



Universidade de Brasília
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades eletrônicas e dinâmicas de agregados diatômicos
não-covalentes formados pelo hélio com lítio e berílio neutros e
iônicos**

GUILHERME CARLOS CARVALHO DE JESUS

BRASÍLIA
24 de Fevereiro de 2023

Guilherme Carlos Carvalho de Jesus

Propriedades eletrônicas e dinâmicas de agregados diatômicos não-covalentes formados pelo hélio com lítio e berílio neutros e iônicos

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Gargano

”A vida é como andar de bicicleta. Para manter o equilíbrio, é preciso se manter em movimento.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador e professor Ricardo Gargano pelo suporte e dedicação ao trabalho, desde o primeiro momento sempre se mostrou bastante atencioso e flexível, fazendo de tudo para que eu tivesse a melhor experiência possível dentro do programa de mestrado. Durante todo esse o período do programa, ele passou a ser uma exemplo pra mim, não só como profissional mas também como pessoa.

Gostaria de agradecer aos professores que tive durante o meu curso de graduação e também durante esse período na pós graduação, toda essa jornada foi muito difícil, principalmente no período de pandemia em que tivemos que nos reinventar. A experiência que adiquiri durante toda minha jornada acadêmica e a ajuda daqueles que estiveram ao meu lado foram de extrema importância para eu chegar onde estou hoje.

Gostaria de agradecer aos meus amigos pelos bons momentos e aquelas pessoas que hoje não estão mais presentes na minha vida, mas que de certa formar me motivaram a seguir em frente. Gostaria de agradecer a minha namorada Ana Luiza, a pessoa que eu amo verdadeiramente e com a qual eu posso contar para qualquer situação. Gostaria de agradecer principalmente a minha mãe, tudo o que tenho e o que sou hoje é fruto do esforço dela

Resumo

O presente trabalho tem como propósito a análise por métodos computacionais da influência das cargas nas propriedades eletrônicas e dinâmicas dos sistemas moleculares não-covalentes HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺. Para realizar este estudo, foi utilizado como fundamentação teórica a aproximação de Born-Oppenheimer, bem como os métodos mais acurados de solução das equações de Schrödinger eletrônica e nuclear. Mais detalhadamente, foram determinadas as curvas de energia potencial que descrevem a estabilidade dos sistemas HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺, o deslocamento de carga dentro dos adutos formados, a decomposição de sua energia total de interação, as energias rovibracional, suas constantes espectroscópicas e o tempo de vida. Os resultados do deslocamento de carga sugerem que na formação de HeLi⁺, HeBe⁺ e HeBe²⁺, o átomo neutro de hélio sofre, no campo elétrico do íon, uma polarização eletrônica pronunciada, e a abordagem teórica da ordem de ligação natural indica que na formação do orbital molecular o hélio atua como um doador de elétrons fraco. A análise de decomposição de energia indicou que as componentes de dispersão e indução são os principais termos de atração que controlam a estabilidade de todos os agregados estudados, confirmando que as ligações formadas se mantêm substancialmente por uma natureza não-covalente que também é apoiado pela análise da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM). Verificou-se também que os sistemas neutros HeLi e HeBe são instáveis sob qualquer condição e que os sistemas iônicos HeLi⁺ e HeBe⁺ são estáveis abaixo de 317K e 138K, respectivamente, enquanto HeBe²⁺ torna-se instável somente após 3045K.

Palavras-chave: Sistemas HeLi e HeBe, deslocamento de carga, decomposição de energia, curvas de energia potencial, dinâmica molecular, tempo de vida.

Abstract

This work aims to study the influence of the absence and presence of permanent charges on the electronic and dynamical properties of the non-covalent bound diatomic systems involving He and Li, Be as neutral and ionic partners. More precisely, by advanced theoretical methods, it was determined the potential energy curves describing the stability of the HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ and HeBe²⁺ systems, the charge displacement within the formed adducts, the decomposition of their total interaction energy, the topological analysis of their bonds, their rovibrational energies, their spectroscopic constants and lifetimes. The charge displacement results suggest that in the formation of HeLi⁺, HeBe⁺, and HeBe²⁺, the neutral He atom undergoes, in the electric field of the ion, a pronounced electronic polarization, and the natural bond order theoretical approach indicates that in the formation of the molecular orbital He acts as a weak electron donor. The energy decomposition analysis provides the dispersion and induction components as the attractive leading terms controlling the stability of all systems, confirming that the formed bond substantially maintains a non-covalent nature which is also supported by the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) analysis. Finally, it was found that the HeLi and HeBe neutral systems are unstable under any condition, HeLi⁺ and HeBe⁺ ionic systems are stable below 317K and 138K, respectively, while the HeBe²⁺ system becomes unstable only after 3045K.

Keywords: HeLi and HeBe systems, charge displacement, energy decomposition, potential energy curves, molecular dynamics, lifetime.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Configuração Molecular	12
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	14
2.3	Aproximação de Hartree-Fock	16
2.4	Método <i>Coupled Cluster</i>	22
2.5	<i>Natural Bonding Orbital</i> (NBO)	25
2.6	Teoria de Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT)	26
2.7	Conjunto de Funções de Base	28
2.8	Erro de Superposição de Conjunto de Base (BSSE)	31
2.9	Deslocamento de Carga	32
2.10	<i>Improved Lennard Jones</i>	33
2.11	<i>Forma analítica de Rydberg</i>	34
2.12	Sistema de dois corpos	35
2.13	Aplicação do método variacional	38
2.14	Método da Representação da Variável Discreta (DVR)	39
2.15	Cálculo dos elementos da matriz energia potencial	41
2.16	Cálculo dos elementos da matriz energia cinética	42
2.17	Espectro Puramente Vibracional	44
2.18	Espectro Puramente Rotacional	46
2.19	Espectro Rovibracional	47
2.20	Método de Dunham	49
2.21	Tempo de Vida	51
3	METODOLOGIA	52
3.1	Detalhes Computacionais	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Configuração de Equilíbrio	53
4.2	Ajustes e Curvas de Energia Potencial	54
4.3	Deslocamento de Carga	56
4.4	Análise de doador e receptor de carga via método NBO	58
4.5	Decomposição da Energia eletrônica via método SAPT	59
4.6	Análise dos pontos críticos de ligação via QTAIM	60
4.7	Constantes Espectroscópicas e Energias Rovibracionais	62
4.8	Tempo de Vida	64
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	65

6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
7	APÊNDICE	78
7.1	A - Unidades de medida e conversão	78
7.2	B - Derivadas para cálculo dos coeficientes de Dunham	79
7.3	C - Dados referentes aos cálculos ab-initio	80

Lista de Tabelas

1	Distâncias de equilíbrio (R_e) e energias de dissociação (D_e) dos sistemas HeLi, HeLi ⁺ , HeBe, HeBe ⁺ e HeBe ²⁺ calculados via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Os valores entre parêntese referem aos resultados disponíveis na literatura os quais foram determinados com o método ECF[80], [81] (Veja texto para mais detalhes).	53
2	Coeficientes ajustados para as formas analíticas de Rydberg (de grau dez) and ILJ determinados a partir das energias eletrônicas CCSD(t)/aug-cc-pV5Z level (com a correção CP).	54
3	Características básicas das espécies de interação atômica e iônica: os valores de polarizabilidade e potencial de ionização são retirados das Referências [88].	57
4	Análise de doação de população NBO obtida via energias de perturbação de segunda ordem (E^2) calculadas com CCSD(T)/aug-cc-pV5Z level utilizando as geometrias de equilíbrio CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e ECF (em parênteses).	58
5	Decomposição da energia de interação calculada com o nível sapt2+3(CCD)/aug-cc-pVqZ para os sistemas HeLi ⁺ , HeBe e HeBe ²⁺) e SAPT0 para as moléculas HeLi e HeBe ⁺ utilizando as configurações de equilíbrio obtidas com CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e ECF (em parênteses).	59
6	Parâmetros QTAIM em unidades atômicas (exceto para a proporção $ \lambda_1 /\lambda_3$ que é adimensional) no BCP dos agregados.	60
7	Constantes espectroscópicas dos sistemas HeLi ⁺ , HeBe ⁺ e HeBe ²⁺ em (cm^{-1}) obtidas através das curvas de energia potencial construídas com CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.	62
8	Energias puramente vibracional (j=0) e rovibracional (j=1)(em cm^{-1}) para os sistemas diatômicos HeLi ⁺ , HeBe ⁺ e HeBe ²⁺ obtidas através das CEPs construídas com o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.	63

Lista de Figuras

1	Representação esquemática de um sistema molecular composto por núcleos e elétrons.	12
2	Representação esquemática das funções de Slater para cada valor do parâmetro ζ	28
3	Representação esquemática de uma função Gaussiana.	28
4	Comportamento das funções de base do tipo STO-LG.	29
5	Representação esquemática de um sistema de dois corpos	36
6	Sistema de 2 corpos representado em coordenadas esféricas em termos da massa reduzida e do centro de massa do sistema.	37
7	Representação rovibracional de um sistema de dois corpos.	47
8	Curvas de energia potencial ILJ para as moléculas diatômicas HeLi, HeLi ⁺ , HeBe, HeBe ⁺ e HeBe ²⁺ obtidas via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.	55
9	Deslocamentos de carga (Δq) para os sistemas HeLi, HeLi ⁺ , HeBe, HeBe ⁺ e HeBe ²⁺ calculados nas configurações de equilíbrio via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e método ECF.	56
10	$\nabla^2\rho(r)$ para o agregado HeBe ²⁺ . Uma isosuperfície de $\rho = 0.03u.a.$ com potencial eletrostático mapeado com valores de +0.6955 no átomo de hélio até +2.0058 no átomo de berílio. Os valores positivos do laplaciano são representados pelas linhas sólidas enquanto que os valores negativos são representados pelas linhas quebradas.	61
11	Tempo de vida para os íons moleculares HeLi ⁺ , HeBe ⁺ e HeBe ²⁺ calculados a partir dos valores de ω_e , D_e , e $E_{0,0}$ via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.	64

1 INTRODUÇÃO

No seu estado fundamental (1S_0), o átomo de hélio é o elemento mais inerte em comparação com os outros gases nobres e possui o maior potencial de ionização e menor polarizabilidade dentre todos os elementos químicos [1]. Essas características mostram que o hélio se comporta como uma "esfera dura" e de difícil ligação. Para certas temperaturas (baixas), as componentes de interação atrativas, dispersão e indução, superam os efeitos repulsivos e a formação de aglomerados fracamente ligados envolvendo hélio e outros átomos é permitida [2].

O átomo de hélio pode fazer ligação consigo mesmo para formar cluster ou na forma de bulk, com características peculiares, veja como exemplo Ref.[3], e com alguns raros parceiros neutros, bem como o átomo de Hg [4], [5] e C60 [6], [7]. Nesse contexto, é importante mencionar também a formação dos sistemas Ag_3He [8], $COHe$ [9], $NOHe$ [10], e CF_4He [11]. As transferências de carga de natureza química estabilizam de forma significativa apenas complexos envolvendo He com uma molécula altamente polar, bem como BeO [12] (ver também as referências [13] e [14]).

Estudos a respeito das condições favoráveis para a formação de agregados envolvendo o átomo de hélio com parceiros do tipo camada fechada, He-Metais, He-íons, He-ametais, e em geral, vários tipos de sistemas não-covalentes, vem despertando cada vez mais interesse da comunidade científica. Por outro lado, o berílio é o menor átomo metálico da tabela periódica com configuração do tipo camada fechada (seu estado fundamental é 1S_0). A forma metálica do Be e suas ligas são amplamente utilizadas na indústria espacial, além do mais, o dicátion Be^{2+} é conhecido como um dos mais "duros" ácidos de Lewis e grandes avanços foram feitos na área de química organometálica do berílio [15]–[17].

Recentemente, agregados iônicos envolvendo hélio passaram a ser estudados, pois são sistemas peculiares e relevantes [18]–[20]. Apesar disso, na literatura, o número de estudos a respeito deste tópico e até mesmo a aplicabilidade destes sistemas continuam bastante escassas. Portanto, com intuito de se estudar as condições necessárias para a formação e estabilidade desses agregados, é crucial analisar suas propriedades eletrônicas e dinâmicas. Além do mais, sistemas moleculares interagentes com estado fundamental fracamente ligado são de interesse especial pois exibem propriedades não usuais de espalhamento e são candidatos a formação de sistemas de três corpos que mostram o efeito Efimov [18]–[20]. A função de onda de longo alcance associada a tal estado implica correlações distantes que são relevantes para a formação de condensados de Bose [21]. A existência de estados fracamente ligados em pares alcalino-hélio pode ser um importante fator para o fenômeno de resfriamento simpático [22], [23].

O presente trabalho tem como foco preencher o espaço que existe entre o entendimento dos efeitos das cargas nas propriedades eletrônicas e dinâmicas dos sistemas moleculares não-covalentes HeLi e HeBe. Mais especificamente, este estudo apresenta as curvas de energia potencial (CEP), a decomposição da energia eletrônica, a transferência de carga nos adutos HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺, suas energias rovibracionais, constantes espectroscópicas, e seus tempo de vida com o propósito de entender as condições favoráveis para a ligação envolvendo o átomo de hélio. Note também que Li e Be⁺ são espécies isoeletrônicas com propriedades fundamentais completamente diferentes e, portanto, um aspecto intrigante é esclarecer como mudar o alcance, força e natureza da sua interação com o He.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Configuração Molecular

Um sistema constituído por N elétrons e M núcleos pode ser representado da seguinte forma. Szabo1

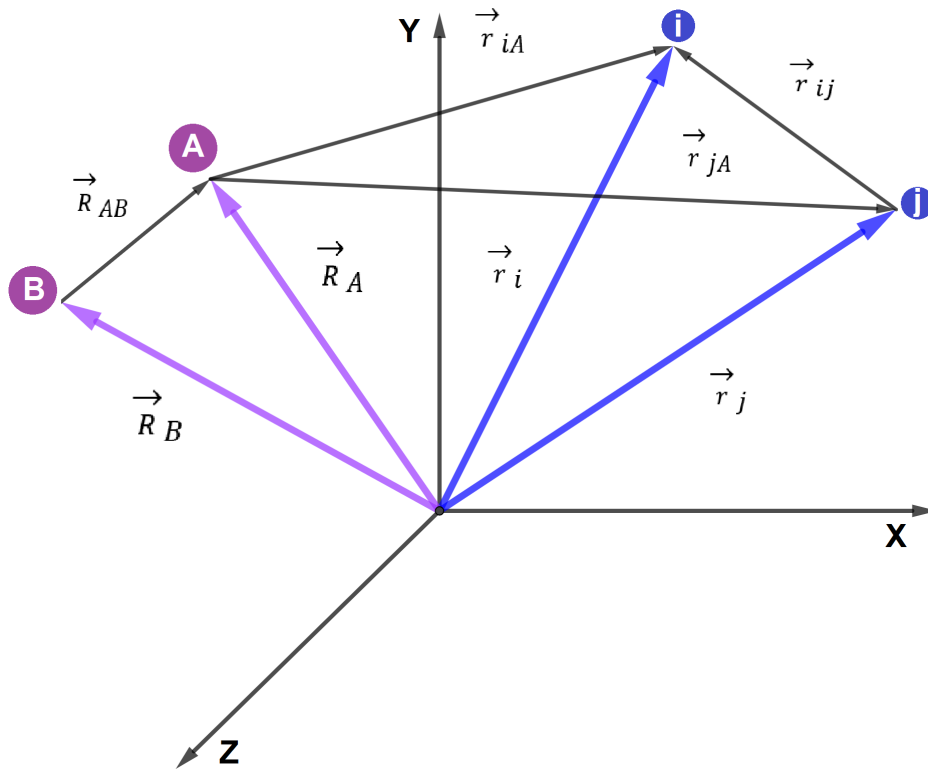


Figura 1: Representação esquemática de um sistema molecular composto por núcleos e elétrons.

onde os índices A e B indicam os núcleos, i e j se referem aos elétrons, $R_{AB} = |R_A - R_B|$ é a distância entre os núcleos B e A , $r_{iA} = |r_i - R_A|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A e $r_{ij} = |r_i - r_j|$ é a distância entre os elétrons i e j .

Para descrever um sistema molecular, utilizamos a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo, na seguinte forma

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (1)$$

Onde $\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ é a função de onda do sistema, \mathbf{r} as coordenadas referentes aos elétrons e \mathbf{R} as coordenadas referentes aos núcleos. O hamiltoniano para uma configuração de N elétrons e M núcleos é descrito por:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{K_e Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{K_e Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{K_e e^2}{r_{ij}}, \quad (2)$$

onde os operadores acompanhados pelo laplaciano representam os termos de energia cinética, sendo o primeiro referente aos elétrons e o segundo aos núcleos. Os termos seguintes representam, respectivamente, o potencial coulombiano de interação entre cada núcleo e cada elétrons, o potencial de repulsão entre os núcleos e o potencial de repulsão entre os elétrons [24].

Levando em consideração que para unidades atômicas $\hbar=m_e=e=K_e=1$ o hamiltoniano passa a ser descrito por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3)$$

Substituindo a Equação 3 em 1, obtemos a seguinte expressão

$$\left[\frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (4)$$

A equação 4 é bastante complexa e difícil de se solucionar. Para isso, precisamos lançar mão de certas aproximações que facilitem este processo, sendo a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) uma das mais convenientes para o caso.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em decorrência do fato de que a massa dos núcleos é cerca de 1800 vezes maior que a massa dos elétrons, observa-se que a velocidade com que eles se movimentam é muito pequena se comparada com os elétrons. Dessa maneira, é possível abordar o sistema usando o teorema adiabático onde o sistema seria rearranjado de certa maneira que os elétrons se movimentariam em torno de um núcleo fixo, se adaptando quase que instantaneamente a qualquer tipo de perturbação, sendo este o cerne da ABO [25]. A expansão adiabática consiste em expandir a função de onda original em termos de duas outras funções tal como:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (5)$$

onde $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica que depende das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} e parametricamente das coordenadas nucleares \mathbf{R} e $\chi(\mathbf{R})$ é a função de onda nuclear que depende exclusivamente da coordenada nuclear \mathbf{R} . Substituindo a Equação 5 na Equação 4 e usando a expressão:

$$\nabla_A^2[\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2\chi(\mathbf{R})]. \quad (6)$$

pode-se desacoplar o original de Schrödinger independente do tempo em duas partes, sendo uma eletrônica e a outra nuclear. A equação de Schrödinger eletrônica é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (7)$$

em que $\epsilon(\mathbf{R})$ nos fornece a energia eletrônica do sistema e $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa a função de onda eletrônica para uma configuração nuclear estacionária. Por outro lado, a equação de Schrödinger Nuclear é expressa pela seguinte equação:

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}), \quad (8)$$

onde

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \quad (9)$$

onde $V(\mathbf{R})$ é o potencial efetivo ao qual os núcleos estão submetidos, a forma com que esse potencial é construído depende de cada sistema e ele representa a curva de energia

potencial (CEP) para um sistema molecular diatômico e para moléculas com mais de dois núcleos representa sua respectiva superfície de energia potencial (SEP) [26].

2.3 Aproximação de Hartree-Fock

A seguir serão descritas as duas metodologias utilizadas para resolver a equação de Schrödinger eletrônica descrita pela Equação 6. A Hamiltoniana eletrônica (veja Equação 6) descreve apenas o comportamento espacial dos elétrons. Para explicitar seu comportamento como um todo, é preciso levar em consideração o spin do elétron. Para isso, duas funções de *spin* ortonormalizadas são utilizadas $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ que correspondem a *spin up* e *spin down*, respectivamente, ou seja:

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad (10)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0, \quad (11)$$

onde ω representa a variável de spin do elétron. Assim, pode-se combinar as três coordenadas espaciais representadas por \mathbf{r} com a coordenada de *spin* e representá-la por uma única variável $\mathbf{x} = (r, \omega)$. Dessa forma, a função de onda para N elétrons pode ser representada por

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (12)$$

Para utilizar esta representação, o princípio de exclusão de Pauli deve ser respeitado (os elétrons são partículas fermiônicas). Uma função de onda de vários elétrons deve ser antissimétrica em relação a troca de coordenadas \mathbf{x} de quaisquer 2 elétrons do sistema, como é representado pela seguinte relação

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (13)$$

A definição de orbital está diretamente ligada a função de onda. Para um elétron, o orbital espacial está relacionado à sua função de onda espacial $\psi_i(\mathbf{r})$ e como ele está distribuído no sistema molecular, satisfazendo a relação de que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 dr$ é a densidade de probabilidade de se encontrar o elétron num elemento de volume $d\mathbf{r}$ contido em \mathbf{r} [27].

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})dr = \delta_{ij}. \quad (14)$$

Combinando a função de onda que descreve a distribuição espacial do elétron $\psi_i(\mathbf{r})$ com as funções de *spin up* $\alpha(\omega)$ e *spin down* $\beta(\omega)$ obtemos uma descrição completa do elétron que é chamado de spin-orbital, representado por $\chi(\mathbf{x})$:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (15)$$

Para um conjunto de \mathbf{K} orbitais espaciais, teremos no total $2\mathbf{K}$ orbitais de Spin, que

são ortonormais e satisfazem a seguinte relação

$$\int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (16)$$

Uma forma de se construir uma função de onda para N elétrons, é tomar o produto dos orbitais de spin de cada elétron independente. Esta função é conhecida como Produto de Hartree, ou seja:

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi(\mathbf{x}_1)\chi(\mathbf{x}_2)\dots\chi(\mathbf{x}_N). \quad (17)$$

O Produto de Hartree da forma como é, claramente não satisfaz o princípio de antisimetriação. Para contornar este problema, podemos tomar como exemplo um sistema com apenas 2 elétrons:

$$\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (18)$$

e

$$\Psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (19)$$

Tomando como base a combinação linear apropriada entre as Equações 18 e 19, obtemos a função de onda que satisfaz o princípio de antissimetria:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)]. \quad (20)$$

Esta função pode ser escrita na forma de um determinante, sendo que o termo $\frac{1}{\sqrt{2}}$ corresponde ao fator de normalização:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (21)$$

Este determinante é chamado determinante de Slater [28], que para um caso generalizado envolvendo um sistema de N elétrons pode ser representado por

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (22)$$

Este determinante também pode ser representado de forma mais compacta por:

$$|\Psi\rangle = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (23)$$

Ou pela representação geral de um determinante

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}(-1)^P P_i[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N),] \quad (24)$$

em que P_i é o operador de permutação, que permuta 2 elétrons de 2 spin-orbitais. Dessa forma, a energia do sistema utilizando como função um determinante de Slater pode ser representada por

$$\langle \bar{\Psi} | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (25)$$

Pode-se dividir o operador hamiltoniano em uma soma de dois outros operadores, um que depende apenas de 1 elétron (\widehat{O}_1) e outro que depende de 2 elétrons (\widehat{O}_2). Desta forma, escreve-se:

$$E = \int \mathbf{d}\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{d}\mathbf{x}_N \frac{1}{N!} (-1)^P P_i[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] (\widehat{O}_1 + \widehat{O}_2) P_j[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] \quad (26)$$

$$E = \sum_{n=1}^N \langle n | \hat{h} | n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \langle nm || nm \rangle. \quad (27)$$

Aplicando o método variacional para uma função teste, que no caso é um determinante de Slater, usa-se a primeira variação para minimizar a energia do sistema a partir dos spin-orbitais e compara-se com a energia exata. Para isso, escreve-se a energia como funcional da função teste:

$$E[\Phi] = \langle \bar{\Phi} | \hat{H} | \bar{\Phi} \rangle. \quad (28)$$

Utilizando o vínculo $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ pode-se escrever o multiplicador de lagrange da seguinte forma:

$$L[\Phi] = \langle \bar{\Phi} | \hat{H} | \bar{\Phi} \rangle - \varepsilon_i (\langle \bar{\Phi} | \bar{\Phi} \rangle - \delta_{ab}). \quad (29)$$

Escrevendo em termos dos spin-orbitais ocupados, obtém-se:

$$L[\chi] = \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (30)$$

Fazendo uma primeira variação em χ ($\chi = \chi + \delta\chi$) obtém-se:

$$\begin{aligned}
L[\chi + \delta\chi] &= \sum_a \langle a + \delta a | \widehat{h} | a + \delta a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle a + \delta a b + \delta b | | a + \delta a b + \delta b \rangle \\
&\quad - \sum_{a,b}^N \varepsilon_{ba} (\langle a + \delta a | b + \delta b \rangle - \delta_{ab}).
\end{aligned} \tag{31}$$

Minimizando este funcional, $\delta E = 0$, chega-se na equação de Hartree-Fock na forma não-canônica:

$$\widehat{f(\mathbf{x}_1)} \chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{a,b}^N \varepsilon_{ba} \chi_a(\mathbf{x}_1) \tag{32}$$

$$\widehat{f(\mathbf{x}_1)} = h(\mathbf{x}_1) + \sum_b^N (J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1)) \tag{33}$$

$$J_b(\mathbf{x}_1) = \int dr_2 \frac{\chi_b^*(x_2) \chi_b(x_2)}{r_{12}} = \mathbf{Termo\ de\ Coulomb} \tag{34}$$

$$K_b(\mathbf{x}_1) = \int dr_2 \frac{\chi_b^*(x_2) \widehat{P}_{12} \chi_b(x_2)}{r_{12}} = \mathbf{Termo\ de\ Troca} \tag{35}$$

A partir de uma transformação unitária, se torna possível transformar a equação não-canônica em uma equação de autovalor e autovetor canônica do tipo $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

$$\widehat{f(\mathbf{x}_1)} \chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1). \tag{36}$$

Considerando um determinante restrito e camada fechada ($\chi_b(x_2) = \psi_b(r_2)\alpha(\omega_2)$) e integrando na parte de spin cada termo do operador de Fock, pode-se escrever essa equação em termos dos orbitais espaciais:

$$\widehat{f(\mathbf{r}_1)} \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \tag{37}$$

$$\widehat{f(\mathbf{r}_1)} = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} (2J_a(\mathbf{r}_1) - K_a(\mathbf{r}_1)) \tag{38}$$

$$J_a(\mathbf{r}_1) = \int dr_2 \frac{\psi_a^*(r_2) \psi_a(r_2)}{r_{12}} = \mathbf{Termo\ de\ Coulomb} \tag{39}$$

$$K_a(\mathbf{x}_1) = \int dr_2 \frac{\psi_a^*(r_2) \widehat{P}_{12} \psi_a(r_2)}{r_{12}} = \mathbf{Termo\ de\ Troca} \tag{40}$$

Expandindo $\psi_j(\mathbf{r}_1)$ em termos de uma função de base, pode-se reescrever a equação de Hartree-Fock, que é uma equação diferencial de segunda ordem, na forma de uma equação matricial de autovalor e autovetor:

$$\psi_j(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu}^{N/2} C_{\mu j} \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (41)$$

$$\widehat{f}(\mathbf{r}_1) \sum_{\mu}^{N/2} C_{\mu j} \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \sum_{\mu}^{N/2} C_{\mu j} \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (42)$$

Aplicando $\sum_{\nu}^{N/2} \int dr_1 \Phi_{\nu}^*(r_1)$, obtém-se:

$$\sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} \int dr_1 \Phi_{\nu}^*(r_1) \widehat{f}(\mathbf{r}_1) \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} \int dr_1 \Phi_{\nu}^*(r_1) \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (43)$$

Fazendo:

$$\int dr_1 \Phi_{\nu}^*(r_1) \widehat{f}(\mathbf{r}_1) \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) = F_{\nu\mu} \quad (44)$$

e

$$\int dr_1 \Phi_{\nu}^*(r_1) \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) = S_{\nu\mu} \quad (45)$$

Tem-se:

$$F_{\nu\mu} = H_{\nu\mu}^{core} + G_{\nu\mu}. \quad (46)$$

Os elementos de matriz $H_{\nu\mu}^{core}$ se referem a energia cinética dos elétrons e o potencial de interação entre elétron e núcleo, já os elementos de matriz $G_{\nu\mu}$ representam o potencial coulombiano e o termo de troca. Sendo assim, escreve-se:

$$H_{\nu\mu}^{core} = T_{\nu\mu} + V_{\nu\mu} \quad (47)$$

$$T_{\nu\mu} = \int dr_1 \Phi_{\nu}^*(r_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (48)$$

$$V_{\nu\mu} = \int dr_1 \Phi_{\nu}^*(r_1) \left(-\sum_a \frac{Z_a}{|r - R_a|}\right) \Phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (49)$$

Em que $G_{\nu\mu}$ pode ser representado a partir da matriz de densidade $P_{\lambda\alpha}$

$$P_{\lambda\alpha} = \sum_a \sum_{\lambda\alpha}^{N/2} \langle \mu\lambda | \sigma\lambda \rangle \quad (50)$$

$$G_{\nu\mu} = \sum_{\sigma\lambda} (\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle) \quad (51)$$

Dessa forma, chega-se na seguinte expressão matricial de Hartree-Fock-Roothaan:

$$\sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} F_{\nu\mu} = \epsilon_j \sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} S_{\nu\mu} \quad (52)$$

Com o intuito de validar a função de onda utilizada no método Hartree-Fock e de consolidar os valores de energia obtidos pela solução da Equação (52) é empregado o método SCF (do inglês “*Self Consistent Field*”), que consiste em se realizar os seguintes passos:

1. Determinar o sistema molecular em estudo bem como a posição dos núcleos.
2. Escolher um conjunto de funções de base para o sistema $\Phi(\mathbf{r}_1)$.
3. Calcular os elementos de matrizes $S_{\nu\mu}$ e $H_{\nu\mu}^{core}$.
4. Escolher uma matriz teste para matriz de densidade \mathbf{P} .
5. Calcular a matriz de transformação \mathbf{X} .
6. Usando a matriz teste de densidade \mathbf{P} , calcular $G_{\nu\mu}$.
7. Resolver a equação $\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{E}'$.
8. Montar a nova matriz de densidade \mathbf{P}_{novo} .
9. Comparar \mathbf{P} com \mathbf{P}_{novo} .
10. Se convergir, o procedimento é finalizado. Se não, voltar ao item 4.

2.4 Método *Coupled Cluster*

O método Coupled Cluster (CC) é um dos métodos pós Hartree-Fock mais utilizados em cálculo de estrutura eletrônica de um sistema molecular. Inicialmente desenvolvido para análise da dinâmica nuclear, o método CC consiste em separar o sistema molecular em vários aglomerados “*Clusters*” em que primeiramente são analisadas as interações referente aos elétrons dos mesmos grupos e em seguida para aqueles de grupos distintos . Ele passou a ser muito empregado pois possui alta precisão no cálculo de estrutura eletrônica, além de levar em conta a correlação eletrônica do sistema, diferente do Hartree-Fock. O método CC consiste da expansão exponencial da função de onda do método Hartree-Fock, em que \hat{T} é chamado operador de Cluster [29]–[32]

$$|\Phi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (53)$$

$$|\Phi_{CC}\rangle = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots\right)|\Phi_0\rangle \quad (54)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots = \text{Operador de Cluster} \quad (55)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_2 \rightarrow \text{CCD} \quad (56)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \rightarrow \text{CCSD} \quad (57)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \rightarrow \text{CCSDT}, \quad (58)$$

onde os índices dos operadores se referem ao número de excitações do sistema. Dessa forma, a sigla CCD se refere a um sistema apenas com duplas excitações, CCSD com simples e duplas excitações e CCSDT com simples, duplas e triplas.

$$\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = Ee^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (59)$$

$$(\hat{H} - \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle)e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = (E - \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle)e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (60)$$

$$\widehat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (61)$$

$$e^{-\hat{T}}\widehat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E e^{-\hat{T}}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (62)$$

Dessa forma, pode-se escrever:

$$\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \widehat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = \Delta E. \quad (63)$$

Fazendo $\bar{H} = e^{-\hat{T}} \widehat{H}_N e^{\hat{T}}$, pode-se reescrever \bar{H} em termos do comutadores, expressão essa que é conhecida como expansão de Hausdorff, ou seja:

$$\bar{H} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \dots \quad (64)$$

O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito em termos dos operadores de 1 e 2 elétrons como

$$\hat{H} = \sum_{pq} f_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle, \quad (65)$$

em que

$$\widehat{F}_N = \sum_{pq} f_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} = \text{Operador de 1 elétron} \quad (66)$$

$$\widehat{V}_N = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} = \text{Operador de 2 elétrons.} \quad (67)$$

Com isso, tem-se:

$$\widehat{H}_N = \hat{H} - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (68)$$

Os operadores de Cluster podem ser representados a partir da segunda quantização:

$$\hat{T}_1 = \frac{1}{2} \sum_{a,i} t_i^a \{a_a^\dagger a_i\} \quad (69)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{a,b,i,j} t_{ij}^{ab} \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j\} \quad (70)$$

$$\widehat{T}_N = \left(\frac{1}{N!} \right)^2 \sum_{a,b,\dots,i,j,\dots} t_{ij,\dots}^{ab,\dots} \{a_a^\dagger a_b^\dagger \dots a_i a_j\}. \quad (71)$$

Tais operadores são comumente representados em termos de operadores de criação e aniquilação, a partir da segunda quantização. Para encontrar a Energia no nível CCSD e as amplitudes dos valores de \hat{T} , deve-se usar o hamiltoniano da Equação (68), assim

$$E_{CCSD} - E_0 = \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle \quad (72)$$

Reescrevendo a Expansão de Hausdorff, temos $e^{-\hat{T}} \widehat{H}_N e^{\hat{T}} = \left(\widehat{H}_N e^{\hat{T}} \right)_C$ e dessa forma,

a Equação (68) fica:

$$\bar{H} = \widehat{H}_N + \widehat{H}_N \widehat{T}_1 + \widehat{H}_N \widehat{T}_2 + \frac{1}{2} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^2 + \widehat{H}_N \widehat{T}_1 \widehat{T}_2 + \frac{1}{6} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^3 + \frac{1}{2} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^2 \widehat{T}_2 \quad (73)$$

Como para o caso CCSD $\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2$, escreve-se:

$$\begin{aligned} \bar{H} = & \left(\widehat{H}_N + \widehat{H}_N \widehat{T}_1 + \widehat{H}_N \widehat{T}_2 + \frac{1}{2} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^2 + \widehat{H}_N \widehat{T}_1 \widehat{T}_2 + \frac{1}{6} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^3 + \right. \\ & \frac{1}{2} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^2 \widehat{T}_2 + \frac{1}{2} \widehat{H}_N \widehat{T}_1 \widehat{T}_2^2 + \frac{1}{6} \widehat{H}_N \widehat{T}_2^3 + \frac{1}{24} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^4 + \\ & \left. \frac{1}{6} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^3 \widehat{T}_2 + \frac{1}{4} \widehat{H}_N \widehat{T}_1^2 \widehat{T}_2^2 + \frac{1}{6} \widehat{H}_N \widehat{T}_1 \widehat{T}_2^3 + \frac{1}{24} \widehat{H}_N \widehat{T}_2^4 \right)_C. \end{aligned} \quad (74)$$

Finalmente, obtém-se a seguinte equação para a energia:

$$E_{CCSD} = E_0 + \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle \quad (75)$$

$$E_{CCSD} = E_0 + \sum_{i,a} f_{ia} t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{a,i,b,j} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b \quad (76)$$

Outros procedimentos como CCSDT e CCSD(T) resolvem o cálculo eletrônico de forma mais precisa, porém, possuem alto custo computacional se forem usados para sistemas moleculares muito extensos. Já para moléculas pequenas ou até mesmo diatômicas (com número atômico não muito grande), o uso desse nível de cálculo é bastante recomendado. No presente trabalho utilizou-se o método CCSD(T), onde os parênteses indicam que a tripla excitação do sistema foi feita via método perturbativo.

2.5 *Natural Bonding Orbital* (NBO)

O método NBO consiste em calcular a distribuição eletrônica de átomos e moléculas sem que necessariamente se conheça a forma da função de onda do sistema ψ [33]. Tal abordagem permite identificar os entes doadores e receptores de carga para formação da ligação via energia de perturbação de segunda ordem E^2 . Para isso, orbitais de ligação natural são construídos a partir de uma combinação linear de um conjunto de orbitais atômicos naturais. Ao invés de se utilizar uma forma direta para a função de onda, o problema é construído em cima do operador de densidade para um elétron [34][35]:

$$\widehat{D}^{(1)} = N \int \psi(\chi'_1, \chi_2, \dots, \chi_N)^* \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) d\chi_2 \dots d\chi_N \quad (77)$$

A construção do operador de densidade para um elétron leva a um conjunto ortogonal de orbitais com alta ocupação (doador), caracterizados por LP (do inglês "Lone Pair") e BD (do inglês "Bonding") bem como orbitais de baixa ocupação (receptor) como LP* e RY* (Rydberg antiligante)[36].

2.6 Teoria de Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT)

Para análise das propriedades eletrônicas de aglomerados moleculares é necessário o estudo das forças intermoleculares que são responsáveis por manter a ligação entre eles. Uma das mais conhecidas, a força de van der Waals, nome dado em homenagem ao cientista holandês Johannes Diderik van der Waals, famoso pela sua equação de estado [37]. As forças intermoleculares como a de van der Waals surgem de um momento de dipolo induzido devida a flutuação na distribuição de cargas no aglomerado [38], sendo este tipo de interação comum para sistemas ligados com gases nobres. Por ser de natureza mais fraca que as ligações covalentes comuns, dentro da mecânica quântica, o sistema pode ser dividido em pares de monômeros isolados em que as forças intermoleculares são consideradas pequenas perturbações no aglomerado molecular. Desse tratamento surge o método SAPT (*Symmetry-Adapted Perturbation Theory*) que inicialmente foi desenvolvido por London e Eisenschitz [39]. Dessa forma, o cálculo de energia para o sistema leva em conta as flutuações energéticas entre os monômeros de forma que a interação Coulombiana é tratada como uma pequena perturbação no sistema, assim, quando os monômeros se tornam dímeros, o Hamiltoniano passa a ser expresso por:

$$H = F_A + F_B + V + W_A + W_B, \quad (78)$$

em que F_A e F_B se referem ao operador de Fock de cada monômero isolado, V ao operador de Coulomb e W_A e W_B à flutuação energética dos monômeros, resultantes da variação na distribuição eletrônica que correlaciona o movimento dos elétrons nos monômeros [40]. Os autovalores deste Hamiltoniano podem ser representados na forma de uma expansão em série, de forma perturbativa:

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \left(E_{pol}^{(nkl)} - E_{exch}^{(nkl)} \right), \quad (79)$$

com n se referindo a ordem da perturbação do termo Coulombiano V . já $k+l$ se refere a ordem de perturbação dos termos de flutuação energética W_A e W_B , respectivamente. E_{pol} se refere a energia de polarização decorrente da interação entre os monômeros e E_{exch} se refere a energia de troca, decorrente do aspecto antissimétrico da função de onda. Sendo assim, é possível decompor a energia eletrônica do sistema em termos dos índices n , k e l , sendo essas energias divididas entre Dispersão, Indução, Eletrostática e de Troca:

$$\begin{aligned}
E_{\text{electrostatic}} &= E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{elst,resp}}^{(12)} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} \\
E_{\text{exchange}} &= E_{\text{exch}}^{(10)} + E_{\text{exch}}^{(11)} + E_{\text{exch}}^{(12)} \\
E_{\text{induction}} &= E_{\text{ind,resp}}^{(20)} + E_{\text{exch-ind,resp}}^{(20)} + E_{\text{ind}}^{(30)} + E_{\text{exch-ind}}^{(30)} \\
&\quad + E_{\text{ind}}^{(22)} + E_{\text{exch-ind}}^{(22)} + \delta E_{\text{HF}}^{(3)} \\
E_{\text{dispersion}} &= E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(21)} + E_{\text{disp}}^{(22)} \\
&\quad + E_{\text{exch-disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-disp}}^{(30)},
\end{aligned} \tag{80}$$

em que o índice *resp* se refere ao relaxamento dos orbitais devido a interação dos monômeros, resultantes das forças de polarização. Dessa forma, o método SAPT pode ser empregado de maneiras distintas para diferentes sistemas moleculares, a partir da ordem de perturbação que se deseja e que seja apropriada para garantir uma boa precisão no resultado. Dentro dessas aplicações e baseado na equação anterior, destaca-se:

$$\begin{aligned}
E_{\text{SAPT0}} &= E_{\text{HF}} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-disp}}^{(20)} \\
E_{\text{SAPT2}} &= E_{\text{SAPT0}} + E_{\text{elst,resp}}^{(12)} + E_{\text{exch}}^{(11)} + E_{\text{exch}}^{(12)} \\
&\quad + E_{\text{ind}}^{(22)} + E_{\text{exch-ind}}^{(22)} \\
E_{\text{SAPT2+}} &= E_{\text{SAPT2}} + E_{\text{exch}}^{(21)} + E_{\text{disp}}^{(12)} + E_{\text{disp}}^{(22)} \\
E_{\text{SAPT2+(3)}} &= E_{\text{SAPT2+}} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} + E_{\text{disp}}^{(30)} \\
E_{\text{SAPT2+3}} &= E_{\text{SAPT2+}} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} + E_{\text{disp}}^{(30)} + E_{\text{exch-disp}}^{(30)} \\
&\quad + E_{\text{ind-disp}}^{(30)} + E_{\text{exch-ind-disp}}^{(30)}.
\end{aligned} \tag{81}$$

2.7 Conjunto de Funções de Base

As funções de base mais comumente utilizadas são as do tipo Slater, funções similares aos orbitais do átomo de hidrogênio [41], e as funções do tipo Gaussiana. No caso dos orbitais atômicos associados ao átomo H, tem-se:

$$\Psi(r, \theta, \phi)_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (82)$$

Dando ênfase na parte radial da solução, podemos escrever a função de Slater da seguinte forma STOs:

$$\Phi_{1s}(\zeta, r) = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta r} \quad (83)$$

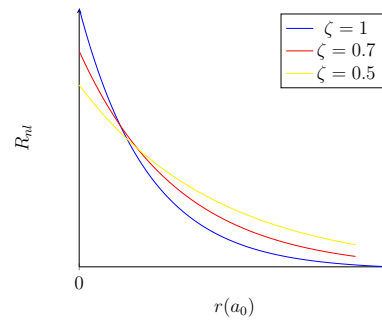


Figura 2: Representação esquemática das funções de Slater para cada valor do parâmetro ζ .

Já a função do tipo Gaussiana (GTO) pode ser escrita como:

$$G_{1s}(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2} \quad (84)$$

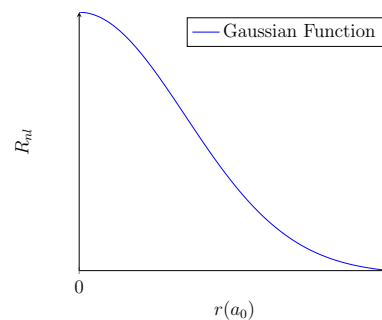


Figura 3: Representação esquemática de uma função Gaussiana.

Comparando os dois tipos de funções, nota-se que a de Slater descreve melhor o orbital atômico, porém, o custo computacional para calcular as integrais com esse tipo de função é muito alto. Por outro lado, as integrais envolvendo funções gaussianas são mais simples de se resolver, porém, elas não descrevem adequadamente o comportamento do orbital. Tendo em vista este problema, a melhor solução é fazer uma combinação linear de funções gaussianas (ϕ^{GF}), dando origem à chamada função gaussiana contraída (ϕ^{CGF}). Essas funções contraídas, normalmente são representadas por STO-LG que indica a construção de um orbital de Slater utilizando uma combinação linear de gaussianas, em que o "L" se refere a quantidade de funções combinadas [42], como podemos ver pelo seguinte exemplo:

$$\Phi_{STO-3G} = C_1\phi^{GF}(\alpha_1) + C_2\phi^{GF}(\alpha_2) + C_3\phi^{GF}(\alpha_3), \quad (85)$$

em que os coeficientes C são chamados coeficientes de contração,

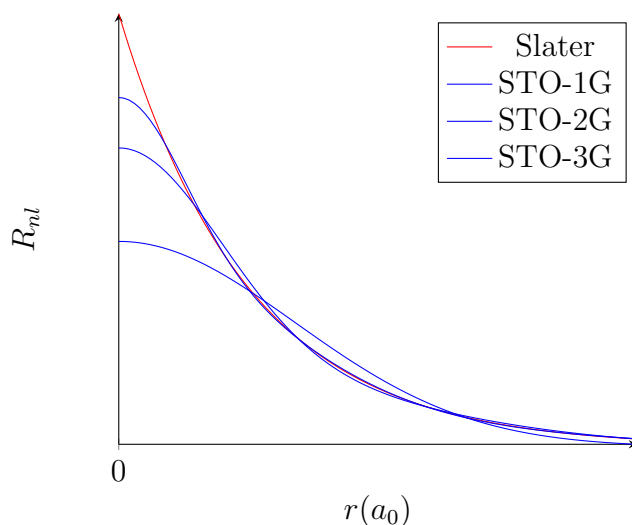


Figura 4: Comportamento das funções de base do tipo STO-LG.

Os elétrons da camada de valência de cada átomo constituem maior relevância durante o processo de formação da molécula, sendo assim, se torna necessário usar mais de uma função de base para cada orbital de valência. Como cada orbital da divisão possui diferentes contribuições espaciais, essa combinação permite que a densidade eletrônica ajuste sua extensão espacial de acordo com o ambiente molecular. Em contraposto, funções de bases mínimas não possuem flexibilidade para fazer este tipo de ajuste. Para Pople [34] os conjuntos de funções de base de valência podem ser representados por X-YZG em que X indica o número de Gaussianas que formam o conjunto de funções de base orbitais de cada átomo. Y e Z indicam que os orbitais de valência são formados por duas funções

de base cada, sendo uma combinação linear de Gaussianas. Dessa forma, os 2 números depois do hífen indicam que o conjunto de base é do tipo Duplo Zeta, caso a nomenclatura fosse do tipo X- YZWG seria Triplo Zeta e assim em diante. Assim, as funções de base de Pople podem ser listadas como

- 3-21G , 3-21G* , 3-21G** , 3-21+G , 3-21++G , 3-21+G* , 3-21+G** ;
- 4-21G , 4-31G;
- 6-21G, 6-31G, 6-31G* , 6-31+G* , 6-31G(3df, 3pd), 6-311G, 6-311G* ,6-311+G* ,

em que o símbolo * representa funções polarizadas para átomos pesados, + se refere a funções difusas. Os símbolos +* se referem à combinação entre os 2 tipos de função e ** inclui o átomo de hidrogênio. Dunning propõe um conjunto de funções de bases que atendem os critérios de convergência dos níveis de cálculo pós-Hartree-Fock [35]. Este conjunto de funções de base é representado por cc-pVNZ em que a porção **cc-p** indica *Correlation Consistent Polarization* e **V** indica *Valency Only*, **NZ** especifica o tipo de funções de base, sendo pVDZ duplo zeta, pVTZ triplo zeta e assim por diante, com N= D,T,Q,5,6 ..., podendo ser listada da seguinte forma

- cc-pVDZ → Duplo Zeta;
- cc-pVTZ → Triplo Zeta;
- cc-pVQZ → Quádruplo Zeta;
- cc-pV5Z → Quíntuplo Zeta;
- aug-cc-pV5Z → Quíntuplo Zeta com adição de funções difusas.

O último item da lista é de grande importância para este trabalho pois foi utilizado para análise eletrônica dos sistemas envolvendo HeLi e HeBe. A presença de funções de base difusas se deve ao fato de descreverem bem estados eletrônicos excitados, bem como sistemas com interações de longo alcance como é o caso das ligações de van der Waals.

2.8 Erro de Superposição de Conjunto de Base (BSSE)

O BSSE do inglês ("Basis Set Superposition Error") se mostra presente na maioria dos cálculos envolvendo estrutura eletrônica de aglomerados moleculares, principalmente para aqueles em que estes cálculos dependem de uma expansão da função de onda em termos de um conjunto de funções de base. Este erro se dá quando dois fragmentos A e B (átomos ou aglomerados) formam uma molécula AB. Os fragmentos isolados possuem maior energia que o sistema molecular formado, sendo necessário um gasto envolvido para se estabilizar as forças repulsivas na formação da molécula. Devido a superposição das funções de onda dos fragmentos há uma superestimação da energia de interação entre os mesmos, efeito este que vem sendo amplamente estudado em sistemas rígidos por forças intermoleculares, como moléculas de van der Waals [43]. Dessa forma, a energia de interação entre estes fragmentos pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$E_{interac\tilde{a}o}^{AB} = E_{AB}^{OPT} - (E_A^{OPT} + E_B^{OPT}), \quad (86)$$

onde E_A^{OPT} e E_B^{OPT} representam as energias dos fragmentos isolados e E_{AB}^{OPT} a energia da molécula formada, enquanto que OPT se refere a uma otimização na configuração dessas espécies químicas [44]. Assim, a correção da energia de interação consiste em adicionar um termo δ_{AB}^{BSSE} que compensa o decréscimo da energia devido a superposição

$$E_{interac\tilde{a}o}^{AB} = E_{AB}^{OPT} - (E_A^{OPT} + E_B^{OPT}) + \delta_{AB}^{BSSE}. \quad (87)$$

O método mais usual para realizar essa correção foi proposto por Boys e Bernardi [45] e é conhecido como correção *Counterpoise*. Como a descrição atômica dos fragmentos é feita em relação ao átomo vizinho, o *Counterpoise* consiste em criar "átomos fantasmas" sem elétrons e sem núcleo e fazer o cálculo das interações entre os fragmentos com relação a estes átomos. Dessa forma, o problema de superposição entre os fragmentos é contornado e pode ser representado por

$$\delta_{AB}^{BSSE}(CP^2) = E_A^F + E_B^F - E_A^{F*} - E_B^{F*}, \quad (88)$$

com F indicando os fragmentos que estão centrados na geometria AB e * representa os orbitais dos "átomos fantasmas". Assim, a generalização do método *Counterpoise* para n fragmentos é dada pela seguinte expressão

$$\delta_{AB}^{BSSE}(CP^n) = \sum_{i=1}^n (E_i^F - E_i^{F*}). \quad (89)$$

Sendo assim, uma forma de se aplicar a correção CP, seria utilizar a mesma função de base do complexo AB para cada um dos monômeros separados.

2.9 Deslocamento de Carga

O deslocamento de carga ou CD (*Charge-Displacement*) é um método que permite analisar o comportamento eletrônico de sistemas moleculares, sendo de grande relevância para o estudo em áreas como química computacional, física atômica e molecular, dentre outros. Inicialmente, o método foi desenvolvido para estudar ligações entre metais nobres e gases nobres, bem como ligações de hidrogênio, interações entre halogênios, calcogênios, dentre outros [46][47]. Normalmente, métodos que investigam esse caráter tendem a perder precisão para sistemas como baixas transferências de carga [48]. Como o presente trabalho investiga moléculas diatômicas com interação do tipo van der Waals, o deslocamento de carga foi analisado a partir de um eixo específico (eixo Z), para isso, foi utilizado o software Multiwfn que possibilita o cálculo da seguinte equação [49] [50] [51].

$$\Delta q(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^z \Delta \rho(x, y, z') dz' \quad (90)$$

onde $\Delta \rho$ representa a diferença de densidade eletrônica entre o complexo e os fragmentos isolados, e $\Delta q(z)$ define ao longo do eixo Z a quantidade de carga que se move em um plano perpendicular ao eixo da ligação dos fragmentos. Sendo assim, se $\Delta q(z) < 0$, ocorre transferência de carga da esquerda para direita do eixo-z escolhido e se $\Delta q(z) > 0$, ocorre o processo contrário [52]. Dessa forma, a equação se mostra útil para mapear a direção e magnitude da nuvem eletrônica para a análise da formação do complexo. Neste trabalho, o cálculo da densidade foi feito via pacote computacional *Gaussian09* com nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.

2.10 *Improved Lennard Jones*

Muito utilizada em simulações envolvendo a dinâmica molecular, o modelo de Lennard-Jones (LJ) surge primeiramente com os estudos de Jones a respeito da natureza das forças intermoleculares envolvendo gases nobres e sua ideia de se utilizar potências que variavam com R^{-n} e R^{-m} [53]. Anos depois com a colaboração de Lennard, e se baseando na teoria de London [54] de que as interações de dispersões entre as moléculas decaía com R^6 , foi desenvolvido o potencial LJ, dado pela equação abaixo [55]

$$V_{LJ}(R) = D_e \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^n - \frac{m}{n-m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^m \right], \quad (91)$$

em que n e m são parâmetros ligados a natureza do sistema molecular, R_e é a posição de equilíbrio do sistema, R a distância internuclear e D_e a energia de dissociação da molécula. Para um sistema do tipo neutro-neutro $n = 12$ e $m = 6$ e o potencial toma a seguinte forma

$$V_{LJ}(R) = D_e \left[\left(\frac{R_e}{R} \right)^n - 2 \left(\frac{R_e}{R} \right)^m \right]. \quad (92)$$

Com o avanço das pesquisas referentes a dinâmica de sistemas moleculares, mais especificamente em relação as curvas e superfícies de energia potencial, o modelo de Lennard-Jones foi incrementado e ficou conhecido na literatura como “*Improved Lennard-Jones*”. A forma analítica ILJ consegue corrigir o modelo LJ principalmente na região assintótica da curva de energia potencial e o mesmo é definido pela seguinte equação [56]:

$$V_{ILJ}(R) = D_e \left[\frac{m}{n(R)-m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R)-m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^m \right], \quad (93)$$

em que $n(R) = \beta + 4 \left(\frac{R}{R_e} \right)^2$ e β é um parâmetro relacionado a dureza da ligação, que é experimentalmente colocado como 9 para sistemas envolvendo gases nobres [57]. Para diferentes tipos de sistemas m assume certos valores. Para moléculas formadas por duas espécies neutras, o parâmetro m assume o valor de seis. Para moléculas formadas por uma espécie neutra e outra iônica, m é igual a quatro e para sistemas formados por duas espécies iônicas m recebe o valor um. As derivadas de segunda à sétima ordem, úteis para o cálculo das constantes espectroscópicas via método de Dunham, são mostradas no Apêndice B deste trabalho.

2.11 *Forma analítica de Rydberg*

As curvas de energia potencial dos sistemas moleculares formadas por espécies nêutras e iônicas podem ser melhores representadas pela seguinte forma analítica de Rydberg [58]:

$$V(R) = -D_e \left[1.0 + \sum_{i=1}^n c_i (R - R_e)^i \right] \exp[-c_1 (R - R_e)], \quad (94)$$

em que D_e se refere à energia de dissociação do sistema, R_e a distância de equilíbrio, R a distância internuclear e n representa o grau do polinômio que compõe a forma analítica. As constantes c_i são determinadas ajustando esta forma analítica a um conjunto de energias eletrônica *ab initio*. O ajuste é feito por um programa construído na linguagem Fortran via método de Powell [59] de forma que os coeficiente c_i são escolhidos de forma que a forma analítica seja o mais próxima possível dos pontos *ab initio*.

2.12 Sistema de dois corpos

Conhecida a forma analítica que descreve a curva de energia potencial de um sistema molecular, pode-se em seguida resolver dentro da aproximação de Born-Oppenheimer a equação de Schrödinger nuclear e, assim, descrever o movimento dos núcleos (dinâmica) deste sistema. Desta forma, torna-se importante resolver a seguinte equação de Schrödinger nuclear [60]:

$$\hat{H}\chi(R) = E\chi(R) \quad (95)$$

ou mais explicitamente:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_A \nabla_A^2 + \sum_{A,B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(R) \right] \chi(R) = E\chi(R) \quad (96)$$

em que a energia potencial nuclear é escrita da seguinte forma:

$$V(R) = \sum_{A,B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(R), \quad (97)$$

onde $\varepsilon(R)$ representa a curva de energia potencial. Para um sistema de composto por dois corpos tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2m_1} \sum_1 \nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2} \sum_2 \nabla_2^2 + V(R_1, R_2) \right] \chi(R_1, R_2) = E\chi(R_1, R_2). \quad (98)$$

Escrevendo a equação nuclear em termos da coordenada relativa entre os dois corpos e a coordenada de centro de massa, sabendo que $\vec{R}_{rel} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ e $(m_1 + m_2)R_{cm} = m_1 R_1 + m_2 R_2$, obtém-se:

$$\left[-\frac{1}{2M} \nabla_{R_{cm}}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{R_{rel}}^2 + V(R_{rel}) \right] \chi(R_{cm}, R_{rel}) = E\chi(R_{cm}, R_{rel}) \quad (99)$$

Para solucionar essa equação diferencial de segunda ordem, utilizamos o método de separação de variáveis, de forma que $\chi(R_{cm}, R_{rel}) = \Gamma(R_{cm})\Theta(R_{rel})$. Com isso tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2M} \nabla_{R_{cm}}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{R_{rel}}^2 + V(R_{rel}) \right] \Gamma(R_{cm})\Theta(R_{rel}) = E\Gamma(R_{cm})\Theta(R_{rel}). \quad (100)$$

Dividindo ambos os lados da equação acima por $\Gamma(R_{cm})\Theta(R_{rel})$, chega-se na expressão:

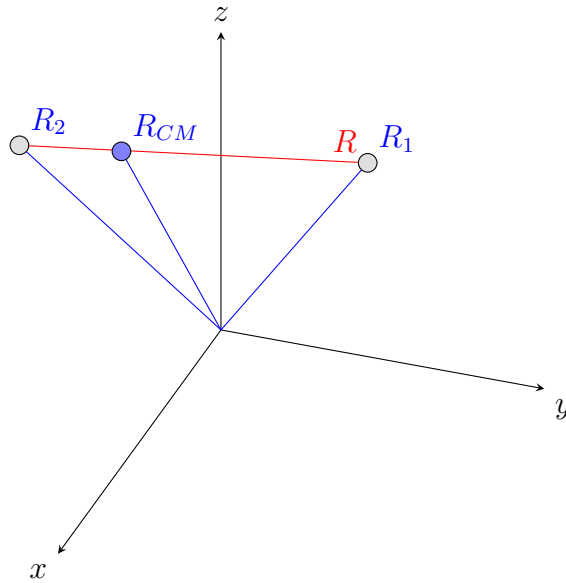


Figura 5: Representação esquemática de um sistema de dois corpos

$$\left[-\frac{1}{2M\Gamma(R_{cm})} \nabla_{R_{cm}}^2 \Gamma(R_{cm}) - \frac{1}{2\mu\Theta(R_{rel})} \nabla_{R_{rel}}^2 \Theta(R_{rel}) + V(R_{rel}) \right] = E \quad (101)$$

Para que a equação acima seja satisfeita, faz-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla_{R_{rel}}^2 \Theta(R_{rel}) + V(R_{rel})\Theta(R_{rel}) = E_{int}\Theta(R_{rel}) \quad (102)$$

Para aproveitar a simetria esférica do potencial, utiliza-se as coordenadas esféricas, $\Theta(R_{rel}) \rightarrow \Theta(R, \theta, \phi)$ e pode-se escrever $\Theta(R_{rel}) = \zeta(R_{12})Y(\theta, \phi)$. Da mesma maneira, é possível separar o laplaciano em coordenadas esféricas em duas partes, sendo uma angular e outra radial.

Dessa forma, pode-se escrever:

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla_{R_{rel}}^2 (\zeta(R_{12})Y(\theta, \phi)) + V(R)\zeta(R_{12})Y(\theta, \phi) = E_{int}\zeta(R_{12})Y(\theta, \phi). \quad (103)$$

Em coordenadas esféricas, o laplaciano pode ser dividido em uma parte angular e outra radial $\nabla_{R_{rel}}^2 = \frac{1}{R^2}(\nabla_R^2 - J^2)$, e assim, consegue-se:

$$-\frac{1}{2\mu R^2}(\nabla_R^2 - J^2)\zeta(R_{12})Y(\theta, \phi) + V(R)\zeta(R_{12})Y(\theta, \phi) = E_{int}\zeta(R_{12})Y(\theta, \phi). \quad (104)$$

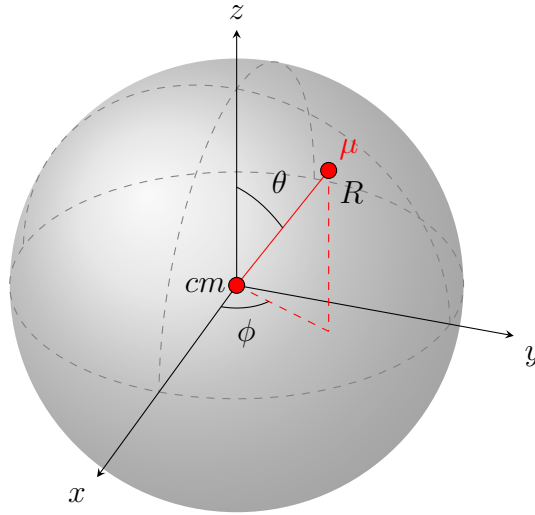


Figura 6: Sistema de 2 corpos representado em coordenadas esféricas em termos da massa reduzida e do centro de massa do sistema.

Sabendo que $J^2 Y(\theta, \phi) = j(j+1)Y(\theta, \phi)$ e dividindo ambos os lados da equação por $\zeta(R_{12})Y(\theta, \phi)$, obtém-se:

$$-\frac{1}{2\mu R^2} \frac{\nabla_R^2(\zeta(R_{12}))}{\zeta(R_{12})} + \frac{1}{2\mu R^2} \frac{j(j+1)(Y(\theta, \phi))}{Y(\theta, \phi)} + V(R) = E_{rov} \quad (105)$$

Tomando como o potencial nuclear efetivo $V_{ef}(R) = \frac{j(j+1)}{2\mu R^2} + V(R)$, chega-se na equação:

$$-\frac{1}{2\mu R^2} \nabla_R^2 \zeta(R_{12}) + V_{ef}(R)\zeta(R_{12}) = E_{rov}\zeta(R_{12}). \quad (106)$$

Para resolver a equação acima se recorrerá ao método variacional, o qual permitirá transformar essa equação diferencial de segunda ordem em uma equação matricial de autovetor e autovalor.

2.13 Aplicação do método variacional

Para transformar a Equação 106 numa equação matricial, expande-se a função de onda radial em termos de um conjunto de funções de base conhecidas:

$$\zeta(R_{12}) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(R_{12}). \quad (107)$$

Substituindo a equação acima na Equação (106), tem-se

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 \left(\sum_i^N c_i \phi_i(R_{12}) \right) + V_{ef} \left(\sum_i^N c_i \phi_i(R_{12}) \right) = E \left(\sum_i^N c_i \phi_i(R_{12}) \right). \quad (108)$$

Multiplicando ambos os lados por $\phi_j^*(R_{12})$ e integrando em dR , tem-se

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left(\sum_i^N c_i \int dR \phi_j^*(R_{12}) \nabla_R^2 \phi_i(R_{12}) \right) + \left(\sum_i^N c_i \int dR \phi_j^*(R_{12}) V_{ef} \phi_i(R_{12}) \right) \\ = E \left(\sum_i^N c_i \int dR \phi_j^*(R_{12}) \phi_i(R_{12}) \right), \end{aligned} \quad (109)$$

Em que o primeiro termo se refere ao termo cinético, o segundo ao termo de potencial efetivo e o terceiro ao termo de sobreposição. Reescrevendo a Equação (109), fica mais evidente a sua forma matricial:

$$\sum_i^N T_{ji} c_i + \sum_i^N V_{ji} c_i = E \sum_i^N S_{ji} c_i. \quad (110)$$

Para resolver numericamente a Equação 110, foi empregado o método da variável discreta - DVR (do inglês *Discrete Variable Representation*).

2.14 Método da Representação da Variável Discreta (DVR)

O DVR é um método que proporciona a análise e solução precisa de sistemas quânticos dinâmicos. Para o sistema de dois corpos descrito no tópico 2.12, o DVR utiliza das quadraturas gaussianas para construir os elementos de matriz cinética e potencial [61]. Para isso, é necessário expandir a função de onda em um conjunto de funções de base conhecida do tipo

$$|\bar{\Psi}_{teste}\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\phi_i\rangle. \quad (111)$$

Sendo assim, encontrar uma solução precisa para $\zeta(R_{12})$ requer uma expansão finita em termos de funções de base conhecidas, o que permite o truncamento dos elementos de matriz do sistema. Tal expansão é feita em torno das quadraturas gaussianas, dessa forma o cálculo dos elementos de matriz cinética e potencial do sistema é feito por integração com base no número de quadraturas e não de forma contínua [62]. Utilizando um novo conjunto de funções de base $f_i(R_k)$ referentes às quadraturas, que satisfazem a seguinte relação:

$$f_i(R_k) = \delta_{ik} \quad (112)$$

em que R_k com $k = 1, 2, 3, \dots, n$ se refere aos pontos das quadraturas. Dessa forma, a função $\zeta(R_{12})$ pode ser representada por:

$$\zeta(R_{12}) \cong \sum_j c_j \phi_j(R). \quad (113)$$

Para facilitar a notação, adota-se $R_{12} = R$ e o conjunto $f_j(R)$ obedece a relação de fechamento em que $\sum_j |f_j\rangle\langle f_j| = \mathbf{1}$ onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade. Dessa forma,

$$\phi_i(R) = \langle R|\phi_i\rangle \quad (114)$$

$$\phi_i(R) = \sum_j \langle R|f_j\rangle\langle f_j|\phi_i\rangle \quad (115)$$

$$\phi_i(R) = \sum_j \phi_j(R)\langle f_j|\phi_i\rangle. \quad (116)$$

$\langle f_j|\phi_i\rangle$ pode ser representado pelos pontos R_k de uma quadratura com peso ω_k dado por:

$$\langle f_j|\phi_i\rangle = \omega_k f_j^*(R)\phi_i(R_k). \quad (117)$$

Sabendo da relação de ortonormalidade das bases $f_i(R_k) = \delta_{ik}$ é possível reorganizar a equação afim de se obter uma expressão para o peso ω_k [63]:

$$\phi_i(R) = \omega_k \sum_j f_j(R) f_j^*(R). \quad (118)$$

Para um determinado ponto da quadratura em que $R = R_k$, ω_k pode se representado por:

$$\omega_k = \frac{1}{\sum_j f_j^*(R_k) f_j(R_k)}. \quad (119)$$

Porém, para normalizar essas funções é necessário fazer a seguinte substituição:

$$\bar{\phi}_i(R) = \lambda \phi_i(R). \quad (120)$$

Pela normalização $\langle \bar{\phi}_i(R) | \bar{\phi}_i(R) \rangle = 1$, o que leva a:

$$\lambda^2 \omega_k^2 |\phi_i(R)|^2 = 1 \quad (121)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\omega_k}}. \quad (122)$$

Assim, a função de base normalizada e representada em termos dos pontos da quadratura pode ser dada por:

$$\bar{\phi}_i(R) = \sqrt{\omega_k} \sum_j f_j(R) f_j^*(R). \quad (123)$$

Dessa forma, a partir da primeira expansão, obtem-se um conjunto de base discreto $\bar{\phi}_i(R)$ e assim, é possível expressar $\zeta(R)$ em termos das quadraturas gaussianas:

$$\zeta(R) \approx \sum_j c_j \bar{\phi}_j(R). \quad (124)$$

2.15 Cálculo dos elementos da matriz energia potencial

Os elementos da matriz potencial podem ser representados por[64]:

$$V_{ji} = \int_a^b dR \bar{\phi}(R)_j^* V_e f(R) \bar{\phi}(R)_i. \quad (125)$$

Dessa forma, a matriz energia potencial pode ser representada da seguinte forma:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} & \dots & V_{1n} \\ V_{21} & V_{22} & \dots & V_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1} & V_{n2} & \dots & V_{nn}. \end{bmatrix} \quad (126)$$

Adotando as expressões dos elementos, obtém-se:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_a^b dR \bar{\phi}_1(R)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_1(R) & \dots & \int_a^b dR \bar{\phi}_1(R)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_n(R) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_a^b dR \bar{\phi}_n(R)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_1(R) & \dots & \int_a^b dR \bar{\phi}_n(R)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_n(R). \end{bmatrix} \quad (127)$$

Utilizando o conjunto de base discreta, em termos das quadraturas gaussianas, os elementos da matriz energia potencial passam a ser calculados por:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{\phi}_1(R_k)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_1(R_k) & \dots & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{\phi}_1(R_k)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_n(R_k) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{\phi}_n(R_k)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_1(R_k) & \dots & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{\phi}_n(R_k)^* V_e f(R_{12}) \bar{\phi}_n(R_k). \end{bmatrix} \quad (128)$$

Devido as funções serem ortonormais ($\phi_i(R_k) = \delta_{ik}$) a matriz se reduz a:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & V_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & V_{nn}. \end{bmatrix} \quad (129)$$

O método DVR se encarrega de diagonalizar a matriz potencial afim de se obter os seus respectivos autovalores.

2.16 Cálculo dos elementos da matriz energia cinética

Pode-se também calcular os elementos da matriz energia cinética em termos das quadraturas gaussianas. Para realizar estes cálculos, serão utilizadas quadraturas igualmente espaçadas, de forma que cada ponto R_k pode ser representado por:

$$R_k = a + \frac{b-a}{N}k \quad (k = 1, 2, 3, \dots, N-1), \quad (130)$$

em que R_k é um ponto da malha igualmente espaçada e N é o número total de quadraturas. Na região do poço da energia potencial, o problema se torna análogo ao de uma partícula presa em um poço quadrado com barreira infinita, sendo assim, a função de onda que melhor descreve o estado dessa partícula pode ser dada por [65], [66]:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right]. \quad (131)$$

Os elementos de matriz energia cinética T_{ij} são dados por:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle. \quad (132)$$

Inserindo a relação de fechamento $\sum_j |f_j\rangle\langle f_j| = \mathbf{1}$, obtém-se:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \sum_n^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | | R_j \rangle \\ T_{ij} &= \sum_n^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle f_n(R_j). \end{aligned} \quad (133)$$

Sabendo que o operador de energia cinética \hat{T} é dado por

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \quad (134)$$

Resolvendo a expressão (133) pelo método das quadraturas, chega-se na seguinte expressão:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{b-a}{N} \right] \sum_n^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (135)$$

A derivada de segunda ordem tem a seguinte forma

$$\frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} = -\left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right). \quad (136)$$

Dessa forma, os elementos de matriz cinética passam a ser representados por

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_n^{N-1} \text{sen} \left(\frac{n\pi(R_i - a)}{b-a} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right) \quad (137)$$

De acordo com a Equação (130), $(R_i - a) = \frac{(b-a)i}{N}$ e $(R_j - a) = \frac{(b-a)j}{N}$. Assim, os elementos de matriz passam a ter uma forma mais simplificada:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_n^{N-1} \sin \frac{n\pi i}{N} \sin \frac{n\pi j}{N}. \quad (138)$$

Após uma série de manipulações algébricas, os elementos de matrizes passam a ser representados por:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{2} \frac{(-1)^{i-j}}{(b-a)^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \frac{\pi(i-j)}{N}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi(i+j)}{N}} \right] && \text{para } i \neq j \\ T_{ij} &= \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{2N^2 + 1}{3} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi i}{N}} \right] && \text{para } i = j. \end{aligned} \quad (139)$$

Dessa forma, se torna possível determinar os elementos da matriz cinética de forma analítica.

2.17 Espectro Puramente Vibracional

Utilizando a aproximação para um problema de dois corpos e analisando o sistema em relação ao centro de massa, tem-se que a energia de vibração do mesmo pode ser aproximada a partir do modelo do oscilador harmônico quântico, que tem as energias determinadas pela seguinte forma [67]

$$E_\nu = hcw_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (140)$$

em que ν é o número quântico vibracional que só pode assumir valores inteiros, assim $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots, n$. A energia necessária para que ocorra a transição de um nível vibracional para o outro pode ser representada por:

$$\Delta E_\nu = E_{n+1} - E_n \quad (141)$$

$$\Delta E_\nu = hcw_e \left(n + 1 + \frac{1}{2} - n - \frac{1}{2} \right) \quad (142)$$

$$\Delta E_\nu = hcw_e. \quad (143)$$

Dessa forma, a energia necessária para a transição entre os níveis consecutivos independe do número quântico ν . Ao analisar a curva de energia potencial de um sistema molecular, é perceptível que ela se comporta de acordo com a distância intermolecular R . A energia do oscilador harmônico quântico descreve muito bem a faixa de valores em que $R \approx R_e$, porém, para distâncias intermoleculares maiores o comportamento anarmônico e assintótico prevalece. Dessa forma, é preciso lançar mão de um potencial que descreva bem ambos os comportamentos, sendo uma boa escolha o potencial de Morse, dado pela seguinte equação [68]:

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\beta(R-R_e)} \right]^2, \quad (144)$$

onde D_e é a energia de dissociação da molécula e β é um parâmetro que está relacionado ao alcance do potencial [69]. Expandindo $V(R)$ em termos de uma série de potências em torno de $R = R_e$ verifica-se que

$$V(R) = D_e \beta^2 \left(R - R_e \right)^2. \quad (145)$$

Dessa forma, $V(R)$ se assimila muito ao potencial do oscilador harmônico quântico. Utilizando essa expressão para resolução da equação de Schrödinger (106) tem-se que a

expressão para a energia de vibração do sistema é dada pela seguinte expressão:

$$E_{\nu,j} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 hc\omega_e y_e + \dots \quad (146)$$

Que se comparada com a Equação (140) possui correções devido ao comportamento anarmônico, sendo que $w_e x_e$ e $w_e y_e$ são constantes espectroscópicas anarmônicas de vibração que possuem unidade de inverso de comprimento. Dessa forma, é possível reescrever a energia do sistema (146) em cm^{-1} como

$$E_{\nu,j} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (147)$$

2.18 Espectro Puramente Rotacional

Para prever a energia de rotação de um sistema molecular diatômico, é comumente utilizado o modelo de rotor rígido linear quântico, que está intimamente ligado com o momento de inércia I e massa reduzida $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ da molécula. Com isso é possível representar a energia de rotação do diátomo com relação as grandezas acima, da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2. \quad (148)$$

Como se trata de um sistema em rotação, a parte angular do laplaciano atua no autoestado como um operador de momento angular, da seguinte forma

$$\hat{H}|j, \bar{m}_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1)|j, \bar{m}_j\rangle, \quad (149)$$

sendo que j é o número quântico rotacional, podendo assumir apenas valores inteiros $j = 0, 1, 2, 3, \dots, n$. Dessa forma, a energia de rotação do sistema é descrita como

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1) \quad (150)$$

As transições entre os níveis energéticos de rotação induzidas por dipolo elétrico só acontecem para níveis consecutivos já que $\Delta j = \pm 1$. Sendo assim, a energia de transição entre níveis consecutivos é dada por:

$$\Delta E_j = E_{j+1} - E_j \quad (151)$$

$$\Delta E_j = \frac{\hbar^2}{2I}(j+1)(j+2) - \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1) = \frac{\hbar^2}{I}(j+1). \quad (152)$$

Sendo assim, é possível determinar a constante espectroscópica rotacional em cm^{-1} como [70]:

$$B_e = \frac{\hbar}{2Ihc} \quad (153)$$

ou em termos da posição de equilíbrio como

$$B_e = \frac{\hbar}{2\mu R_{eq}^2 hc}. \quad (154)$$

2.19 Espectro Rovibracional

Com base no tratamento feito nos tópicos 2.17 e 2.18 a respeito do movimento vibracional e rotacional de um sistema molecular e levando em conta que ambos os movimentos ocorrem simultaneamente, se torna necessário acoplá-los de forma a unificar estes tratamentos. Este movimento acoplado é chamado de movimento rovibracional [71].

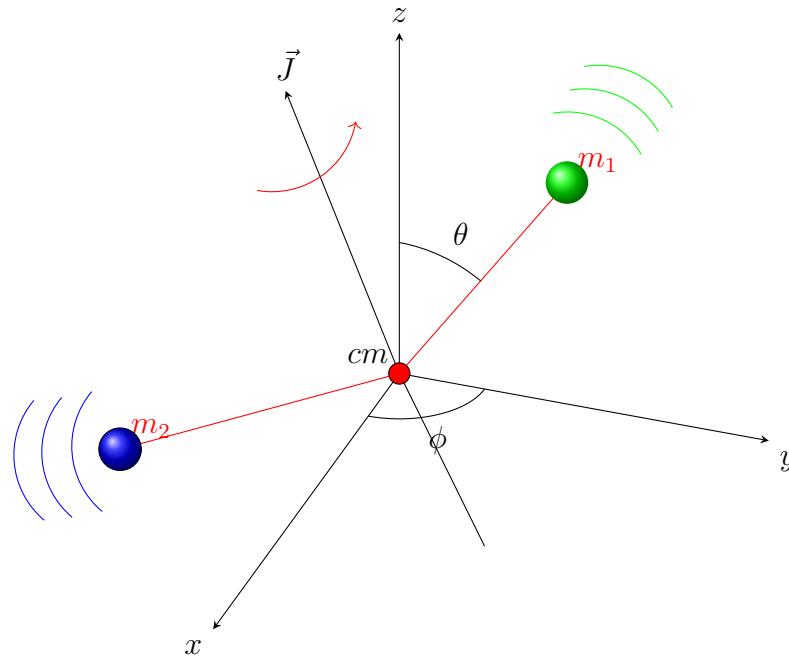


Figura 7: Representação rovibracional de um sistema de dois corpos.

Dessa forma, o hamiltoniano do sistema rovibracional é representado pela união do modelo de oscilador hamônico quântico com o rotor rígido:

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (155)$$

Como o movimento de vibração altera a distância intermolecular R , isso altera diretamente o momento de inércia do sistema e, conseqüentemente, sua rotação. Dessa forma, existe uma dependência da constante rotacional B_e com o número quântico vibracional ν , de forma que se pode fazer uma expansão em torno de $\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$, tem-se que

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots, \quad (156)$$

Em que B_ν é a constante rotacional corrigida e α_e e γ_e são chamadas de constantes espectroscópicas de acoplamento rovibracionais. Sendo assim, é possível representar as energias rovibracionais do sistema como [72]:

$$\begin{aligned}
E_{(\nu,J)} = & \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \\
& + \left[B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots
\end{aligned} \tag{157}$$

Para se obter os valores das energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ é preciso solucionar a equação de Schrödinger nuclear. Com os valores de $E_{(\nu,J)}$ se torna possível obter os valores das constantes espectroscópicas $w_e, w_e x_e, w_e y_e, \alpha_e$ e γ_e a partir do seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{24} [141 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 93 (E_{2,0} - E_{0,0}) + 23 (E_{3,0} - E_{0,0})] \\
\omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 11 (E_{2,0} - E_{0,0}) + 3 (E_{3,0} - E_{0,0})] \\
\omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3 (E_{1,0} - E_{0,0}) - 3 (E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{0,0})] \\
\alpha_e &= \frac{1}{8} [-12 (E_{1,1} - E_{0,1}) + 4 (E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{4} [-2 (E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e],
\end{aligned} \tag{158}$$

Pelas equações acima, nota-se a necessidade de se ter conhecimento de no mínimo quatro valores de $E_{(\nu)}$. Assim, é necessário que o sistema possua no mínimo 4 níveis de energia em seu poço de potencial para que sejam determinadas as constantes espectroscópicas.

2.20 Método de Dunham

As constantes espectroscópicas rovibracionais podem ser também obtidas pelo método de Dunham. Para isso, Dunham propôs uma solução para a Equação (106) utilizando o método Wentzel-Brillouin-Kramers (WKB) juntamente com a expansão do potencial nuclear efetivo o $V(R)$ em termos de uma série de potência [73]:

$$V(R) = C_0 \left[\frac{R - R_e}{R_e} \right]^2 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left[\frac{R - R_e}{R_e} \right]^n \right), \quad (159)$$

em que $C_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}$ e B_e corresponde a constante rotacional. A partir da solução da equação de Schrödinger nuclear, as energias rovibracionais do sistema podem ser descritas por [74]

$$E_{Dunham}(\nu, J) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} Y_{ij} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1)]^j, \quad (160)$$

com ν representando o número quântico vibracional do sistema, enquanto J representa o número quântico rotacional. Comparando esse resultado com o que se obtém na Equação (157), percebemos a equivalência de Y_{ij} com as constantes espectroscópicas da seguinte forma:

$$Y_{10} \approx w_e \quad e \quad Y_{20} \approx -w_e x_e \quad e \quad Y_{01} \approx B_e \quad (161)$$

$$Y_{11} \approx -\alpha_e \quad e \quad Y_{30} \approx w_e y_e \quad e \quad Y_{21} \approx y_e \quad (162)$$

Dessa forma, é possível representar os coeficientes Y_{ij} em termos de c_n :

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \left(\frac{B_e}{8} \right) \left(\frac{3c_2 - 7c_1^2}{4} \right) \\ Y_{10} &= w_e \left[1 + \left(\frac{w_e^2}{4B_e} \right) \left(25c_4 - \frac{95c_1c_3}{2} - \frac{67c_2^2}{4} + \frac{459c_1^2c_2}{8} - \frac{1155c_1^4}{64} \right) \right] \\ Y_{20} &= \frac{B_e}{2} \left[3 \left(c_2 - \frac{5c_1^2}{4} \right) + \left(\frac{B_e^2}{2w_e^2} \right) \left(245c_6 - \frac{1365c_1c_5}{2} - \frac{885c_3^2}{8} - \frac{1085c_3^2}{4} + \frac{8535c_1^2c_4}{8} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1707c_1^2c_4}{8} + \frac{7335c_1c_2c_3}{8} - \frac{23865c_1^3c_3}{16} - \frac{62013c_1^2c_2^2}{32} + \frac{239985c_1^4c_4}{128} - \frac{209055c_1^6}{512} \right) \right] \\ Y_{30} &= \left(\frac{B_e^2}{2w_e^2} \right) \left(10c_4 - 35c_1c_3 - \frac{17c_2^2}{2} + \frac{255c_1^2c_2}{4} - \frac{705c_4}{32} \right) \quad (163) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{40} &= \left(\frac{5B_e^2}{w_e^2} \right) \left(\frac{7c_6}{2} - \frac{63c_1c_5}{4} - \frac{33c_2c_4}{4} + \frac{63c_3^2}{8} + \frac{543c_1^2c_4}{16} + \frac{75c_2^3}{16} + \frac{75c_2^3}{16} \right. \\
&\quad \left. + \frac{483c_1c_2c_3}{8} - \frac{1953c_1^3c_3}{32} - \frac{4989c_1^2c_2^2}{64} + \frac{23265c_1^4c_2}{256} - \frac{23151c_1^6}{1024} \right) \\
Y_{01} &= B_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{2w_e^2} \right) \left(15 + 14c_1 - 9c_2 + 15c_3 - 23c_1c_2 + 21 \left(\frac{c_1^2 + c_1^3}{2} \right) \right) \right] \\
Y_{11} &= \frac{B_e^2}{w_e^2} \left[6 \left(1 + c_1 \right) + \left(\frac{B_e^2}{w_e^2} \right) \left(175 + 285c_1 \frac{335c_2}{2} + 190c_3 - \frac{225c_4}{2} + 175c_5 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{2295c_1^2}{2} - 459c_1c_2 - \frac{1425c_1c_3}{4} - \frac{795c_1c_4}{2} + \frac{1005c_2^2}{8} - \frac{715c_2c_3}{2} + \frac{1155c_1^3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{9639c_1^2c_2}{16} + \frac{5145c_1^2c_3}{8} + \frac{4677c_1c_2^2}{8} - \frac{14259c_1^3c_2}{16} + 31185 \frac{(c_1^4 + c_1^5)}{128} \right) \right] \\
Y_{21} &= \left(\frac{6B_e^3}{w_e^2} \right) \left(5 + 10c_1 - 3c_2 + 5c_3 - 13c_1c_2 + 15 \left(\frac{c_1^2 + c_1^3}{2} \right) \right) \\
Y_{31} &= \left(\frac{20B_e^4}{w_e^3} \right) \left(7 + 21c_1 - \frac{17c_2}{2} + 14c_3 - \frac{9c_4}{2} + 7c_5 + \frac{225c_1^2}{8} \right. \\
&\quad \left. - 45c_1c_2 + \frac{105c_1c_3}{4} - \frac{51c_1c_4}{2} + \frac{51c_2^2}{8} - \frac{45c_2c_3}{2} + \frac{141c_1^3}{4} \right. \\
&\quad \left. - \frac{945c_1^2c_2}{16} + \frac{435c_1^2c_3}{8} + \frac{411c_1c_2^2}{8} - \frac{1509c_1^3c_2}{16} + 3087 \frac{(c_1^4 + c_1^5)}{128} \right).
\end{aligned} \tag{164}$$

Dessa forma, para calcular as energias rovibracionais do sistema via método de Dunham, é necessário estabelecer um limite para os somatórios da Equação (166) bem como calcular os coeficientes Y_{ij} e os parâmetros c_n . Os parâmetros podem ser determinados a partir da derivadas do Potencial de Dunham $V_{Dunham}(R)$ para $R = Re$, por

$$c_0 = \frac{Re}{2} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right) \tag{165}$$

$$c_n = \frac{Re^{n+1}}{c_0(n+2)!} \left(\frac{d^{n+2}V(R)}{dR^{n+2}} \right). \tag{166}$$

Sendo assim, é necessário determinar as constantes de segunda a sétima ordem para determinação das constantes espectroscópicas via método de Dunham.

2.21 Tempo de Vida

Tendo conhecimento dos valores da energia de dissociação do sistema D_e , da constante espectroscópica harmônica de vibração ω_e e da energia de ponto zero do sistema $E_{(0,0)}$ é possível determinar o tempo de vida do sistema [75] com base na taxa térmica, similar a proposta de Slater:

$$K(T) = \omega_e e^{-\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}}, \quad (167)$$

em que R corresponde a constante dos gases ideais e T a escala absoluta de temperatura do sistema. Sabendo que o tempo de vida corresponde ao inverso da taxa $\tau(T) = \frac{1}{K(T)}$, pode-se escrever:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}}. \quad (168)$$

A dissociação de um gás é chamada de reação unimolecular sendo uma descrição puramente dinâmica, sendo realizada uma análise vibracional completa do sistema. Considerando um sistema a pressões altas e intermediárias, o processo de dissociação ocorre quando a coordenada de interação atinge um comprimento crítico devido a vibração da molécula, sendo este limite determinado pelo parâmetro De . Para Wolfgang [76], uma molécula que possua um poço de potencial profundo o suficiente para manter um tempo de vida acima de um picossegundo, pode ser considerada uma molécula estável.

3 METODOLOGIA

3.1 Detalhes Computacionais

As energias eletrônicas dos sistemas em estudo foram determinadas resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica variando a distância internuclear da região de forte interação (núcleos bem próximos), passando pela configuração de equilíbrio e chegando até a região assintótica ou região de atração de longo alcance (onde os núcleos estão muito distantes um do outro). Para tanto, foram utilizados o método CCSD(T), o conjunto de funções de base de Dunning aug-cc-pV5Z e a correção CP como implementados no pacote computacional *Gaussian09* [77]. Em seguida, estas energias foram ajustadas para duas formas analíticas (Rydberg generalizada e ILJ) por meio do método da determinação dos coeficientes ajustáveis de Powell.

Para determinar o deslocamento de carga de cada sistema (Eq. 90) foi necessário antes de tudo o cálculo da densidade eletrônica das espécies separadas (que vão formar o agregado) e do agregado na configuração de equilíbrio. Para todos os sistemas, as densidades foram calculadas usando o nível CCSD(T)/aug-cc-pV5Z/com correção CP via pacote computacional *Gaussian16*. Em seguida, a Eq. 90 foi resolvida utilizando o programa computacional Multiwfn [78].

Para a determinação das espécies doadoras e receptoras na formação de todos os agregados formados (nas suas configurações de equilíbrio), utilizou-se o método NBO, como disponível no programa computacional *Gaussian09* e utilizando o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pV5Z/CP.

A decomposição da energia eletrônica em termos da energia eletrostática, troca, difusão e dispersão foi realizada através do SAPT de acordo com o código computacional *Psi4* [79]. No presente trabalho, foi empregado o SAPT0 para os sistemas HeLi e HeBe⁺ (camada aberta) e SAPT2+3(CCD)DMP2 para sistemas HeLi⁺, HeBe₂⁺ e HeBe (camada fechada).

Por fim, para os cálculos das energias rovibracionais (via solução da Eq. de Schrödinger nuclear com o método DVR), constantes espectroscópicas (via método Dunham e Equação (158)) e tempo de vida (Equação (168)) foram determinados via programas computacionais (em linguagem de programação FORTRAN) escritos pelo nosso grupo de pesquisa. Grandezas importantes como as massas reduzidas dos sistemas estudados estão presentes no Apêndice B deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Configuração de Equilíbrio

A Tabela 1 mostra as distâncias de equilíbrio (R_e) e as energias de dissociação (D_e) calculadas com o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pV5Z (com correção CP) para os agregados HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados previstos pelas *Empirical Correlation Formulas* (ECF)[80], [81] e por dados experimentais (no caso dos sistemas HeLi e HeLi⁺).

A abordagem ECF fornece os recursos fundamentais de interações do tipo não-covalentes, bem como as distâncias de equilíbrio e energias de dissociação decorrentes do balanço entre interações de repulsão e de atração (dispersão/indução), fazendo uso apenas de propriedades físicas fundamentais dos pares interagentes, como a polarizabilidade eletrônica e carga permanente dos pares envolvidos.

Pela Tabela 1 é possível notar que há uma boa concordância entre os resultados teóricos calculados via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z (com correção CP) e os dados experimentais presentes na literatura. Para todos os sistemas, os resultados dos cálculos *ab initio* e os previstos pelo ECF são concordantes dentro da incerteza mutua dos métodos utilizados (no caso do sistema HeLi os valores de D_e diferem por 0.21 meV = 0.0048 kcal/mol), exceto para o HeBe⁺ em que a diferença do parâmetro R_e (cerca de 20%) é muito grande.

Systems	R_e (Å)	Exp.	D_e (meV)	Exp.
HeLi	6.10 (5.60)	6.00[6]	0.1841 (0.39)	
HeLi ⁺	1.92 (1.90)	1.97[82],1.96[83], [84],1.92[85]	73.69 (83.00)	72.00[82],78.06[83], [85],73.72[84]
HeBe	4.70 (4.30)		0.6638 (1.01)	
HeBe ⁺	2.95 (3.55)		15.86 (11.00)	
HeBe ²⁺	1.44 (1.50)		913.84 (826.00)	

Tabela 1: Distâncias de equilíbrio (R_e) e energias de dissociação (D_e) dos sistemas HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺ calculados via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Os valores entre parêntese referem aos resultados disponíveis na literatura os quais foram determinados com o método ECF[80], [81] (Veja texto para mais detalhes).

Para tal sistema, uma diferença semelhante foi evidenciada recentemente por [86], sugerindo que para os cálculos *ab initio* a repulsão de curto alcance se mostrou deslocada e muito mais suave em relação as fórmulas de correlação. Em particular, na primeira parte da repulsão, a diferença entre as energias de interação calculadas e previstas equivale a centenas de meV (alguns kcal/mol).

Um comportamento similar pode ser enfatizado pelos adutos NeBe⁺ e ArBe⁺, comparando as distâncias de equilíbrio e a profundidade do poço de potencial utilizando a abordagem ECF e os cálculos *ab initio* presentes na literatura [87]. Estes desvios internamente consistentes sugerem que o campo elétrico de curto alcance devido ao potencial de interação com Ng pode promover uma espécie de polarização ou hibridização (sp) do

orbital atômico $2s^1$ do Be^+ , que é acompanhado por uma redução da repulsão devido ao tamanho do íon. Note que o Be^+ é um íon “floppy” com gap de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ de 3.956 eV, alta polarizabilidade eletrônica e potencial de ionização relativamente pequeno (ver a Tabela 3). É esperado que o mesmo fenômeno seja ausente no HeLi isoeletrônico, pois a interação interatômica é muito mais fraca.

4.2 Ajustes e Curvas de Energia Potencial

As energias eletrônicas calculadas para os sistemas HeLi e HeLi^+ estão presentes no Anexo C, na Tabela C1, enquanto que as energias eletrônicas dos sistemas HeBe, HeBe^+ e HeBe^{2+} estão presentes na Tabela C2. As energias eletrônicas dos sistemas HeLi, HeBe e HeLi^+ foram ajustadas para a forma analítica de ILJ, enquanto que as energias eletrônicas dos sistemas HeBe^+ e HeBe^{2+} foram ajustadas utilizando a função de Rydberg de grau 10. Os valores dos coeficientes ajustados para cada sistema e o respectivo desvio quadrático médio (DQM) estão presentes na Tabela 2.

Forma analítica de Rydberg		
$c_n (\text{Å}^{-n})$	HeBe^+	HeBe^{2+}
c_1	$0.224070278445 \times 10^1$	$0.288400779646 \times 10^1$
c_2	0.682860154585	$-1.5566183496 \times 10^{-1}$
c_3	$0.934729910053 \times 10^{-1}$	$2.33523926372 \times 10^{-1}$
c_4	0.226605325451	$-3.37379105156 \times 10^{-1}$
c_5	0.168981294107	$0.127389302216 \times 10^1$
c_6	$0.619171566244 \times 10^{-2}$	$-6.66497753554 \times 10^{-1}$
c_7	$-0.917928133657 \times 10^{-1}$	$-8.30034383599 \times 10^{-2}$
c_8	$0.552704501982 \times 10^{-1}$	$2.05297034803 \times 10^{-1}$
c_9	$-0.118914303948 \times 10^{-1}$	$-6.52635445739 \times 10^{-2}$
c_{10}	$0.979105526898 \times 10^{-3}$	$6.89318702125 \times 10^{-3}$
DQM(hartree)	3.44×10^{-7}	2.17×10^{-5}
Forma analítica Improved Lennard-Jones		
Sistemas	β	DQM(hartree)
HeLi	8.5	9.88×10^{-8}
HeLi^+	4.5	3.5765×10^{-5}
HeBe	5.6	9.5402×10^{-7}

Tabela 2: Coeficientes ajustados para as formas analíticas de Rydberg (de grau dez) and ILJ determinados a partir das energias eletrônicas CCSD(t)/aug-cc-pV5Z level (com a correção CP).

Os comportamentos da dependência radial da interação calculada para os sistemas HeBe^+ e HeBe^{2+} foram impossíveis de serem reproduzidas com o modelo canônico ILJ. A Figura 8 mostra as curvas de energia potencial de ILJ (para os sistemas HeLi, HeLi^+ e HeBe) e Rydberg (para os agregados HeBe^+ e HeBe^{2+}) obtidas via CCSD(T)/aug-cc-

pV5Z (com correção CP).

A primeira tendência que se pode notar é de que o R_e e o D_e dos sistemas HeLi e HeBe decrescem e aumentam, respectivamente, a medida que os átomos de Li e Be perdem elétrons. Na verdade, o R_e (D_e) do íon diatômico HeLi⁺ é ≈ 3 vezes menor (≈ 409 vezes maior) do que o R_e (D_e) do sistema neutro HeLi. Para o HeBe⁺, o R_e (D_e) é ≈ 1.6 vezes menor (≈ 25 vezes maior) do que o R_e (D_e) dos sistema neutro correspondente HeBe. No caso do íon diatômico composto pelo gás nobre He e o dicátion Be²⁺, o R_e (D_e) é ≈ 3.2 vezes menor (≈ 1428 vezes maior) do que o R_e (D_e) do sistema HeBe.

Essas variações seletivas estão relacionadas com a modificação da configuração eletrônica do metal neutro em transição para o estado iônico e para a conseqüente mudança da polarizabilidade eletrônica que determina não só a probabilidade da formação de um dipolo induzido mas também do tamanho da partícula [80], [81].

Sabendo que a polarizabilidade do Li⁺ e Be²⁺ é bem pequena, sugerindo uma participação limitada da atração por dispersão e repulsão iônica, os valores de D_e são aproximadamente proporcionais ao q^2/R_e^4 , em que q é a carga do íon mantido a distância R_e , confirmando a presença predominante da interação de indução/polarização na energia de ligação.

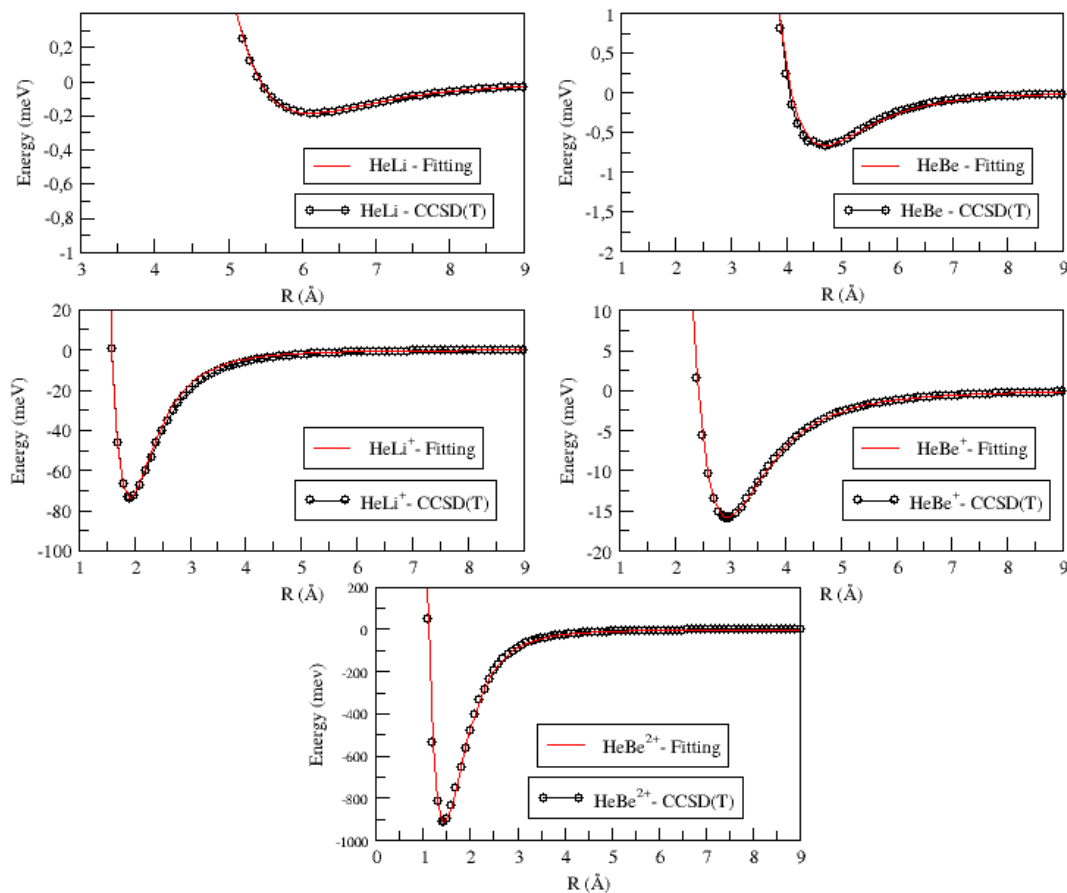


Figura 8: Curvas de energia potencial ILJ para as moléculas diatômicas HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺ obtidas via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.

4.3 Deslocamento de Carga

Outra indicação da natureza da interação envolvida é fornecida pela análise dos rearranjos eletrônicos dentro dos adutos formados. O deslocamento de carga Δq acompanhando a formação dos sistemas HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺, e HeBe²⁺, avaliado para a configuração de equilíbrio, obtido via nível CCSD(T)/aug-cc-pV5Z (com correção CP) e abordagem ECF são mostrados na Figura 9. Através dessa figura, é possível verificar que devido a fraca interação (fração de 1meV ou fração de 10⁻² kcal/mol) os dois sistemas diatômicos neutros HeLi e HeBe mostram um Δq bem pequeno para todas as distâncias internucleares, sugerindo um papel insignificante da transferência de carga.

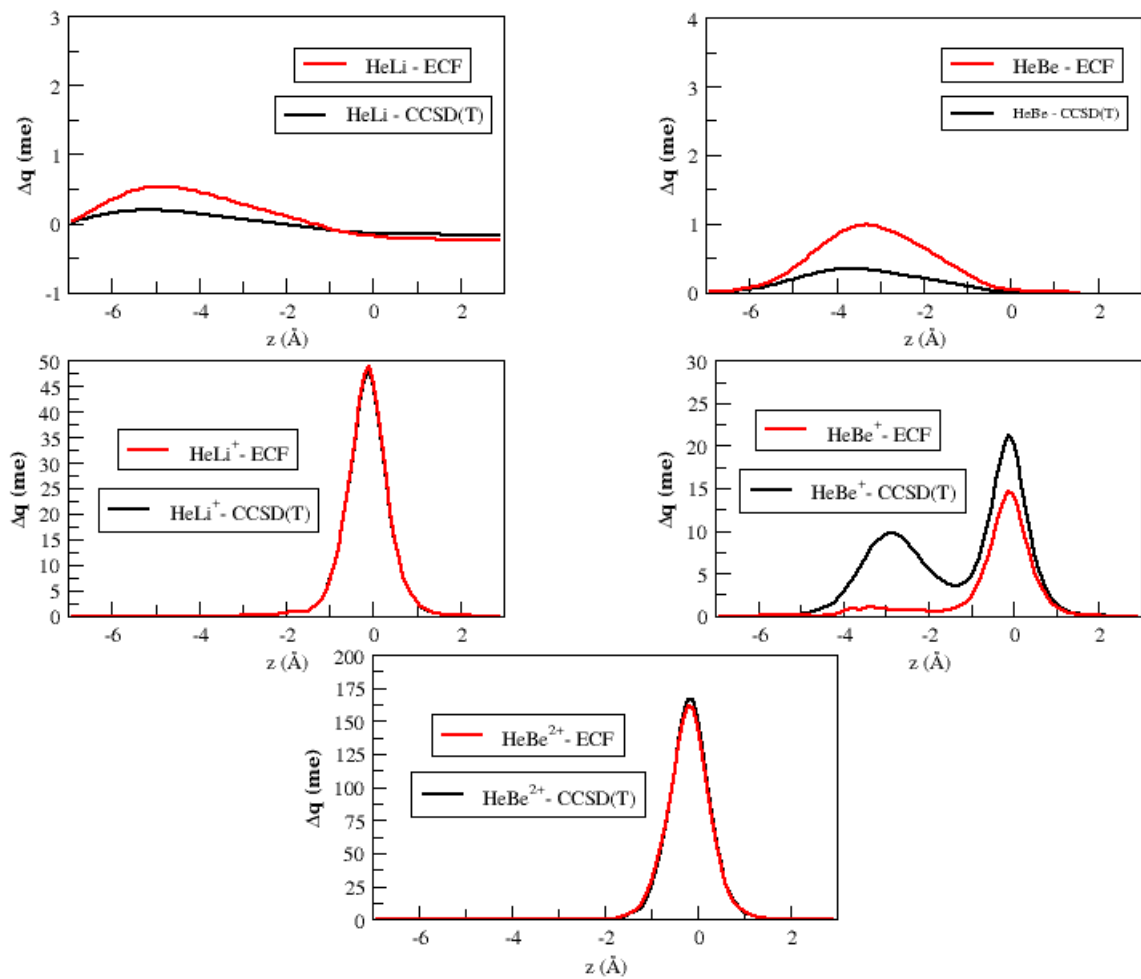


Figura 9: Deslocamentos de carga (Δq) para os sistemas HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺ calculados nas configurações de equilíbrio via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e método ECF.

Os três adutos iônicos HeBe⁺, HeLi⁺ e HeBe²⁺ mostram em z uma dependência máxima do Δq na posição do He cuja altura depende do campo elétrico gerado pelo íon, que é proporcional a q/R_e^2 . Isso indica que em todos os casos, esse máximo na posição do He surge de efeitos de polarização na distribuição eletrônica de carga induzida pelo campo elétrico do íon. O maior efeito surge no HeBe²⁺ onde operam simultaneamente,

o íon de menor tamanho, o que favorece a aproximação de pares interagentes e a maior polarização da nuvem eletrônica do He.

Um máximo secundário é evidente exclusivamente para a posição do Be^+ . Podemos atribuir este efeito à alta polarizabilidade do íon (Ver Tabela 3) que favorece um rearranjo evidente também em sua nuvem eletrônica relativamente suave como enfatizado acima, podendo ser acompanhado por uma hibridação parcial “sp”. Além disso, como Δq assume valores positivos pequenos para todas as distâncias internucleares é esperado que uma pequena contribuição na transferência de carga (elétron) estabiliza ainda mais o aduto HeBe^+ .

Espécies	Conf. eletrostática	Polarizabilidade(\AA^3)	Pot. de ionização(eV)
Li	$1s^2 2s^1$	24.3	5.392
Li^+	$1s^2$	0.03	75.638
Be	$1s^2 2s^2$	5.49	9.322
Be^+	$1s^2 2s^1$	3.63	18.211
Be^{2+}	$1s^2$	8×10^{-3}	153.893
He	$1s^2$	0.20	24.587

Tabela 3: Características básicas das espécies de interação atômica e iônica: os valores de polarizabilidade e potencial de ionização são retirados das Referências [88].

Para todos os sistemas iônicos, o pico de Δq é ligeiramente assimétrico em relação a $z = 0$ e este efeito é mais evidente para HeBe^{2+} . Portanto, não podemos excluir que uma fraca transferência de carga (muito menor que a indução) pode afetar o dicátion, reduzindo essencialmente a inclinação devido a repulsão e mudando a forma do poço de potencial.

Por outro lado, uma transferência de carga efetiva se manifesta no caso do aduto ArBe^{2+} , devido a redução do potencial de ionização na passagem do He para o Ar, o que representa um poço potencial de cerca de 0,7 eV (16 kcal/mol) por cálculos *ab initio*, mais profundo em relação ao previsto pelo ECF. A justificativa é de que o segundo potencial de ionização do Be (18.211 eV) é comparável com o primeiro potencial de ionização do Ar (15.759 eV). Portanto, o Ar-Be^{2+} e Ar^+-Be^+ em estados assintóticos são próximos em energia. Assim, uma configuração de interação opera no aduto ArBe^{2+} , estabilizando o estado eletrônico fundamental pela transferência de carga, que assintoticamente é Ar^+-Be^+ e para distância de separação menores que 6 Å se torna Ar-Be^{2+} [89], [90].

O deslocamento de carga Δq dos sistemas HeLi , HeLi^+ , HeBe , HeBe^+ e HeBe^{2+} (para a configuração de equilíbrio) obtida através dos cálculos teóricos utilizando CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e abordagem ECF é mostrado na Figura 9. Por essa figura é possível verificar que para todas as moléculas o comportamento da curva se manteve coerente, com uma pequena diferença de amplitude para o caso dos sistemas HeLi , HeBe e HeBe^+ . Além do mais, o Δq para as moléculas neutras HeLi e HeBe são insignificantes e eles aumentam de forma significativa para os íons moleculares HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} , que ocorrem do gás nobre He para os cátions Li^+ , Be^+ e Be^{2+} .

4.4 Análise de doador e receptor de carga via método NBO

Outra indicação do papel da transferência de carga é fornecida pela análise via método NBO. A Tabela 4 mostra os átomos doadores via método NBO (para todas as moléculas em estudo) obtidas a partir das energias de perturbação de segunda ordem (E^2) na configuração de equilíbrio, obtidas utilizando o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e a abordagem ECF. Estes resultados indicam que as doações eletrônicas entre He e Li, bem como He e Be são insignificantes (E^2 menor que 0.03 kcal/mol).

Para o íon molecular HeLi^+ , existe uma doação eletrônica do hélio 1-centrado orbital de valência do tipo *Lone Pair* (LP) para o 1-centrado orbital de Rydberg antiligante (RY*) do cátion Li^+ com E^2 igual a 5.05 e 5.29 kcal/mol utilizando CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e ECF para a configuração de equilíbrio, respectivamente.

No caso do íon molecular HeBe^+ , a doação também ocorre do hélio 1-centrado orbital de valência do tipo *Lone Pair* (LP) para o 1-centrado orbital de *Rydberg* antiligante (RY*) do cátion Be^+ com E^2 igual a 0.49 e 0.09 kcal/mol utilizando CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e ECF para a configuração de equilíbrio, respectivamente. A mesma troca foi encontrada para o íon molecular HeBe^{2+} , mas com E^2 igual a 62.08 (utilizando CCSD(T)/aug-cc-pV5Z para a geometria de equilíbrio) e 56.05 kcal/mol (utilizando ECF para a geometria de equilíbrio).

Agregados	Doador	Receptor	E^2 (Kcal/mol)
HeLi	-	-	-
HeLi^+	LP(1)He 1	LP*(1)Li 2	5.05 (5.29)
HeBe	-	-	-
HeBe^+	LP(1)He 1	LP*(1)Be 2	0.49 (0.09)
HeBe^{2+}	LP(1)He 1	LP*(1)Be 2	62.08 (56.05)

Tabela 4: Análise de doação de população NBO obtida via energias de perturbação de segunda ordem (E^2) calculadas com CCSD(T)/aug-cc-pV5Z level utilizando as geometrias de equilíbrio CCSD(T)/aug-cc-pV5Z e ECF (em parênteses).

4.5 Decomposição da Energia eletrônica via método SAPT

A Tabela 5 apresenta a decomposição da energia de interação calculada via nível $\text{sapt2+3(CCD)}/\text{aug-cc-pVQZ}$ para os sistemas HeLi^+ , HeBe e HeBe^{2+} (camada fechada) e utilizando SAPT0 para os sistemas HeLi and HeBe^+ (camada aberta) para as configurações de equilíbrio $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pV5Z}$ e ECF. É possível ver, através da tabela, que o termo de dispersão foi o que mais contribuiu para a energia de interação das moléculas neutras HeLi (64.52% utilizando $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pV5Z}$ e 56.71% na abordagem ECF) e HeBe (84.21% utilizando $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pV5Z}$ e 74.66% na abordagem ECF). Para os íons moleculares HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} , a energia de interação é dominada pelo termo de difusão. A porcentagem de contribuição foi de 94.02% (93.81%), 68.40% (78.44%), e 95.97% (96.72%) para os sistemas HeLi^+ , HeBe^+ , e HeBe^{2+} , respectivamente. Estes resultados corroboram com os descritos na Tabela 1 (distâncias de equilíbrio e energias de dissociação) e as Figuras 8 (CEPs ILJ) e 9 (deslocamento de carga). A combinação de todos estes resultados sugerem que as interações que mantêm os sistemas HeLi , HeLi^+ , HeBe , HeBe^+ e HeBe^{2+} ligados são do tipo não-covalentes.

Termos de energia (kcal/mol)	HeLi	HeLi ⁺	HeBe	HeBe ⁺	HeBe ²⁺
E_{ele}	-0.0022 (-0.0049)	-0.0275 (-0.0306)	-0.0029 (-0.0099)	-0.0890 (-0.0102)	0.9003 (0.6441)
E_{troca}	0.0111 (0.0254)	0.9007 (0.9975)	0.0185 (0.0624)	0.5191 (0.0696)	7.2057 (5.2698)
E_{ind}	-0.0022 (-0.0051)	-2.5345 (-2.6218)	-0.0019 (-0.0070)	-0.5540 (-0.2271)	-28.8571 (-26.3483)
E_{disp}	-0.0080 (-0.0131)	-0.1336 (-0.1423)	-0.0256 (-0.0498)	-0.1669 (-0.0522)	-0.3115 (-0.2496)
% E_{ele}	17.74 (21.21)	1.02 (1.09)	9.54 (14.84)	10.98 (3.52)	2.99 (2.36)
% E_{ind}	17.74 (22.07)	94.02 (93.81)	6.25 (10.49)	68.4 (78.44)	95.97 (96.72)
% E_{disp}	64.52 (56.71)	4.96 (5.09)	84.21 (74.66)	20.61 (18.03)	1.03 (0.91)

Tabela 5: Decomposição da energia de interação calculada com o nível $\text{sapt2+3(CCD)}/\text{aug-cc-pVqZ}$ para os sistemas HeLi^+ , HeBe e HeBe^{2+}) e SAPT0 para as moléculas HeLi e HeBe^+ utilizando as configurações de equilíbrio obtidas com $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pV5Z}$ e ECF (em parênteses).

4.6 Análise dos pontos críticos de ligação via QTAIM

Com o intuito de se obter mais informações a respeito da ligação que mantém os agregados, foi empregada a metodologia QTAIM (do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) de Bader e colaboradores [91], [92], os resultados estão presentes na Tabela 6. Primeiramente, é necessário apresentar algumas considerações a respeito dos parâmetros que compõem AIM (do inglês *Atoms in Molecules*) . A análise AIM the todos os agregados mostram a presença de um único ponto crítico de ligação de topologia (3,-1), que representa o ponto de sela. Este ponto de sela pode ser observado entre cada par de núcleo ligado, correspondendo a um máximo em um plano perpendicular a ligação e um mínimo ao longo do eixo paralelo a ligação [93].

Os autovalores da matriz hessiana λ_1 e λ_2 , que são negativos, indicam o grau de contração da densidade de carga $\rho(r)$ para um ponto crítico de ligação BCP (do inglês *Bond Critical Point*) perpendicular a ligação na direção do ponto crítico, enquanto que os autovalores positivos λ_3 medem o grau de contração paralelo a ligação na direção do ponto crítico (e na direção de cada núcleo). Essas autofunções são de interesse quando $|\lambda_1|/\lambda_3$ é menor que 1, a interação é considerada como do tipo camada fechada [94]. A proporção $|\lambda_1|/\lambda_3$ para todos os sistemas estudados é menor que 1.

Sistemas	$ \lambda_1 /\lambda_3(u.a)$	$\rho(r)(e/a_0^3)$	$\nabla^2\rho(r)(e/a_0^5)$	$G(r)(hartree/a_0^3)$	$V(r)(hartree/a_0^3)$
HeLi	0.103	5.88×10^{-5}	1.36×10^{-4}	2.19×10^{-5}	-9.97×10^{-6}
HeLi ⁺	0.160	9.36×10^{-3}	8.13×10^{-2}	1.50×10^{-2}	-9.75×10^{-3}
HeBe	0.107	1.90×10^{-4}	6.55×10^{-4}	1.04×10^{-4}	-4.53×10^{-5}
HeBe ⁺	0.176	3.1×10^{-3}	8.9×10^{-3}	1.8×10^{-3}	-1.3×10^{-3}
HeBe ²⁺	0.224	5.03×10^{-2}	3.80×10^{-1}	9.01×10^{-2}	-8.52×10^{-2}

Tabela 6: Parâmetros QTAIM em unidades atômicas (exceto para a proporção $|\lambda_1|/\lambda_3$ que é adimensional) no BCP dos agregados.

Outras informações também podem ser obtidas pela densidade eletrônica $\rho(r)$, pelo Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$ e pela energia eletrônica total $H(r)$ definida como $H(r) = G(r) + V(r)$, onde $G(r)$ representa a densidade de energia cinética e $V(r)$ a densidade de energia potencial. A densidade $\rho(r)$ no BCP está relacionada com a força da ligação [95] e como consequência sugere que a ordem de força da ligação é: HeBe²⁺ > HeLi⁺ > HeBe⁺ > HeBe > HeLi, resultado que concorda com os valores obtidos de D_e através das CEPs.

Por sua vez, quando o Laplaciano é negativo, a carga eletrônica é concentrada sugerindo uma ligação covalente. No entanto, quando o Laplaciano é positivo, a carga eletrônica é depletada e a energia cinética é excessiva no local, outra característica de uma ligação do tipo não-covalente [94]. Por outro lado, a soma de $G(r)$ e $V(r)$ também é útil, valores positivos para essa soma indicam uma interação do tipo camada fechada. Desde que os valores de $G(r)$ sejam todos positivos e como uma ordem de magnitude maior que $V(r)$, os valores de $H(r)$ também são positivos para todos os agregados. Resumindo, os resultados encontrados via metodologia QTAIM, todos os parâmetro AIM

sugerem um caráter de ligação não-covalente para todos os sistemas estudados: os valores de $\rho(r)$ são relativamente pequenos, o Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$ é positivo, $H(r)$ é positivo e a proporção $|\lambda_1|/\lambda_3$ é menor que 1 para todos os agregados.

Um caso interessante na topologia AIM do HeBe^{2+} mostrado na Figura 10, onde $\nabla^2\rho(r)$ é mostrado junto com o potencial eletrostático mapeado. Esta figura revela uma depleção da carga eletrônica entre os dois átomos, que é sensível, devido aos valores positivos de E_{elec} sugeridos pelos resultados encontrados via SAPT. O potencial eletrostático mapeado para $\rho=0.03$ u.a. apresenta apenas valores positivos de +0.6955 no átomo de hélio até +2.0058 no átomo de berílio. A contribuição principal para a ligação do HeBe^{2+} é a energia de indução (polarização) de segunda ordem decorrente da interação de multipolos permanentes e contribuições da transferência de carga além da mudança da energia de repulsão induzida pela deformação da nuvem eletrônica nos monômeros [96]. Então essa figura aponta qualitativamente o importante papel de termos além de E_{elec} , nesse caso o termo de indução, para a formação da ligação do sistema HeBe^{2+} . Resultados similares podem ser encontrados na literatura para o complexo He-BeNH, onde E_{elec} também é positivo e o termo de indução também é dominante [97].

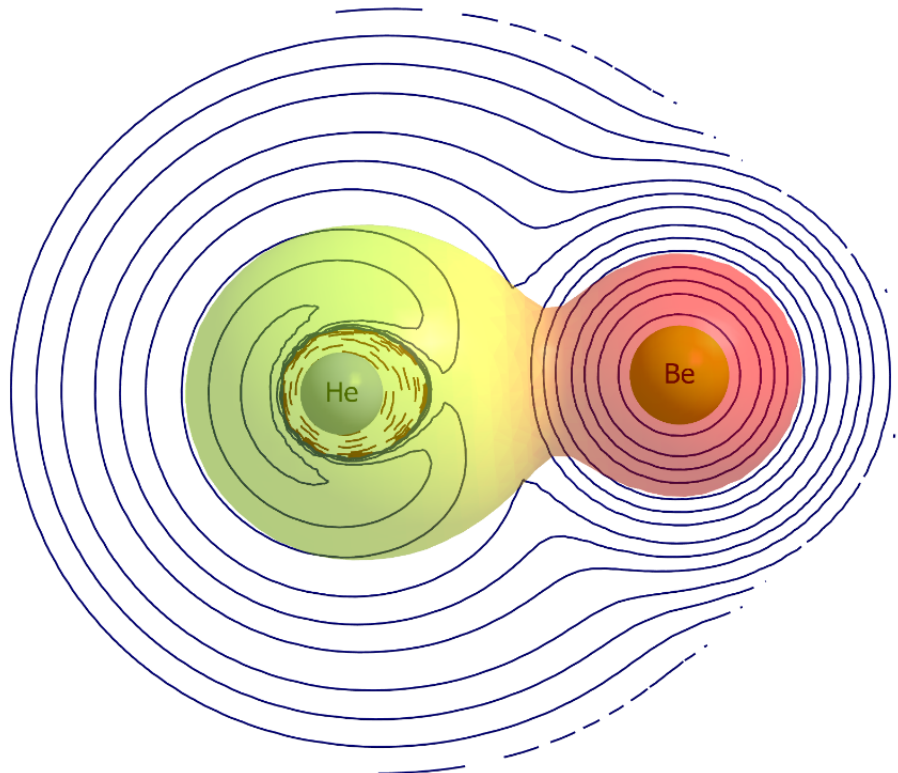


Figura 10: $\nabla^2\rho(r)$ para o agregado HeBe^{2+} . Uma isosuperfície de $\rho = 0.03u.a.$ com potencial eletrostático mapeado com valores de +0.6955 no átomo de hélio até +2.0058 no átomo de berílio. Os valores positivos do laplaciano são representados pelas linhas sólidas enquanto que os valores negativos são representados pelas linhas quebradas.

4.7 Constantes Espectroscópicas e Energias Rovibracionais

As constantes espectroscópicas HeLi^+ e HeBe^{2+} obtidas com a Eq. 158 e o método de Dunham (com a curva de energia potencial $\text{CCSD(T)/aug-cc-pV5Z}$) em geral concordam bem entre si (consulte a Tabela 7. Apenas no caso do HeBe^+ os dois métodos fornecem resultados com diferenças significativas, o que podemos atribuir à dificuldade de reproduzir com precisão a forma do potencial devido à presença de contribuições, além do equilíbrio canônico entre repulsão de tamanho com dispersão/indução atração, como os enfatizados antes. Essa dificuldade surge especialmente na abordagem de Dunham devido ao uso de derivadas de alta ordem na dependência radial da interação em torno da distância de equilíbrio.

Constantes	HeLi^+	HeBe^+	HeBe^{2+}
ω_e (Eq.158)	276.3449	81.3495	879.5258
ω_e (Dunham)	269.6338	74.7151	879.5004
$\omega_e x_e$ (Eq.158)	38.0559	16.7238	24.3363
$\omega_e x_e$ (Dunham)	32.4821	8.6465	24.3364
$\omega_e y_e$ (Eq.158)	1.1011	1.1203	0.2351
$\omega_e y_e$ (Dunham)	0.4017	1.7742	0.2298
α_e (Eq.158)	0.2238	0.1169	0.1108
α_e (Dunham)	0.2328	0.0743	0.1113
γ_e (Eq.158)	2.1802×10^{-2}	1.2876×10^{-2}	1.9286×10^{-3}
γ_e (Dunham)	1.3824×10^{-2}	3.7139×10^{-2}	1.5568×10^{-3}

Tabela 7: Constantes espectroscópicas dos sistemas HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} em (cm^{-1}) obtidas através das curvas de energia potencial construídas com $\text{CCSD(T)/aug-cc-pV5Z}$.

A Tabela 8 mostra as energias puramente vibracionais ($j=0$) e as energias rovibracionais ($j=1$) para os agregados diatômicos de van der Waals HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} obtidas através das curvas de energia potencial construídas utilizando o nível de cálculo $\text{CCSD(T)/aug-cc-pV5Z}$. A primeira informação que é possível notar nesta tabela é que os adutos HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} possuem 6, 4 e 20 níveis, respectivamente e podem ser considerados estáveis. O sistema HeLi não apresentou nenhum nível em seu poço, enquanto que o HeBe apresentou apenas um nível vibracional, com energia igual a 4.7720 cm^{-1} .

ν	J	HeLi ⁺	HeBe ⁺	HeBe ²⁺
0	0	126.662134356781	34.5182585322364	433.715101300137
1		330.473862446299	86.0609037614603	1263.80391009360
2		468.083816985098	114.238226085353	2043.10343240001
3		546.098700955436	125.771826714089	2770.20258434380
4		581.178685926899		3443.72126281389
5		592.885798742346		4062.36703567195
6				4625.01908292327
7				5130.84465758721
8				5579.44482508788
9				5971.00563778499
10				6306.39831775415
11				6587.15237078617
12				6815.29488440452
13				6993.33765106842
14				7125.24007142272
15				7218.62568077474
16				7283.55630061917
17				7325.73984426630
18				7349.27017835346
19			7364.19546831713	
0	1	130.021318058848	35.7997072374859	439.468297561388
1		333.298210795273	87.0569611841032	1269.32777570246
2		470.286118097798	114.897383688793	2048.39025404003
3		547.622770827203	126.151266095147	2775.24361593018
4		582.062271482344		3448.50672131204
5		593.330407852638		4066.88616131787
6				4629.26030826563
7				5134.79593215884
8				5583.09410883420
9				5974.34146223715
10				6309.41009700878
11				6589.82997475150
12				6817.62749104031
13				6995.31462943590
14				7126.86281903600
15				7219.92924602575
16				7284.58334668940
17				7326.48518792281
18				7349.79248362830
19			7364.58500029477	

Tabela 8: Energias puramente vibracional ($j=0$) e rovibracional ($j=1$)(em cm^{-1}) para os sistemas diatômicos HeLi⁺, HeBe⁺ e HeBe²⁺ obtidas através das CEPs construídas com o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.

4.8 Tempo de Vida

Uma vez que os valores da energia de dissociação (D_e), a constante vibracional harmônica (ω_e) e a energia do ponto zero ($E_{0,0}$) são conhecidas, é possível determinar o tempo de vida dos íons moleculares HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} .

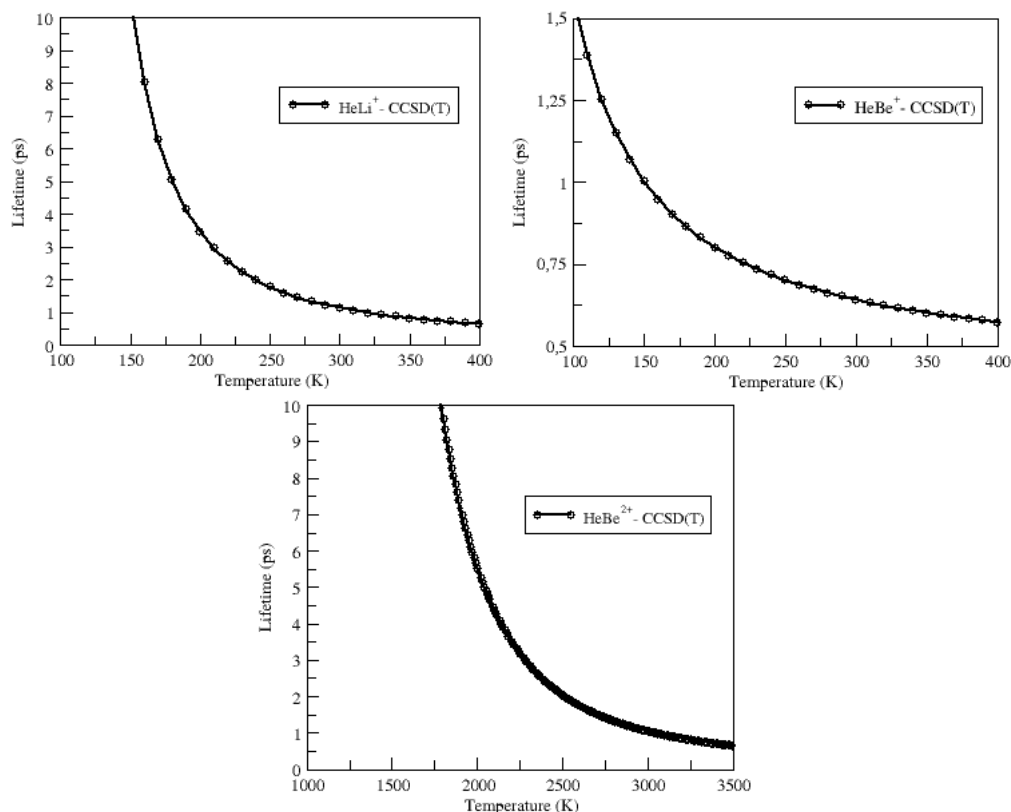


Figura 11: Tempo de vida para os íons moleculares HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} calculados a partir dos valores de ω_e , D_e , e $E_{0,0}$ via CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.

O Tempo de Vida em função da temperatura para os adutos HeLi^+ , HeBe^+ e HeBe^{2+} calculadas a partir das grandezas ω_e , D_e , e $E_{0,0}$, determinadas via CEPs construídas com CCSD(T)/aug-cc-pV5Z são mostrados na Figura 11. Para avaliar, sob o aspecto do tempo de vida, a estabilidade das moléculas estudadas, a análise de Wolfgang foi utilizada. Esta análise relata que se a região mais negativa da superfície de energia potencial é profunda o bastante para excluir a estrutura de transição, então o sistema é dito estável. Em outras palavras, o sistema é considerado estável se o seu tempo de vida é maior que 1 picossegundo para todo o intervalo de temperatura considerado. Baseado nessa análise, o íon molecular HeLi^+ pode ser considerado estável para baixas temperaturas (abaixo de 317 K) e se torna instável para temperaturas acima de 317 K. De acordo com a Figura 11, o sistema HeBe^+ se torna estável para temperaturas menores que 150 K. Por outro lado, a molécula HeBe^{2+} é altamente estável para baixas temperaturas e começa a ficar instável a partir da temperatura de 3045 K.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho apresenta um estudo do efeito das cargas nas propriedades eletrônicas e dinâmicas nos agregados diatômicos não-covalentes formados pelo hélio com berílio e lítio neutros e seus seus íons. Como um resultado deste trabalho, foi aferido que o deslocamento de carga foi insignificante para os adutos neutros (HeLi e HeBe) e isso sugere um aumento na polarização do átomo de He envolvido nos sistemas iônicos, que aumenta significativamente ao longo da sequência HeBe⁺, HeLi⁺ e HeBe²⁺. Tal característica surge do efeito combinado devido à diminuição do tamanho do parceiro do átomo de hélio, que permite uma maior aproximação e ao aumento do campo elétrico interatômico.

Também foi observado que o termo de dispersão foi o que mais contribuiu para a energia total de interação dos sistemas HeLi(64.52%) e HeBe (84.21%), enquanto que para os agregados iônicos HeBe⁺ (68.40%), HeLi⁺ (94.02%) e HeBe²⁺ (95.97%), o termo predominante foi o de indução.

Além disso, a presente análise que combina os cálculos *ab initio* com os resultados dos métodos fenomenológicos (ECF e ILJ), fornecem informações importantes a respeito do papel das componentes de interação somadas a onipresente repulsão de tamanho e atração por dispersão/indução. Tais componentes adicionais, sobre tudo emergem nos agregados HeBe⁺ e HeBe²⁺, operam no limite da perturbação, dando origem a algumas mudanças apreciáveis nas características básicas da ligação interatômica que, no entanto, substancialmente mantém a natureza não-covalente.

Os resultados referentes aos cálculos do tempo de vida sugerem que o sistema HeLi⁺ pode ser considerado estável para baixas temperaturas (abaixo de 317 K). O íon molecular HeBe⁺ se torna estável apenas para temperaturas abaixo de 150 K, enquanto que o sistema HeBe²⁺ se torna instável apenas para temperaturas superiores a 3045 K. Espera-se que o presente trabalho tenha diminuído o hiato existente entre o entendimento dos efeitos das cargas nas propriedades eletrônicas e dinâmicas envolvendo átomos neutros e iônicos mais leves de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Como perspectivas do presente trabalho pretende-se ainda utilizar o método ELF (*Electron Localization Function*) [98] para detalhar ainda mais a caracterização das interações envolvidas nos sistemas HeLi, HeLi⁺, HeBe, HeBe⁺ e He²⁺. Com relação as propriedades dinâmicas, pode-se ainda determinar as energias rovibracionais e constantes espectroscópicas dos sistemas estudados utilizando outras formas analíticas de ajustes, principalmente para os agregados HeLi⁺ e HeBe⁺. Além disso, intende-se determinar as propriedades eletrônicas e dinâmicas de aglomerados maiores e íons de ordem superior, tais como HeLi²⁺ e HeBe³⁺ e até mesmo para sistemas do tipo He_nM⁺, onde a geometria do sistema desempenha um papel importante para a formação da ligação [99].

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências

- [1] J. Hou, X. Dong, A. R. Oganov et al., “Helium-bearing superconductor at high pressure”, *Physical Review B*, v. 106, n. 22, p. L220501, 2022.
- [2] C. Farina, F. Santos e A. Tort, “A simple way of understanding the nonadditivity of van der Waals dispersion forces”, *American Journal of Physics*, v. 67, n. 4, pp. 344–349, 1999.
- [3] T. Yagi, E. Iida, H. Hirai, N. Miyajima, T. Kikegawa e M. Bunno, “High-pressure behavior of a Si O₂ clathrate observed by using various pressure media”, *Physical Review B*, v. 75, n. 17, p. 174115, 2007.
- [4] R. Heller, “Theory of some van der Waals molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 9, n. 2, pp. 154–163, 1941.
- [5] J. Manley, “Mercury helide”, *Nature*, v. 115, n. 2888, pp. 337–337, 1925.
- [6] B. Friedrich, “A fragile union between Li and He atoms”, *Physics*, v. 6, p. 42, 2013.
- [7] Y. E. Stetsenko, I. Legchenkova, K. Yagotintsev, A. Prokhvatilov e M. Strzhemchyni, “Intercalation of C₆₀ fullerite with helium and argon at normal temperature and pressure”, *Low Temperature Physics*, v. 29, n. 5, pp. 445–448, 2003.
- [8] N. Brahms, T. V. Tscherbul, P. Zhang et al., “Formation of van der Waals molecules in buffer-gas-cooled magnetic traps”, *Physical review letters*, v. 105, n. 3, p. 033001, 2010.

- [9] A. Bergeat, J. Onvlee, C. Naulin, A. Van Der Avoird e M. Costes, “Quantum dynamical resonances in low-energy CO ($j=0$) + He inelastic collisions”, *Nature chemistry*, v. 7, n. 4, pp. 349–353, 2015.
- [10] T. Yang e X. Yang, “Quantum resonances near absolute zero”, *Science*, v. 368, n. 6491, pp. 582–583, 2020.
- [11] D. Cappelletti, A. Bartocci, F. Grandinetti et al., “Experimental evidence of chemical components in the bonding of helium and neon with neutral molecules”, *Chemistry—A European Journal*, v. 21, n. 16, pp. 6234–6240, 2015.
- [12] F. Nunzi, D. Cesario, F. Pirani et al., “Helium Accepts Back-Donation In Highly Polar Complexes: New Insights into the Weak Chemical Bond”, *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 8, n. 14, pp. 3334–3340, 2017.
- [13] H. Motegi, A. Kakizaki, T. Takayanagi, Y. Taketsugu, T. Taketsugu e M. Shiga, “Path-integral molecular dynamics simulations of BeO embedded in helium clusters: Formation of the stable HeBeO complex”, *Chemical Physics*, v. 354, n. 1-3, pp. 38–43, 2008.
- [14] T. Kobayashi, Y. Kohno, T. Takayanagi, K. Seki e K. Ueda, “Rare gas bond property of Rg–Be₂O₂ and Rg–Be₂O₂–Rg (Rg= He, Ne, Ar, Kr and Xe) as a comparison with Rg–BeO”, *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 991, pp. 48–55, 2012.
- [15] K. J. Iversen, S. A. Couchman, D. J. Wilson e J. L. Dutton, “Modern organometallic and coordination chemistry of beryllium”, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 297–298, n. 5, pp. 40–48, 2015.
- [16] I. Alkorta, J. Elguero, M. Yáñezb e O. Mób, “Cooperativity in beryllium bonds”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, n. 9, pp. 4305–4312, 2014.

- [17] H. T., E. Bierschenk, L. Engerer, K. Martin e N. Rightmire, *alkaline earth chemistry synthesis and structures*. In: Reedijk J., Poeppelemeier K. (Eds.) *Comprehensive inorganic chemistry II*, 2nd. Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 1133–1187.
- [18] J. Leaker, “Critical binding of diatomic molecules”, *Molecular Physics*, v. 23, n. 3, p. 619, 1972.
- [19] V. Efimov, “Energy levels arising from resonant two-body forces in a three-body system”, *Physics Letters B*, v. 33, pp. 663–664, 1970.
- [20] B. D. Esry, C. D. Lin e C. H. Greene, “Adiabatic hyperspherical study of the helium trimer”, *Physics Letters A*, v. 54, pp. 394–401, 1996.
- [21] B. Esry, C. H. Greene, Y. Zhou e C. Lin, “Role of the scattering length in three-boson dynamics and Bose-Einstein condensation”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 29, n. 2, p. L51, 1996.
- [22] R. Côté, A. Dalgarno, H. Wang e W. C. Stwalley, “Potassium scattering lengths and prospects for Bose-Einstein condensation and sympathetic cooling”, *Physics Review A*, v. 57, n. 6, R4118–R4121, 1998.
- [23] J. D. Weinstein, R. de Carvalho, T. Guillet, B. Friedrich e J. M. Doyle, “Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures”, *Nature*, v. 395, n. 0, pp. 148–150, 1998.
- [24] C. D. Sherrill, “The born-oppenheimer approximation”, *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology*, v. 242, 2005.
- [25] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.

- [26] C. D. Silva, “Dinâmica e espectroscopia de complexos de van der Waals formados pela amônia e gases nobres”, 2016.
- [27] P. Bonche, S. Koonin e J. Negele, “One-dimensional nuclear dynamics in the time-dependent Hartree-Fock approximation”, *Physical Review C*, v. 13, n. 3, p. 1226, 1976.
- [28] P.-O. Löwdin, “Quantum theory of many-particle systems. II. Study of the ordinary Hartree-Fock approximation”, *Physical Review*, v. 97, n. 6, p. 1490, 1955.
- [29] J. Noga e R. J. Bartlett, “The full CCSDT model for molecular electronic structure”, *The Journal of chemical physics*, v. 86, n. 12, pp. 7041–7050, 1987.
- [30] T. D. Crawford e H. F. Schaefer III, “An introduction to coupled cluster theory for computational chemists”, *Reviews in computational chemistry*, v. 14, pp. 33–136, 2007.
- [31] J. Rezac, L. Simova e P. Hobza, “CCSD [T] describes noncovalent interactions better than the CCSD (T), CCSD (TQ), and CCSDT methods”, *Journal of chemical theory and computation*, v. 9, n. 1, pp. 364–369, 2013.
- [32] T. Rohwedder, “The continuous Coupled Cluster formulation for the electronic Schrödinger equation”, *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, v. 47, n. 2, pp. 421–447, 2013.
- [33] F. Weinhold, “Natural bond orbital analysis: a critical overview of relationships to alternative bonding perspectives”, *Journal of computational chemistry*, v. 33, n. 30, pp. 2363–2379, 2012.

- [34] R. Ditchfield, W. J. Hehre e J. A. Pople, “Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 2, pp. 724–728, 1971.
- [35] T. H. Dunning Jr, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen”, *The Journal of chemical physics*, v. 90, n. 2, pp. 1007–1023, 1989.
- [36] J. Badenhoop e F. Weinhold, “Natural bond orbital analysis of steric interactions”, *The Journal of chemical physics*, v. 107, n. 14, pp. 5406–5421, 1997.
- [37] J. Eberhart, “The many faces of van der Waals’s equation of state”, *Journal of Chemical Education*, v. 66, n. 11, p. 906, 1989.
- [38] I. S. Oliveira, *Introdução à física do estado sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [39] R. Eisenschitz e F. London, “Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften”, *Zeitschrift für Physik*, v. 60, n. 7, pp. 491–527, 1930.
- [40] L. R. Vieira, “Impacto das interações não-covalentes na termodinâmica de complexação de gases nobres com metanol”, 2019.
- [41] I. S. Ulusoy e A. K. Wilson, “Slater and Gaussian basis functions and computation of molecular integrals”, em *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, Elsevier, 2019, pp. 31–61.
- [42] E. R. Davidson e D. Feller, “Basis set selection for molecular calculations”, *Chemical Reviews*, v. 86, n. 4, pp. 681–696, 1986.
- [43] F. Jensen, “The magnitude of intramolecular basis set superposition error”, *Chemical physics letters*, v. 261, n. 6, pp. 633–636, 1996.

- [44] A. Galano e J. R. Alvarez-Idaboy, “A new approach to counterpoise correction to BSSE”, *Journal of computational chemistry*, v. 27, n. 11, pp. 1203–1210, 2006.
- [45] S. F. Boys e F. Bernardi, “The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors”, *Molecular Physics*, v. 19, n. 4, pp. 553–566, 1970.
- [46] G. Ciancaleoni, F. Nunzi e L. Belpassi, “Charge Displacement Analysis—A Tool to Theoretically Characterize the Charge Transfer Contribution of Halogen Bonds”, *Molecules*, v. 25, n. 2, p. 300, 2020.
- [47] F. Nunzi, B. Di Erasmo, F. Tarantelli, D. Cappelletti e F. Pirani, “The Halogen-Bond Nature in Noble Gas–Dihalogen Complexes from Scattering Experiments and Ab Initio Calculations”, *Molecules*, v. 24, n. 23, p. 4274, 2019.
- [48] L. Belpassi, M. L. Reza, F. Tarantelli et al., “Charge-Transfer Energy in the Water-Hydrogen Molecular Aggregate Revealed by Molecular-Beam Scattering Experiments, Charge Displacement Analysis, and ab Initio Calculations”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 37, pp. 13 046–13 058, 2010.
- [49] F. Pirani, P. Candori, M. P. Mundim, L. Belpassi, F. Tarantelli e D. Cappelletti, “On the role of charge transfer in the stabilization of weakly bound complexes involving water and hydrogen sulphide molecules”, *Chemical Physics*, v. 398, pp. 176–185, 2012.
- [50] L. Belpassi, F. Tarantelli, F. Pirani, P. Candori e D. Cappelletti, “Experimental and theoretical evidence of charge transfer in weakly bound complexes of water”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 43, pp. 9970–9975, 2009.

- [51] F. M. Carvalho, A. S. Kiametis, A. L. de Araújo Oliveira, F. Pirani e R. Gargano, “Spectroscopy, lifetime, and charge-displacement of the methanol-noble gas complexes: An integrated experimental-theoretical investigation”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 246, p. 119049, 2021.
- [52] A. L. d. A. Oliveira, “Investigação da força e natureza da ligação intermolecular fraca nos adutos formados por gases nobres e as moléculas H₂S, CH₃OH e H₂O₂”, 2020.
- [53] M. Nijmeijer, A. Bakker, C. Bruin e J. Sikkenk, “A molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid–vapor interface”, *The Journal of chemical physics*, v. 89, n. 6, pp. 3789–3792, 1988.
- [54] F. London, “Zur theorie und systematik der molekularkräfte”, *Zeitschrift für Physik*, v. 63, n. 3, pp. 245–279, 1930.
- [55] R. M. de Oliveira, L. G. Machado de Macedo, T. F. da Cunha, F. Pirani e R. Gargano, “A spectroscopic validation of the improved Lennard–Jones model”, *Molecules*, v. 26, n. 13, p. 3906, 2021.
- [56] F. Pirani, M. Alberti, A. Castro, M. M. Teixidor e D. Cappelletti, “Atom–bond pairwise additive representation for intermolecular potential energy surfaces”, *Chemical Physics Letters*, v. 394, n. 1-3, pp. 37–44, 2004.
- [57] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti e F. Vecchiocattivi, “Beyond the Lennard-Jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 36, pp. 5489–5503, 2008.

- [58] S. Peyerimhoff, JN Murrell, S. Carter, SC Farantos, P. Huxley, and AJC Varandas: *Molecular Potential Energy Functions*, Verlag John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1984. 197 Seiten, Preis:£ 19.95. 1985.
- [59] M. Powell, “A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives”, *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, pp. 303–307, 1965.
- [60] R. S. Silva, “Dinâmica, espectroscopia e tempo de vida dos complexos formados por metanol e gases nobres”, 2019.
- [61] J. C. Light e T. Carrington, “Discrete-variable representations and their utilization”, *Advances in Chemical Physics*, v. 114, pp. 263–310, 2007.
- [62] L. Salviano, “Geração de representações da variável discreta otimizadas para a solução de problemas unidimensionais”, *Dissertação (Mestrado)—Universidade de Brasília*, 2004.
- [63] J. Soares Neto e L. Costa, “Numerical generation of optimized discrete variable representations”, *Brazilian journal of physics*, v. 28, pp. 1–11, 1998.
- [64] J. Light, I. Hamilton e J. Lill, “Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics”, *The Journal of chemical physics*, v. 82, n. 3, pp. 1400–1409, 1985.
- [65] T. A. M. Matheus, “Cálculo das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema $H^+ 2$ nos estados eletrônicos excitados $7j_o$, $8j_o$, $8k_o$, $7i$ (π) e $7j$ (π)”, 2008.
- [66] J. T. Muckerman, “Some useful discrete variable representations for problems in time-dependent and time-independent quantum mechanics”, *Chemical physics letters*, v. 173, n. 2-3, pp. 200–205, 1990.

- [67] D. J. Griffiths e D. F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge university press, 2018.
- [68] A. R. Baggio, “Propriedades rovibracionais e elétricas de ftalocianinas metaladas sob interação com amônia: uma abordagem teórico-experimental para o desenvolvimento de sensores”, 2014.
- [69] C.-S. Jia e S.-Y. Cao, “Molecular spinless energies of the Morse potential energy model”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 34, n. 11, pp. 3425–3428, 2013.
- [70] R. M. d. Oliveira, “Cálculo das propriedades dinâmicas dos sistemas moleculares H₂O-He, H₂O-Ne, H₂O-Ar, H₂O-Kr, H₂O-Xe, CCl₄-He, CCl₄-Ar, CCl₄-Ne, CCl₄-O₂, CCl₄-D₂O e CCl₄-ND₃”, 2014.
- [71] R. H. F. d. Souza et al., “Estudo Rovibracional de complexos Benzeno-gases nobres”, 2020.
- [72] S. F. d. Brito, “Interação de van der Waals no complexo hélio-antihidrogênio a partir do espectro rovibracional”, 2016.
- [73] J. Dunham, “The energy levels of a rotating vibrator”, *Physical Review*, v. 41, n. 6, p. 721, 1932.
- [74] G. Simons, R. G. Parr e J. M. Finlan, “New alternative to the Dunham potential for diatomic molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 59, n. 6, pp. 3229–3234, 1973.
- [75] L. Oikkonen, M. Ganchenkova, A. Seitsonen e R. Nieminen, “Formation, migration, and clustering of point defects in CuInSe₂ from first principles”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 26, n. 34, p. 345 501, 2014.

- [76] R. Wolfgang, “Energy and chemical reaction. ii. intermediate complexes vs. direct mechanisms”, *Accounts of Chemical Research*, v. 3, n. 2, pp. 48–54, 1970.
- [77] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian09 Revision A.02*, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
- [78] T. Lu e F. Chen, “Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer”, *Journal of computational chemistry*, v. 33, n. 5, pp. 580–592, 2012.
- [79] J. M. Turney, A. C. Simmonett, R. M. Parrish et al., “Psi4: an open-source ab initio electronic structure program”, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 4, pp. 556–565, 2012.
- [80] F. Pirani, G. S. Maciel, D. Cappelletti e V. Aquilanti, “Experimental benchmarks and phenomenology of interatomic forces: open-shell and electronic anisotropy effects”, *International Reviews in Physical Chemistry*, v. 25, n. 1-2, pp. 165–199, 2006.
- [81] R. Cambi, D. Cappelletti, G. Liuti e F. Pirani, “Generalized correlations in terms of polarizability for van der Waals interaction potential parameter calculations”, *The Journal of chemical physics*, v. 95, n. 3, pp. 1852–1861, 1991.
- [82] A. A. Radzig e B. M. Smirnov, *Reference data on atoms, molecules, and ions*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985.
- [83] I. Gatland, W. Morrison, H. Ellis et al., “The Li+–He interaction potential”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 66, n. 11, pp. 5121–5125, 1977.
- [84] P. Polak-Dingels, M. S. Rajan e E. A. Gislason, “Determination of lithium ion–rare gas potentials from total cross section measurements”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 77, n. 8, pp. 3983–3993, 1982.

- [85] A. D. Koutselos, E. A. Mason e L. Viehland, “Interaction universality and scaling laws for interaction potentials between closed-shell atoms and ions”, *The Journal of chemical physics*, v. 93, n. 10, pp. 7125–7136, 1990.
- [86] F. Nunzi, G. Pannacci, F. Tarantelli et al., “Leading interaction components in the structure and reactivity of noble gases compounds”, *Molecules*, v. 25, n. 10, p. 2367, 2020.
- [87] G. Frenking, W. Koch, D. Cremer, J. Gauss e J. F. Liebman, “Neon and Argon Bonding in First-Row Cations NeX^+ and ArX^+ ($X = \text{Li-Ne}$)¹”, *J. Phys. Chem.*, v. 93, pp. 3410–3418, 1989.
- [88] J. Mitroy, M. S. Safronova e C. W. Clark, “Theory and applications of atomic and ionic polarizabilities”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 43, p. 202001, 2010.
- [89] D. Schröder, J. N. Harvey e H. Schwarz, “Long-Lived, Multiply Charged Diatomic TiF^{n+} Ions ($n = 1-3$)”, *J. Phys. Chem. A*, v. 102, n. 21, pp. 3639–3642, 1998.
- [90] V. Aquilanti, D. Cappelletti e F. Pirani, “Range and strength of interatomic forces: dispersion and induction contributions to the bonds of dications and of ionic molecules”, *Chem. Phys.*, v. 209, pp. 299–311, 1996.
- [91] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, sér. International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1990, ISBN: 9780198551683. endereço: (<https://books.google.com.br/books?id=up1pQgAACAAJ>).
- [92] P. Popelier, *Atoms in Molecules*, en. London, England: Longman, set. de 1999.
- [93] M. Leboeuf, A. M. Köster, K. Jug e D. R. Salahub, “Topological analysis of the molecular electrostatic potential”, *The Journal of chemical physics*, v. 111, n. 11, pp. 4893–4905, 1999.

- [94] R. F. Bader e H. Essén, “The characterization of atomic interactions”, *The Journal of chemical physics*, v. 80, n. 5, pp. 1943–1960, 1984.
- [95] R. F. Bader, “A quantum theory of molecular structure and its applications”, *Chemical Reviews*, v. 91, n. 5, pp. 893–928, 1991.
- [96] B. Jeziorski, R. Moszynski e K. Szalewicz, “Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes”, *Chemical Reviews*, v. 94, n. 7, pp. 1887–1930, 1994.
- [97] M. E. Alikhani, “Beryllium bonding: insights from the σ -and π -hole analysis”, *Journal of Molecular Modeling*, v. 26, n. 5, pp. 1–11, 2020.
- [98] F. Fuster e S. J. Grabowski, “Intramolecular hydrogen bonds: the QTAIM and ELF characteristics”, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 35, pp. 10 078–10 086, 2011.
- [99] F. Grandinetti, “Helium chemistry: A survey of the role of the ionic species”, *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 237, n. 2-3, pp. 243–267, 2004.

7 APÊNDICE

7.1 A - Unidades de medida e conversão

Unidade de medida	u.a	u.m.a	kg
u.a	1	$5,485804 \times 10^{-4}$	$9,109397 \times 10^{-31}$
u.m.a	1822,887	1	$1,6605402 \times 10^{-27}$
kg	$1,09776746 \times 10^{30}$	$6,0221367 \times 10^{26}$	1

Tabela A1: Unidades de massa.

Unidade de medida	a_0	Å	m
a_0	1	0,529172249	$5,2917097 \times 10^{-11}$
Å	1,88974384	1	10^{-10}
m	$1,88974384 \times 10^{10}$	10^{10}	1

Tabela A2: Unidades de comprimento.

Unidade de medida	eV	J	cm ⁻¹
eV	1	$1,6022 \times 10^{-19}$	8065,48
J	$6,2415 \times 10^{18}$	1	$5,0340 \times 10^{22}$
cm ⁻¹	$1,23985 \times 10^{-4}$	$1,9865 \times 10^{-23}$	1

Tabela A3: Unidades de energia.

Sistemas	massa reduzida (u.a.)
HeLi	4327.6634
HeLi ⁺	4327.6634
HeBe	5052.3699
HeBe ⁺	5052.3699
HeBe ²⁺	5052.3699

Tabela A4: Massa reduzida dos sistemas estudados.

7.2 B - Derivadas para cálculo dos coeficientes de Dunham

m	6 ($\beta = 9$)	4 ($\beta = 4.5$)	4 ($\beta = 9$)	2 ($\beta = 9$)	1 ($\beta = 9$)
f_2	$\left(\frac{66D_e}{R_e^2}\right)$	$\left(\frac{34D_e}{R_e^2}\right)$	$\left(\frac{52D_e}{R_e^2}\right)$	$\left(\frac{26D_e}{R_e^2}\right)$	$\left(\frac{13D_e}{R_e^2}\right)$
f_3	$-\left(\frac{1176D_e}{R_e^3}\right)$	$-\left(\frac{431D_e}{R_e^3}\right)$	$-\left(\frac{944D_e}{R_e^3}\right)$	$-\left(\frac{420D_e}{R_e^3}\right)$	$-\left(\frac{197D_e}{R_e^3}\right)$
f_4	$\left(\frac{16512D_e}{R_e^4}\right)$	$\left(\frac{4200.5D_e}{R_e^4}\right)$	$\left(\frac{14168D_e}{R_e^4}\right)$	$\left(\frac{5912D_e}{R_e^4}\right)$	$\left(\frac{2702D_e}{R_e^4}\right)$
f_5	$-\left(\frac{218064D_e}{R_e^5}\right)$	$-\left(\frac{38406.3D_e}{R_e^5}\right)$	$-\left(\frac{205120D_e}{R_e^5}\right)$	$-\left(\frac{82320D_e}{R_e^5}\right)$	$-\left(\frac{37150D_e}{R_e^5}\right)$
f_6	$\left(\frac{2893824D_e}{R_e^6}\right)$	$\left(\frac{369600D_e}{R_e^6}\right)$	$\left(\frac{3007488D_e}{R_e^6}\right)$	$\left(\frac{1176336D_e}{R_e^6}\right)$	$\left(\frac{527004D_e}{R_e^6}\right)$
f_7	$-\left(\frac{39934944D_e}{R_e^7}\right)$	$-\left(\frac{3998550D_e}{R_e^7}\right)$	$-\left(\frac{45709512D_e}{R_e^7}\right)$	$-\left(\frac{17561376D_e}{R_e^7}\right)$	$-\left(\frac{7831012D_e}{R_e^7}\right)$

Tabela B: Valores das derivadas f_n para o cálculo dos coeficientes de Dunham.

7.3 C - Dados referentes aos cálculos ab-initio

HeLi ⁺		HeLi	
R (Å)	Energy (Hartree)	R (Å)	Energy (Hartree)
1.500000	3.288111606000399E-003	5.100000	1.539131799965787E-005
1.600000	6.554279000425822E-006	5.200000	9.296998999985817E-006
1.700000	-1.689858593000082E-003	5.300000	4.623984001028703E-006
1.800000	-2.457665974000989E-003	5.400000	1.087216000783542E-006
1.900000	-2.698036907000656E-003	5.500000	-1.544096999595013E-006
1.920000	-2.708056300000000E-003	5.600000	-3.462752999894292E-006
2.000000	-2.653012919999753E-003	5.700000	-4.819421999258111E-006
2.100000	-2.466025765000879E-003	5.800000	-5.738298000323994E-006
2.200000	-2.219928177000341E-003	5.900000	-6.321422999278070E-006
2.300000	-1.960786335001075E-003	6.000000	-6.642863999317683E-006
2.400000	-1.712673814999732E-003	6.100000	-6.768319000372003E-006
2.500000	-1.486807504999632E-003	6.200000	-6.747843999121983E-006
2.600000	-1.287135861000266E-003	6.300000	-6.620826999537144E-006
2.700000	-1.113704020999862E-003	6.400000	-6.418095999549678E-006
2.800000	-9.646362249995377E-004	6.500000	-6.163549999271822E-006
2.900000	-8.372631360007432E-004	6.600000	-5.875722999704180E-006
3.000000	-7.287323180005245E-004	6.700000	-5.568637000408216E-006
3.100000	-6.363137080001025E-004	6.800000	-5.252909000219574E-006
3.200000	-5.575422259997964E-004	6.900000	-4.936428000590354E-006
3.300000	-4.902647090005985E-004	6.999999	-4.624946999598478E-006
3.400000	-4.326428720009545E-004	7.099999	-4.322581999005592E-006
3.500000	-3.831309870001576E-004	7.199999	-4.032094999217861E-006
3.600000	-3.404413230008174E-004	7.299999	-3.755324000209725E-006
3.700000	-3.035055070004233E-004	7.399999	-3.493339999494083E-006
3.800000	-2.714370180001424E-004	7.499999	-3.246645999155362E-006
3.900000	-2.434983530008594E-004	7.599999	-3.015326999644685E-006
4.000000	-2.190741159999732E-004	7.699999	-2.799161999078592E-006
4.100000	-1.976494689994723E-004	7.799999	-2.597712999374835E-006
4.200000	-1.787927900007702E-004	7.899999	-2.410395000040921E-006
4.300000	-1.621414220007722E-004	7.999999	-2.236525999066430E-006
4.400000	-1.473900490012170E-004	8.099999	-2.075198999307304E-006
4.500000	-1.342809429996095E-004	8.199999	-1.925995999130237E-006
4.600000	-1.225958650010739E-004	8.299999	-1.787966999344803E-006
4.700000	-1.121498850000791E-004	8.399999	-1.660349999710320E-006
4.800000	-1.027856439996810E-004	8.499999	-1.542408000432260E-006
4.900000	-9.436891500058664E-005	8.599999	-1.433435999231847E-006
5.000000	-8.678485600022157E-005	8.699999	-1.332760000138933E-006
5.100000	-7.993488300073182E-005	8.799999	-1.239748000259056E-006
5.200000	-7.373404200095024E-005	8.899999	-1.153803999898173E-006
5.300000	-6.810889099995165E-005	8.999999	-1.074374999632255E-006
5.400000	-6.299570500090113E-005	9.099999	-1.000943999684978E-006
5.500000	-5.833900400098457E-005	9.199999	-9.330340002833282E-007
5.600000	-5.409034300107862E-005	9.299999	-8.702039995256428E-007
5.700000	-5.020729800087054E-005	9.399999	-8.120450001314339E-007
5.800000	-4.665260700065232E-005	9.499999	-7.581819989610494E-007
5.900000	-4.339344200054995E-005	9.599999	-7.082719992723696E-007
5.999999	-4.040079899958471E-005	9.699999	-6.619959993514613E-007
6.099999	-3.764898100122593E-005	9.799999	-6.190650001514086E-007
6.199999	-3.511517600074399E-005	9.899999	-5.792119992520384E-007
6.299999	-3.277904099974194E-005	9.999999	-5.421929998306041E-007
6.399999	-3.062245600027325E-005	10.100000	-5.077829996480432E-007
6.499999	-2.862920499957511E-005	10.200000	-4.757790001974627E-007
6.599999	-2.678493600072329E-005	10.300000	-4.459929989764078E-007
6.699999	-2.507619799985150E-005	10.400000	-4.182510000561024E-007
6.799999	-2.349143900026718E-005	10.500000	-3.923970002261967E-007
6.899999	-2.202007900109493E-005	10.600000	-3.682869991195048E-007
6.999999	-2.065254400029914E-005	10.700000	-3.457869990342033E-007
7.099999	-1.938018399982866E-005	10.800000	-3.247769999603634E-007
7.199999	-1.819517800072390E-005	10.900000	-3.051449990465471E-007
7.299999	-1.709042200026545E-005	11.000000	-2.867889996593931E-007
7.399999	-1.605948200023022E-005	11.100000	-2.696160006365744E-007
7.499999	-1.509651499986830E-005	11.200000	-2.535379994839104E-007
7.599999	-1.419620500087149E-005	11.300000	-2.384759998363961E-007
7.699999	-1.335371599964219E-005	11.400000	-2.243589989348038E-007
7.799999	-1.256464600096763E-005	11.500000	-2.111179995267776E-007
7.899999	-1.182497800122917E-005	11.600000	-1.986909996531949E-007
7.999999	-1.113104400118914E-005	11.700000	-1.870229997535944E-007
8.099999	-1.047949399968218E-005	11.800000	-1.760600003564150E-007
8.199999	-9.867259000984063E-006	11.900000	-1.657529988818851E-007
8.299999	-9.291527000243605E-006	12.000000	-1.560590003890638E-007

8.399999	-8.749719000888945E-006	12.10000	-1.469359993677699E-007
8.499999	-8.239467000237255E-006	12.20000	-1.383449994563080E-007
8.599999	-7.758591999973419E-006	12.30000	-1.302509993195144E-007
8.699999	-7.305086000997107E-006	12.40000	-1.226219996652844E-007
8.799999	-6.877103000846319E-006	12.50000	-1.154269995140567E-007
8.899999	-6.472936000534446E-006	12.60000	-1.086369998404280E-007
8.999999	-6.091011000464164E-006	12.70000	-1.022280002871412E-007
9.099999	-5.73028200016018E-006	12.80000	-9.617500040803861E-008
9.199999	-5.388576999720840E-006	12.90000	-9.045399984586311E-008
9.299999	-5.065054001107683E-006	13.00000	-8.504700055311787E-008
9.399999	-4.758572000440608E-006	13.10000	-7.993200057399008E-008
9.499999	-4.468062000384521E-006	13.20000	-7.509200017352669E-008
9.599999	-4.192530999702626E-006	13.30000	-7.05099961677462E-008
9.699999	-3.931055999828459E-006	13.40000	-6.61699925768141E-008
9.799999	-3.682781001046465E-006	13.50000	-6.205799962799574E-008
9.899999	-3.446912000271141E-006	13.60000	-5.815999948310946E-008
9.999999	-3.222708000905072E-006	13.70000	-5.446399953257242E-008
10.10000	-3.009480000315534E-006	13.80000	-5.095800048593446E-008
10.20000	-2.806587000137029E-006	13.90000	-4.762999950003177E-008
10.30000	-2.613431000497712E-006	14.00000	-4.446999923857220E-008
10.40000	-2.429453999752695E-006	14.10000	-4.146899890145050E-008
10.50000	-2.254136999724210E-006	14.20000	-3.861699937601770E-008
10.60000	-2.086992999750237E-006	14.30000	-3.590599995106913E-008
10.70000	-1.927175000915327E-006	14.40000	-3.332799991540014E-008
10.80000	-1.775427000083596E-006	14.50000	-3.087600042306349E-008
10.90000	-1.630203000146935E-006	14.60000	-2.854199898649767E-008
11.00000	-1.491494000305238E-006	14.70000	-2.632000040136973E-008
11.10000	-1.358960000530374E-006	14.80000	-2.420499889410621E-008
11.20000	-1.232276000351362E-006	14.90000	-2.218899908257299E-008
11.30000	-1.111132000630732E-006	15.00000	-2.026899892371148E-008
11.40000	-9.952430009008140E-007	15.10000	-1.843799957157444E-008
11.50000	-8.843349998954864E-007	15.20000	-1.669199889420270E-008
11.60000	-7.781560000807985E-007	15.30000	-1.502700008870761E-008
11.70000	-6.764649995716354E-007	15.40000	-1.343699906897200E-008
11.80000	-5.790359995927474E-007	15.50000	-1.192099929880897E-008
11.90000	-4.856580009260369E-007	15.60000	-1.047200015591443E-008
12.00000	-3.961299999133416E-007	15.70000	-9.088999775030970E-009
12.10000	-3.102640011576341E-007	15.80000	-7.766999488012516E-009
12.20000	-2.278810011802079E-007	15.90000	-6.503999117057901E-009
12.30000	-1.488140011218775E-007	16.00000	-5.296000082921637E-009
12.40000	-7.290400105830486E-008	16.10000	-4.141000431445718E-009
12.50000	0.000000000000000E+000	16.20000	-3.036999984828981E-009
		16.30000	-1.980000163825935E-009
		16.40000	-9.679990142785755E-010
		16.50000	0.000000000000000E+000

Tabela C1: Energias eletrônicas *ab initio* calculadas via método CCSD(T)/aug-cc-pV5Z (com correção CP) para os sistemas HeLi e HeLi⁺.

HeBe ²⁺		HeBe ⁺		HeBe	
R (Å)	Energy (Hartree)	R (Å)	Energy (Hartree)	R (Å)	Energy (Hartree)
1.00000	4.262536200327460E-002	2.20000	8.901571629991167E-004	3.80000	5.984022200067329E-005
1.10000	1.753703200272128E-003	2.30000	4.142345130020431E-004	3.90000	2.950571800042212E-005
1.20000	-1.978213894872738E-002	2.40000	5.488394399932872E-005	4.00000	8.617284997569641E-006
1.30000	-2.989670633472485E-002	2.50000	-2.044814659996064E-004	4.10000	-5.387840001702671E-006
1.40000	-3.335894075972590E-002	2.60000	-3.814971119986410E-004	4.20000	-1.442630900072572E-005
1.44000	-3.358298500000000E-002	2.70000	-4.932680909988107E-004	4.30000	-1.992259399941076E-005
1.50000	-3.306598714172537E-002	2.80000	-5.552320500008534E-004	4.40000	-2.292791500124736E-005
1.60000	-3.078255580872735E-002	2.88000	-5.778801089988406E-004	4.50000	-2.292729699959750E-005
1.70000	-2.757777173372489E-002	2.89000	-5.793571910004403E-004	4.60000	-2.421219100057215E-005
1.80000	-2.408826093872563E-002	2.90000	-5.805677859989089E-004	4.70000	-2.43959960023712E-005
1.90000	-2.067893460772652E-002	2.91000	-5.815215929985129E-004	4.80000	-2.436219400081541E-005
2.00000	-1.754331250872809E-002	2.92000	-5.822280520000334E-004	4.90000	-2.362890300133813E-005
2.10000	-1.476805427372696E-002	2.93000	-5.826963739988803E-004	5.00000	-2.252102800071043E-005
2.20000	-1.237507037572527E-002	2.94000	-5.829355930005730E-004	5.10000	-2.114040700007536E-005
2.30000	-1.034903179872515E-002	2.95000	-5.829543099977741E-004	5.20000	-1.962631199958764E-005
2.40000	-8.655304238725847E-003	2.96000	-5.827612210005384E-004	5.30000	-1.80732860023084E-005
2.50000	-7.251385288725487E-003	2.97000	-5.823645919988962E-004	5.40000	-1.654353800262243E-005
2.60000	-6.093785511726679E-003	2.98000	-5.81772549990247E-004	5.49999	-1.507649299981040E-005
2.70000	-5.141801592728257E-003	2.99000	-5.810003810005071E-004	5.59999	-1.369550700047739E-005
2.80000	-4.359298693724867E-003	3.00000	-5.800408960006109E-004	5.69999	-1.241279800012762E-005
2.90000	-3.715288693726393E-003	3.00000	-5.805674659988824E-004	5.79999	-1.123301500172147E-005
3.00000	-3.183834517727746E-003	3.00000	-5.800331559981942E-004	5.89999	-1.015577500140807E-005
3.10000	-2.743599767725868E-003	3.10000	-5.620924030012020E-004	5.99999	-9.177476002264484E-006
3.20000	-2.377249132727854E-003	3.20000	-5.331864949980059E-004	6.09999	-8.292633999928967E-006
3.30000	-2.070815132725556E-003	3.30000	-4.980658560000961E-004	6.19999	-7.494613999625699E-006
3.40000	-1.813098023728088E-003	3.40000	-4.601184989994067E-004	6.29999	-6.776394002372399E-006
3.50000	-1.595136454724866E-003	3.50000	-4.216737840003759E-004	6.39999	-6.130549000005203E-006
3.60000	-1.409759407724920E-003	3.60000	-3.842625279979472E-004	6.49999	-5.550911001961367E-006
3.70000	-1.251219225725464E-003	3.70000	-3.488135529998715E-004	6.59999	-5.030624002698824E-006
3.80000	-1.114897055725095E-003	3.80000	-3.158492889987485E-004	6.69999	-4.563640001009617E-006
3.90000	-9.970690617251421E-004	3.90000	-2.856041190000269E-004	6.79999	-4.144405000516826E-006
4.00000	-8.947217197281532E-004	4.00000	-2.581021220002810E-004	6.89999	-3.7678669999737635E-006
4.10000	-8.054059687268023E-004	4.10000	-2.332654039989279E-004	6.99999	-3.429464999982201E-006
4.20000	-7.271219767268633E-004	4.20000	-2.109387069992863E-004	7.09999	-3.125095002332046E-006
4.30000	-6.582280727265299E-004	4.30000	-1.909297389985909E-004	7.19999	-2.851094002664922E-006
4.40000	-5.973688017277823E-004	4.40000	-1.730315800010374E-004	7.29999	-2.604184000887244E-006
4.50000	-5.434190387276772E-004	4.50000	-1.570370300001400E-004	7.39999	-2.381449000665725E-006
4.60000	-4.954360357274368E-004	4.60000	-1.427467429984119E-004	7.49999	-2.180297002496445E-006
4.70000	-4.526293867250786E-004	4.70000	-1.299747249987604E-004	7.59999	-1.998424000504428E-006
4.80000	-4.143374407270528E-004	4.80000	-1.185504259986203E-004	7.69999	-1.833786999583253E-006
4.90000	-3.799764357275137E-004	4.90000	-1.083196629991789E-004	7.79999	-1.684572001892093E-006
5.00000	-3.490692037253496E-004	5.00000	-9.91446500047802E-005	7.89999	-1.549168999304129E-006
5.10000	-3.212000077255084E-004	5.10000	-9.090230399877441E-005	7.99999	-1.426149999872450E-006
5.20000	-2.960113027263844E-004	5.20000	-8.34849900021548E-005	8.09999	-1.314245000827441E-006
5.30000	-2.731945497274069E-004	5.30000	-7.67974200021861E-005	8.19999	-1.212330001720829E-006
5.40000	-2.524826327281460E-004	5.40000	-7.075202999861985E-005	8.29999	-1.11939800071214E-006
5.50000	-2.336435727272601E-004	5.50000	-6.528781300119135E-005	8.39999	-1.034558000156949E-006
5.60000	-2.164752797249037E-004	5.60000	-6.032881299944393E-005	8.49999	-9.570150005799860E-007
5.70000	-2.008011687273381E-004	5.70000	-5.582306599904996E-005	8.59999	-8.860590021697590E-007
5.80000	-1.864664747266431E-004	5.80000	-5.17251600030634E-005	8.69999	-8.210570001665474E-007
5.90000	-1.733351577257736E-004	5.90000	-4.798132300010138E-005	8.79999	-7.614430010960405E-007
6.00000	-1.612872967271528E-004	5.99999	-4.456460600010814E-005	8.89999	-7.067140010974526E-007
6.10000	-1.502168967277839E-004	6.09999	-4.143819599988774E-005	8.99999	-6.564140022646825E-007
6.19999	-1.400300217255790E-004	6.19999	-3.857281399888279E-005	9.09999	-6.101370004785167E-007
6.29999	-1.306432197267782E-004	6.29999	-3.594259399974931E-005	9.19999	-5.675160004159352E-007
6.39999	-1.219821757274531E-004	6.39999	-3.352463100014802E-005	9.29999	-5.28225998296013E-007
6.49999	-1.139805617249579E-004	6.49999	-3.129860499839765E-005	9.39999	-4.919690006488509E-007
6.59999	-1.065790497278840E-004	6.59999	-2.924644400081888E-005	9.49999	-4.584810007202123E-007
6.69999	-9.972446872552609E-005	6.69999	-2.735204400039493E-005	9.59999	-4.275199998460266E-007
6.79999	-9.336906772716702E-005	6.79999	-2.560102199922198E-005	9.69999	-3.988710020053077E-007
6.89999	-8.746989172792041E-005	6.89999	-2.398050800067608E-005	9.79999	-3.723360002538811E-007
6.99999	-8.198822472493816E-005	6.99999	-2.247896100016078E-005	9.89999	-3.477400021267840E-007
7.09999	-7.688911972536516E-005	7.09999	-2.108601499983820E-005	9.99999	-3.249200020150056E-007
7.19999	-7.214098072694242E-005	7.19999	-1.979233899973565E-005	10.10000	-3.037320013277167E-007
7.29999	-6.771519872827980E-005	7.29999	-1.858952600031216E-005	10.20000	-2.840410004978366E-007
7.39999	-6.358583872767554E-005	7.39999	-1.746998099960706E-005	10.30000	-2.657289996932377E-007
7.49999	-5.972935372611232E-005	7.49999	-1.642684199865130E-005	10.40000	-2.486859997929969E-007
7.59999	-5.612434072688188E-005	7.59999	-1.545389299906219E-005	10.50000	-2.328100023873958E-007
7.69999	-5.275132272686278E-005	7.69999	-1.45455000090649E-005	10.60000	-2.180129996531832E-007
7.79999	-4.95925772618576E-005	7.79999	-1.369654999905379E-005	10.70000	-2.042100002010212E-007
7.89999	-4.663186172493283E-005	7.89999	-1.290239499951440E-005	10.80000	-1.913250002871791E-007
7.99999	-4.385445972587831E-005	7.99999	-1.215880899962940E-005	10.90000	-1.792889996465874E-007
8.09999	-4.124684972595105E-005	8.09999	-1.146193999801426E-005	11.00000	-1.680379995150361E-007
8.19999	-3.879667472617143E-005	8.19999	-1.080827999899725E-005	11.10000	-1.575150001542625E-007

8.299999	-3.649261972782369E-005	8.299999	-1.019462199991494E-005	11.20000	-1.476650020038051E-007
8.399999	-3.432431172711858E-005	8.399999	-9.618038998127076E-006	11.30000	-1.384400007964359E-007
8.499999	-3.228222872664332E-005	8.499999	-9.075851000517332E-006	11.40000	-1.297950014134130E-007
8.599999	-3.035762272673992E-005	8.599999	-8.565603998533788E-006	11.50000	-1.216880001209120E-007
8.699999	-2.854245072825279E-005	8.699999	-8.085049998385330E-006	11.60000	-1.140810006461379E-007
8.799999	-2.682930472630574E-005	8.799999	-7.632123001144464E-006	11.70000	-1.069390016539273E-007
8.899999	-2.521136272548574E-005	8.899999	-7.204923999637458E-006	11.80000	-1.002300002994616E-007
8.999999	-2.368232772553824E-005	8.999999	-6.801708998693812E-006	11.90000	-9.392400102115062E-008
9.099999	-2.223638872678180E-005	9.099999	-6.420891001113205E-006	12.00000	-8.799300132977805E-008
9.199999	-2.086817272584085E-005	9.199999	-6.060943000818497E-006	12.10000	-8.24130026444362E-008
9.299999	-1.957271172514652E-005	9.299999	-5.720520000807028E-006	12.20000	-7.715900096627593E-008
9.399999	-1.834540372769311E-005	9.399999	-5.398357998842584E-006	12.30000	-7.220900144488951E-008
9.499999	-1.718198372557822E-005	9.499999	-5.093289999535955E-006	12.40000	-6.754500248007389E-008
9.599999	-1.607849872797829E-005	9.599999	-4.804231998889463E-006	12.50000	-6.314600042856000E-008
9.699999	-1.503127572632934E-005	9.699999	-4.530182998507826E-006	12.60000	-5.899600097336588E-008
9.799999	-1.403690372825395E-005	9.799999	-4.270213999291173E-006	12.70000	-5.507900269208221E-008
9.899999	-1.309221172718367E-005	9.899999	-4.023462000901645E-006	12.80000	-5.138100078738717E-008
9.999999	-1.219424672527225E-005	9.999999	-3.789125997855081E-006	12.90000	-4.788600094229878E-008
10.10000	-1.134026172522340E-005	10.10000	-3.566461000303889E-006	13.00000	-4.458300040255381E-008
10.20000	-1.052769372833495E-005	10.20000	-3.354775000019572E-006	13.10000	-4.145899978880152E-008
10.30000	-9.754154724816999E-006	10.30000	-3.153420998103229E-006	13.20000	-3.850400176474977E-008
10.40000	-9.017414726031348E-006	10.40000	-2.961798998057930E-006	13.30000	-3.570600171087790E-008
10.50000	-8.315390726210126E-006	10.50000	-2.779347997972081E-006	13.40000	-3.305700246869492E-008
10.60000	-7.646137728301028E-006	10.60000	-2.605544000999771E-006	13.50000	-3.054800146173875E-008
10.70000	-7.007835726824396E-006	10.70000	-2.439898999284651E-006	13.60000	-2.81699996626099E-008
10.80000	-6.398781724925584E-006	10.80000	-2.281956998473333E-006	13.70000	-2.591499992377067E-008
10.90000	-5.817380728245780E-006	10.90000	-2.131288997730962E-006	13.80000	-2.377599983560685E-008
11.00000	-5.262138728312493E-006	11.00000	-1.987497000754956E-006	13.90000	-2.174600055582232E-008
11.10000	-4.731654726697343E-006	11.10000	-1.850206999165493E-006	14.00000	-1.981900155101357E-008
11.20000	-4.224615725689773E-006	11.20000	-1.719067000749419E-006	14.10000	-1.799000060032085E-008
11.30000	-3.739788727585847E-006	11.30000	-1.593749999528882E-006	14.20000	-1.625100054525319E-008
11.40000	-3.276014727049414E-006	11.40000	-1.473945999919124E-006	14.30000	-1.460000120800942E-008
11.50000	-2.832226726923182E-006	11.50000	-1.359367001185774E-006	14.40000	-1.302900187738487E-008
11.60000	-2.407357726497139E-006	11.60000	-1.249741000464155E-006	14.50000	-1.153500051032097E-008
11.70000	-2.000468725782412E-006	11.70000	-1.144810997999457E-006	14.60000	-1.011400030392906E-008
11.80000	-1.610652727634942E-006	11.80000	-1.044339001055050E-006	14.70000	-8.761002590063072E-009
11.90000	-1.237056725500452E-006	11.90000	-9.480990001975442E-007	14.80000	-7.473001772950738E-009
12.00000	-8.788767260625718E-007	12.00000	-8.558769977184966E-007	14.90000	-6.246001049703409E-009
		12.10000	-7.674730007067865E-007	15.00000	-5.078000242519920E-009
		12.20000	-6.826989995545318E-007	15.10000	-3.964000683254199E-009
		12.30000	-6.013769997537111E-007	15.20000	-2.902002194105080E-009
		12.40000	-5.233399988924248E-007	15.30000	-1.889002732013978E-009
		12.50000	-4.484280005101482E-007	15.40000	-9.220002539223060E-010
		12.60000	-3.764929985550225E-007	15.50000	0.000000000000000E+000
		12.70000	-3.073929981667334E-007		
		12.80000	-2.409949999560013E-007		
		12.90000	-1.771719979615227E-007		
		13.00000	-1.158069977691412E-007		
		13.10000	-5.678499803707382E-008		
		13.20000	0.000000000000000E+000		

Tabela C2: Energias eletrônicas *ab initio* calculadas via método CCSD(T)/aug-cc-pV5Z (com correção CP) para os sistemas HeBe, HeBe⁺ e HeBe²⁺.