



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

**Descrição das características eletrônicas e dinâmicas do dímero
e do óxido de nióbio do ponto de vista da simulação
computacional**

Lucas Bezerra do Vale

Brasília, fevereiro de 2024

Lucas Bezerra do Vale

**Descrição das características eletrônicas e dinâmicas do dímero
e do óxido de nióbio do ponto de vista da simulação
computacional**

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

Coorientador: Prof. Dr. Cassius Marcellus Costa Carvalho

”Quando a vida decepciona, qual a solução?
Continue a nadar! Continue a nadar, nadar,
nadar! Para achar a solução, nadar, nadar!”

Dory - Procurando Nemo

Agradecimentos

Àquele que me concedeu a vida... Deus, por nunca desistir de mim.

Aos meus pais, que me ensinaram o valor da vida, honra e trabalho.

À minha irmã, Thamiris, pela chatice diária que aflige minha humilde pessoa.

Aos meus amigos, Bruno, Guilherme, Mateus (Jin), Matheus (mineiro), Vinicius (Kof), que sempre me incentivaram com “excelentes” conselhos.

À minha grande amiga, que ama comer sushi.

Ao meu falecido Orientador, Prof. Dr. Qu Fanyao, pelo apoio e incentivo na pesquisa acadêmica.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Ricardo Gargano, que, aceitou ser meu orientador em um momento extremamente delicado, além de todo incentivo na física, se tornou um grande amigo que proporcionou grandes risadas com os ensinamentos sobre as aulas de Fitdance.

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Cassius Marcellus, pela ajuda fundamental na construção deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Guilherme Machado de Macedo pelo grande auxílio no cálculo das energias eletrônicas do sistema NbO.

Ao Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro, pelo importante apoio emocional devido ao falecimento do Prof. Dr. Qu Fanyao.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

O conhecimento teórico e experimental detalhado e acurado de sistemas envolvendo o nióbio (Nb), tais como o óxido de nióbio (NbO) e o dímero de nióbio (Nb₂), é crucial para que novas aplicações tecnológicas envolvendo o Nb possam ser desvendadas. No entanto, tais estudos ainda são muito escassos na literatura. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo determinar acuradamente as propriedades eletrônicas e dinâmicas dos sistemas NbO e Nb₂. Mais detalhadamente, este estudo tem como objetivo obter as curvas de energia potencial, as energias e constantes espectroscópicas rovibracionais, o tempo de vida, a decomposição da energia de interação, a transferência de carga e as propriedades termodinâmicas dos sistemas NbO ($X^1\Sigma_g^+$) e Nb₂ ($X^3\Sigma_g^-$) no estado fundamental. Para atingir este objetivo, foram empregados métodos teóricos muito precisos tanto de estrutura eletrônica (métodos *Multi-Reference Configuration Interaction* e *Multi-configurational self-consistent field* com funções de bases extensas) como o de dinâmica molecular (via método *Discrete Variable Representation*). Através dos resultados obtidos, verificou-se um bom acordo das propriedades calculadas (distâncias de equilíbrio, energias de dissociação e constantes espectroscópicas rovibracionais) com os dados experimentais disponíveis na literatura. Além disso, verificou-se que os dois sistemas estudados podem ser considerados estáveis, mesmo em temperaturas altas; que a maior contribuição (82,39%) da energia de interação do sistema NbO foi o termo de indução, enquanto que para o sistema Nb₂, o termo eletrostático foi o que mais significativo (61,63%), sugerindo um caráter covalente para este sistema. Por fim, para o óxido de nióbio a maior doação de carga acontece do orbital do nióbio para o orbital antiligante (BD*) do oxigênio e que a dimerização do Nb₂ é mais espontânea do que a do sistema NbO.

Palavras-chave: Óxido de nióbio (NbO), dímero de nióbio (Nb₂), curva de energia potencial, dinâmica molecular, propriedades eletrônicas, propriedades termodinâmicas.

Abstract

Detailed and accurate theoretical and experimental knowledge of systems involving niobium (Nb), such as niobium oxide (NbO) and niobium dimer (Nb₂), is crucial for new technological applications involving o Nb can be unraveled. However, such studies are still very scarce in the literature. Therefore, the present work aims to accurately determine the electronic and dynamic properties of the systems NbO and Nb₂. In more detail, this study aims to obtain the potential energy curves, energies and rovibrational spectroscopic constants, lifetime, interaction energy decomposition, charge transfer and thermodynamic properties of NbO systems ($X^1\Sigma_g^+$) and Nb_2 ($X^3\Sigma_g^-$) in the ground state. To achieve this objective, accurate theoretical methods of both electronic structure (*Multi-Reference Configuration Interaction* and *Multi-configurational self-consistent field* methods with extensive basis functions) and molecular dynamics (via *Discrete Variable Representation* method). Through the results obtained, a good agreement was verified between the calculated properties (equilibrium distances, dissociation energies, and rovibrational spectroscopic constants) with the experimental data available in the literature. Furthermore, it was found that the two systems studied can be considered stable, even at high temperatures; that the largest contribution (82.39%) of the interaction energy of the NbO system was the induction term, while for the Nb₂ system, the electrostatic term was the most significant (61.63%), suggesting a covalent nature for this system. Finally, for niobium oxide the greatest charge donation occurs from the niobium orbital to the antibonding orbital (BD*) of oxygen, and the dimerization of Nb₂ is more spontaneous than that of the NbO system.

Keywords: Niobium oxide (NbO), niobium dimer (Nb₂), potential energy curve, molecular dynamics, electronic properties, thermodynamic properties.

Sumário

1	Introdução	12
2	Fundamentação Teórica	15
2.1	Problema Molecular	15
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	15
2.3	Equação de Schrödinger Eletrônica	17
2.4	Aproximação de Hartree-Fock	17
2.5	Multireference Configuration Interaction (MRCI)	22
2.6	Multi-configurational self-consistent field (MCSCF)	24
2.7	Natural Bonding Orbital (NBO)	26
2.8	Teoria de Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT)	26
2.9	Forma Analítica de Rydberg	28
2.10	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	29
2.11	Método da Representação da Variável Discreta	33
3	Constantes Espectroscópicas	39
3.1	Método Dunham	40
3.2	Tempo de Vida	43
3.3	Propriedades Termodinâmicas	44
4	Resultados e Discussões	46
4.1	Curva de Energia Potencial do sistema molecular NbO	46
4.2	Energias Rovibracionais e Constantes Espectroscópicas do sistema molecular NbO	49
4.3	Tempo de Vida do sistema molecular NbO	52
4.4	Decomposição da Energia Eletrônica do sistema molecular NbO	53
4.5	Transferência de carga via NBO do sistema molecular NbO	54
4.6	Propriedades Termodinâmicas do sistema molecular NbO	55
4.7	Curva de Energia Potencial do sistema molecular Nb ₂	58
4.8	Energias Rovibracionais e Constantes Espectroscópicas do sistema molecular Nb ₂	62
4.9	Tempo de Vida do sistema molecular Nb ₂	65
4.10	Decomposição da Energia Eletrônica do sistema molecular Nb ₂	66
4.11	Propriedades Termodinâmicas do sistema molecular Nb ₂	67
5	Conclusões e perspectivas	71

6 APÊNDICE	78
6.1 A - Unidades de medida e conversão	78
6.2 B - Curvas de Energia Potencial (DFT)	79

Lista de Tabelas

1	Relação entre os coeficientes Y_{sk} e expansão do potencial (a_n)	41
2	Energias eletrônicas <i>ab initio</i> determinadas via nível de cálculo MRCI e os conjuntos de funções de base aug-cc-pVQZ (para o oxigênio) e aug-cc-pVQZ-PP (para o nióbio) para o sistema molecular NbO.	47
3	Distância de equilíbrio (R_e) e energia de dissociação (D_e) do sistema molecular NbO determinados via nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ/aug-cc-pVQZ-PP e com os respectivos valores experimentais disponíveis na literatura. [51]	48
4	Coeficientes ajustados para as formas analíticas de Rydberg (grau dez) determinadas a partir das energias eletrônicas no nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio). A sigla DQM designa o desvio quadrático médio obtido no ajuste.	48
5	Energias vibracionais (j=0) (em cm^{-1}) do sistema NbO obtidas através da curva de energia potencial determinada a partir do nível de cálculo nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-pp(nióbio). ($1\text{cm}^{-1}=2,861\times 10^{-3}\text{kcal/mol}$).	50
6	Energias rovibracionais (j=1) (em cm^{-1}) do sistema NbO obtidas através da curva de energia potencial determinada a partir do nível de cálculo nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio). ($1\text{cm}^{-1}= 2,861\times 10^{-3}\text{kcal/mol}$).	51
7	Constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema NbO em (cm^{-1}) obtidas através da curva de energia potencial (CEP) obtida no nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio).	52
8	Contribuição dos termos de dispersão, indução, eletrostático e troca para a energia total de interação obtida no nível SAPT0/aug-cc-pVQZ para o sistema NbO em (kcal/mol).	54
9	Doação de população NBO obtida a partir de energias de perturbação de segunda ordem ($E^{(2)}$) no nível CCSD/aug-cc-pVQZ.	54
10	Energias eletrônicas <i>ab initio</i> determinadas via nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP para o sistema molecular Nb ₂	59
11	Energias eletrônicas <i>ab initio</i> determinadas via nível de cálculo MCSCF/Stuttgart RSC 1997 para o sistema molecular Nb ₂	60
12	Distâncias de equilíbrio (R_e) e energias de dissociação (D_e) do sistema molecular Nb ₂ determinados via níveis de cálculos MCSCF/cc-pwCVQZ-PP e MCSCF/Sttugart RSC 1997. Também são apresentados os respectivos dados experimentais disponíveis na literatura [58], [59] e [60].	61

13	Coeficientes ajustados para a forma analítica de Rydberg (grau dez) determinados a partir das energias eletrônicas MCSCF/cc-pwCVQZ-PP. DQM representa o respectivo desvio quadrático médio do ajuste.	61
14	Energias vibracionais puras ($j=0$) (em cm^{-1}) para o sistema Nb_2 obtidas através da curva de energia potencial MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.	63
15	Energias Energias rovibracionais ($j=1$) (em cm^{-1}) para o sistema Nb_2 obtidas através da curva de energia potencial MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.	64
16	Constantes espectroscópicas do sistema Nb_2 em (cm^{-1}) obtidas através da curva de energia potencial com MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.	64
17	Constantes espectroscópicas do sistema Nb_2 em (cm^{-1}) obtidas através da curva de energia potencial (CEP) com MCSCF/Stuttgart RSC 1997.	65
18	Contribuição dos termos de dispersão, difusão, eletrostático e troca para a energia total de interação obtida no nível SAPT0/aug-cc-pwCVQZ para o sistema Nb_2 em (kcal/mol).	67

Lista de Figuras

1	Representação esquemática de dois núcleos M_1 e M_2 , em coordenadas cartesianas.	29
2	O' representa a origem do sistema, μ é a massa reduzida, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$ do vetor R_{12}	31
3	Curva de energia potencial (CEP) para o sistema molecular NbO obtido via nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio).	49
4	Tempo de vida em função da temperatura para o sistema molecular NbO obtido através dos valores ω_e , D_e e E_{00} nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio).	53
5	Variação da entropia em função da temperatura para o sistema NbO considerando P=1atm.	55
6	Variação da entalpia em função da temperatura para o sistema NbO considerando P=1atm.	56
7	Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o sistema NbO considerando P=1atm.	57
8	Populações relativas de níveis vibracionais ($v, J=0$) para o sistema molecular NbO nas temperaturas de 100, 300 e 500K.	58
9	Curva de energia potencial (CEP) para o sistema molecular Nb ₂ obtida via nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.	62
10	Tempo de vida em função da temperatura para o sistema molecular Nb ₂ obtido através das propriedades ω_e , D_e e E_{00} via nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.	66
11	Variação da entropia em função da temperatura para o sistema Nb ₂ considerando P=1atm.	67
12	Variação da entalpia em função da temperatura para o sistema Nb ₂ considerando P=1atm.	68
13	Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o sistema Nb ₂ considerando P=1atm.	69
14	Populações relativas de níveis vibracionais ($v, j=0$) para o dímero Nb ₂ para as temperaturas de 100, 300 e 500K.	70
15	Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb ₂ via de cálculo DFT/Funcional APFD.	79
16	Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb ₂ via de cálculo DFT/Funcional HSE1.	80
17	Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb ₂ via de cálculo DFT/Funcional TPSSH.	80

18	Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb ₂ via de cálculo DFT/Funcional WB97XD.	81
----	--	----

1 Introdução

Em 1801, o químico Charles Hatchett expôs o elemento químico de número 41, intitulado atualmente de nióbio [1]. O químico inglês Hatchett isolou o óxido do novo elemento descoberto e o nomeou colômbio, e o mineral do qual o óxido foi retirado, nomeou de columbita, fazendo uma homenagem a América [1]. Em 1844, o químico e mineralogista Heinrich Rose renomeou e isolou o colúmbio de nióbio, em menção a mitologia grega Níobe, filha do rei Tântalo, mas na verdade era o mesmo elemento descoberto por Charles Hatchett. O nióbio (Nb) é um elemento químico reconhecido oficialmente em 1950, após cem anos de sua descoberta. Entretanto, o nome colômbio é comumente aceito nas indústrias químicas [2]. Todavia, foi apenas com a corrida aeroespacial na período da Guerra Fria, que o impulso pelo metal cresceu drasticamente.

O nióbio, além de ser considerado o mais leve metal refratário, é conceituado um metal estratégico, pois possui alta resistência quando submetido à corrosão e alta temperatura. Ademais, o elemento nióbio possui propriedades físico-químicas bem semelhantes ao tântalo. Assim, os elementos tendem estar juntos na natureza e separá-los é algo complexo. Um método comum de separação é utilizar metil – isobutil – cetona em meio ácido (hidrometalurgia) [3]. Além disto, o acréscimo de 200 g a 1000 g do nióbio em uma tonelada de ferro é o suficiente para alterar as propriedades do aço para melhor, tornando-o mais leve, portanto, muito mais eficiente do prisma energético [4].

Informações estatísticas de 2013 [5] revelam que as reservas de nióbio concentram-se no Brasil, Canadá (províncias de Quebec e Ontário), Austrália, dentre outros países. No Brasil, especificamente no estado de Minas Gerais, em Araxá, encontra-se a maior reserva lavrável de pirocloro $(C_a, N_a)_2(N_b, T_i, T_a)_2O_6(OH, F, O)$ do mundo. Já no estado de Goiás, o destaque vai para cidade de Catalão, a reserva alcança 110,5 Mt de minério pirocloro.

Os atributos do nióbio o tornam um elemento químico precioso, no qual se encontra espaço na indústria. Atualmente, o nióbio é empregado em gasodutos, turbinas de avião, automóveis, tomógrafos de ressonância magnética, na indústria bélica, aeroespacial e nuclear, além de outras diversas aplicações como lâmpadas de alta intensidade, lentes óticas, eletrônicos e entre outros [6]. Assim, o principal uso é na exploração de ligas, especialmente envolvendo aços de muita resistência, pois são amplamente utilizados na construção civil (edifícios, viadutos, pontes, entre outros) [5].

Ademais, cabe ressaltar a importante análise do dímero de nióbio (Nb_2), pois o mesmo pode dar origem a interessantes pesquisas sobre efeitos de estrutura hiperfina magnética

e é extremamente atraente para estudos usando espectros de fluorescência induzida por laser (LIF). Outrossim, destaca-se que informações experimentais sobre a molécula de dímero de nióbio são muito escassas, tornando-a uma excelente molécula de futuras pesquisas científicas [7], [8].

Os óxidos de nióbio receberam recentemente um interesse significativo devido às suas versáteis propriedades eletroquímicas. Por exemplo, nióbio e materiais de óxido à base de nióbio são excelentes materiais catódicos para baterias de alta potência devido às altas taxas de difusão de Li através de suas estruturas cristalinas. Além disso, estudos mostraram que os óxidos de nióbio apresentam excelente potencial como materiais catalisadores para a produção de combustíveis e produtos químicos a partir de fontes de biomassa. Os óxidos de nióbio têm sido estudados por suas propriedades electrocrômicas e fotodeteção [9]–[13].

Investigações e cálculos *ab initio* sobre o dímero de nióbio ainda são muito escassos na literatura. Alguns estudos encontrados na literatura foram realizados com métodos que não levam em consideração a correlação eletrônica tal como o trabalho de Walch e colaboradores [14] realizado via método Hartree-Fock (HF). Além disso, pode-se encontrar outros estudos teóricos mais acurados utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [15], [16] onde são determinados somente a distância de equilíbrio e a energia de dissociação do dióxido de nióbio (NbO) e o dímero de nióbio (Nb₂). No entanto, a curva de energia potencial completa (necessária para a descrição da dinâmica molecular) que vai da região de forte interação até à região assintótica, não são determinadas nestes trabalhos teóricos. Devido à importância destes sistemas, estudos teóricos acurados e mais completos são muito importantes e necessários para uma compreensão mais detalhada destas moléculas.

A análise da dinâmica de sistemas compostos de nióbio é extremamente crucial, pois novas aplicações e propriedades podem ser desvendadas. Ademais, as propriedades físico-química desse elemento químico nióbio são pouco exploradas na literatura. Portanto, o presente trabalho busca analisar e apresentar de forma detalhada as energias eletrônicas, as energias rovibracionais, as constantes espectroscópicas rovibracionais, decomposição da energia eletrônica, tempo de vida, transferência de carga e as propriedades termodinâmicas do NbO ($X^1\Sigma_g^+$) e do dímero de nióbio - Nb₂ ($X^3\Sigma_g^-$) no estado fundamental.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos. O primeiro capítulo é composto pela introdução, enquanto que o segundo e terceiro capítulos apresentam a formulação teórica desenvolvida para realizar teoricamente este estudo. Em tais capítulos, são expostos o problema molecular, abrangendo sua separação através da Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Posteriormente, descreve-se o método da representação da Variável

Discreta (DVR) e o método Dunham. Finalizando o terceiro capítulo, utiliza-se a teoria de Slater [17] para determinar o tempo de vida dos sistemas estudados. Ademais, no quarto capítulo apresenta os resultados e discussões. As conclusões e perspectivas são descritas no quinto capítulo.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Problema Molecular

Um sistema molecular é descrito adequadamente utilizando a equação de Schrödinger, que no caso não-relativística e independente do tempo, é dada por:

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

onde $\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ é a função de onda do sistema, \mathbf{r} representa o conjunto das coordenadas eletrônicas e \mathbf{R} é o conjunto das coordenadas nucleares.

O hamiltoniano não-relativístico para N elétrons e M núcleos é representado por:

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

utilizando-se das unidades atômicas, ou seja, $\hbar=m_e=e=K_e=1$ o Hamiltoniano da Equação 2 torna-se:

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

no qual o primeiro termo representa o operador energia cinética dos N elétrons, o segundo é o operador energia cinética dos M núcleos, o terceiro é a interação Coulombiana entre os M núcleos e os N elétrons, o quarto é a interação Coulombiana entre os M núcleos e, por fim, o quinto é a interação Coulombiana entre os N elétrons. M_A e Z_A são a massa e o número atômico do núcleo A, respectivamente. Realizando a substituição da Equação 3 na Equação 1, obtém-se:

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

A Equação 4 não possui solução analítica. Com isso, é necessário utilizar aproximações e simplificações. A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [18] consiste basicamente em separar a Equação de Schrödinger inicial (Eq. 1) em duas outras: uma eletrônica e outra nuclear.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A ABO argumenta-se no princípio físico que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos. Ademais, os elétrons se adaptam de forma quase instantânea a qual-

quer disposição nuclear. Pode-se alcançar à aproximação Born-Oppenheimer utilizando o teorema adiabático, no qual afirma que se a perturbação, em um sistema, for lenta o suficiente, o sistema ajusta-se à nova configuração e seu estado é conservado [18]. Através do teorema citado, a expansão adiabática na autofunção do sistema molecular é representado por:

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

na qual $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica que depende de forma explícita das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares e $\chi(\mathbf{R})$ é a função de onda nuclear que descreve o movimento molecular. Com isso, substituindo a Eq. 5 na Eq. 4 obtemos, após manipulações matemáticas, as seguintes equações:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] \\ & - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (6)$$

Desenvolvendo o laplaciano da equação anterior, obtemos:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) + 2\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_A \chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \quad (7)$$

Verifica-se através da aproximação adiabática que $\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ não possuem contribuição, pois à função de onda eletrônica não sofre uma variação considerável para uma configuração nuclear, qualquer que seja o \mathbf{R} , portanto:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \quad (8)$$

A Equação 8 representa, matematicamente, a aproximação de Born-Oppenheimer. Sendo assim, a ABO separa a equação de Schrödinger independente do tempo (Eq. 1) em duas partes, uma nuclear e outra eletrônica. A equação de Schrödinger eletrônica é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (9)$$

enquanto que a equação de Schrödinger nuclear é descrita pela expressão:

$$\left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (10)$$

em que:

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \quad (11)$$

representa o potencial efetivo ao qual os núcleos são submetidos, podendo ser representado por uma função potencial, a qual gera uma curva de energia potencial - CEP (quando o sistema molecular é constituído por dois corpos) e superfície de energia potencial - SEP (quando o sistema molecular é constituído por mais de dois corpos). As soluções da Equação 10 representam a rotação, translação e vibração das moléculas, ou seja, representa a dinâmica molecular do sistema.

2.3 Equação de Schrödinger Eletrônica

Dentro da ABO, a CEP ou a SEP de um sistema molecular são obtidas resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica para várias configuração das coordenadas nucleares \mathbf{R} , ou seja, com \mathbf{R} variando da região de forte interação (quando os núcleos estão muito próximos uns dos outros), passando pela região harmônica (próximo à configuração de equilíbrio), até chegar à região assintótica (quando os núcleos estão muito afastados uns dos outros). Existem na literatura várias metodologias para resolver a equação de Schrödinger eletrônica. Neste estudo, descreveremos somente os métodos que foram utilizados para contruir as CEP dos sistemas NbO e Nb₂.

2.4 Aproximação de Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF) consiste em um modelo aproximativo para determinar a função de onda e a energia de um sistema molecular composto por vários corpos no estado estacionário. Em 1927, Douglas Hartree aplicou o método variacional para o Hamiltoniano de vários elétrons, utilizando um função “teste”, no qual consiste em um produto das funções de onda individualmente, ou seja, de cada elétron. Tal método, ficou conhecido como o produto de Hartree ou aproximação de Hartree [19]. O Hamiltoniano eletrônico descreve o comportamento espacial dos elétrons. Assim, para analisar todo o comportamento desses elétrons, será necessário considerar o spin do elétron. Para tanto, são utilizadas duas funções de spin ortonormalizadas, ou seja, α e β que descrevem o *spin up* e *spin down*, respectivamente:

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad (12)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0, \quad (13)$$

onde ω retrata a variável de spin. Logo, é possível representar as três coordenadas espaciais (\mathbf{r}) e ω por apenas uma variável $\mathbf{x} = (r, \omega)$. Assim, a função de onda considerando N elétrons pode ser representado por:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (14)$$

Essa representação poderá ser utilizada, porém é necessário respeitar o princípio da exclusão de Pauli, ou seja, os elétrons são partículas fermiônicas. Ademais, uma função de onda de diversos elétrons deverá ser antissimétrica, considerando a permutação de coordenadas \mathbf{x} de qualquer dois elétrons do sistema, assim:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (15)$$

Observa-se matematicamente que a definição de orbital está interligado à função de onda. Já para um elétron, o orbital está interligado à função de onda espacial $\psi_i(\mathbf{r})$. Considerando a relação de probabilidade $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 dr$ [20], obtém-se:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})dr = \delta_{ij}. \quad (16)$$

Realizando uma combinação da função de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ com as funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, ou seja, *spin up* e *down*, obtém-se o que é definido como spin-orbital, designado por $\chi(\mathbf{x})$:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (17)$$

Considerando um conjunto de K orbitais espaciais e que são ortonormais, têm-se a relação abaixo:

$$\int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (18)$$

Realizando o produto de Hartree, têm-se que:

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi(\mathbf{x}_1)\chi(\mathbf{x}_2)\dots\chi(\mathbf{x}_N). \quad (19)$$

Verifica-se que o produto de Hartree não exerce o princípio da antissimetrização. Portanto, para contornar esse problema, inicialmente escreve-se a função de onda para um sistema com apenas dois elétrons:

$$\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (20)$$

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

Assim, realizando uma combinação linear das equações anteriores, obtem-se uma função de onda, que contempla o princípio da antissimetria:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_1).] \quad (22)$$

A equação anterior é comumente reescrita em forma de determinante, no qual o fator de normalização é $\frac{1}{\sqrt{2}}$:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_i(\mathbf{x}_2) \\ \chi_j(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (23)$$

O determinante da Equação 23 é denominado determinante de Slater [21]. Considerando um sistema de N elétrons, pode-se generalizar a equação anterior como:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (24)$$

Ou de forma mais compacta:

$$|\Psi\rangle = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (25)$$

Ademais, poderá ser representado de uma forma geral de um determinante:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}(-1)^P P_i[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N),] \quad (26)$$

onde P_i é definido como operador de permutação. Portanto, pode-se representar a energia do sistema através do determinante de Slater:

$$\langle \bar{\Psi} | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (27)$$

O operador \hat{H} pode ser separado em duas contribuições, uma que depende de um elétron (\hat{O}_1) e outra dependente de dois elétrons (\hat{O}_2). Desta forma, pode-se escrever:

$$E = \int d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \frac{1}{N!} (-1)^P P_i[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) P_j[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] \quad (28)$$

$$E = \sum_{n=1}^N \langle n | \hat{h} | n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{n,m}^N \langle nm | | nm \rangle. \quad (29)$$

Usando o método variacional e utilizando uma função arbitrária de teste, pode-se escrever a energia do sistema como um funcional desta função arbitrária [22]:

$$E[\Phi] = \langle \bar{\Phi} | \hat{H} | \bar{\Phi} \rangle. \quad (30)$$

Usando o vínculo $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ é possível reescrever o multiplicador de Lagrange como:

$$L[\Phi] = \langle \bar{\Phi} | \hat{H} | \bar{\Phi} \rangle - \varepsilon_i (\langle \bar{\Phi} | \bar{\Phi} \rangle - \delta_{ab}). \quad (31)$$

Reescrevendo em função dos spins-orbitais ocupados, obtém-se:

$$L[\chi] = \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab | ab \rangle - \sum_{a,b}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (32)$$

Fazendo uma variação em χ ($\chi = \chi + \delta\chi$) e minimizando o funcional descrito ($\delta E = 0$), obtém-se a equação de Hartree na forma não-canônica:

$$\widehat{f(\mathbf{x}_1)} \chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{a,b}^N \varepsilon_{ba} \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (33)$$

$$\widehat{f(\mathbf{x}_1)} = h(\mathbf{x}_1) + \sum_b^N (J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1)) \quad (34)$$

$$J_b(\mathbf{x}_1) = \int dr_2 \frac{\chi_b^*(x_2) \chi_b(x_2)}{r_{12}} = \mathbf{Termo de Coulomb} \quad (35)$$

$$K_b(\mathbf{x}_1) = \int dr_2 \frac{\chi_b^*(x_2) \widehat{P}_{12} \chi_b(x_2)}{r_{12}} = \mathbf{Termo de Troca} \quad (36)$$

Ademais, é possível realizar uma transformação unitária, que será capaz de tornar a equação de Hartree não-canônica em uma forma canônica, ou seja, $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$:

$$\widehat{f(\mathbf{x}_1)} \chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1). \quad (37)$$

Usando um determinante restrito de camada fechada ($\chi_b(x_2) = \psi_b(r_2)\alpha(\omega_2)$), integrando a parte de spin e os termos do operador de Hartree-Fock é possível escrever a equação de Hartree em função dos orbitais espaciais [19]:

$$\widehat{f(\mathbf{r}_1)} \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (38)$$

$$\widehat{f(\mathbf{r}_1)} = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} (2J_a(\mathbf{r}_1) - K_a(\mathbf{r}_1)) \quad (39)$$

$$J_a(\mathbf{r}_1) = \int dr_2 \frac{\psi_a^*(r_2)\psi_a(r_2)}{r_{12}} = \text{Termo de Coulomb} \quad (40)$$

$$K_a(\mathbf{x}_1) = \int dr_2 \frac{\psi_a^*(r_2)\widehat{P}_{12}\psi_a(r_2)}{r_{12}} = \text{Termo de Troca} \quad (41)$$

Expandindo a função de onda eletrônica em termos de um conjunto de funções de base $\Phi_\mu(\mathbf{r}_1)$, temos:

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

Substituindo a Eq. 42 na Eq. 39, pode-se transformar a equação de Hartree-Fock em uma equação de autofunção e autovalor (Equação de Hartree-Fock-Roothaan), tal como [23]:

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

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

$$\sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} \int dr_1 \Phi_\nu^*(r_1) \widehat{f}(\mathbf{r}_1) \Phi_\mu(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} \int dr_1 \Phi_\nu^*(r_1) \Phi_\mu(\mathbf{r}_1). \quad (44)$$

Fazendo:

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

e

$$\int dr_1 \Phi_\nu^*(r_1) \Phi_\mu(\mathbf{r}_1) = S_{\nu\mu} \quad (46)$$

tem-se a seguinte equação para os elementos do operador de Fock:

$$F_{\nu\mu} = H_{\nu\mu}^{core} + G_{\nu\mu}. \quad (47)$$

Os elementos da matriz $H_{\nu\mu}^{core}$, descreve a energia cinética dos elétrons e também o potencial de interação entre núcleo e elétrons. A equação $G_{\nu\mu}$, representa os elementos de matrizes do termo de troca e do potencial Coulombiano, ou seja:

$$H_{\nu\mu}^{core} = T_{\nu\mu} + V_{\nu\mu} \quad (48)$$

$$T_{\nu\mu} = \int dr_1 \Phi_\nu^*(r_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \Phi_\mu(\mathbf{r}_1) \quad (49)$$

$$V_{\nu\mu} = \int dr_1 \Phi_\nu^*(r_1) \left(- \sum_a \frac{Z_a}{|r - R_a|} \right) \Phi_\mu(\mathbf{r}_1) \quad (50)$$

no qual $G_{\nu\mu}$ pode ser representado a partir da matriz de densidade $P_{\lambda\alpha}$

$$P_{\lambda\alpha} = \sum_a \sum_{\lambda\alpha}^{N/2} \langle \mu\lambda | \sigma\lambda \rangle \quad (51)$$

$$G_{\nu\mu} = \sum_{\sigma\lambda} (\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle) \quad (52)$$

Finalmente, pode-se escrever a equação matricial de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) como:

$$\sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} F_{\nu\mu} = \varepsilon_j \sum_{\nu\mu}^{N/2} C_{\mu j} S_{\nu\mu} \quad (53)$$

A equação de HFR é resolvida através do método SCF (Self Consistent Field) [24]. O método de Hartree-Fock não contempla a energia de correlação eletrônica. Sendo assim, torna-se necessário escolher um outro método pós-Hartree-Fock para resolver da forma mais acurada possível a equação de Schrödinger eletrônica. Neste estudo, obteve-se por usar um método muito acurado, conhecido como MRCI (Multireference Configuration Interaction) [25]. Os principais pontos deste método serão discutidos a seguir.

2.5 Multireference Configuration Interaction (MRCI)

A metodologia MRCI é uma excelente ferramenta para determinar as curvas, superfícies de energia potencial e algumas propriedades moleculares. Comparando com outros métodos computacionais, as funções de onda MRCI fornecem uma melhor descrição das energias potenciais eletrônica. Além disso, o método permite determinar as funções de onda para estados eletrônicos excitados. Outrossim, destaca-se que algumas funções de onda de estados eletrônicos excitados são possíveis de ser determinados [26].

O método interação de configuração (CI), baseia-se na ideia de determinar a função de onda para vários elétrons de um estado eletrônico, utilizando-se uma combinação linear de funções de base predefinida [25]. Explicitamente, a função de onda $|\phi^\alpha\rangle$ do estado α é descrita como:

$$|\phi^\alpha\rangle = \sum_{k=1}^{N_{CI}} C_k^\alpha |\Psi_k\rangle. \quad (54)$$

Os termos $|\Psi_k\rangle$, são as funções de base de muitos elétrons que representam as configurações eletrônicas, enquanto C_k^α são os coeficientes CI. Para derivar a equação de CI,

inicia-se com a equação de Schrödinger eletrônica (Eq. 9):

$$\hat{H} |\phi^\alpha\rangle = E^\alpha |\phi^\alpha\rangle \quad (55)$$

Onde E^α é a energia do estado eletrônico α e \hat{H} é o operador Hamiltoniano eletrônico dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (56)$$

Substituindo a Eq. 54 na Eq. 56, tem-se:

$$\sum_{k=1}^{N_{CI}} C_k^\alpha \hat{H} |\Psi_k\rangle = \sum_{k=1}^{N_{CI}} C_k^\alpha E^\alpha |\Psi_k\rangle \quad (57)$$

Multiplicando a equação anterior à esquerda pela função $\langle \Psi_l |$ e integrando em todo espaço, obtém-se:

$$\sum_{k=1}^{N_{CI}} C_k^\alpha \langle \Psi_l | \hat{H} |\Psi_k\rangle = \sum_{k=1}^{N_{CI}} C_k^\alpha E^\alpha \langle \Psi_l | |\Psi_k\rangle, \quad (58)$$

onde os elementos de matriz do operador hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$H_{lk} = \langle \Psi_l | \hat{H} |\Psi_k\rangle \quad (59)$$

Além disso, assume-se que as funções de base de muitos elétrons escolhidos formam um conjunto ortonormal, isto é, $\langle \Psi_l | |\Psi_k\rangle = \delta_{lk}$. Inserindo esta expressão na Eq. 58, obtém-se:

$$\sum_{k=1}^{N_{CI}} H_{lk} C_k^\alpha = E^\alpha C_l^\alpha. \quad (60)$$

Este é um conjunto de equações diferentes do CI, uma para cada índice possível de l . Este conjunto de equações pode ser convenientemente escrito em forma de matriz:

$$\mathbf{H} \mathbf{c}^\alpha = E^\alpha \mathbf{c}^\alpha. \quad (61)$$

Esta é a principal equação de trabalho do CI. A importância disso é a Eq. 55 foi transformada em uma equação matricial de autovalor. A equação 61 pode ser resolvida por técnicas de álgebra linear, enquanto a solução direta da equação de Schrödinger de muitos elétrons 55 é uma tarefa difícil que pode ser abordada apenas em casos muito específicos [25].

2.6 Multi-configurational self-consistent field (MCSCF)

O Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF), é um método em química quântica utilizado para gerar estados de referência qualitativamente corretos de moléculas em casos que o método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) não são adequados. O método utiliza uma combinação linear de funções de estado de configuração (CSF), ou determinantes de configuração, para aproximar a função de onda eletrônica exata de um átomo ou elétron [27]. No método MCSCF, escreve-se a função de onda na forma CI como uma combinação linear de determinantes de Slater. Os coeficientes CI são determinados variacionalmente [28].

A função de onda MCSCF é escrita na forma CI como:

$$\phi_{MCSCF} = \sum_I^{CI} C_I \Psi_I \quad (62)$$

onde C_I são determinantes de Slater individuais (ou CSF) que são selecionados para inclusão na função de onda. Através da Eq. 62, pode-se escrever a energia como:

$$E = \sum_{IJ}^{CI} C_I^* C_J H_{IJ} \quad (63)$$

no qual H_{IJ} , denota o elemento da matriz do Hamiltoniano entre os determinantes ϕ_I e ϕ_J . Os elementos da matriz podem ser escritos em termos de integrais de um e dois elétrons (regras de Slater) [29].

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\otimes a_{q\beta}^\otimes a_{q\beta} \quad (64)$$

onde $a_{p\alpha}^\otimes$ é um gerador de criação para um elétron no orbital p com spin α , $a_{q\alpha}$ é um operador de aniquilação para um elétron no orbital q com spin α . O Hamiltoniano em termos desses operadores é:

$$\hat{H} = \sum_{pq}^K (p|h|q) \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs}^K (pq|rs) (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}) \quad (65)$$

e o elemento da matriz $H_{IJ} = \langle \phi_I | \hat{H} | \phi_J \rangle$, torna-se:

$$H_{IJ} = \sum_{pq} \gamma_{pq}^{IJ} h_{pq} \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs}^{IJ} (pq|rs) \quad (66)$$

onde γ_{pq}^{IJ} e Γ_{pqrs}^{IJ} são os coeficientes na frente das integrais de um e dois elétrons para este elemento de matriz e são chamados de coeficientes de acoplamento. Especificamente, eles

são:

$$\gamma_{pq}^{IJ} = \langle \phi_I | E_{pq} | \phi_J \rangle \quad (67)$$

$$\Gamma_{pqrs}^{IJ} = \langle \phi_I | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} | \phi_J \rangle \quad (68)$$

Os coeficientes de acoplamento tem as seguintes propriedades devido às relações anticomutação de operadores de criação e aniquilação:

$$\gamma_{pq}^{IJ} = (\gamma_{qp}^{IJ})^* \quad (69)$$

$$\Gamma_{pqrs}^{IJ} = \Gamma_{rspq}^{IJ} = (\Gamma_{srpq}^{IJ})^* = (\Gamma_{qpsr}^{IJ})^* \quad (70)$$

Usando a Eq. 66, obtemos:

$$E = \sum_{IJ}^{CI} C_I^* C_J \left(\sum_{pq} \gamma_{pq}^{IJ} h_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs}^{IJ} (pq|rs) \right) \quad (71)$$

Reescrevendo de uma forma mais simples, somando os coeficientes CI:

$$E = \sum_{pq} h_{pq} \gamma_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs} (pq|rs) \quad (72)$$

com

$$\gamma_{pq} = \sum_{IJ}^{CI} C_I^* C_J \gamma_{pq}^{IJ} \quad (73)$$

$$\Gamma_{pqrs} = \sum_{IJ}^{CI} C_I^* C_J \Gamma_{pqrs}^{IJ} \quad (74)$$

que são chamadas de matrizes de densidade de uma e duas partículas, respectivamente.

Tendo uma forma conveniente para a energia MCSCF, necessita-se diferenciar esta energia em relação às rotações orbitais para que possamos minimizar a energia em relação aos orbitais. Os orbitais C finais otimizados podem ser escritos como alguma transformação unitária U dos orbitais originais C^0 [27]:

$$C = C^0 U \quad (75)$$

no qual C e C^0 são matrizes dos coeficientes do orbital molecular. A matriz U , desde que seja uma matriz estritamente unitária, não prejudica a ortogonalidade dos orbitais originais. Ademais, é possível realizar a parametrização da matriz U , reescrevendo como exponencial de uma matriz anti-Hermitiana [30]:

$$U = e^R \quad (76)$$

onde $R^\otimes = -R$.

Expandindo U para segunda ordem em R , utilizando uma expansão em série de potências, obtém-se a seguinte expressão para os novos orbitais moleculares de segunda ordem:

$$\phi_p \approx \phi_p^0 + \sum_q \phi_q^0 (R_{pq} + \frac{1}{2} \sum_r R_{qr} R_{rp}). \quad (77)$$

A energia MCSCF final é invariante às rotações entre alguns pares de orbitais p e q , e os elementos da matriz correspondentes R_{pq} não precisam ser incluídos na matriz R .

2.7 Natural Bonding Orbital (NBO)

O método Natural Bonding Orbital (NBO) permite determinar a distribuição eletrônica de moléculas e átomos, sem que haja a necessidade de conhecer o formato da função de onda eletrônica do sistema [31]. A proposta de orbitais naturais foi apresentado por Per-Olov em 1955, com intuito de expor o conjunto de funções ortonormais de um elétron intrínsecas à função de onda [31].

A abordagem NBO proporciona constatar os entes doadores e receptores de carga. Tal método baseia-se que orbitais de ligação são produzidos através de uma combinação linear de um aglomerado de orbitais atômicos naturais. Os orbitais localizados (naturais) são utilizados computacionalmente para determinar a distribuição de densidade eletrônica na ligação entre átomos. Ao contrário de utilizar-se uma forma específica para a função de onda, o método NBO é constituído através do operador de densidade de um elétron [32], [33] expresso por:

$$\widehat{D}^{(1)} = N \int \psi(\chi'_1, \chi_2, \dots, \chi_N)^* \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) d\chi_2 \dots d\chi_N. \quad (78)$$

A estruturação do operador de densidade considera um conjunto ortonormal de orbitais doadores (alta ocupação), descritos por *Lone Pair* (LP) e *Bonding* (BD), e também orbitais receptores (baixa ocupação), descritos por Rydberg Antiligante (RY) [31].

2.8 Teoria de Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT)

O Método SAPT (do inglês *Symmetry-Adapted Perturbation Theory*) consiste em descrever as interações não covalentes entre átomos ou moléculas. O SAPT consiste em um dos métodos conhecidos como análise de decomposição de energia. Além disso, o mesmo

determina a energia de interação utilizando uma abordagem perturbativa.

A inspeção das propriedades de aglomerados moleculares necessita de análise das forças intermoleculares. A principal força intermolecular é denominada força de van der Waals, em homenagem ao físico Johannes Diderik van der Waals [34]. A força de van der Waals surge do momento de dipolo induzido, por causa da flutuação de cargas no aglomerado [35]. Com isso, o sistema poderá ser separado em pares de monômeros isolados. Assim, a determinação da energia do sistema considera as flutuações energéticas entre os monômeros, causando uma interação Coulombiana a qual é considerada como uma pequena perturbação no sistema. Portanto, o Hamiltoniano poderá ser expresso por [36]:

$$H = F_A + F_B + V + W_A + W_B, \quad (79)$$

no qual os termos F_A e F_B referem-se ao operador de Fock de cada monômero separado, o termo V refere-se ao operador de Coulomb e W_A e W_B referem-se à flutuação energética dos monômeros, conseqüentemente a variação da distribuição eletrônica [37]. Ademais, os auto-valores do Hamiltoniano apresentado podem ser expostos em função de uma expansão em série, ou seja, de forma perturbativa:

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \left(E_{pol}^{(nkl)} - E_{exch}^{(nkl)} \right), \quad (80)$$

no qual n representa a ordem de perturbação de V , ou seja, o termo Coulombiano. O termo $k+l$ refere-se a ordem das perturbações W_A e W_B , ou seja, os termos de flutuação. O termo E_{exch} representa a energia de troca e E_{pol} a energia de polarização, devido à interação entre os monômeros. Com isso, verifica-se que é interessante decompor a energia eletrônica em função dos termos n , k e l , nos quais tais energias serão divididas entre indução, dispersão, eletrostática e de troca, ou seja:

$$\begin{aligned} E_{eletrostatic} &= E_{elst}^{(10)} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{elst,resp}^{(13)} \\ E_{exchange} &= E_{exch}^{(10)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} \\ E_{induction} &= E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + E_{ind}^{(30)} + E_{exch-ind}^{(30)} \\ &\quad + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)} + \delta E_{HF}^{(3)} \\ E_{dispersion} &= E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} \\ &\quad + E_{exch-disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(30)}, \end{aligned} \quad (81)$$

onde o índice *resp* representa o relaxamento dos orbitais, por causa da interação dos monômeros resultantes das forças polarizadoras. Portanto, o método SAPT pode ser utilizado em diversos sistemas moleculares e a sua acurácia pode ser regulada analisando

a ordem da perturbação. Baseando-se nas equações anteriores, têm-se [34]:

$$\begin{aligned}
E_{SAPT0} &= E_{HF} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)} \\
E_{SAPT2} &= E_{SAPT0} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} \\
&\quad + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind'}^{(22)} \\
E_{SAPT2+} &= E_{SAPT2} + E_{exch}^{(21)} + E_{disp}^{(12)} + E_{disp'}^{(22)} \\
E_{SAPT2+(3)} &= E_{SAPT2+} + E_{elst,resp}^{(13)} + E_{disp}^{(30)} \\
E_{SAPT2+3} &= E_{SAPT2+} + E_{elst,resp}^{(13)} + E_{disp}^{(30)} + E_{exch-disp}^{(30)} \\
&\quad + E_{ind-disp}^{(30)} + E_{exch-ind-disp}^{(30)}.
\end{aligned} \tag{82}$$

2.9 Forma Analítica de Rydberg

Descrito o método mais acurado possível (SAPT) para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, então pode-se resolvê-la para um amplo e representativo conjunto de distâncias internucleares (da região de forte interação até a de longo alcance, passando pela região de equilíbrio) e assim obter as CEP (dois corpos) ou SEP (para mais de dois corpos) que governam o movimento dos núcleos dos sistemas moleculares. Dentro da ABO, as CEP e SEP fazem o papel de energia potencial na Hamiltoniana nuclear. Sendo assim, para simplificar a resolução da equação de Schrödinger nuclear (dinâmica do sistema molecular) torna-se importante representar a CEP e SEP por uma forma analítica (ajustes de CEP e SEP). Neste estudo, as energias eletrônicas para várias distâncias internucleares dos sistemas NbO e Nb₂ (CEP) serão ajustadas para a forma analítica de Rydberg [38]. Esta forma analítica, a qual já foi muito testada na literatura, é muito apropriada para sistemas onde as interações do tipo covalente são dominantes. A forma analítica de Rydberg é definida da seguinte forma:

$$V(R) = -D_e \left[1.0 + \sum_{i=1}^n c_i (R - R_e)^i \right] \exp[-c_1 (R - R_e)], \tag{83}$$

onde D_e refere-se à energia de dissociação do sistema analisado, R a distância internuclear, R_e a distância de equilíbrio e n designa o grau do polinômio que integra a forma analítica e c_i os coeficientes ajustáveis. Neste estudo, estes coeficientes foram obtidos pelo método de Powell [39] implementado em um programa computacional (escrito pelo nosso grupo de pesquisa na linguagem de programação FORTRAN90). Basicamente, este método procura um conjunto de n (grau do polinômio) coeficientes de tal forma que a forma analítica de Rydberg passe da melhor forma possível sobre todas as energias *ab initio* vindos da solução da equação de Schrödinger eletrônica. A qualidade do ajuste é controlada pelo desvio quadrático médio das energias *ab initio* utilizadas. Vale a pena também ressaltar que, no presente estudo, os ajustes foram realizados utilizando $n = 10$ e mantendo R_e e D_e

fixados. De posse da CEP/SEP, então pode-se resolver a equação de Schrödinger nuclear e descrever a dinâmica (energia de vibração, rotação e translação) do sistema molecular. A seguir, mostraremos como a equação de Schrödinger nuclear é resolvida.

2.10 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

Como já mencionado, para determinar as propriedades dinâmicas dos sistemas moleculares é necessário solucionar a equação de Schrödinger nuclear para o caso de dois corpos. A figura 1 representa o sistema molecular constituído por dois núcleos de massa M_1 e M_2 . Os termos \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são as distâncias em relação à origem do sistema de coordenadas e \mathbf{R}_{12} a distância relativa entre M_1 e M_2 .

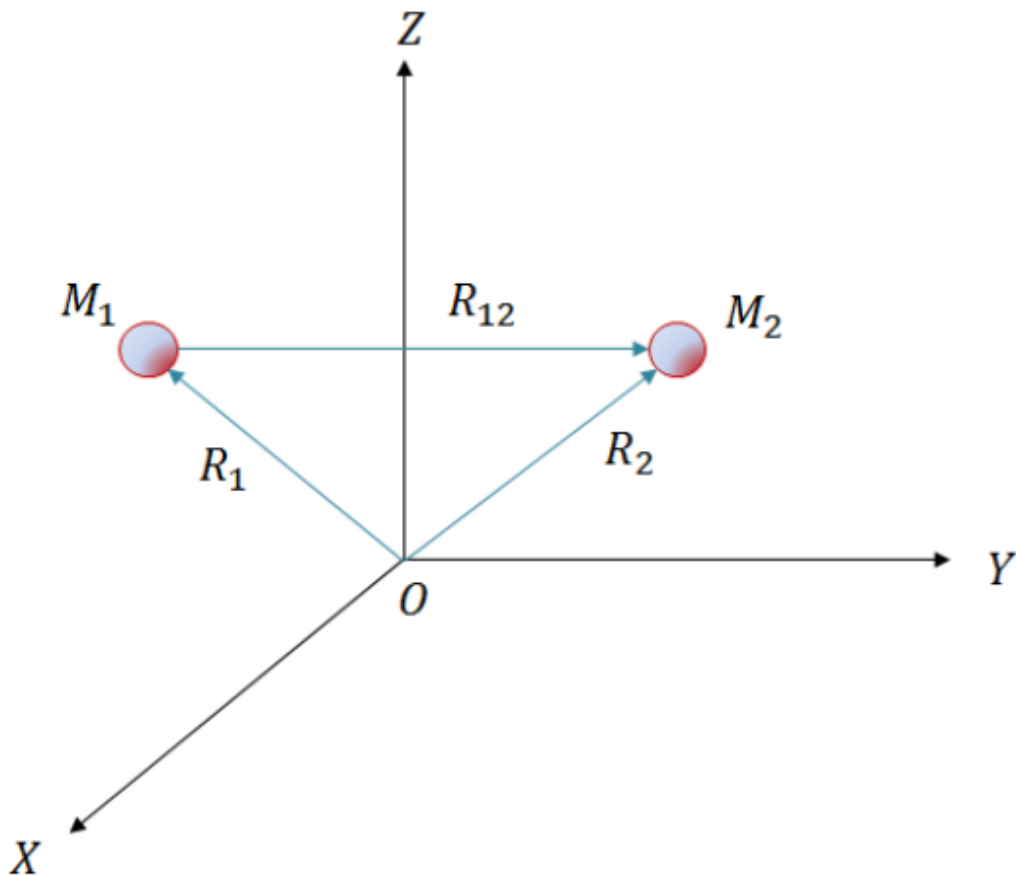


Figura 1: Representação esquemática de dois núcleos M_1 e M_2 , em coordenadas cartesianas.

O Hamiltoniano clássico para o sistema em questão pode ser representado por:

$$H = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2^2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (84)$$

onde $\mathbf{P}_1 = M_1 \dot{\mathbf{R}}_1$ e $\mathbf{P}_2 = M_2 \dot{\mathbf{R}}_2$ são os momentos lineares de M_1 e M_2 , respectivamente.

Considerando as coordenadas do centro de massa \mathbf{R}_{CM} e da posição relativa entre os dois corpos temos:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (85)$$

e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (86)$$

Reescrevendo as posições dos núcleos, \mathbf{R}_{12} , em função da posição do centro de massa, obtém-se:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (87)$$

e

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12}. \quad (88)$$

Com isso, pode-se determinar a energia cinética (T) do hamiltoniano por:

$$T = \frac{1}{2} M_1 \dot{\mathbf{R}}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\mathbf{R}}_2^2. \quad (89)$$

Substituindo as expressões de R_1 e R_2 na expressão de energia cinética, adquire-se:

$$T = \frac{1}{2M_1 + 2M_2} \mathbf{P}_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12}^2, \quad (90)$$

em que $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ é a massa reduzida do sistema. Assim, o operador hamiltoniano do sistema é representado por:

$$\hat{H} = - \overbrace{\frac{1}{2M_1 + 2M_2} \nabla_{CM}^2}^{\hat{H}_{CM}} - \underbrace{\frac{1}{\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12})}_{\hat{H}_{int}}. \quad (91)$$

Baseado na Eq. 91, é possível escrever a equação de Schrödinger nuclear da seguinte forma:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}] \chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E \chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (92)$$

Como não existem forças externas atuando sobre o sistema, pode-se escrever a função de onda nuclear como o produto de funções, ou seja, uma que depende da coordenada internuclear e outra do centro de massa. Assim, pode-se escrever:

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (93)$$

Substituindo a Eq. 93 na Equação 92, tem-se:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (94)$$

Fazendo algumas manipulações matemáticas chega-se que a Eq. 94 pode ser desacoplada em duas outras equações:

$$\hat{H}_{CM}\phi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans}\phi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (95)$$

e

$$\hat{H}_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}). \quad (96)$$

A solução da Eq. 95 (partícula livre, a qual é conhecida) determinam a energia de translação do sistema molecular, enquanto que a solução da Eq. 96 e E_{int} determina a energia interna do sistema, ou seja, a energia de rotação e vibração de uma molécula diatômica.

Para resolver a Eq. 96, pode-se usar o sistema de referência no centro de massa (Figura 2).

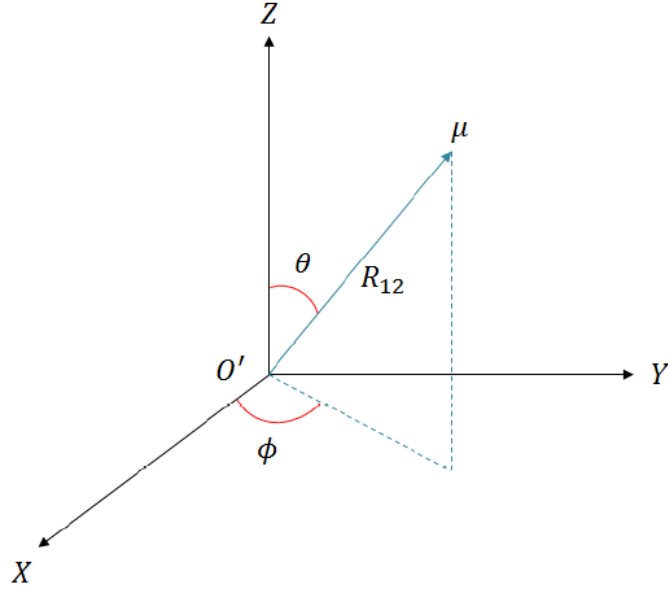


Figura 2: O' representa a origem do sistema, μ é a massa reduzida, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$ do vetor R_{12}

Nesta representação, a Eq. 96 poderá ser reescrita da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) + V(R_{12})\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}). \quad (97)$$

Verifica-se que o potencial de interação dos núcleos depende apenas da distância interatômica (Simetria esférica) [40]. Portanto, para explorar a simetria esférica, a equação anterior será reescrita em coordenadas esféricas:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{J}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}). \quad (98)$$

onde:

$$\hat{J}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (99)$$

Verifica-se que o potencial $V(R_{12})$, descrito na Equação 98 independe das variáveis angulares θ e ϕ . Logo, o Hamiltoniano poderá ser separado em duas partes, ou seja, uma parte com dependência angular (θ e ϕ) e outra com dependência radial R_{12} . Portanto, a função $\phi_{int}(\mathbf{R}_{12})$, torna-se:

$$\phi_{int}(\mathbf{R}_{12}) = \psi(R_{12}) Y_J^m(\theta, \phi), \quad (100)$$

onde $Y_J^m(\theta, \phi)$ representa os harmônicos esféricos, autofunções do operador \hat{J}^2 . Com isso, a Eq. 98 torna-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{J}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \psi(R_{12}) Y_J^m(\theta, \phi) = E_{int} \psi(R_{12}) Y_J^m(\theta, \phi). \quad (101)$$

Fazendo a distribuição do operador Laplaciano, usando a equação de auto-valor $\hat{J}^2 Y_J^m(\theta, \phi) = J(J+1) Y_J^m(\theta, \phi)$ (em unidades atômicas) e reescrevendo a função $F(R_{12}) = R_{12} \psi(R_{12})$, chega-se finalmente na seguinte equação de Schrödinger radial:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 F(R_{12})}{dR_{12}^2} + \overbrace{\left[\frac{J(J+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12}) \right]}^{V_{ef}} F(R_{12}) = E_{int} F(R_{12}). \quad (102)$$

No qual V_{ef} é o potencial efetivo e J o número quântico rotacional. A Equação de Schrödinger nuclear 102 necessita ser resolvida para determinar a função de onda nuclear. Entretanto, tal equação não possui solução analítica, então será utilizado o método variacional.

O método variacional consiste basicamente em transformar a Eq. 102, que é uma equação diferencial de segunda ordem, em uma equação matricial de autovetor e autovalor. Para tanto, expande-se a função de onda radial $F(R_{12})$ em termos de um conjunto de funções da base conhecido, ou seja:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(R_{12}), \quad (103)$$

em que $f_j(R_{12})$ são funções de base conhecidas e c_j são coeficientes da expansão. Para simplificar a notação, escrevemos $f_j(R_{12}) = f_j(R)$. Sendo assim, substituindo a Eq. 103 na Eq. 102, obtém-se depois de algumas manipulações matemáticas:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (104)$$

onde $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ é a matriz do operador Hamiltoniano, com \mathbf{T} e \mathbf{V} sendo as matrizes do operador energia cinética e potencial, respectivamente, as quais são dadas pelas seguintes equações:

$$T = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R)}{dR} \frac{df_1(R)}{dR} dR & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R)}{dR} \frac{df_n(R)}{dR} dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R)}{dR} \frac{df_1(R)}{dR} dR & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R)}{dR} \frac{df_n(R)}{dR} dR \end{bmatrix},$$

e

$$V = \begin{bmatrix} \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R) V_{ef}(R) f_1(R) dR & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R) V_{ef}(R) f_n(R) dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R) V_{ef}(R) f_1(R) dR & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R) V_{ef}(R) f_n(R) dR \end{bmatrix}.$$

Neste estudo, as integrais descritas nas Equações 2.10 e ?? serão resolvidas pelo método DVR (do inglês *Discrete Variable Representation*) [41], [42], que será descrito a seguir.

2.11 Método da Representação da Variável Discreta

O método de variável discreta é embasado em uma expansão da função de onda, considerando um conjunto de base ortonormal $\Phi(R_i) = \delta_{ij}$, sendo $i = 1, \dots, N$. Ademais, utiliza-se as quadraturas para determinar as integrais envolvidas [41], [42]. As funções de base possuem as seguintes propriedades:

$$\Phi_j(R_k) = \delta_{jk}(j, k = 1, 2, \dots, n). \quad (105)$$

As funções de base contínua são ordenadas com valores discretos das variáveis. Assim, será expandido a solução $F(R)$, utilizando combinação de funções de base $\Phi_j(R)$:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^N c_j \Phi_j(R) \quad (106)$$

onde as funções são a discretização da variável R e c_j são os coeficientes da expansão. Tais funções descritas são obtidas com auxílio de um conjunto de funções primitivas conhecidas, no qual são associadas as quadraturas gaussianas. Assim, as funções são descritas pela

notação abaixo:

$$\Phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (107)$$

Acrescentando a relação de fechamento $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{I}$, onde \mathbf{I} é o operador identidade, na Equação 107, obtém-se:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (108)$$

Reescrevendo a equação anterior, tem-se:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (109)$$

Os elementos presentes na matriz $\langle f_i | \Phi_j \rangle$, podem ser determinados utilizando quadraturas gaussianas:

$$\langle f_i | \Phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j. \quad (110)$$

Fazendo a substituição da Equação 110 na Equação 109, obtém-se:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k). \quad (111)$$

Considerando que as funções de base $\Phi_j(R_k)$ são ortogonais, conclui-se que:

$$\Phi_j(R) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_k). \quad (112)$$

Utilizando um ponto arbitrário (R_j) da quadratura gaussiana, obtém-se:

$$\Phi_j(R_j) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (113)$$

Considerando que as funções de base estão normalizadas:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j), \quad (114)$$

no qual ω_k são os pesos da quadratura gaussiana, ou seja, correspondem aos pontos R_k . Tais pesos são determinados por:

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (115)$$

Como as funções de base $\Phi_j(R)$ da equação anterior não são normalizadas, será necessário normalizá-las. Tal normalização será realizada utilizando a seguinte substituição matemática:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \lambda_j \Phi_j(R) \quad (116)$$

onde λ_j são as constantes de normalização [43]. As funções $\bar{\Phi}_j(R)$ necessitam satisfazer a seguinte condição:

$$\langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1 \quad (117)$$

Assim, substituindo a Eq. 117 na Eq. 116, obtém-se:

$$\lambda_j^2 \langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1 \quad (118)$$

Utilizando a quadratura gaussiana na equação anterior, adquire-se:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n \omega_k \Phi_j^*(R_k) \Phi_j(R_k) = 1. \quad (119)$$

Através da Eq. 119, tem-se que:

$$\lambda_j^2 \omega_j = 1. \quad (120)$$

Logo, a constante de normalização das funções de base é determinado por:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{\omega_j}}. \quad (121)$$

Fazendo a substituição da Eq. 112 e da Eq. 121 na Eq. 116, obtém-se a representação da variável discreta de normalização $\bar{\Phi}_j(R)$:

$$F(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(R). \quad (122)$$

É possível expandir a função de onda $F(R)$, utilizando-se representações de variável discreta normalizada. Assim, a Equação 106 poderá ser reescrita como:

$$F(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(R). \quad (123)$$

Fazendo a substituição da Eq. 123 na Eq. ??, obtém-se a matriz da energia potencial. Tal matriz é apresentada abaixo em termos das representações das variáveis discretas:

$$V = \begin{bmatrix} \int_0^\infty \bar{\Phi}_1^*(R)V_{ef}(R_{12})\bar{\Phi}_1(R)dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{\Phi}_1^*(R)V_{ef}(R_{12})\bar{\Phi}_n(R)dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty \bar{\Phi}_n^*(R)V_{ef}(R_{12})\bar{\Phi}_1(R)dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{\Phi}_n^*(R)V_{ef}(R_{12})\bar{\Phi}_n(R)dR \end{bmatrix}.$$

Utilizando quadraturas gaussianas nos elementos da matriz anterior, adquire-se:

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k)V_{ef}(R_k)\bar{\Phi}_1(R_k)\omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k)V_{ef}(R_k)\bar{\Phi}_n(R_k)\omega_k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k)V_{ef}(R_k)\bar{\Phi}_1(R_k)\omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k)V_{ef}(R_k)\bar{\Phi}_n(R_k)\omega_k \end{bmatrix}.$$

Visto que $\bar{\Phi}_j(R_k) = \delta_{jk}$, a matriz acima pode ser reescrita como:

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k)V_{ef}(R_k)\bar{\Phi}_1(R_k)\omega_k & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k)V_{ef}(R_k)\bar{\Phi}_n(R_k)\omega_k \end{bmatrix}.$$

Observa-se que a matriz de energia potencial é diagonal. Tal fato é uma característica do método DVR.

Após realizar os cálculos da matriz energia cinética, obtém-se o operador da energia cinética com pontos igualmente espaçados [41]. Como o sistema analisado possui apenas a parte radial da equação de Schrödinger nuclear (unidimensional), então, considera-se um intervalo [a,b], no qual os pontos da quadratura gaussiana é definida como:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N}i, \quad (124)$$

no qual $i = 1, 2, \dots, N-1$. Considerando a função de base nula nas extremidades, conclui-se que as funções de base poderão ser utilizadas como funções de onda de uma partícula confinada em uma caixa [42].

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (125)$$

na qual $n = 1, 2, \dots, N-1$. Para determinar os elementos da matriz do operador energia cinética é necessário realizar:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (126)$$

no qual \hat{T} é o operador diferencial energia cinética, determinado por:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}. \quad (127)$$

Acrescentando a relação de fechamento na equação anterior:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle, \quad (128)$$

Com isso, obtém-se:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (129)$$

Utilizando-se da equação anterior:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2}{dR^2} \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a}. \quad (130)$$

no qual a derivada segunda da função $f_n(R_i)$ é descrita como:

$$\frac{d^2}{dR^2} \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} = -\frac{n\pi^2}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a}. \quad (131)$$

Substituindo a derivada segunda da função $f_n(R_i)$ nos elementos da matriz do operador energia cinética, tem-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{(b-a)} \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a}. \quad (132)$$

Utilizando o mesmo princípio que $(R_i - a) = \frac{(b-a)}{N}i$, tem-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi i}{N} \right). \quad (133)$$

Realizando algumas passagens matemáticas, tem-se que para $i \neq j$ a equação para os elementos de matrizes do operador energia cinética são dados por:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi(j-i)}{2N} \right)} - \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi(j+i)}{2N} \right)} \right]. \quad (134)$$

Na situação em que $i = j$, obtém-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2 + 1)}{3} 2N - \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi i}{N} \right)} \right]. \quad (135)$$

O método DVR utiliza-se da metodologia de que o espaço é discretizado e recorre a funções de base que diagonalizam a matriz do operador energia potencial. Ademais,

verifica-se que os elementos da diagonal principal são os respectivos valores da energia potencial e a representação matricial do operador energia cinética pode ser determinado analiticamente [44].

3 Constantes Espectroscópicas

Neste estudo, a determinação das constantes espectroscópicas rovibracionais serão desenvolvidas por dois métodos distintos. O primeiro utiliza-se das soluções da equação de Schrödinger (energias rovibracionais). O segundo método utiliza as derivadas da função analítica da curva de energia potencial descrita em uma série de Taylor. Verifica-se que os núcleos de uma molécula possuem movimentos internos de vibração e rotação. Assim, tais movimentos possuem escalas diferentes de tempo e é possível analisá-los de maneira separada, ou seja, espectro vibracional e espectro rotacional. Considerando uma molécula diatômica, as energias rovibracionais para qualquer estado quântico vibracional ν e rotacional J são escritas em termos das constantes espectroscópicas vibracional harmônica (ω_e), anarmônica de primeira ordem ($\omega_e x_e$), anarmônica de segunda ordem ($\omega_e y_e$), de acoplamento rovibracional α_e e γ_e e podem ser obtidas da seguinte equação bem estabelecida na literatura [38]:

$$E_{(\nu,j)} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots + [B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots] J(J+1) + \dots \quad (136)$$

onde $B_e = \frac{\hbar}{2\mu R_e^2}$ é a constante rotacional de equilíbrio.

Logo, para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais, substitui-se o número quântico rotacional J por 0 e 1 e o número quântico vibracional ν por 0, 1, 2 e 3. Assim, monta-se um sistema de cinco equações e cinco incógnitas (ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e). Dessa forma, pode-se determinar as constantes espectroscópicas em função das energias rovibracionais através das seguintes expressões [41]:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (137)$$

3.1 Método Dunham

O método Dunham é a segunda metodologia utilizada para determinar as constantes espectroscópicas [45]. Este método pode ser obtido através da equação:

$$T = \frac{E_{(\nu,j)}}{hc} = G(\nu) + F_\nu(j) \quad (138)$$

onde:

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (139)$$

é a correção anarmônica das vibrações e

$$F_\nu(j) = B_\nu j(j+1) + D_\nu j^2(j+1)^2 + H_\nu j^3(j+1)^3 + \dots \quad (140)$$

é a correção centrífuga das rotações.

Relacionando as Equações 139 e 140 têm-se:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \lambda_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (141)$$

$$D_\nu = D_e - \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \phi_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (142)$$

$$H_\nu = H_e - \delta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (143)$$

Portanto, infere-se que as energias rovibracionais são explicitamente dadas por:

$$E_{(\nu,j)} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + [B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots] + \dots + j(j+1) \dots \quad (144)$$

Fazendo uma expansão para um potencial arbitrário:

$$V = hca_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + a_4 \xi^4 + \dots), \quad (145)$$

onde:

$$a_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}, \quad (146)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c} \quad (147)$$

$$e\xi = \frac{R - R_e}{R_e}. \quad (148)$$

Os coeficientes a_n se relacionam com uma outra expansão das energias rovibracionais T apresentada na teoria de Dunham e conhecida como expansão de Dunham [45]:

$$T = \sum_{sk} Y_{sk} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^s j^k (j+1)^k. \quad (149)$$

Os coeficientes Y_{sk} da Eq. 149 foram comparados com os coeficientes da Eq. 144, ou seja:

$Y_{10} = \omega_e$	$Y_{20} = \omega_e x_e$	$Y_{30} = \omega_e y_e$
$Y_{01} = B_e$	$Y_{11} = -\alpha_e$	$Y_{21} = \gamma_e$
$Y_{02} = D_e$	$Y_{12} = \beta_e$	$Y_{40} = \omega_e z_e$

Tabela 1: Relação entre os coeficientes Y_{sk} e expansão do potencial (a_n)

Dunham demonstrou matematicamente que esses coeficientes Y_{sk} estão relacionados com os a_n da expansão do potencial. Assim tem-se:

$$\begin{aligned}
Y_{10} &= \omega_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \right) \left(25a_4 - \frac{95a_1a_3}{2} - \frac{67a_2^2}{4} + \frac{459a_1^2a_2}{8} - \frac{1155a_1^4}{64} \right) \right] \\
Y_{20} &= \left(\frac{B_e}{2} \right) \left[3 \left(a_2 - \frac{5a_1^2}{4} \right) + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left(245a_6 - \frac{1365a_1a_5}{2} - \frac{885a_2a_4}{2} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1085a_3^2}{4} + \frac{8535a_1^2a_4}{8} + \frac{1707a_2^3}{8} + \frac{7335a_1a_2a_3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{23865a_1^3a_3}{16} - \frac{62013a_1^2a_2^2}{32} + \frac{239985a_1^4a_2}{128} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{209055a_1^6}{512} \right) \right] \\
Y_{30} &= \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e} \right) \left(10a_4 - 35a_1a_3 - \frac{17a_2^2}{2} + \frac{225a_1^2a_2}{4} - \frac{705a_1^4}{32} \right) \\
Y_{11} &= \left(\frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left[6(1 + a_1) + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) \left(175 + 285a_1 - \frac{335a_2}{2} + 175a_5 + \frac{2295a_1^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 459a_1a_2 + \frac{1425a_1a_3}{4} - \frac{7955a_1a_4}{2} + \frac{1005a_2^2}{8} - \frac{715a_2a_3}{2} + \frac{1155a_1^3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{9639a_1^2a_2}{16} + \frac{5145a_1^2a_3}{8} + \frac{4677a_1a_2^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{14259a_1^3a_2}{16} + \frac{31185(a_1^4 + a_1^5)}{128} \right) \right] \\
Y_{21} &= \left(\frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \right) \left(5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15 \frac{(a_1^2 + a_1^3)}{2} \right).
\end{aligned} \quad (150)$$

Fazendo uma expansão em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio R_e , observa-se que o potencial para moléculas diatômicas pode ser definida como:

$$\begin{aligned}
V = V(R_e) &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \\
&\frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^4 + \\
&\frac{1}{5!} \left(\frac{d^5V}{dR^5} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^5 + \frac{1}{6!} \left(\frac{d^6V}{dR^6} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^6 + \\
&\frac{1}{7!} \left(\frac{d^7V}{dR^7} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^7 + \frac{1}{8!} \left(\frac{d^8V}{dR^8} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^8 + \dots
\end{aligned} \tag{151}$$

Fazendo $\rho = R - R_e$ e $f_n = \left(\frac{d^n V}{dR^n} \right)$, obtém-se:

$$V = V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \frac{1}{120} f_5 \rho^5 + \frac{1}{720} f_6 \rho^6 + \frac{1}{5040} f_7 \rho^7 + \frac{1}{40320} f_8 \rho^8 + \dots \tag{152}$$

onde f_2, f_3, f_4, f_5, f_6 e f_7 são as derivadas de segunda, terceira, quarta, quinta, sexta e sétima ordem, respectivamente, da forma analítica que representa a curva de energia potencial do sistema molecular diatômico. Comparando a Eq. 145 com a Eq. 152, pode-se explicitar os coeficientes a_n da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
a_1 &= \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\
a_2 &= \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\
a_3 &= \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\
a_4 &= \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\
a_5 &= \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}.
\end{aligned} \tag{153}$$

Neste trabalho, a forma analítica usada para representar a curva de energia potencial dos sistemas NbO e Nb₂ foi a de Rydberg generalizada de grau 10 (veja Eq. 83). As derivadas de ordem dois a sétima são dadas pelas seguintes equações:

$$f_2 = D_e(c_1^2 - 2c_2) \tag{154}$$

$$f_3 = -D_e(2c_1^3 - 6c_1c_2 + 6c_3) \tag{155}$$

$$f_4 = D_e(3c_1^4 - 12c_1^2c_2 + 24c_1c_3 - 24c_4) \tag{156}$$

$$f_5 = D_e(-120c_5 + 120c_4c_1 - 60c_3c_1^2 + 20c_2c_1^3 - 4c_1^5) \quad (157)$$

$$f_6 = D_e(-720c_6 + 720c_5c_1 - 360c_4c_1^2 + 120c_3c_1^3 - 30c_2c_1^4 + 5c_1^6) \quad (158)$$

$$f_7 = D_e(-5040c_7 + 5040c_6c_1 - 2520c_5c_1^2 + 840c_4c_1^3 - 210c_3c_1^4 + 42c_2c_1^5 - 6c_1^7). \quad (159)$$

Conhecidas as derivadas da CEP, pode-se finalmente obter as constantes espectroscópicas rovibracionais pelo método de Dunham:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{\mu}} \\ B_e &= \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} \\ \alpha_e &= - \left(\frac{6B_e^2}{\omega_e} \right) \cdot \left(\left(\frac{R_e f_3}{3f_2} \right) + 1 \right) \\ \omega_e x_e &= \left(\frac{B_e}{8} \right) \left[15 \left(1 + \left(\frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \right) \right]^2 - \frac{f_4 R_e^2}{f_2} \\ \omega_e y_e &= \frac{B_e^2}{2\omega_e} \left(10c_4 - 35c_1c_3 - \frac{17}{2}c_2^2 + \frac{225}{4}c_1^2c_2 - \frac{705}{32}c_1^4 \right) \\ \gamma_e &= \frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \left(5 + 10c_1 - 3c_2 + 5c_3 - 13c_1c_2 + 15 \left(\frac{c_1^2 + c_1^3}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (160)$$

3.2 Tempo de Vida

Baseando-se na teoria de Slater [17] é possível determinar o tempo de vida para diversos sistemas moleculares. A teoria proposta é basicamente uma formulação dinâmica, no qual descreve o comportamento vibracional dos sistemas moleculares. Observa-se matematicamente que possuindo a constante espectroscópica harmônica de vibração (ω_e), a energia de dissociação do sistema (D_e) e a energia do ponto zero do sistema ($E_{(0,0)}$) pode-se estimar o tempo de vida do sistema [46]. Para tanto, parte-se da expressão taxa de reação em função da temperatura ou constante de decomposição térmica:

$$K(T) = \omega_e e^{-\frac{D_e - E_{0,0}}{R_g T}}, \quad (161)$$

no qual R_g representa a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta do sistema. Como o tempo de vida é inversamente proporcional a taxa térmica, ou seja, $\tau(T) = \frac{1}{K(T)}$, tem-se que:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}}. \quad (162)$$

O comportamento cinético proposto por Slater é aplicável nas regiões de média e alta pressão. Verifica-se que na região de baixa pressão, as taxas encontradas são muito pequenas comparadas aos valores experimentais [46].

3.3 Propriedades Termodinâmicas

A metodologia utilizada para construção das propriedades termodinâmicas baseia-se no trabalho de Baggio e colaboradores [47]. As propriedades termodinâmicas foram representadas na região de dissociação, assim a função de partição foi representada como uma molécula monoatômica. As propriedades termodinâmicas (como energia livre de Gibbs, entropia e entalpia em função da temperatura T), foram determinadas utilizando a seguinte partição da função [48]:

$$Q(T) = Q_{trans}(T)Q_{ele}(T)Q_{rov}(T) \quad (163)$$

em que $Q_{trans}(T)$, $Q_{ele}(T)$, e $Q_{rov}(T)$ representam os termos de translação, eletrônico e o rovibracional da função de partição, respectivamente, considerando o modelo do rotor vibratório. Além disso, os termos $Q_{trans}(T)$, $Q_{ele}(T)$, e $Q_{rov}(T)$ podem ser expressos em termos das constantes espectroscópicas, conforme descrito nas Equações 164, 165 e 166, respectivamente [48].

Nas equações apresentadas abaixo, M representa a massa da molécula diatômica, K_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, P é a pressão, g_{ele} representa a degeneração dos níveis eletrônicos e B_e é a constante rotacional de equilíbrio. Ademais, a Eq. 167 só é aplicável quando $B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 > 0$ [47].

$$Q_{trans}(T) = \left[\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{R_g T}{P} \quad (164)$$

$$Q_{ele}(T) = g_{ele} e^{\frac{D_e}{k_B T}} \quad (165)$$

$$\begin{aligned} Q_{rov}(T) &= e^{-\left[\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{4}\right]/k_B T} \\ &\times \sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e)v + (-\omega_e x_e + \frac{3}{2}\omega_e y_e)v^2 + \omega_e y_e v^3\right]/k_B T} \\ &\times \left[\frac{1}{3} + \frac{k_B T}{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{15} \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)}{k_B T} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{720} \left\{ 12 \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)^2}{(k_B T)^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)^3}{(k_B T)^3} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (166)$$

A porcentagem de moléculas analisada em cada nível vibracional é representada pela

razão de Boltzmann vibracional em função da partição vibracional, ou seja:

$$P_i = \frac{e^{-[(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e)v + (-\omega_e x_e + \frac{3}{2}\omega_e y_e)v^2 + \omega_e y_e v^3 K_B T]}}{\sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-[(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e)v + (-\omega_e x_e + \frac{3}{2}\omega_e y_e)v^2 + \omega_e y_e v^3 K_B T]}}. \quad (167)$$

A expressão anterior permite determinar a população dos níveis vibracionais do sistema diatômico em uma determinada temperatura [47].

Tendo em mãos as funções de partições rovibracionais (rotor anarmônico) a partir das constantes espectroscópicas, várias propriedades termodinâmicas podem ser determinadas. De fato, a entalpia e energia interna do sistema são dadas pelas seguintes equações:

$$S = K_B T \left(\frac{d}{dt} \ln Q(T) \right) + K_B \ln Q(T) \quad (168)$$

$$E^{int} = K_B T^2 \left(\frac{d}{dt} \ln Q(T) \right) \quad (169)$$

Ademais, algumas grandezas termodinâmicas podem ser obtidas baseando-se na teoria clássica. Sendo assim, a energia livre de Gibbs é expressa por:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (170)$$

em que ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, ΔH é a variação da entalpia, ΔS é a variação da entropia e T representa a temperatura. Ademais, a variação da entalpia é determinada empregando-se a equação abaixo:

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad (171)$$

com ΔE sendo a variação da energia do sistema, ΔV a variação do volume e P a pressão do sistema. Além disso, a capacidade calorífica a pressão constante $C_p(T)$ pode ser determinado por:

$$C_p(T) = \left(\frac{dH}{dt} \right)_p. \quad (172)$$

4 Resultados e Discussões

4.1 Curva de Energia Potencial do sistema molecular NbO

A Tabela 3 mostra as 31 energias eletrônicas obtidas para o sistema molecular NbO variando a distância internuclear R de 1,2 a 15,0 Å. Essas energias foram obtidas usando o nível de cálculo MRCI e o conjunto de funções de base de Dunning aug-cc-pVQZ [49] para o oxigênio e aug-cc-pVQZ-PP (com pseudo-potencial) [49] para o nióbio, como implementado no código computacional ORCA [50]. Nestes cálculos foram utilizados onze elétrons e dez espaços ativos. Ressalta-se ainda que foram testados vários níveis de cálculos pós-Hartree e conjuntos de funções de bases diferentes, mas nenhum deles conseguiu produzir uma CEP tão acurada como a obtida pelo nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio) [49]. Além disso, foram testados diferentes funcionais do método DFT (*Density Functional Theory*) e, novamente, nenhum deles foi capaz de obter uma CEP tão acurada como a do nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio), vide apêndice.

A energia de dissociação e a distância de equilíbrio obtidas através do nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio) estão dispostos na Tabela 3, além dos dados experimentais disponíveis na literatura. Através desta tabela, pode-se verificar um bom acordo dos resultados do presente estudo com os dados experimentais. Esta concordância nos habilitou a seguir em frente com o nosso estudo, com o ajuste das energias MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio) para a forma analítica de Rydberg de grau 10 (Eq.83). Como já mencionado, este ajuste foi realizado mantendo fixos tanto o R_e como o D_e (Tabela 3). Os dez coeficientes ajustados estão mostrados na Tabela 4, com um desvio quadrático médio (DQM) da ordem de $2,28 \times 10^{-3}$ Hartree (0,078eV).

R(Å)	Energia (Hartree)	Energia (eV)
1,200000	0,212833799999999	5,79150225386639
1,300000	-0,02560560000000578	-0,696763813415141
1,400000	-0,167837399999996	-4,56708793614105
1,500000	-0,245562900000010	-6,68210636100108
1,600000	-0,281076100000007	-7,64846968224983
1,650000	-0,287454900000000	-7,82204565833
1,660000	-0,287967000000009	-7,83598060805757
1,670000	-0,288363000000004	-7,84675631611006
1,680000	-0,288893199999990	-7,86118379189125
1,690000	-0,288799699999998	-7,85863952749016
1,700000	-0,288590300000010	-7,8529414636869
1,750000	-0,285054699999989	-7,75673289451747
1,800000	-0,278132400000004	-7,56836753125349
1,900000	-0,257698699999992	-7,01233827459924
2,000000	-0,232000599999992	-6,31305740816691
2,100000	-0,203574199999991	-5,53953572284572
2,200000	-0,176546800000011	-4,80408276370092
2,300000	-0,138249500000001	-3,76196022833738
2,400000	-0,119791999999990	-3,25970610868719
2,500000	-0,103481399999993	-2,81587210928533
2,600000	-0,08850910000001022	-2,40845510505262
2,700000	-0,07939339999998651	-2,16040429218498
2,800000	-0,06701599999999530	-1,82359810821911
2,900000	-0,05723269999998593	-1,55738097541264
3,000000	-0,04719810000000280	-1,2843256218149
3,500000	-0,02434719999999402	-0,662521007825364
3,750000	-0,02230280000000562	-0,606890054434796
5,000000	-0,007854299999991099	-0,213726373125375
7,000000	-0,006418700000011768	-0,174661710296769
8,000000	-0,00406129999998938	-0,110513593722267
15,000000	0,000000000000000	0,000000000000000

Tabela 2: Energias eletrônicas *ab initio* determinadas via nível de cálculo MRCI e os conjuntos de funções de base aug-cc-pVQZ (para o oxigênio) e aug-cc-pVQZ-PP (para o nióbio) para o sistema molecular NbO.

Nota-se da Figura 3 abaixo, um bom acordo das energias *ab initio* MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio) com os obtidos no ajuste da forma analítica

Sistemas	$R_e(\text{Å})$	$R_e(\text{Å})$ Exp.[51]	D_e (eV)	D_e (eV) Exp.[51]	Massa reduzida (u.a)
N _b O	1,680	1,691	7,861130	7,861254	24880,43979

Tabela 3: Distância de equilíbrio (R_e) e energia de dissociação (D_e) do sistema molecular NbO determinados via nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ/aug-cc-pVQZ-PP e com os respectivos valores experimentais disponíveis na literatura. [51]

de Rydberg de grau dez. Verificado o bom ajuste da forma analítica adotada, foi possível usá-la na equação de Schrödinger nuclear, através do método DVR, para determinar as energias rovibracionais do sistema NbO.

$C_n(\text{Å}^{-n})$	NbO
c_1	2,63043141916
c_2	0,247401930010
c_3	-0,458347249834
c_4	-1,67976684497
c_5	1,55514480679
c_6	3,30223035551
c_7	-4,73746717945
c_8	2,35708329021
c_9	-0,513451196200
c_{10}	0,0415959012458
DQM (Hartree)	$2,28 \times 10^{-3}$ (0,078eV)

Tabela 4: Coeficientes ajustados para as formas analíticas de Rydberg (grau dez) determinadas a partir das energias eletrônicas no nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio). A sigla DQM designa o desvio quadrático médio obtido no ajuste.

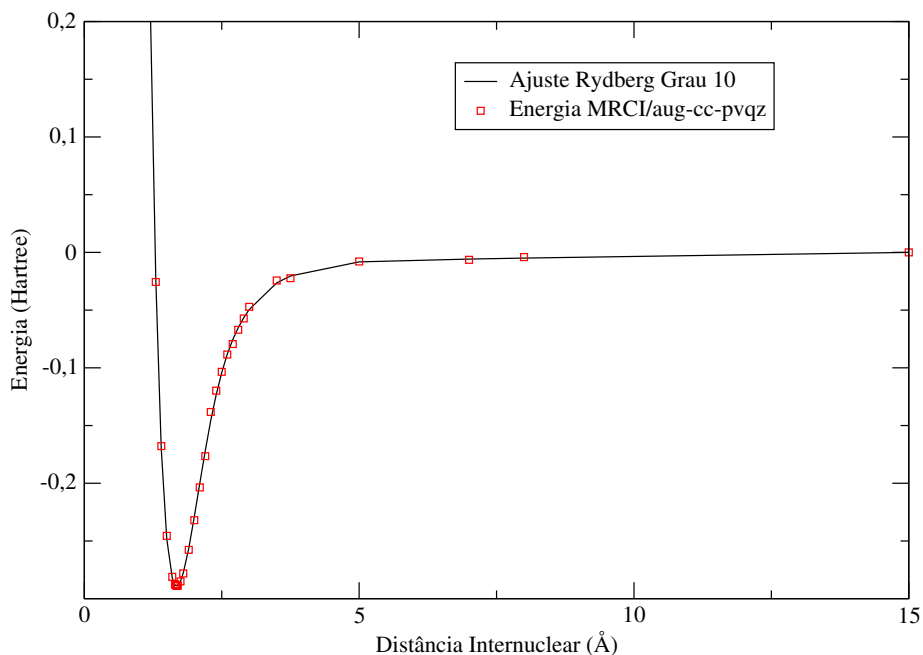


Figura 3: Curva de energia potencial (CEP) para o sistema molecular NbO obtido via nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio).

4.2 Energias Rovibracionais e Constantes Espectroscópicas do sistema molecular NbO

A Tabelas 5 e 6 apresentam as 65 energias vibracionais puras ($j=0$) e rovibracionais ($j=1$), respectivamente, para o sistema molecular NbO obtidas utilizando a CEP. Vale a pena mencionar que existem mais de 65 níveis vibracionais dentro do poço da CEP obtida para o sistema molecular NbO. A partir destas Tabelas, verifica-se que as energias vibracionais puras são próximas da energias rovibracionais, indicando que a energia de rotação pura é bem menor que a vibracional como era de se esperar.

Uma vez obtidas as energias rovibracionais para a molécula NbO, pode-se obter as constantes espectroscópicas rovibracionais deste sistema através das Equações 138 e também pelo método de Dunham (Eq. 161).

v	j	Energia (cm ⁻¹)	v	j	Energia (cm ⁻¹)	v	j	Energia (cm ⁻¹)
0		501,127	23		22049,717	46		9660,616
1		1499,564	24		22908,411	47		40312,566
2		2493,247	25		23759,568	48		40953,946
3		3482,054	26		24603,061	49		41584,641
4		4465,865	27		25438,761	50		42204,538
5		5444,558	28		26266,539	51		42813,535
6		6418,014	29		27086,268	52		43411,533
7		7386,112	30		27897,814	53		43998,445
8		8348,735	31		28701,048	54		44574,195
9		9305,763	32		29495,836	55		45138,713
10		10257,076	33		30282,045	56		45691,947
11	0	11202,556	34	0	31059,542	57	0	46233,858
12		12142,084	35		31828,191	58		46764,421
13		3075,540	36		32587,857	59		47283,628
14		14002,806	37		33338,405	60		47791,491
15		14923,761	38		34079,698	61		48288,039
16		15838,286	39		34811,599	62		48773,325
17		16746,260	40		35533,974	63		49247,416
18		17647,562	41		6246,686	64		49710,406
19		18542,071	42		36949,599			
20		19429,664	43		37642,580			
21		20310,218	44		38325,497			
22		21183,611	45		38998,218			

Tabela 5: Energias vibracionais (j=0) (em cm⁻¹) do sistema NbO obtidas através da curva de energia potencial determinada a partir do nível de cálculo nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-pp(nióbio). (1cm⁻¹=2,861x10⁻³kcal/mol).

v	j	Energia (cm ⁻¹)	v	j	Energia (cm ⁻¹)	v	j	Energia (cm ⁻¹)
0		502,000	23		22050,499	46		39661,279
1		1500,434	24		22909,189	47		40313,222
2		2494,113	25		23760,341	48		40954,596
3		3482,916	26		24603,829	49		41585,284
4		4466,723	27		25439,524	50		42205,175
5		5445,413	28		26267,299	51		42814,165
6		6418,865	29		27087,0219	52		43412,157
7		7386,959	30		27898,564	53		43999,063
8		8349,579	31		8701,792	54		44574,805
9		9306,602	32		29496,576	55		45139,317
10		10257,912	33		30282,780	56		45692,544
11	1	11203,388	34	1	1060,272	57	1	46234,448
12		12142,912	35		31828,916	58		46765,003
13		13076,364	36		32588,577	59		47284,203
14		14003,626	37		33339,119	60		47792,058
15		14924,577	38		4080,406	61		48288,599
16		5839,098	39		34812,303	62		8773,877
17		16747,068	40		35534,672	63		49247,962
18		17648,366	41		36247,378	64		49710,944
19		18542,869	42		36950,285			
20		19430,459	43		37643,260			
21		20311,009	44		38326,172			
22		21184,397	45		38998,887			

Tabela 6: Energias rovibracionais ($j=1$) (em cm^{-1}) do sistema NbO obtidas através da curva de energia potencial determinada a partir do nível de cálculo nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio). ($1\text{cm}^{-1}=2,861\times 10^{-3}\text{kcal/mol}$).

Os resultados obtidos, pelos dois métodos, para as constantes espectroscópicas do sistema molecular NbO estão mostradas na Tabela 7. A primeira observação que se faz desta Tabela 7 é o fato dos resultados das constantes espectroscópicas via método de Dunham serem muito próximos dos resultados obtidos a partir das energias rovibracionais (Eq.138). Este fato traz uma confiança a mais nos resultados obtidos neste estudo. Além disso, nota-se um bom acordo dos atuais resultados teóricos com os dados experimentais disponíveis na literatura. Esta característica mostra a boa escolha do nível de cálculo e funções de base escolhidas para obter as energias eletrônicas do estado fundamental do sistema molecular NbO($X^1\Sigma_g^+$).

Constantes (cm ⁻¹)	Dunham	DVR	Exp.[51]
ω_e	1003,00	1003,07	990,00
$\omega_e x_e$	2,28	2,28	3,80
$\omega_e y_e$	$2,06 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-2}$	–
α_e	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$
γ_e	$3,95 \times 10^{-6}$	$4,50 \times 10^{-6}$	–

Tabela 7: Constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema NbO em (cm⁻¹) obtidas através da curva de energia potencial (CEP) obtida no nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio).

4.3 Tempo de Vida do sistema molecular NbO

Uma vez determinados os valores da energia de dissociação (D_e), da constante vibracional harmônica (ω_e) e da energia vibracional pura no estado fundamental (E_{00}), tornou-se possível determinar o tempo de vida em função da temperatura (Eq. 162) do sistema molecular NbO. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4 para a temperatura variando de 2400 a 3000K. Nota-se desta figura que o tempo de vida é considerado estável até mesmo para altas temperaturas. Segundo o teorema de Wolfgang, um sistema molecular é considerado estável se o tempo de vida dele for superior a 1 picosegundo para todo intervalo de temperatura considerando [52]. Este fato está de acordo com a quantidade de níveis vibracionais dentro do poço da curva de energia potencial deste sistema.

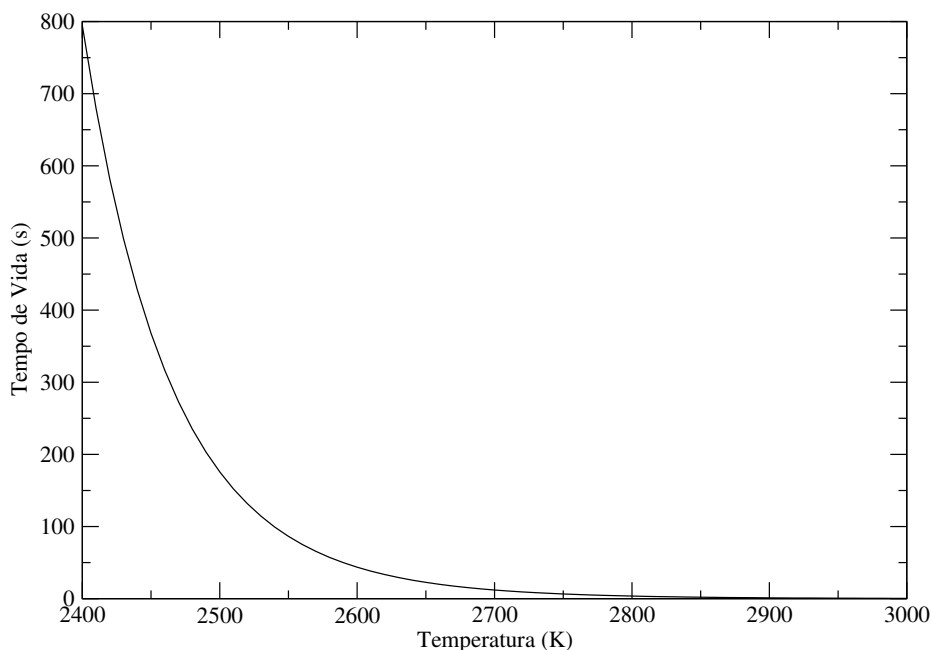


Figura 4: Tempo de vida em função da temperatura para o sistema molecular NbO obtido através dos valores ω_e , D_e e E_{00} nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio).

Por fim, ressalta-se que todos os cálculos das energias rovibracionais, constantes espectroscópicas e tempo de vida em função da temperatura foram realizado por um código computacional em FORTRAN90 desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa.

4.4 Decomposição da Energia Eletrônica do sistema molecular NbO

A tabela 8 apresenta as contribuições dos termos energéticos (contribuição eletrostática, troca, indução e dispersão) da interação NbO obtida pela metodologia SAPT, como implementado no pacote computacional psi4 [53] e com o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ (para o oxigênio) aug-cc-pVTZ-PP (para o níbio). Todos estes cálculos foram realizados na configuração de equilíbrio determinada pelo nível de cálculo nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio).

Através da Tabela 8, verifica-se que o termo de indução foi o responsável pela maior contribuição (82,39%) da energia de interação para o sistema NbO seguido pelo termo eletrostático (10,21%) e dispersão (7,4%). Estes resultados sugerem que a soma da energia de dispersão e indução são superior ao termo eletrostático, apresentando um caráter

não-covalente para o sistema NbO. No entanto, é importante salientar que no caso de sistemas moleculares, com camada aberta (como é o caso da molécula NbO), o pacote computacional psi4 [54] somente tem implementado o nível mais simples do método SAPT (SAPT0). Este fato pode ocasionar um resultado não muito acurado para a decomposição de energia de interação.

Termos	NbO
E_{elec}	-31,4868
E_{exch}	225,9570
E_{indu}	-254,1179
E_{disp}	-22,8136
$\%E_{elec}$	10,21
$\%E_{indu}$	82,39
$\%E_{disp}$	7,40

Tabela 8: Contribuição dos termos de dispersão, indusão, eletrostático e troca para a energia total de interação obtida no nível SAPT0/aug-cc-pVQZ para o sistema NbO em (kcal/mol).

4.5 Transferência de carga via NBO do sistema molecular NbO

Doador	Aceitador	$E^{(2)}$ (kcal/mol)
CR(1) O	LP*(2) Nb	3.20
LP(1) Nb	RY*(1) O	4.34
CR(1) Nb	BD*(3) O	6.67
CR(4) Nb	BD*(3) O	19.78
LP(1) O	LP*(2) Nb	18.64

Tabela 9: Doação de população NBO obtida a partir de energias de perturbação de segunda ordem ($E^{(2)}$) no nível CCSD/aug-cc-pVQZ.

Para auxiliar na compreensão da origem do processo de transferência de carga entre o Nb e O do óxido de nióbio, são apresentadas na Tabela 9 as energias de perturbação de segunda ordem ($E^{(2)}$), via análise NBO, na configuração de equilíbrio ($R_e = 1,680\text{\AA}$). Observa-se nesta tabela que existem doações eletrônicas (com uma intensidade pequena) que ocorre do orbital CR(1) do oxigênio para o orbital de par solitário antiligante (LP*) do nióbio e do orbital LP(1) do nióbio para o orbital antiligante de 1 centro de Rydberg (RY*) do oxigênio. Também existe uma doação do orbital CR(1) do Nb para o orbital antiligante (BD*) do oxigênio. A maior doação acontece do orbital CR(4) do Nb para o orbital antiligante (BD*) do oxigênio (maior $E^{(2)}$), seguida de uma doação do orbital

orbital (LP) de par solitário ligante de valência de 1 centro do oxigênio para o orbital de par solitário antiligante (LP*) do nióbio. Todos estes resultados foram obtidos usando o pacote computacional Gaussian16.

4.6 Propriedades Termodinâmicas do sistema molecular NbO

A variação de Entropia ΔS e a variação da Entalpia ΔH , em função da temperatura e para o sistema NbO são mostradas nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Observa-se que ΔS e ΔH são negativos na pressão de $P = 1$ atm para faixa de temperatura considerada (100-2000K). Ademais, verifica-se que ΔS é pelo menos 318 vezes maior que ΔH na temperatura de 2000 K.

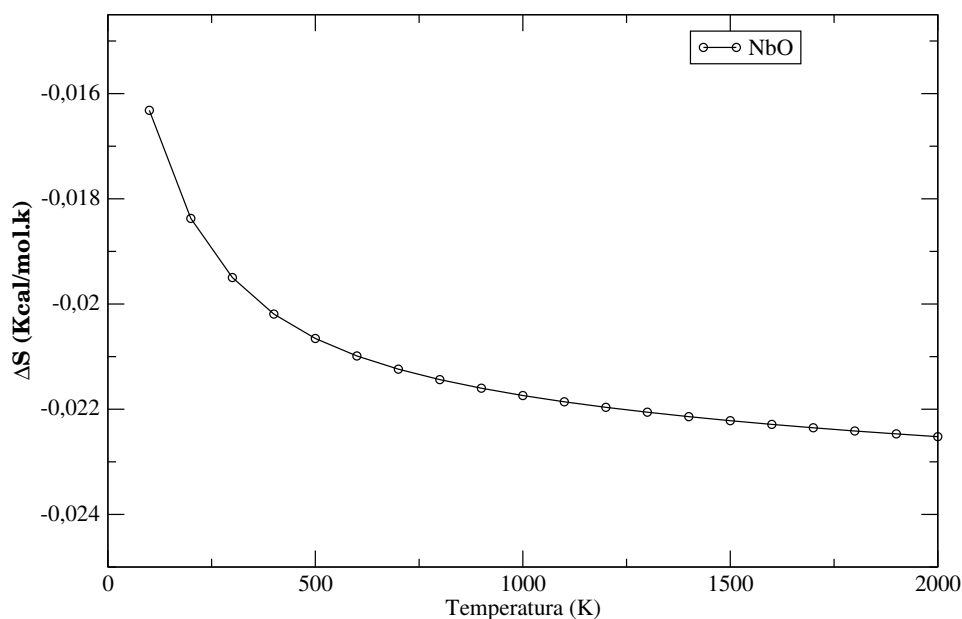


Figura 5: Variação da entropia em função da temperatura para o sistema NbO considerando $P=1$ atm.

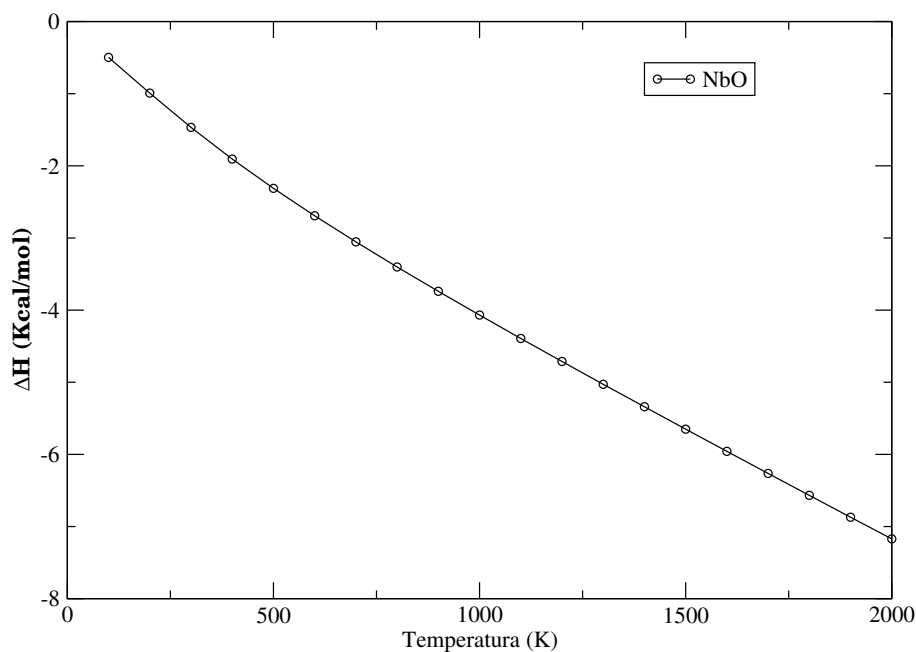


Figura 6: Variação da entalpia em função da temperatura para o sistema NbO considerando $P=1\text{atm}$.

A Figura 7 apresenta a variação da energia livre de Gibbs ΔG para o sistema NbO em função da temperatura. É importante salientar que ΔG é positivo em todo intervalo de temperatura considerado (100-2000K). Tal característica é compreendida analisando a definição da energia livre de Gibbs, no qual é apresentada em termos da entropia e entalpia (no caso ambos são negativos), ou seja, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Como ΔH é negativo e em valor absoluto aproximadamente 318 vezes maior que ΔS (para $T=2000\text{K}$), assim o termo $-T\Delta S$ aumenta significamente o valor de ΔG . Logo, ΔG torna-se positivo na faixa de temperatura (100-2000K). Tendo em mente que ΔG indica o quão espontânea pode ser a formação de um sistema, então do ponto de vista termodinâmico somente para baixa temperatura é que o termo $-T\Delta S$ passará a diminuir e aumentar a espontaneidade da dimerização deste sistema.

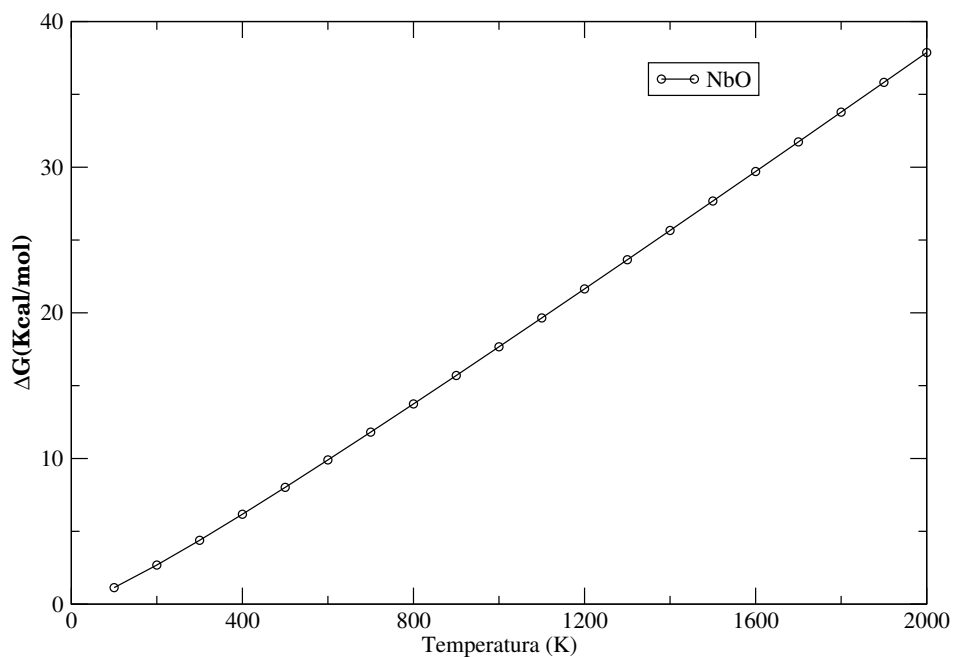


Figura 7: Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o sistema NbO considerando $P=1\text{atm}$.

A Figura 8 apresenta a população relativa para os níveis vibracionais $j = 0$ do sistema NbO para as temperaturas de 100K, 300K (temperatura ambiente) e 500K. Essa figura revela que para o sistema analisado, o nível vibracional mais baixo $v = 0$ é o nível mais ocupado para as três temperaturas estudadas. Essa característica no NbO sugere que o sistema não possui uma distribuição vibracional invertida.

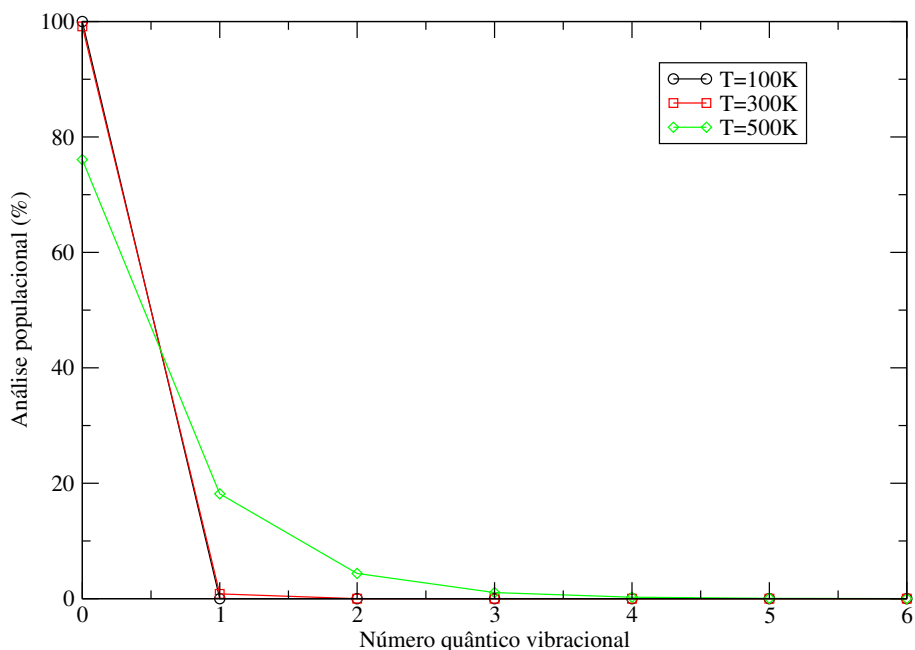


Figura 8: Populações relativas de níveis vibracionais ($v, J=0$) para o sistema molecular NbO nas temperaturas de 100, 300 e 500K.

4.7 Curva de Energia Potencial do sistema molecular Nb₂

A Tabela 10 mostra as 27 energias eletrônicas obtidas para o sistema molecular Nb₂, variando a distância internuclear R de 1,7 a 15,0 Å. Essas energias foram obtidas usando o nível de cálculo MCSCF e o conjunto de funções de base cc-pwCVQZ-PP [55], [56]. Nestes cálculos, testou-se configurações de espaço ativo, considerando os orbitais 5s e 4d de cada átomo de Nb, totalizando-se assim, 10 elétrons de valência para o dímero Nb₂. Iniciou-se com 12 orbitais ativos, e a melhor configuração encontrada com a função de base cc-pwCVQZ-PP foi com 15 orbitais ativos. Além da base cc-pwCVQZ-PP, foi também usada o conjunto de funções de base aqui denominada Stuttgart RSC 1997 [55] para calcular as energias eletrônicas do sistema molecular Nb₂. A melhor configuração encontrada para esta base foi com 13 orbitais ativos. Neste caso, foram determinadas 29 energias para R variando de 1,8 a 15,0 Å. As mesmas estão apresentadas na Tabela 11, no qual a melhor configuração encontrada foi com 13 orbitais ativos para base Stuttgart RSC 1997. Ressalta-se que foram testados vários outros níveis de cálculos pós-Hartree-Fock e conjuntos de funções de bases diferentes, mas nenhum deles conseguiu produzir uma CEP tão acurada como a do nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP e MCSCF/Stuttgart RSC 1997. Além disso, foram testados diferentes funcionais (ω B97XD, APFD, CAM-B3LYP, M062X, HSEHPBE, TPSSH, entre outros) do método DFT (*Density Functional The-*

ory) e, novamente, nenhum deles foi capaz de obter uma CEP mais satisfatória que a dos níveis de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP e MCSCF/Stuttgart RSC 1997, vide apêndice. Todos esses cálculos foram realizados usando o código computacional Gaussian16 [57].

R(Å)	Energia (Hartree)	Energia (eV)
1,700000	0,050766100000004	1,38141678889133
1,750000	-0,005199200000007	-0,141477524742157
1,800000	-0,047066200000003	-1,28073732016673
1,850000	-0,077724000000004	-2,11497906082574
1,900000	-0,099511500000006	-2,70784749641505
1,950000	-0,114308300000005	-3,11048917938586
2,000000	-0,123607899999996	-3,36354433961997
2,050000	-0,128592400000002	-3,49917957620968
2,060000	-0,129157300000003	-3,51455129757581
2,070000	-0,129594100000006	-3,52643723826047
2,080000	-0,129908799999996	-3,53500066667924
2,090000	-0,1301074	-3,54040485124887
2,100000	-0,130195499999999	-3,54280217582374
2,110000	-0,130178599999994	-3,54234230311852
2,120000	-0,130061900000001	-3,53916673242759
2,150000	-0,129161499999995	-3,5146655854668
2,200000	-0,126092200000002	-3,43114562726371
2,300000	-0,115743199999997	-3,14953482107134
2,400000	-0,102220200000005	-2,7815550228169
2,500000	-0,087779499999996	-2,38860332033525
2,900000	-0,0476022	-1,29532263199571
3,000000	-0,043242500000005	-1,17668907979214
3,500000	-0,022164200000006	-0,603118970973759
8,000000	0,0000119999999981246	0,000326536831943
10,000000	0,0000107999999983122	0,000293883148749
12,000000	0,0000481999999948357	0,001311589608369
15,000000	0,000000000000000	0,000000000000000

Tabela 10: Energias eletrônicas *ab initio* determinadas via nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP para o sistema molecular Nb₂

R(Å)	Energia (Hartree)	Energia (eV)
1,800000	0,0229441999999998	0,624343803879939
1,850000	-0,009456	-0,257310998400004
1,900000	-0,0182811999999999	-0,497457045679725
1,950000	-0,0413168999999998	-1,12429069265995
2,000000	-0,0574354999999997	-1,56290036469991
2,050000	-0,0680296000000003	-1,85118065744007
2,100000	-0,0742120000000003	-2,01941241680008
2,120000	-0,0756566000000002	-2,05872200524006
2,150000	-0,0768790999999999	-2,09198794173998
2,160000	-0,0770572999999993	-2,0968370132198
2,170000	-0,0771294999999998	-2,09880167629995
2,180000	-0,0771007999999997	-2,09802070911991
2,190000	-0,0769758	-2,09461928411999
2,200000	-0,0767591999999998	-2,08872529487994
2,210000	-0,0764552999999992	-2,08045575041979
2,300000	-0,0704494000000001	-1,91702680316003
2,500000	-0,0623882999999995	-1,69767298661986
2,600000	-0,0499686	-1,35971556203999
2,800000	-0,0341615999999999	-0,929584962239735
3,000000	-0,0235124000000001	-0,639805321360036
3,200000	-0,0165083999999992	-0,449216675759788
4,000000	-0,0020231999999996	-0,055054104479903
5,000000	0,0002477000000003	0,006740263780074
6,000000	0,0001117999999999	0,003042234519976
7,000000	0,00004370000000061971	0,001189138180169
8,000000	0,000009700000000677373	0,000263950580184
10,000000	0,00000320000000089738	0,0000870764802441897
12,000000	0,000000900000000341206	0,0000244902600928469
15,000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000

Tabela 11: Energias eletrônicas *ab initio* determinadas via nível de cálculo MCSCF/Stuttgart RSC 1997 para o sistema molecular Nb₂.

As energias de dissociação (D_e) e distâncias de equilíbrio (R_e) obtidas com níveis de cálculos MCSCF/cc-pwCVQZ-PP e MCSCF/Stuttgart RSC 1997 estão dispostos na Tabela 12, além dos dados experimentais disponíveis na literatura. A partir desta tabela, pode-se verificar que os resultados obtidos para R_e e D_e com a base cc-pwCVQZ aproxima mais dos dados experimentais do que a base Stuttgart RSC 1997. Desta forma,

este estudo priorizou a base cc-pwCVQZ-PP para determinar as propriedades eletrônicas e dinâmicas do sistema Nb₂. Assim as energias eletrônicas calculadas usando os níveis de cálculos MCSCF/cc-pwCVQZ-PP foram também ajustadas para a forma analítica de Rydberg de grau 10 (Eq.83) mantendo fixos os valores teóricos de R_e e D_e (Tabela 12). Os dez coeficientes ajustados estão mostrados na Tabela 13 e o valor do DQM deste ajuste foi da ordem de $1,30 \times 10^{-4}$ Hartree (0,0035eV).

Ao comparar as energias de dissociação do óxido de nióbio e o dímero de nióbio, constata-se que o NbO possui um poço bem mais profundo que o Nb₂. Por outro lado, o sistema NbO apresenta uma distância de equilíbrio menor que a do sistema Nb₂. Estes fatos sugerem que o óxido de nióbio seja mais fortemente ligado que o sistema Nb₂.

Sistema Nb ₂	R_e (Å)	D_e (eV)	Massa reduzida (u.a)
Ref.[58]	2,100	5,000	84678,9162
Ref.[59]	2,077	5,220	–
Ref.[60]		4,800	–
MCSCF/cc-pwCVQZ-PP	2,100	3,543	–
MCSCF/Stuttgart RSC 1997	2,170	2,099	

Tabela 12: Distâncias de equilíbrio (R_e) e energias de dissociação (D_e) do sistema molecular Nb₂ determinados via níveis de cálculos MCSCF/cc-pwCVQZ-PP e MCSCF/Stuttgart RSC 1997. Também são apresentados os respectivos dados experimentais disponíveis na literatura [58], [59] e [60].

$C_n(\text{Å}^{-n})$	Nb ₂
c_1	3,26355380223000
c_2	1,32437357951000
c_3	0,180805785021000
c_4	-1,265985 31892000
c_5	-4,30074513660000
c_6	5,99821949927000
c_7	14,5949247743000
c_8	-17,5599900903000
c_9	5,29780988452000
c_{10}	-0,469242310922000
DQM (Hartree)	$1,30 \times 10^{-4}$ (0,040eV)

Tabela 13: Coeficientes ajustados para a forma analítica de Rydberg (grau dez) determinados a partir das energias eletrônicas MCSCF/cc-pwCVQZ-PP. DQM representa o respectivo desvio quadrático médio do ajuste.

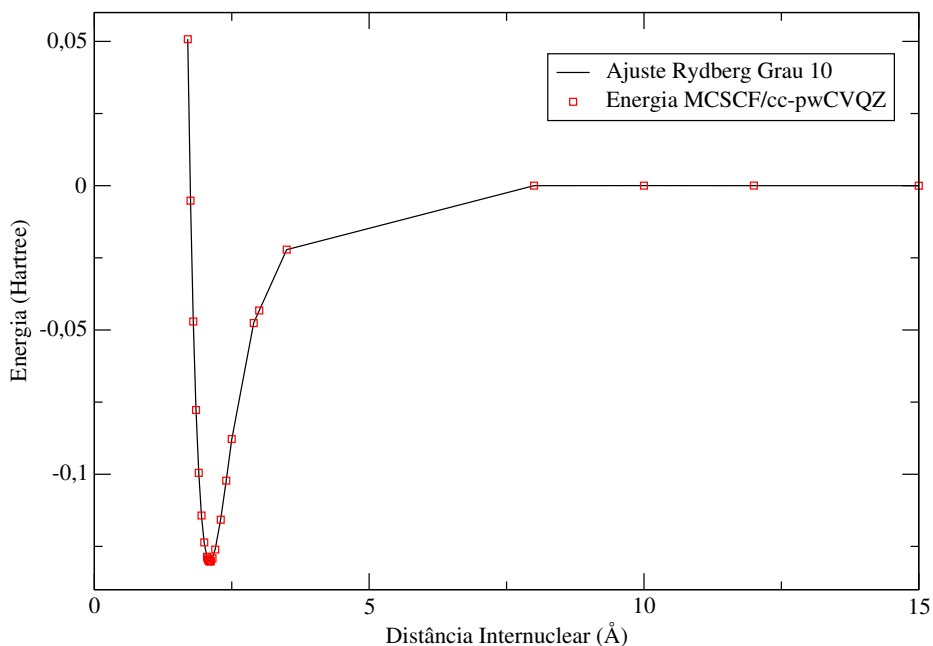


Figura 9: Curva de energia potencial (CEP) para o sistema molecular Nb_2 obtida via nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.

A Figura 9 mostra o bom acordo das energias *ab initio* MCSCF/cc-pwCVQZ-PP com os obtidos no ajuste da forma analítica de Rydberg de grau dez. A seguir, serão mostrados os resultados das propriedades dinâmicas e eletrônicas obtidas com a CEP MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.

4.8 Energias Rovibracionais e Constantes Espectroscópicas do sistema molecular Nb_2

As Tabelas 14 e 15 apresentam as 45 energias vibracionais puras ($j=0$) e rovibracionais ($j=1$), respectivamente, para o sistema molecular Nb_2 obtidas utilizando a curva de energia potencial determinadas via nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP. Verifica-se também que para este sistema as energias vibracionais puras são próximas da energias rovibracionais, sugerindo que a energia de rotação pura é bem menor que a vibracional como era de se esperar. Após os cálculos das energias rovibracionais para a molécula Nb_2 , obteve-se as constantes espectroscópicas rovibracionais deste sistema usando as Equações 138 e também pelo método de Dunham (Eq. 161), como mostrado na Tabela 16.

v	j	Energia (cm ⁻¹)	v	j	Energia (cm ⁻¹)
0		203,434242394751	23		8941,25119143526
1		608,547548363306	24		9291,70894229718
2		1011,41218092037	25		9639,42253282828
3		1412,03684729962	26		9984,31711746539
4		1810,42695007647	27		10326,2135147254
5		2206,58469958833	28		10665,3593709599
6		2600,50921948853	29		11001,9850482620
7		2992,19664471267	30		11333,8807694067
8		3381,64021128975	31		11661,9242274145
9		3768,83033755666	32		11994,0910963975
10		4153,75469643388	33		12318,2048559769
11	0	4536,39827849687	34	0	12614,8341145344
12		4916,74344563304	35		12939,8137883887
13		5294,76997510932	36		13299,0750733405
14		5670,45509389653	37		13548,0962182869
15		6043,77350312511	38		13801,8956950249
16		6414,69739239275	39		14195,6652679957
17		6783,19644351246	40		14604,0322894346
18		7149,23782716073	41		14748,2112308285
19		7512,78618463287	42		15037,9928687958
20		7873,80354956445	43		15448,8419586532
21		8232,24946055251	44		15854,3353852593
22		8588,08122310046			

Tabela 14: Energias vibracionais puras ($j=0$) (em cm^{-1}) para o sistema Nb_2 obtidas através da curva de energia potencial MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.

v	j	Energia (cm ⁻¹)	v	j	Energia (cm ⁻¹)
0		203,598531451547	23		8941,40218583567
1		608,711260632591	24		9291,85931416585
2		1011,57531927480	25		9639,57227202853
3		1412,19941420772	26		9984,46622915776
4		1810,58894759734	27		10326,3619846242
5		2206,74612936715	28		10665,5071029216
6		2600,67008275266	29		11002,1321782360
7		2992,35694226807	30		11334,0275852720
8		3381,79994351768	31		11662,0696673452
9		3768,98950441019	32		11994,2349433926
10		4153,91329743427	33		12318,3516042125
11	1	4536,55631272959	34	1	12614,9800361111
12		4916,90091174314	35		12939,9496355935
13		5294,92687129619	36		13299,2125796216
14		5670,61141790781	37		13548,2618962926
15		6043,92925224958	38		13802,0253894902
16		6414,85256345217	39		14195,7850884013
17		6783,35103285196	40		14604,1551833392
18		7149,39183063742	41		14748,4028411770
19		7512,93959760640	42		15038,1075934315
20		7873,95636688308	43		15448,9536758118
21		8232,40167648673	44		15854,4452402254
22		8588,23283144476			

Tabela 15: Energias Energias rovibracionais (j=1) (em cm⁻¹) para o sistema Nb₂ obtidas através da curva de energia potencial MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.

Constantes (cm ⁻¹)	Dunham	DVR	Exp.[8]
ω_e	407,34	407,37	424,89
$\omega_e x_e$	1,13	1,13	0,942
$\omega_e y_e$	$2,61 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	–
α_e	$2,89 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-3}$
γ_e	$8,66 \times 10^{-7}$	$6,99 \times 10^{-7}$	–

Tabela 16: Constantes espectroscópicas do sistema Nb₂ em (cm⁻¹) obtidas através da curva de energia potencial com MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.

Para efeitos de comparação, obteve-se também as constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas via CEP com o nível de cálculo MCSCF/Stuttgart RSC 1997, vide Tabela

17. Desta tabela é possível verificar que os resultados obtidos com o conjunto de funções de base cc-pwCVQZ-PP para as constantes espectroscópicas $\omega_e x_e$ e α_e concordam muito bem com os dados experimentais (Tabela 16). Este fato sugere que a base cc-pwCVQZ-PP descreve muito bem a região anarmônica da CEP do sistema NbO. Por outro lado, os resultados das constantes espectroscópicas ω_e e α_e calculadas com a base Stuttgart RSC 1997 corcordam muito bem com as medições experimentais. Esta característica indica que esta base descreve bem a região próximo à distância de equilíbrio (região harmônica) da CEP do sistema Nb₂.

Constantes (Nb ₂)	Dunham	DVR	Exp.[8]
ω_e	419,90	420,86	424,89
$\omega_e x_e$	12,10	12,71	0,942
$\omega_e y_e$	0,15	$3,65 \times 10^{-2}$	–
α_e	$5,15 \times 10^{-4}$	$5,09 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-3}$
γ_e	$4,71 \times 10^{-5}$	$5,55 \times 10^{-5}$	–

Tabela 17: Constantes espectroscópicas do sistema Nb₂ em (cm⁻¹) obtidas através da curva de energia potencial (CEP) com MCSCF/Stuttgart RSC 1997.

4.9 Tempo de Vida do sistema molecular Nb₂

De forma semelhante ao sistema molecular NbO, determinou-se também o tempo de vida para o dímero de nióbio Nb₂. Para tanto, utilizou-se os valores da energia de dissociação (D_e), da constante vibracional harmônica (ω_e) e da energia vibracional pura fundamental (E_{00}) obtidas por meio da curva de energia potencial construída com nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP. O resultado obtido está representada na Figura 10 para a temperatura variando de 1110 a 1400K. Nota-se desta figura que o tempo de vida é considerado estável (superior a 1 picosegundo para todo intervalo de temperatura considerado [52]) até mesmo para altas temperaturas.

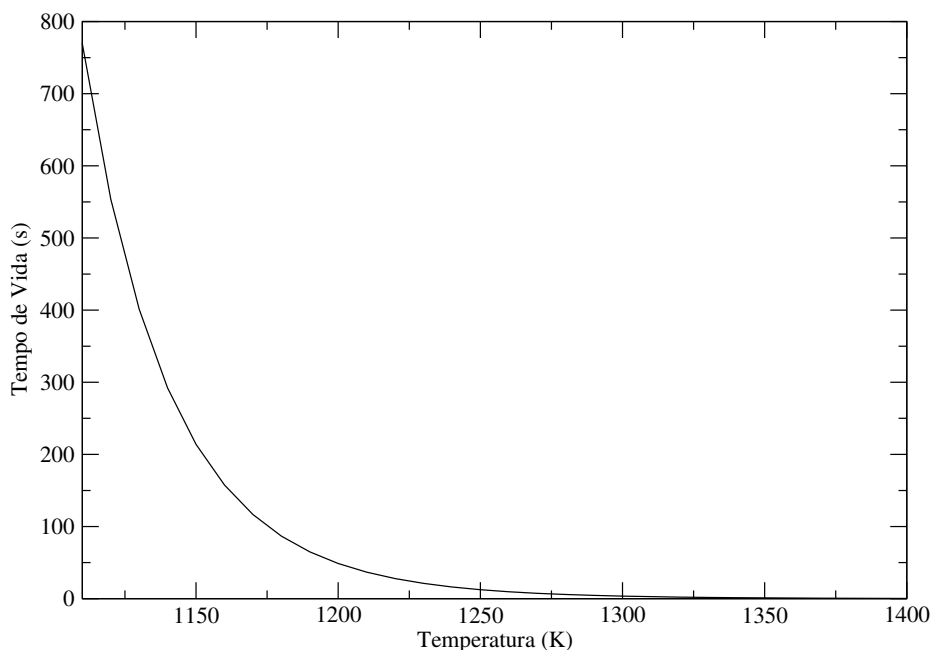


Figura 10: Tempo de vida em função da temperatura para o sistema molecular Nb₂ obtido através das propriedades ω_e , D_e e E_{00} via nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.

4.10 Decomposição da Energia Eletrônica do sistema molecular Nb₂

A tabela 18 apresenta as contribuições dos termos energéticos da interação Nb₂ (contribuição eletrostática, troca, indução e dispersão) obtida pela metodologia *SAPT0* para a configuração de equilíbrio (MCSCF/cc-pwCVQZ-PP). Verifica-se da Tabela 18 que o termo indução foi o responsável pela maior contribuição da energia de interação para o sistema Nb₂, com percentuais de 57,94%, seguido pelo termo de eletrostático (21,63%) e dispersão (20,43%). Estes resultados indicam que a interação que mantém o sistema Nb₂ formado é do tipo covalente. Este resultado é semelhante ao sistema NbO, onde a soma da energia de dispersão e indução é superior ao termo eletrostático, apresentando um caráter não-covalente.

Termos	Nb ₂
E_{elec}	-37,8980
E_{exch}	160,3019
E_{indu}	-101,5051
E_{disp}	-35,7868
$\%E_{elec}$	21,63
$\%E_{indu}$	57,94
$\%E_{disp}$	20,43

Tabela 18: Contribuição dos termos de dispersão, difusão, eletrostático e troca para a energia total de interação obtida no nível SAPT0/aug-cc-pwCVQZ para o sistema Nb₂ em (kcal/mol).

4.11 Propriedades Termodinâmicas do sistema molecular Nb₂

A variação de Entropia ΔS e a variação da Entalpia ΔH , em função da temperatura, para o dímero de nióbio (Nb₂) são apresentadas nas Figuras 11 e 13, respectivamente. Observa-se que ΔS e ΔH são negativos na pressão de 1 atm em todo o intervalo considerado de temperatura (100-2000K). Além disso, verifica-se que ΔS é aproximadamente 303 vezes maior que ΔH na temperatura de 2000 K.

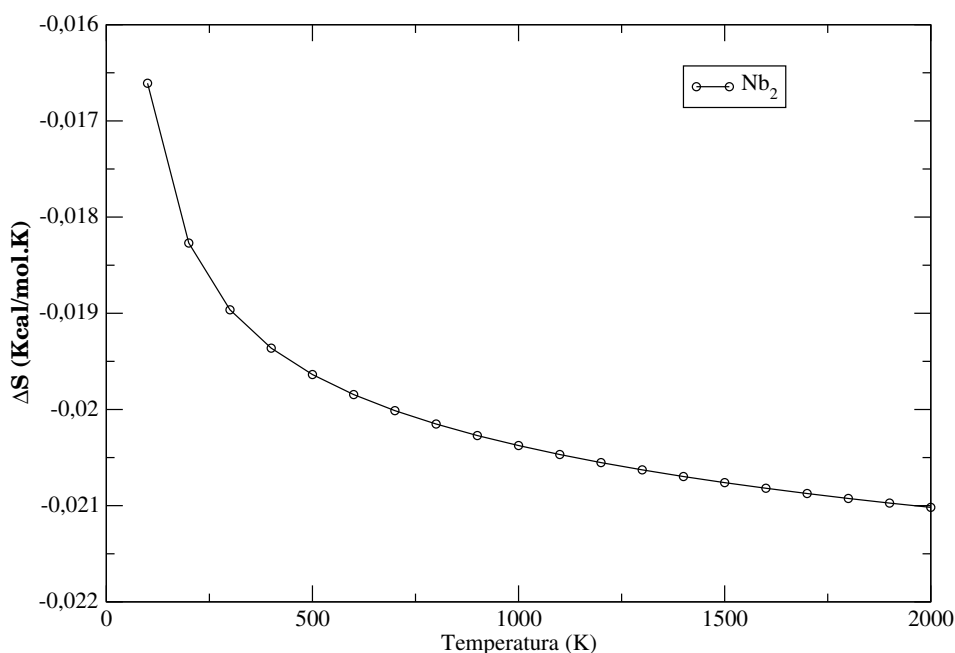


Figura 11: Variação da entropia em função da temperatura para o sistema Nb₂ considerando P=1atm.

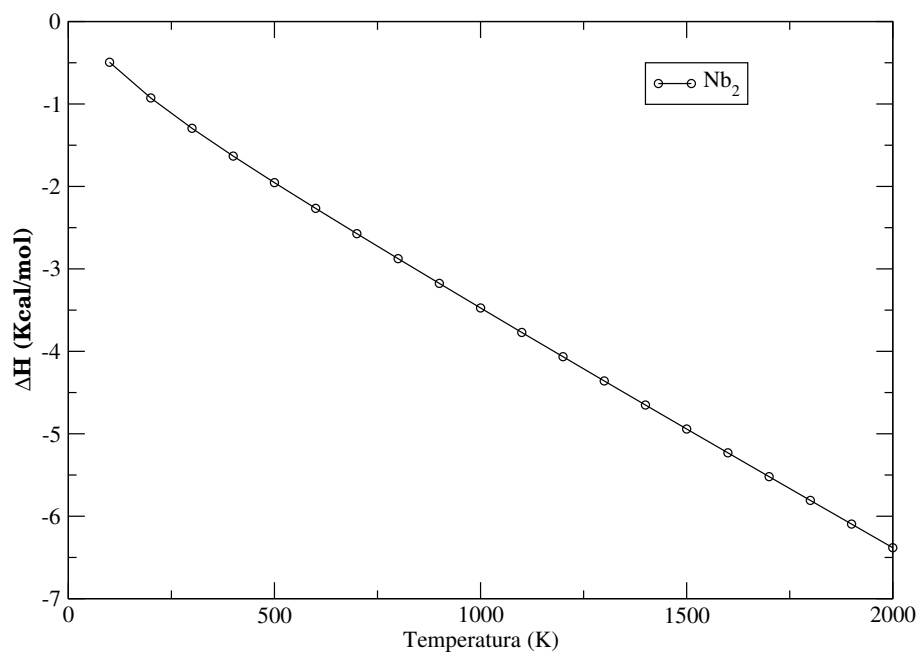


Figura 12: Variação da entalpia em função da temperatura para o sistema Nb_2 considerando $P=1\text{atm}$.

A Figura 13 apresenta a variação da energia livre de Gibbs ΔG para o dímero de nióbio (Nb_2) em função da temperatura. É importante salientar que ΔG é positivo em todo intervalo de temperatura considerado (100-2000K). Como ΔH é negativo e em valor absoluto aproximadamente 305 vezes maior que ΔS (para $T=2000\text{K}$), então pela definição $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ mostra-se que ΔG torna-se positivo. No entanto, os valores de ΔG do dímero Nb_2 torna-se menos positivos (para todo o intervalo de temperatura considerado) que o do óxido de nióbio. Dessa forma, a dimerização do Nb_2 torna-se mais espontânea do que a do sistema NbO .

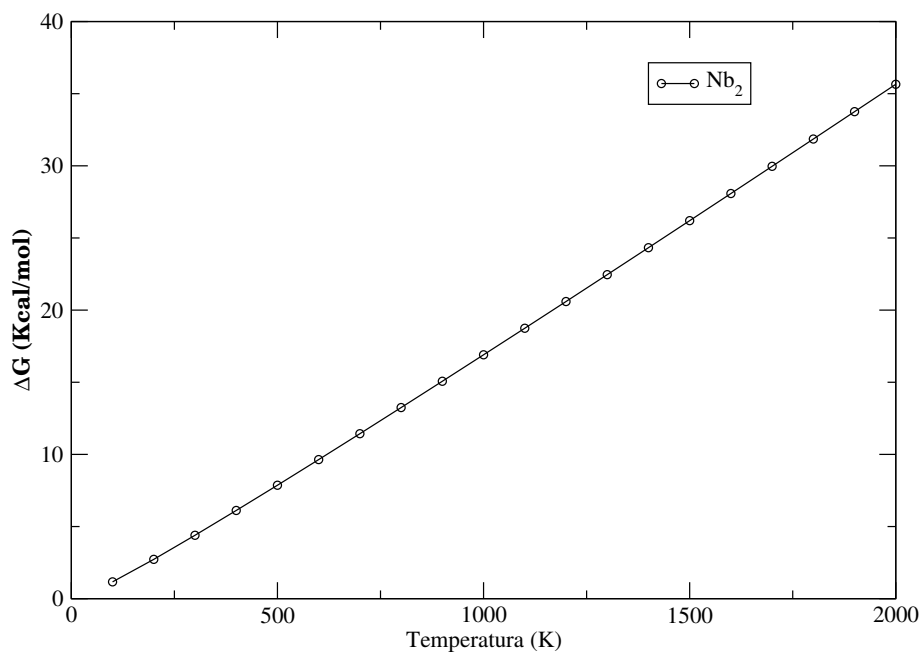


Figura 13: Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o sistema Nb_2 considerando $P=1\text{atm}$.

A Figura 14 apresenta a população relativa para os níveis vibracionais $j = 0$ do dímero Nb_2 a 100K, 300K (temperatura ambiente) e 500K. Observa-se desta figura que o nível vibracional mais baixo $v = 0$ é o mais ocupado para a temperatura mais baixa considerada (100K), não apresentando uma distribuição invertida (o mesmo acontece para $T=500\text{K}$). Estas características são também observadas para óxido de nióbio (NbO).

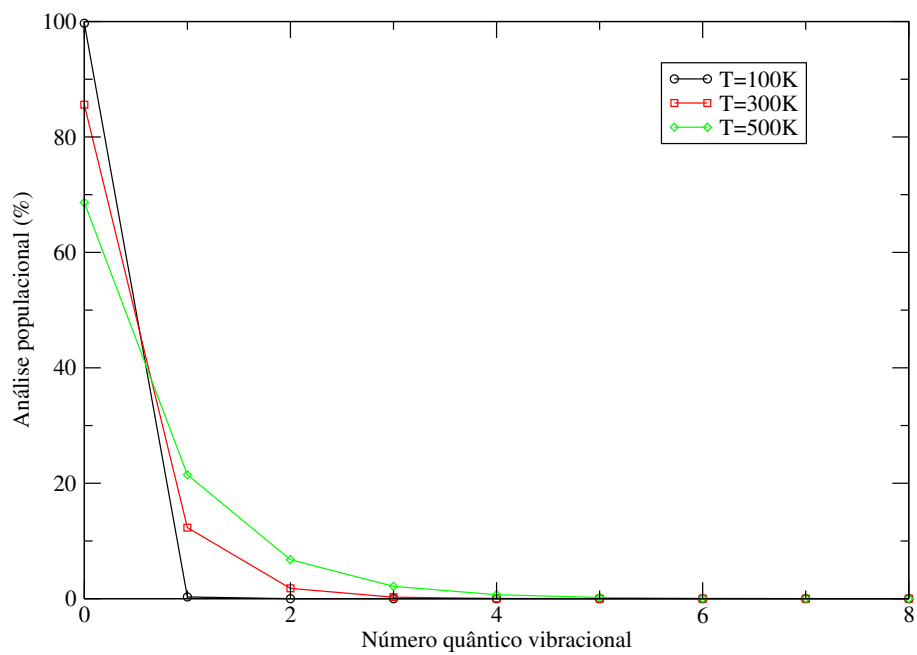


Figura 14: Populações relativas de níveis vibracionais ($v, j=0$) para o dímero Nb₂ para as temperaturas de 100, 300 e 500K.

5 Conclusões e perspectivas

Este trabalho apresenta um estudo detalhado das propriedades eletrônicas e dinâmicas do óxido de nióbio NbO e do dímero Nb₂. Mais precisamente, foram determinadas para estes sistemas as curvas de energia potencial (do estado fundamental), as energias rovibracionais, constantes espectroscópicas, o tempo de vida, a decomposição da energia eletrônica (nas suas componentes como os termos eletrostático, troca, dispersão e indução), transferência de carga e as propriedades termodinâmicas (entropia, entalpia, energia livre de Gibbs e distribuição vibracional) em função da temperatura.

Para o óxido de nióbio (NbO) verificou-se que, de vários métodos de estrutura eletrônica e bases testados, o nível de cálculo MRCI/aug-cc-pVQZ(oxigênio)/aug-cc-pVQZ-PP(nióbio), foi o que produziu os melhores resultados para a CEP deste sistema. Para o dímero de nióbio (Nb₂) foram testados vários métodos pós-Hartree-Fock e o nível que produziu a melhor CEP foi o nível MCSCF/cc-pwCVQZ-PP, com dez elétrons e quinze orbitais ativos. Dentro do formalismo DFT, nenhum dos funcionais testados (ω B97XD, APFD, CAM-B3LYP, M062X, HSEHPBE, TPSSH, entre outros), combinados com diferentes funções de base, foi capaz de obter uma CEP tão satisfatória como o nível de cálculo MCSCF/cc-pwCVQZ-PP.

Do ponto de vista do tempo de vida, os resultados indicaram que os dois sistemas estudados podem ser considerados estáveis, mesmo para temperaturas altas. Com relação aos resultados obtidos para a decomposição da energia eletrônica, verificou-se que o termo de indução foi o responsável pela maior contribuição (82,39%) da energia de interação do sistema NbO. Para o sistema Nb₂, o termo de indução foi o que mais significativo com um percentual de 57,94%, sugerindo um caráter covalente para este sistema.

Os resultados obtidos para as transferências de cargas NBO mostraram que a maior doação de carga acontece do orbital CR(4) do nióbio para o orbital antiligante (BD*) do oxigênio, seguida de uma doação do orbital orbital (LP) de par solitário ligante de valência de 1 centro do oxigênio para o orbital de par solitário antiligante (LP*) do nióbio.

Analisando os resultados obtidos para a entropia, entalpia e energia livre de Gibbs em função da temperatura, verificou-se que a dimerização do Nb₂ é mais espontânea do que a do sistema NbO.

Apesar dos grandes avanços obtidos neste estudo, pretende-se como perspectivas futuras, obter curvas de energia potencial ainda mais acuradas que as que foram desenvolvidas neste trabalho. Para o sistema NbO pretende-se calcular as energias eletrônicas (para as

mesmas configurações internucleares usadas no presente estudo) com o mesmo método MRCI, porém com os conjuntos de funções de base aug-cc-pVTZ(oxigênio)/aug-cc-pVTZ-PP(nióbio) e aug-cc-pV5Z(oxigênio)/aug-cc-pV5Z-PP(nióbio), com o objetivo de realizar uma extrapolação para o limite do conjunto de base completo (CBS) [61].

Para o dímero Nb_2 pretende-se analisá-lo com mais detalhes, aumentando o número de elétrons e o espaço ativo do método MCSCF. Além disso, pode-se utilizar o método MRCI (assim como foi feito para o sistema NbO) e metodologias mais avançadas, como por exemplo, o método Monte Carlo Quântico de Difusão [62], o qual já se mostrou uma excelente ferramenta de cálculo de estrutura eletrônica quando combinado com a função de onda MCSCF.

Por fim, tem-se ainda como perspectiva futura, realizar um estudo similar do presente trabalho para o trímero de nióbio Nb_3 e o dióxido de nióbio NbO_2 .

Referências

- [1] W. P. Griffith e P. J. Morris, “Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium”, *Notes and Records of the Royal Society of London*, v. 57, n. 3, pp. 299–316, 2003.
- [2] F. Clarke, “Columbium versus niobium”, *Science*, v. 39, n. 995, pp. 139–140, 1914.
- [3] O. S. Ayanda e F. A. Adekola, “A review of niobium-tantalum separation in hydro-metallurgy”, 2011.
- [4] C. G. Bruziquesi, J. G. Balena, M. C. Pereira, A. C. Silva e L. C. Oliveira, “Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil”, *Química nova*, v. 42, pp. 1184–1188, 2020.
- [5] H. J. Seer e L. C. de Moraes, “1. ASPECTOS GERAIS”,
- [6] R. M. F. de Sousa, L. E. Fernandes e W. Guerra, “Nióbio”,
- [7] G. Berthier, A. Daoudi e M. Suard, “Electronic structure and bonding of transition metal complexes MCO (M Cu, Fe, Ti)”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 179, n. 1, pp. 407–415, 1988.
- [8] A. M. James, P. Kowalczyk, R. Fournier e B. Simard, “Electronic spectroscopy of the niobium dimer molecule: Experimental and theoretical results”, *The Journal of chemical physics*, v. 99, n. 11, pp. 8504–8518, 1993.
- [9] M. Liu, C. Yan e Y. Zhang, “Fabrication of Nb_2O_5 Nanosheets for High-rate Lithium Ion Storage Applications.”, *Scientific Reports*, v. 5, pp. 1–6, 2015.
- [10] V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe et al., “High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance.”, *Nature Materials*, v. 12, pp. 518–522, 2013.
- [11] K. J. Griffith, A. C. Forse, J. M. Griffin e C. P. Grey, “High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb_2O_5 Bronze Phases”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, n. 28, pp. 8888–8899, 2016.
- [12] A. L. Viet, M. V. Reddy, R. Jose, B. V. R. Chowdari e S. Ramakrishna, “Nanostructured Nb_2O_5 Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 1, pp. 664–671, 2010.
- [13] K. Griffith, K. Wiaderek, G. Cibin, L. Marbella e C. Grey, “Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage.”, *Nature*, v. 559, pp. 556–563, 2018.
- [14] R. J. Bartlett et al., “Comparison of Ab Initio Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules [electronic resource]: The State of the Art Proceedings of a Symposium Held at Philadelphia, Pennsylvania, 27–29 August, 1984”,

- [15] L. Goodwin e D. R. Salahub, “Density-functional study of niobium clusters”, *Physical Review A*, v. 47, n. 2, R774, 1993.
- [16] R. Fournier, J. Andzelm e D. Salahub, “Analytical gradient of the linear combination of Gaussian-type orbitals—local spin density energy”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 11, pp. 6371–6377, 1989.
- [17] 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.
- [18] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [19] J. R. d. SILVA, “Aproximação de Hartree–fock–roothann em poços quânticos unidimensionais: uma proposta de transposição didática.”, B.S. thesis, 2014.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] J. C. B. d. Araujo, G. R. Borges e E. Drigo Filho, “Supersimetria, método variacional e potencial de Lennard-Jones (12, 6)”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, pp. 41–44, 2006.
- [23] B. V. Carlson, “A aproximação Hartree-Fock-Bogoliubov relativística”, 1998.
- [24] 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”, 2021.
- [25] F. Plasser e H. Lischka, “Multi-Reference Configuration Interaction”, *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications*, pp. 277–297, 2020.
- [26] P. G. Szalay, T. Muller, G. Gidofalvi, H. Lischka e R. Shepard, “Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications”, *Chemical reviews*, v. 112, n. 1, pp. 108–181, 2012.
- [27] C. D. Sherrill, “The Multiconfigurational Self-Consistent-Field Method”, *School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology March*, pp. 1–6, 2004.
- [28] B. O. Roos, P. R. Taylor e P. E. Sigbahn, “A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach”, *Chemical Physics*, v. 48, n. 2, pp. 157–173, 1980.

- [29] U. Kaldor e R. M. Pitzer, “Isaiah Shavitt”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 15, pp. 6017–6022, 1996.
- [30] K. Ruedenberg, M. W. Schmidt, M. M. Gilbert e S. Elbert, “Are atoms intrinsic to molecular electronic wavefunctions? I. The FORS model”, *Chemical Physics*, v. 71, n. 1, pp. 41–49, 1982.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] J. Eberhart, “The many faces of van der Waals’s equation of state”, *Journal of Chemical Education*, v. 66, n. 11, p. 906, 1989.
- [35] I. S. Oliveira, *Introdução à física do estado sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [36] R. Eisenschitz e F. London, “Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften”, *Zeitschrift für Physik*, v. 60, n. 7-8, pp. 491–527, 1930.
- [37] L. R. Vieira, “Impacto das interações não-covalentes na termodinâmica de complexação de gases nobres com metanol”, 2019.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] F. A. C. Martins e M. Zanotello, “Mecânica celeste e a teoria dos sistemas dinâmicos: uma revisão do problema circular restrito de três corpos”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 40, 2017.
- [41] L. Salviano, “Geração de representações da variável discreta otimizadas para a solução de problemas unidimensionais”, *Dissertação ao (Mestrado)—Universidade de Brasília*, 2004.

- [42] D. T. Colbert e W. H. Miller, “A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S-matrix Kohn method”, *The Journal of chemical physics*, v. 96, n. 3, pp. 1982–1991, 1992.
- [43] J. C. Light e T. Carrington Jr, “Discrete-variable representations and their utilization”, *Advances in Chemical Physics*, v. 114, pp. 263–310, 2000.
- [44] F. V. Prudente, “Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular”, tese de dout., Tese (Doutorado)—Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2007 . . . , 1999.
- [45] J. Dunham, “The energy levels of a rotating vibrator”, *Physical Review*, v. 41, n. 6, p. 721, 1932.
- [46] 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.
- [47] A. R. Baggio, D. F. Machado, V. H. Carvalho-Silva, L. G. Paterno e H. C. B. de Oliveira, “Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 17, pp. 10 843–10 853, 2017.
- [48] J. S. D.A. Mcquarrie, “Molecular Thermodynamics”, *University Science Books, Sausalito*, 1999.
- [49] 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.
- [50] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker e C. Riplinger, “The ORCA quantum chemistry program package.”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, n. 22, p. 224 108, 2020.
- [51] A. A. Radzig e B. M. Smirnov, *Reference data on atoms, molecules, and ions*. Springer Science & Business Media, 2012, vol. 31.
- [52] R. Wolfgang, “Energy and chemical reaction. ii. intermediate complexes vs. direct mechanisms”, *Accounts of Chemical Research*, v. 3, n. 2, pp. 48–54, 1970.
- [53] 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.
- [54] 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.

- [55] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson e T. L. Windus, “New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community”, *Journal of chemical information and modeling*, v. 59, n. 11, pp. 4814–4820, 2019.
- [56] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg e H. Stoll, “Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd”, *The Journal of chemical physics*, v. 126, n. 12, 2007.
- [57] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian16 Revision A.02*, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2019.
- [58] M. D. Morse, “Clusters of transition-metal atoms”, *Chemical Reviews*, v. 86, n. 6, pp. 1049–1109, 1986.
- [59] M. Moskovits e W. Limm, “Spectroscopic studies of metal clusters: absorption and resonance raman spectroscopy of Nb₂”, *Ultramicroscopy*, v. 20, n. 1-2, pp. 83–92, 1986.
- [60] A. Kant e S.-S. Lin, “Dissociation energies of Ti₂ and V₂”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 4, pp. 1644–1647, 1969.
- [61] J. C. B. d. Lima e N. H. Morgon, “Comparação entre métodos compostos no cálculo de afinidades por próton e elétron em sistemas moleculares”, *Química Nova*, v. 33, pp. 195–202, 2010.
- [62] W. F. D. Angelotti, A. L. d. Fonseca, G. B. Torres e R. Custodio, “Uma abordagem simplificada do método Monte Carlo Quântico: da solução de integrais ao problema da distribuição eletrônica”, *Química Nova*, v. 31, pp. 433–444, 2008.

6 APÊNDICE

6.1 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.

6.2 B - Curvas de Energia Potencial (DFT)

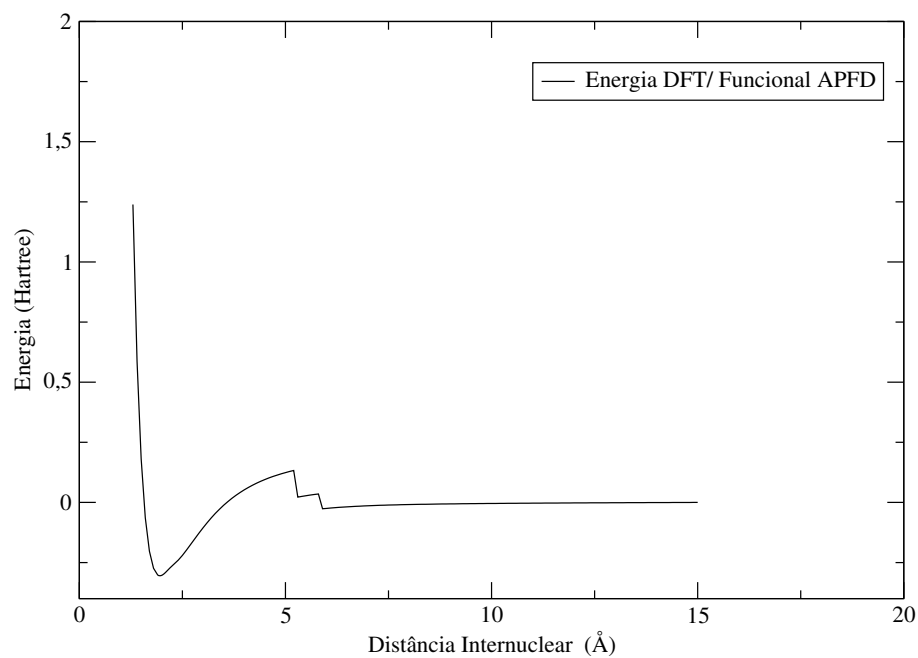


Figura 15: Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb₂ via de cálculo DFT/Funcional APFD.

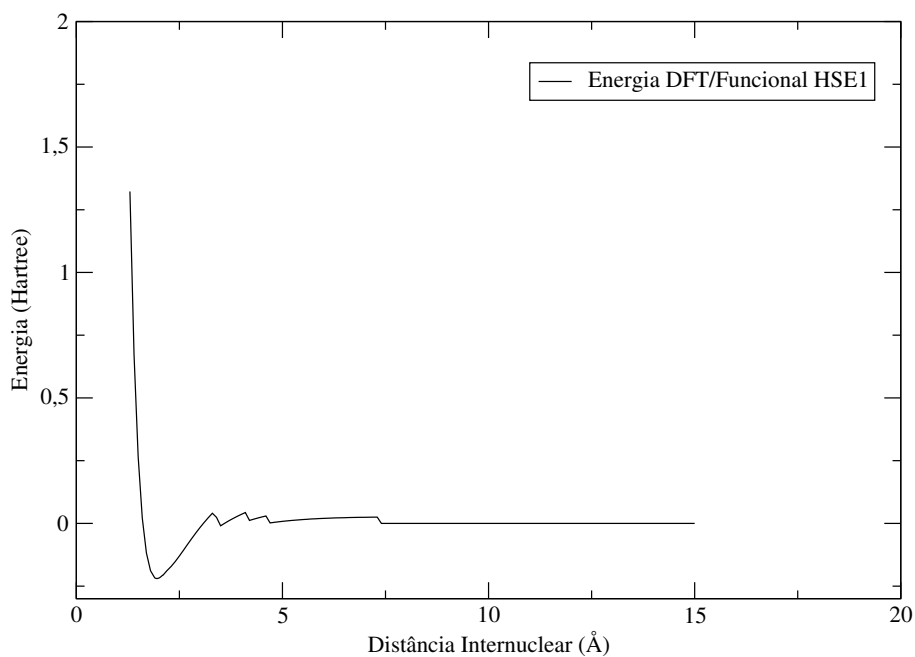


Figura 16: Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb₂ via de cálculo DFT/Funcional HSE1.

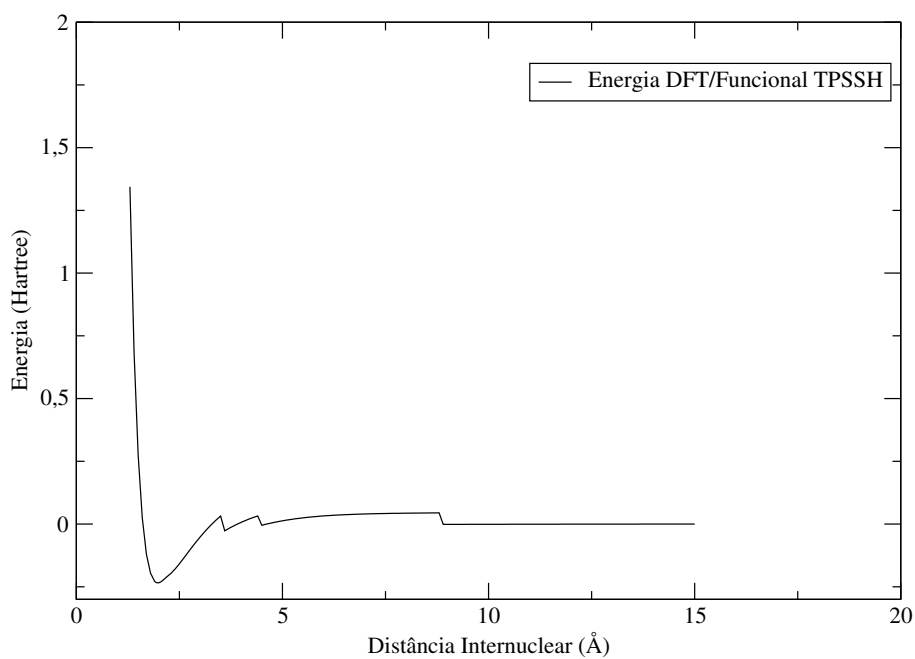


Figura 17: Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb₂ via de cálculo DFT/Funcional TPSSH.

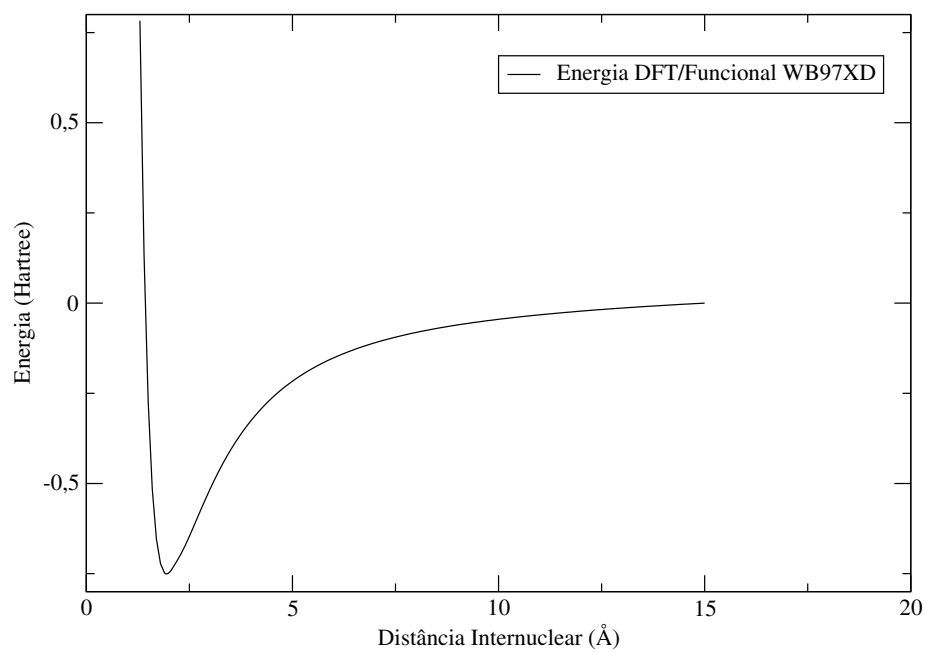


Figura 18: Curva de Energia Potencial (CEP) para o sistema molecular Nb₂ via de cálculo DFT/Funcional WB97XD.