimização do primeiro estado excitado
!
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT HSEND=.TRUE. $END
$TDDFT NSTATE=2 MULT=1 IROOT=1 TDPRP=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização e modos vibracionais do primeiro estado excitado do Nitrometano
CS
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END
```

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental catiônico e obtenção dos modos vibracionais do nitrometano (CH_3NO_2) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Nitrometano otimização do cátion
!
$CONTRL SCFTYP=ROHF DFTTYP=B3LYP ISPHER=1 $END
$CONTRL MAXIT=150 RUNTYP=OPTIMIZE ICHARG=+1 MULT=2 $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. DIIS=.TRUE. $END
$STATPT NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização e modos vibracionais do estado fundamental catiônico do Nitrometano
CS
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END
```

G.2 Nitroetano

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental do nitroetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Nitroetano
!
$CONTRL DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE RUNTYP=OPTIMIZE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

- ```

$DATA
Otimização do Nitroetano
CS
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```
- Blocos para a obtenção dos modos vibracionais do estado fundamental do nitroetano ( $C_2H_5NO_2$ ) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Nitroetano Modos Vibracionais
!
$CONTRL DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE RUNTYP=HESSIAN ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Modos vibracionais do estado fundamental do Nitroetano CS
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```
  - Blocos para obtenção do espectro de estados excitados do nitroetano ( $C_2H_5NO_2$ ) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Nitroetano
!
$CONTRL DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$TDDFT NSTATE=70 MULT=1 $END
$DATA
TD-DFT para o Nitroetano
CS
Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```
  - Blocos para a otimização de geometria do primeiro estado excitado e obtenção dos modos vibracionais do nitroetano ( $C_2H_5NO_2$ ) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Nitroetano otimização do primeiro estado excitado
!
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=B3LYP COORD=UNIQUE $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT HSEND=.TRUE. $END

```



```

$TDDFT NSTATE=2 MULT=1 IROOT=1 TDPRP=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização e modos vibracionais do primeiro estado excitado do Nitroetano
C1
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental catiônico e obtenção dos modos vibracionais do nitroetano ( $C_2H_5NO_2$ ) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Nitroetano otimização do cátion
!
$CONTRL SCFTYP=ROHF DFTTYP=B3LYP ISPHER=1 $END
$CONTRL MAXIT=150 RUNTYP=OPTIMIZE ICHARG=+1 MULT=2 $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF SOSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. DIIS=.TRUE. $END
$STATPT NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização e modos vibracionais do estado fundamental catiônico do Nitroetano
C1
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```

### G.3 4-Fluortolueno

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental do 4-fluortolueno ( $4-C_7H_7F$ ) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Parafluortolueno (4-Fluortolueno) C7H7F
!
$CONTRL DFTTYP=CAMB3LYP COORD=UNIQUE RUNTYP=OPTIMIZE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização do 4-Fluortolueno
CS
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```

- Blocos para a obtenção dos modos vibracionais do estado fundamental do 4-fluortolueno ( $4-C_7H_7F$ ) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Parafluortolueno (4-Fluortolueno) C7H7F Modos Vibracionais
!
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP COORD=UNIQUE RUNTYP=HESSIAN ISPHER=1 $END

```

- ```

$CONTRL MAXIT=190 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=99999999 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Modos vibracionais do estado fundamental do 4-Fluortolueno
CS
Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```
- Blocos para obtenção do espectro de estados excitados do 4-fluortolueno (4-C₇H₇F) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Parafluortolueno (4-C7H7F) TDDFT aug-cc-pVDZ B3LYP
!
$CONTRL DFTTYP=CAMB3LYP COORD=UNIQUE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=2000000 MEMORY=124999999 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF SOSCF=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$TDDFT NSTATE=95 MULT=1 $END
$DATA
TD-DFT do 4-Fluortolueno
CS
Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```
 - Blocos para a otimização de geometria do primeiro estado excitado e obtenção dos modos vibracionais do 4-fluortolueno (4-C₇H₇F) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Parafluortolueno (4-C7H7F) TDDFT primeiro estado excitado aug-cc-pVDZ CAMB3LYP
!
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP COORD=UNIQUE $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF SOSCF=.TRUE. $END
$STATPT NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END
$TDDFT NSTATE=2 MULT=1 IROOT=1 TDPRP=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização e modos vibracionais do primeiro estado excitado neutro do 4-Fluortolueno
C1
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```
 - Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental catiônico e obtenção dos modos

vibracionais do 4-fluortolueno (4-C₇H₇F) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Parafluortolueno (4-C7H7F) aug-cc-pVDZ CAMB3LYP
!
```

```
$CONTRL SCFTYP=ROHF DFTTYP=CAMB3LYP ISPHER=1 $END
```

```
$CONTRL MAXIT=150 RUNTYP=OPTIMIZE ICHARG=+1 MULT=2 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
```

```
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
```

```
$BASIS GBASIS=ACCD $END
```

```
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
```

```
$STATPT NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$DATA
```

Otimização e modos vibracionais do estado fundamental catiônico do 4-Fluortolueno
C1

Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos

```
$END
```

G.4 1,2-Diclorobenzeno

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental do 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! 1,2-Diclorobenzeno otimização
!
```

```
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP COORD=UNIQUE $END
```

```
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE ISPHER=1 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=20000000 MEMORY=30000000 $END
```

```
$BASIS GBASIS=ACCD $END
```

```
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$DATA
```

Otimização de geometria do estado fundamental neutro do ortodiclorobenzeno
CNV 2

Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos

```
$END
```

- Blocos para a obtenção dos modos vibracionais do estado fundamental do 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Ortodiclorobenzeno (C6H4Cl2) Modos Vibracionais ! $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP
COORD=UNIQUE RUNTYP=HESSIAN ISPHER=1 $END
```

```
$CONTRL MAXIT=190 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=99999999 $END
```

```
$BASIS GBASIS=ACCD $END
```

```
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
```

```
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$DATA
```

Modos vibracionais do estado fundamental neutro do ortodiclorobenzeno

CNV 2

Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos

\$END

- Blocos para obtenção do espectro de estados excitados do 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! 1,2-diclorobenzeno (1,2-C6H4Cl2) TDDFT aug-cc-pVDZ CAMB3LYP
!
$CONTRL DFTTYP=CAMB3LYP COORD=UNIQUE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=2000000 MEMORY=524999999 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF SOSCF=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$TDDFT NSTATE=160 MULT=1 $END
$DATA
```

TD-DFT do ortodiclorobenzeno

CNV 2

Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos

\$END

- Blocos para a otimização de geometria do primeiro estado excitado e obtenção dos modos vibracionais do 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Ortodiclorobenzeno (1,2-C6H4Cl2) TDDFT aug-cc-pVDZ CAMB3LYP
!
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP COORD=UNIQUE $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$DFT NRAD=190 $END
$SCF SOSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$STATPT NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END
$TDDFT NSTATE=2 MULT=1 IROOT=1 TDPRP=.TRUE. NRAD=190 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
```

Modos vibracionais do primeiro estado excitado neutro do ortodiclorobenzeno

C1

Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos

\$END

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental catiônico e obtenção dos modos vibracionais do 1,2-diclorobenzeno (1,2-C₆H₄Cl₂) com o pacote GAMESS [187,188]:

```
! Ortodiclorobenzeno (1,2-C6H4Cl2) aug-cc-pVDZ CAMB3LYP
!
$CONTRL SCFTYP=UHF DFTTYP=CAMB3LYP ISPHER=1 $END
$CONTRL MAXIT=150 RUNTYP=OPTIMIZE ICHARG=+1 MULT=2 $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
```

```

$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT NSTEP=100 HSEND=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Modos vibracionais do estado fundamental catiônico do ortodichlorobenzene
C1
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```

G.5 Tetrachloro de Carbono

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental do tetrachloro de carbono (CCl_4) com o pacote GAMESS [187,188]:

```

! Tetrachloro de Carbono (CCl4) Otimização
!
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=PBE0 COORD=UNIQUE RUNTYP=OPTIMIZE ISPHER=1 $END
$CONTRL MAXIT=190 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=99999999 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$STATPT HSEND=.TRUE. NSTEP=200 $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Otimização do Tetrachloro de Carbono
Td
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```

- Blocos para a obtenção dos modos vibracionais do estado fundamental do tetrachloro de carbono (CCl_4) com o pacote GAMESS [187,188]. Aqui, é necessário efetuar um cálculo no grupo $\mathbf{T}_d$ e outro no grupo $\mathbf{C}_{2v}$, e correlacionar corretamente os resultados com uma tabela de correspondências das representações irredutíveis dos grupos $\mathbf{T}_d$ (não-Abeliano) e $\mathbf{C}_{2v}$ (abeliano):

```

! Tetrachloro de Carbono (CCl4) Energia
!
$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=PBE0 COORD=UNIQUE RUNTYP=HESSIAN ISPHER=1 $END
$CONTRL MAXIT=190 $END
$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=99999999 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT NSTEP=200 $END
$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Modos vibracionais do estado fundamental neutro do Tetrachloro de Carbono
Td

```

Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos
\$END

- Blocos para obtenção do espectro de estados excitados do tetracloreto de carbono (CCl_4) com o pacote GAMESS [187,188]. Aqui, também é necessário efetuar um cálculo no grupo $\mathbf{T}_d$ e outro no grupo $\mathbf{C}_{2v}$, e correlacionar corretamente os resultados com uma tabela de correspondências das representações irredutíveis dos grupos $\mathbf{T}_d$ (não-Abeliano) e $\mathbf{C}_{2v}$ (abeliano):

76 estados ! Tetracloreto de Carbono (CCl_4) TD-DFT

!

\$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=PBE0 COORD=UNIQUE ISPHER=1 \$END

\$CONTRL MAXIT=190 TDDFT=EXCITE \$END

\$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=311038956 \$END

\$BASIS GBASIS=ACCD \$END

\$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. \$END

\$STATPT NSTEP=200 \$END

\$GUESS GUESS=HUCKEL \$END

\$TDDFT NSTATE=76 MULT=1 NRAD=130 \$END

\$DATA

TD-DFT do Tetracloreto de Carbono

T_d

Insira as coordenadas OTIMIZADAS dos átomos e os respectivos números atômicos
\$END

- Blocos para a otimização de geometria do primeiro estado excitado e obtenção dos modos vibracionais do tetracloreto de carbono (CCl_4) com o pacote GAMESS [187,188]:

! Tetracloreto de carbono TD-DFT primeiro estado excitado aug-cc-pVDZ PBE0

!

\$CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=PBE0 COORD=PRINAXIS MAXIT=200 \$END

\$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE TDDFT=EXCITE ISPHER=1 QMTTOL=1E-04 \$END

\$SYSTEM TIMLIM=200000 MEMORY=90000000 \$END

\$BASIS GBASIS=ACCD \$END

\$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. DIIS=.TRUE. CONV=5.0D-6 \$END

\$DFT NRAD=190 \$END

\$STATPT NSTEP=900 HSEND=.TRUE. \$END

\$TDDFT NSTATE=2 MULT=1 IROOT=1 TDPRP=.TRUE. NRAD=190 CNVTOL=5E-02 \$END

\$GUESS GUESS=HUCKEL \$END

\$FORCE METHOD=SEMINUM \$END

\$DATA

Modos vibracionais do primeiro estado excitado neutro do Tetracloreto de Carbono

C_1

Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
\$END

- Blocos para a otimização de geometria do estado fundamental catiônico e obtenção dos modos vibracionais do tetracloreto de carbono (CCl_4) com o pacote GAMESS [187,188]:

\$CONTRL SCFTYP=ROHF DFTTYP=PBE0 ISPHER=1 UNITS=ANGS \$END

\$CONTRL MAXIT=200 RUNTYP=OPTIMIZE ICHARG=+1 MULT=2 \$END

\$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 \$END

```

$FORCE METHOD=SEMINUM $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$STATPT NSTEP=900 HSEND=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Modos vibracionais do estado fundamental catiônico do Tetracloreto de Carbono
C1
Insira as coordenadas dos átomos e os respectivos números atômicos
$END

```