



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

**Dinâmica Quântica de Elétrons e
Núcleos (END): Novos
Desenvolvimentos, Implementações e
Aplicações**

Erico Souza Teixeira

Tese de Doutorado

Recife
21 de dezembro de 2009

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

Erico Souza Teixeira

Dinâmica Quântica de Elétrons e Núcleos (END): Novos Desenvolvimentos, Implementações e Aplicações

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de Química Fundamental da
Universidade Federal de Pernambuco como requisito par-
cial para obtenção do grau de Doutor em Química.*

Orientador: *Ricardo L. Longo*
Co-orientadores: *Erik Deumens, N. Yngve Öhrn*

Recife
21 de dezembro de 2009

Teixeira, Erico Souza.

Dinâmica quântica de elétrons e núcleos
(END): novos desenvolvimentos, implementações e
aplicações / Erico Souza Teixeira. - Recife: O Autor,
2010.

xv, 116 folhas: il. fig. tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química, 2009.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Dinâmica direta. 2. Dinâmica Elétron-núcleo. 3.
Vector Hartree-Fock. 4. Dinâmica de colisões I. Título.

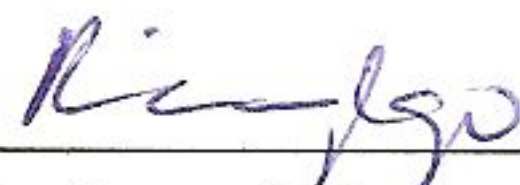
531.163

CDD (22.ed.)

FQ 2010-016

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

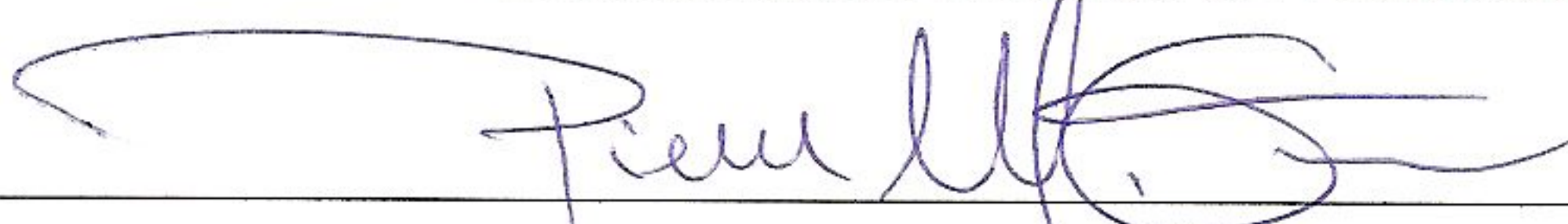
Aprovada:



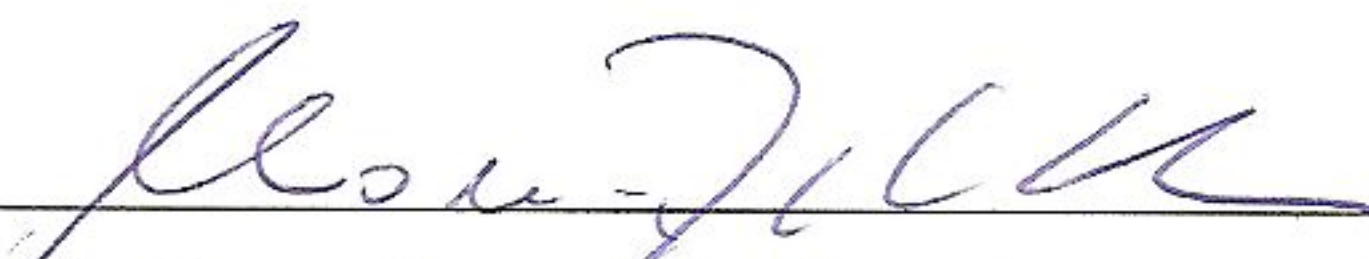
Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Maurício Domingues Coutinho Neto
Centro de Ciências Naturais e Humanas
Universidade Federal do ABC



Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente
Instituto de Física
Universidade Federal da Bahia

**"Dinâmica Quântica de Elétrons e Núcleos (END): Novos
Desenvolvimentos, Implementações e Aplicações"**

por

ERICO SOUZA TEIXEIRA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
21 de dezembro de 2009

a memória de meu pai, Erico Teixeira da Silva

Agradecimentos

Foram alguns anos dedicados a esse trabalho, e apesar de no fim das contas apenas o meu nome consistir como autor do documento, muitas pessoas contribuíram para a construção do mesmo. Provavelmente esquecerei algumas. Minhas desculpas antecipadas.

Meus primeiros agradecimentos são direcionados a família - D. Socorro, Erika, Elayne, Laura e Januana -, que apesar não entender na maioria das vezes o que eu estava a estudar e por que eu havia escolhido seguir a área acadêmica, criaram um ambiente bastante favorável para o desenvolvimento do meu trabalho. Também agradeço aos meus grandes amigos - Cristiano, Gustavo, Luis, Mathias, Sílvio -, irmãos por opção, que se fizeram sempre presentes nos meus dias.

Claro que meu orientador não poderia ficar de fora. Foi um grande incentivador e referência acadêmica, desde o processo de seleção no programa de pós-graduação até o dia da defesa, tendo uma paciência extraordinária para ensinar um cientista da computação os conceitos da química, mesmo que as perguntas fossem as mais elementares. Com o tempo se tornou um grande amigo.

No meu pouco tempo na Flórida tive oportunidade de trabalhar com professores altamente renomados - Erik Deumens e N. Yngve Öhrn -, que dentro do possível me orientaram na conclusão do trabalho. Agradeço a paciência com as minhas dúvidas e inglês mediano. Ao Nicolais, um dos membros do nosso grupo de pesquisa na Flórida, com quem tive proveitosas reuniões semanais, aprofundando consideravelmente os meus conhecimentos na química. Agradeço a Jude, a secretária que me deu as boas vindas na universidade e que estava sempre a disposição para eventuais problemas. Não poderia esquecer da família Seabra, que me deu todo o suporte necessário ao longo do tempo que estive fora.

Agradeço as mulheres que tive nesse tempo, aos colegas e professores do departamento de química, às amigas contruídas na Flórida, em especial ao Dan, e aos colegas da vida, que são muitos.

Obrigado a todos.

You are not your job . . . you are not how much money you have in the bank . . . not the car you drive . . . not the contents of your wallet.

—TYLER DURDEN (Fight Club, 1999)

Resumo

O desenvolvimento e implementação de métodos de dinâmica direta, como dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) e de Car-Parrinello (CPMD), estão facilitando os estudos das dinâmicas de reações químicas e mostrando as limitações das teorias estatísticas (estado de transição e coordenada de reação intrínseca), além de permitir a descoberta de novos mecanismos de reações químicas. Entretanto, estes métodos ainda apresentam limitações, como por exemplo, tratamento clássico dos núcleos e não inclusão dos acoplamentos entre os movimentos dos elétrons e dos núcleos. O formalismo da dinâmica de elétrons-núcleos (END) permite a correção dessas duas falhas, além de outras, e pode ser vista como o próximo passo a ser dado no aprimoramento das descrições das dinâmicas de reações químicas.

O formalismo END é apresentado e os detalhes da implementação da sua aproximação mais básica (END-1) no programa ENDyne são discutidos. Nela, as equações de movimento envolvem acoplamentos entre os movimentos dos elétrons e dos núcleos, formando um sistema de equações não lineares. Dinâmicas realizadas nessas condições acabam por acessar estados excitados, fazendo com que os conjuntos de funções de base disponíveis não sejam os mais adequados, pois, geralmente, são obtidos para descrever o estado fundamental. Sendo assim, novos conjuntos de funções de base foram desenvolvidos para os elementos da primeira fila da tabela periódica, em que os estados excitados também foram considerados na elaboração e otimização destes conjuntos. De fato, a aplicação destes novos conjuntos de funções de base em cálculos de energias de excitação de moléculas e de seções de choque de transferência de elétron em colisões próton-átomo, com o método END-1, demonstrou a importância e a relevância desses conjuntos.

O método END-1 foi também utilizado no estudo das dinâmicas das colisões de íons altamente carregados (N^{6+} e O^{7+}) com metano, culminando na determinação das seções de choque e das probabilidades de transferência de 1, 2, 3 e mais de 3 elétrons. Estes resultados corroboram os valores experimentais e fornecem explicações detalhadas das diferenças qualitativas e quantitativas observadas entre estes íons. Ainda, análises preliminares da explosão Coulombiana a ser sofrida pelo alvo (CH_4) são iniciadas.

As colisões de hidrogênio com os sistemas mono-eletrônico efetivos Si^{3+} , C^{3+} e O^{3+} também foram estudadas com o método END-1 e forneceram resultados quantitativos para as seções de choque de transferência de carga equivalente aos experimentais, demonstrando a eficiência da teoria END mesmo para sua aproximação mais básica.

Por fim, a teoria do formalismo END para função de onda eletrônica multi-determinantal, denominada de *vector* Hartree-Fock (VHF), é apresentada, assim como alguns conceitos referentes ao código do programa ENDyne.

Palavras-chave: dinâmica direta, dinâmica elétron-núcleo (END), ENDyne, conjunto de funções de base, dinâmica de colisões, transferência de elétrons, seção de choque, *vector* Hartree-Fock (VHF).

Abstract

The development and implementation of direct dynamics methods, like Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) and Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD), are allowing studies of chemical reactions dynamics and are showing the limitations of statistical theories (Transition State and Intrinsic Reaction Coordinates), as well as the discovery of new mechanisms of chemical reactions. However, these methods still have limitations, such as classical treatment of nuclei and the lack of electrons-nuclei couplings. The formalism of the Electrons-Nuclei Dynamics (END) allows the correction of these two problems, and others, and can be seen as the next step for improving in the descriptions of chemical reactions dynamics.

The END formalism is presented and its implementation details based on the simplest approximation (END-1) in the program ENDyne are discussed. The END-1 equations of motion involve electrons and nuclei couplings, and consist of a set of nonlinear equations. Dynamics held in these conditions access excited states, doing the basis sets functions available not the most appropriate because, generally, are obtained to describe the ground state. Thus, one new basis sets were developed for the first row elements, where the excited states were also considered in the design and optimization of these basis sets. In fact, calculations using these new basis sets of molecular excitation energies and electron transfer cross sections in proton-atom collisions, with the method END-1, demonstrated their importance and relevance.

The END-1 method was also used to study the dynamics of highly charged ions (N^{6+} and O^{7+}) collisions with methane, generating values to the transfer cross section and transfer probability of 1, 2, 3 and more than 3 electrons. These results corroborate the experimental data and provide detailed explanations for the qualitative and quantitative differences observed between these ions. In addition, preliminary analysis of Coulombic explosion of the target (CH_4) are initiated.

The hydrogen collisions with the Si^{3+} , C^{3+} and O^{3+} effective one-electron systems were also studied with the method END-1 and provided quantitative results for charge transfer cross sections similar to the experimental, demonstrating the efficiency of END theory even in a most basic approach.

Finally, the theory and implementation of the END formalism for the multi-determinantal electronic wave function, called vector Hartree-Fock (VHF), are also presented, as well as some concepts related to the program code ENDyne.

Keywords: direct dynamics, electrons-nuclei dynamics (END), ENDyne, basis sets, collision dynamics, electron transfer, cross section, vector Hartree-Fock (VHF).

Sumário

1	Introdução	1
2	O Formalismo END	7
2.1	O Princípio Variacional Dependente do Tempo	7
2.2	Função de onda molecular	9
2.3	Parametrização da função de onda	11
2.4	Aproximação básica para a teoria END	14
2.5	O Programa ENDyne	17
3	Biblioteca de Funções de Base	19
3.1	Metodologia	19
3.2	Verificação	22
3.2.1	Energia de excitação de átomos	23
3.2.2	Energia de excitação de moléculas	29
3.2.3	Colisões próton-átomo	33
3.3	Conclusão	37
3.4	Perspectiva	37
4	Colisões de Íons Altamente Carregados com Moléculas	38
4.1	Metodologia	39
4.2	Explosão Coulombiana	40
4.3	Formalismo teórico	42
4.4	Resultados e Discussões	44
4.5	Conclusão	65
4.6	Perspectiva	65
5	Colisões de C^{3+}, O^{3+} e Si^{3+} com H	66
5.1	Metodologia	67
5.2	Resultados e Discussões	69
5.3	Conclusão	80
5.4	Perspectivas	81
6	Hartree-Fock Vetorial	82
6.1	Espaço ativo	82
6.2	Função de onda <i>vector</i> Hartree-Fock	83
6.3	Equação de movimento <i>vector</i> Hartree-Fock	84

7	Conclusões Gerais	85
A	Implementações	87
A.1	O programa ENDyne	87
A.2	Paralelização do programa ENDyne	88
A.3	Projeção e a probabilidade de transição	88
B	Curriculum Vitae Resumido	90
B.1	Dados Pessoais	90
B.2	Formação Acadêmica	90
B.3	Produção Científica	91

Lista de Figuras

1.1	Caminhos da reação $\text{CH}_2\text{O}^{\cdot\cdot} + \text{CH}_3\text{Cl}$	4
1.2	Caminhos da reação $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH}_2)\text{CH}_3]^+$	5
3.1	Seção de choque de transferência de carga na colisão próton-Li	35
3.2	Seção de choque de transferência de carga na colisão próton-C	36
3.3	Seção de choque de transferência de carga na colisão próton-O	36
4.1	Orientações iniciais do metano	41
4.2	Probabilidade média para transferência de um elétron	45
4.3	Probabilidade média para transferência de dois elétrons	46
4.4	Probabilidade média para transferência de três elétrons	47
4.5	Probabilidade média da não transferência de elétrons e do resíduo da projeção na colisão $\text{N}^{6+} + \text{CH}_4$	48
4.6	Probabilidade média da não transferência de elétrons e do resíduo da projeção na colisão $\text{O}^{7+} + \text{CH}_4$	49
4.7	Probabilidade média para transferência de mais de três elétrons	50
4.8	Probabilidade de transferência de um elétron para as orientações relevantes em $\text{N}^{6+} + \text{CH}_4$	52
4.9	Probabilidade de transferência de um elétron para as orientações relevantes em $\text{O}^{7+} + \text{CH}_4$	52
4.10	Probabilidade de transferência de dois elétrons para as orientações relevantes em $\text{N}^{6+} + \text{CH}_4$	53
4.11	Probabilidade de transferência de dois elétrons para as orientações relevantes em $\text{O}^{7+} + \text{CH}_4$	53
4.12	Probabilidade de transferência de três elétrons para as orientações relevantes em $\text{N}^{6+} + \text{CH}_4$	54
4.13	Probabilidade de transferência de três elétrons para as orientações relevantes em $\text{O}^{7+} + \text{CH}_4$	54
4.14	Probabilidade média da não transferência de elétrons e do resíduo da projeção para as orientações relevantes na colisão $\text{N}^{6+} + \text{CH}_4$	55
4.15	Probabilidade média da não transferência de elétrons e do resíduo da projeção para as orientações relevantes na colisão $\text{O}^{7+} + \text{CH}_4$	56
4.16	Probabilidade de transferência de mais de três elétrons para as orientações relevantes em $\text{N}^{6+} + \text{CH}_4$	57
4.17	Probabilidade de transferência de mais de três elétrons para as orientações relevantes em $\text{O}^{7+} + \text{CH}_4$	57

4.18	Carga de Mulliken e carga obtida a partir das projeções em função do parâmetro de impacto	59
4.19	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $9,6 a_0$	60
4.20	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $5,4 a_0$	61
4.21	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $1,6 a_0$	62
4.22	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $2,0 a_0$	62
4.23	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $7,2 a_0$	63
4.24	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $7,6 a_0$	63
4.25	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $3,6 a_0$	64
4.26	Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ para parâmetro de impacto igual a $3,0 a_0$	64
5.1	Seção de choque de transferência de carga para o sistema $Si^{3+} + H$	69
5.2	Razão entre a seção de choque de transferência de carga nos estados tripleto e singleto para o sistema $Si^{3+} + H$	70
5.3	Seção de choque de transferência de carga para o sistema $C^{3+} + H$	71
5.4	Produto da probabilidade de transferência de carga e o parâmetro de impacto para o sistema $C^{3+} + H$	73
5.5	Probabilidade de transferência de carga para diferentes trajetórias da reação $C^{3+} + H$	74
5.6	Seção de choque de transferência de carga para o sistema $O^{3+} + H$	75
5.7	Razão entre a seção de choque de transferência de carga nos estados tripleto e singleto para o sistema $O^{3+} + H$	76
5.8	Seção de choque de transferência de carga para os sistemas $Si^{3+} + H$, $C^{3+} + H$ e $O^{3+} + H$	77
5.9	Energia potencial em função da distância C-H para $C^{3+} + H$	78
5.10	Energia potencial em função da distância O-H para $O^{3+} + H$	78

Lista de Tabelas

3.1	Energias dos estados para o berílio	21
3.2	Novos expoentes das funções para base	23
3.3	Energias de excitação para o átomo Li	24
3.4	Energias de excitação para o átomo Be	24
3.5	Energias de excitação para o átomo B	25
3.6	Energias de excitação para o átomo C	25
3.7	Energias de excitação para o átomo N	25
3.8	Energias de excitação para o átomo O	26
3.9	Energias de excitação para o átomo F	26
3.10	Energias de excitação para o átomo Ne	27
3.11	Energias de excitação para o íon F^+	27
3.12	Energias de excitação para o íon F^{2+}	28
3.13	Comparação entre conjuntos de funções de base de mesmo tamanho	29
3.14	Energias de excitação para a molécula BF	30
3.15	Energias de excitação para a molécula CH	30
3.16	Energias de excitação para a molécula N_2	31
3.17	Energias de excitação para a molécula BO_2 na geometria linear com distância BO constante	31
3.18	Energias de excitação para a molécula BO_2 na geometria linear	32
3.19	Energias de excitação para a molécula NH_3	32
4.1	Ângulos de Euler	40
4.2	Seção de choque de transferência de elétrons para as reações $N^{6+} + CH_4$ e $O^{7+} + CH_4$	58
5.1	Configurações eletrônicas para o sistema $C^{3+} + H$	79
5.2	Configurações eletrônicas para o sistema $O^{3+} + H$	80

Lista de Abreviaturas

BOA	Born-Oppenheimer Approximation
BOMD	Born-Oppenheimer Molecular Dynamics
CAS	Complete Active-Space
CI	Configuration Interaction
CPMD	Car-Parrinello Molecular Dynamics
CTMC	Classical-Trajectory Monte Carlo
CVS	Concurrent Versions System
DFT	Density Functional Theory
END	Electron-Nuclear Dynamics
END-1	Aproximação mais simples para teoria END
ENDyne	Implementação da teoria END
ET	Electron Transfer
ETF	Electron Translation Factor
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field
MOCC	Molecular-Orbital Close-Coupling
NIST	National Institute of Standards and Technology
PES	Potential Energy Surface
QTP	Quantum Theory Project
RMSD	Root Mean Square Deviation
TDVP	Time-Dependent Variational Principle
TST	Transition-State Theory
VHF	Vector Hartree-Fock

Unidades e Conversões

	Unidade	Sistema Internacional
Comprimento	1 a_0 (unidade atômica)	$5,291772108 \times 10^{-11}$ m (metro)
	1 Å(ångstrom)	$1,0 \times 10^{-10}$ m (metro)
Energia	1 eV (elétron-volt)	$1,602176487 \times 10^{-19}$ J (joules)
	1 E_h (hartree)	$4,35974417 \times 10^{-18}$ J (joules)
Massa	1 amu (unidade de massa atômica)	$1,660538782 \times 10^{-27}$ kg (quilograma)
Tempo	1 τ_0 (unidade atômica)	$2,418884326 \times 10^{-17}$ s (segundo)

CAPÍTULO 1

Introdução

*"I didn't come here to tell you how this is going to end,
I came here to tell you how this is going to begin."*

—NEO (Matrix, 1998)

Os métodos de dinâmica computacional buscam determinar os movimentos dos átomos originados das suas interações num período de tempo, e assim entender reações químicas. Tal estudo é de grande aplicação nas áreas de Química Teórica e Computacional, pois a compreensão dos movimentos permite interpretar eventos atômicos e prever mecanismos e seletividades de reações em diferentes sistemas, sem a necessidade de reprodução em laboratórios experimentais. Cabe ainda ressaltar um adicional: algumas informações obtidas por meio dos métodos computacionais são inacessíveis às técnicas experimentais atuais.

Os métodos para estudo de reações químicas podem ser divididos em dois grandes grupos: estocástico e determinístico. Aquele diz respeito a métodos que utilizam abordagens aleatórias [Par99], sendo principalmente representado pelo método de Monte Carlo [KW04], em que a resolução do problema se dá a partir do cálculo da probabilidade de transição de um evento devido a um passo randômico.

As técnicas determinísticas podem ser classificadas em três classes: dinâmica molecular (DM) clássica, dinâmica na superfície de energia potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*) e DM direta ou *ab initio*. Os métodos clássicos envolvem átomos descritos por potenciais clássicos, com a utilização de campos de força na determinação das relações de interação, em que os elétrons são tratados implicitamente e as equações de movimento dos átomos são dadas pela mecânica clássica nas suas várias formulações. Tais métodos são utilizados na determinação de estruturas moleculares e cálculos de diferenças de energia.

A dinâmica na PES pode ser subdividida em três categorias: 1) núcleos clássicos e dinâmicos; 2) núcleos semi-clássicos (correções quânticas) e dinâmicos; 3) núcleos

quânticos e dinâmicos; com elétrons implícitos e descritos pela PES em qualquer uma das categorias. Essa dinâmica envolve, inicialmente, a construção de uma (hi-per)superfície que relaciona a energia potencial com os parâmetros geométricos da reação [Lew03], mapeando os diversos caminhos a serem tomados pelos reagentes. O problema com essa metodologia está no imenso trabalho associado à construção das superfícies - em algumas reações são necessárias mais de uma -, nos ajustes das regiões relevantes da PES, e na evolução de dinâmica com acoplamentos entre elétrons e núcleos, quando, por exemplo, existem interseções entre PES's. Nesse caso, faz-se necessário determinar os termos de acoplamento não-adiabáticos e suas dependências com a geometria.

A teoria do estado de transição (TST, do inglês *Transition-State Theory*) é um dos métodos de dinâmica na PES mais utilizado, mas quando analisada de uma forma mais rigorosa poderia ser melhor classificada como uma teoria estatística, pois se baseia principalmente no cálculo da probabilidade da taxa de transição através do estado de transição da reação química. Nesse método se faz necessário o uso de certas regiões da superfície de energia potencial [THH83], mais especificamente as regiões associadas aos reagentes, produtos e ao(s) estado(s) de transição (ou complexo ativado), sem considerar o caminho entre eles. Pelo fato de contemplar apenas regiões restritas da superfície, não permite o estudo de mecanismos que produzam mais de um produto a partir de um mesmo estado de transição. Outros métodos utilizam mais informações da superfície, como, por exemplo, a coordenada intrínseca de reação (IRC, do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*) [Fuk70], que explora os caminhos entre os reagentes e produtos e o estado de transição, fornecendo interpretações e racionalizações mais apropriadas dos mecanismos de reações. Mesmo assim, há falha na descrição de algumas reações, sendo possível verificar um número crescente de mecanismos que não seguem a IRC.

Com as dificuldades e limitações apresentadas pelos métodos de dinâmica na PES, abriu-se espaço às técnicas de dinâmica direta, que também apresentam diferentes categorias [BHP98]: 1) núcleos clássicos e dinâmicos com elétrons quânticos e função de onda independente do tempo (BOMD, do inglês *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics* [MH00]); 2) núcleos clássicos e dinâmicos com elétrons quânticos e dinâmicos descritos por equações de movimento fictícios (CPMD, do inglês *Car-Parrinello Molecular Dynamics* [CP85, Tro01]) 3) núcleos clássicos e dinâmicos com elétrons quânticos e dinâmicos e função de onda dependente do tempo (TDHF, do inglês *Time Dependent Hartree-Fock*; END, do inglês *Electron-Nuclear Dynamics* [DDLÖ94]).

Dentre os métodos de dinâmica direta a merecer destaque, tem-se a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), que aplica a aproximação de Born-Oppenheimer (BOA, do inglês *Born-Oppenheimer Approximation*), na qual os núcleos e os elétrons são analisados separadamente. Nessa dinâmica, os núcleos são tratados classicamente de acordo, por exemplo, com as leis de Newton, submetidos a um potencial (eletrônico) obtido com métodos de estrutura eletrônica. Durante a dinâmica BOMD, a cada nova re-organização dos núcleos, há necessidade de re-calcular as forças (e possivelmente a matriz Hessiana) que agem entre eles (mecânica clássica) resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo para a função de onda eletrônica (BOA). O método BOMD apresentará problemas quando há degenerescência de auto-estado, ou seja, cruzamento das superfícies adiabáticas, referente ao acoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares desprezados na BOA.

Ainda entre os métodos de dinâmica direta, dá-se ênfase à dinâmica molecular de Car-Parrinello (CPMD) em que associa-se uma energia cinética aos orbitais ou à densidade eletrônica por meio de uma "massa fictícia" atribuída a esses graus de liberdade. Como consequência, o Lagrangeano de Car-Parrinello dá origem a duas equações de movimento, uma eletrônica e outra nuclear, permitindo a propagação dos elétrons e dos núcleos de forma simultânea, não havendo necessidade de re-otimização dos orbitais a cada passo da dinâmica. É importante salientar que apesar das equações de movimento serem resolvidas ao mesmo tempo, elas não são acopladas, apresentando assim algumas das limitações verificadas na BOMD. Além disso, da mesma forma que a "massa fictícia" torna a CPMD mais abrangente, também constitui a maior dificuldade do método, pois a escolha do seu valor deve evitar frequências de movimento dos elétrons e núcleos que levem ao artifício de transferência de energia entre eles, caracterizando acoplamento elétron-núcleo, provocando uma fuga da superfície de energia potencial adiabática (Born-Oppenheimer) e consequentemente resultados artificiais em relação a esse potencial. Como o objetivo da CPMD é resolver as equações de movimento dos núcleos sem que a função de onda ou a densidade eletrônica esteja convergida, e não de descrever o acoplamento, tal artifício deve ser evitado.

Nesses dois métodos discutidos - BOMD e CPMD - pode-se utilizar técnicas semi-empíricas, *ab initio* ou DFT (do inglês *Density Functional Theory*) para o cálculo do potencial eletrônico, sendo este último mais comum para a dinâmica de Car-Parrinello.

Bons exemplos da aplicação desses métodos de dinâmica direta são os trabalhos de Jie Li et al. [LLSS04], de Dupuis et al. [AYAD03] e Santos et al. [dSTLog]. O

primeiro faz uma análise do mecanismo da reação $\text{CH}_2\text{O}^{\bullet-} + \text{CH}_3\text{Cl}$ a partir do método BOMD, obtendo três produtos e cinco caminhos distintos: retorno aos reagentes, substituição no carbono - Sub(C) -, transferência eletrônica direta (ET, do inglês *Electron Transfer*), ET passando pela Sub(C), e substituição no oxigênio - Sub(O) -, sendo este último desprezível devido a baixa ocorrência nas 200 trajetórias realizadas por Jie Li et al.. Todos os caminhos estão representados na Figura 1.1.

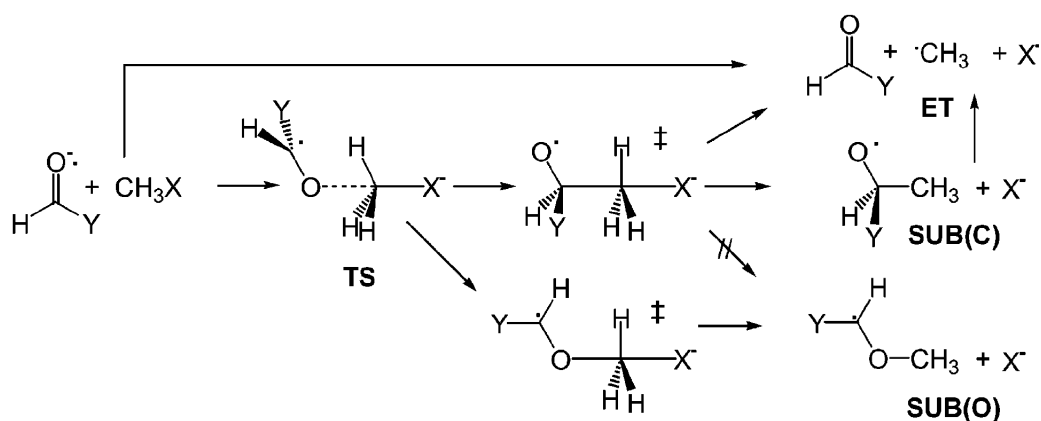


Figura 1.1 Representação dos caminhos da reação $\text{CH}_2\text{O}^{\bullet-} + \text{CH}_3\text{Cl}$.

Se o mecanismo for estudado por meio da TST ou IRC, apenas um dos produtos será obtido, pois há somente um estado de transição. Além disso, com BOMD foi possível quantificar a seletividade dos produtos da reação em função da temperatura. Verificou-se, por exemplo, que com a variação da temperatura - 148 à 598 K - ocorre a ativação de diferentes estados vibracionais durante a dinâmica, provocando uma modificação na razão ET/Sub(C) de 0,901 à 1,425.

O segundo trabalho [AYAD03] também demonstra que a não consideração dos efeitos dinâmicos no estudo da eliminação de água de um álcool protonado (pinacolil), ou seja, utilização da TST ou IRC, leva ao mecanismo concertado como o único aplicável à reação. Entretanto, quando este álcool protonado é submetido a um estudo de dinâmica molecular direta, observa-se o aparecimento de um carbocátion secundário intermediário em 40% das simulações, sendo que 35% deste intermediário se rearranja em produto, isto é, o cátion terciário e uma molécula de água (Figura 1.2).

O terceiro trabalho [dSTL09] aplicou o método BOMD, com a descrição eletrônica dada pelo método AM1, em dois sistemas: eliminação da água do álcool pinacolil

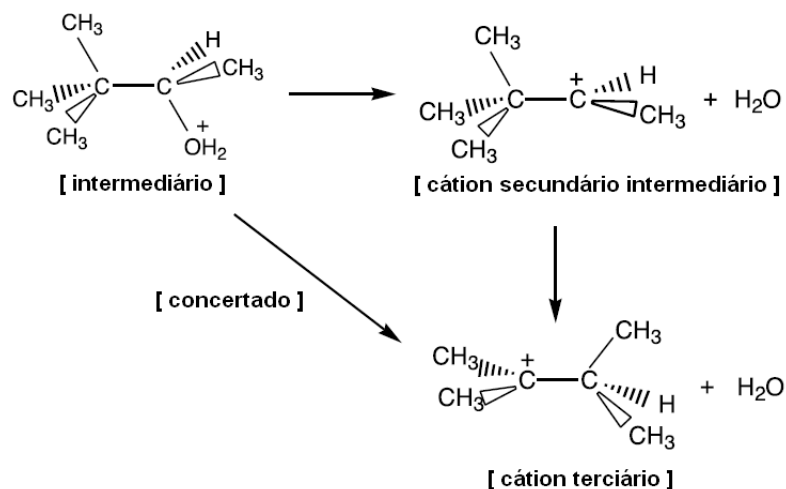


Figura 1.2 Representação dos caminhos de eliminação de água da espécie $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH}_2)\text{CH}_3]^+$.

e reação de Diels-Alder. Para cada trajetória na dinâmica, a energia cinética inicial de 105 kJ mol^{-1} e 75 kJ mol^{-1} foi associada ao álcool e a estrutura de transição de Deils-Alder, respectivamente, numa temperatura de 400 K, sendo distribuída de três diferentes formas: i) velocidades atômicas aleatórias de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann; ii) energia cinética distribuída aleatoriamente para os 10 modos normais de menor frequência para o álcool e 20 para a Diels-Alder; iii) velocidades aleatórias seguindo um procedimento de recozimento simulado (do inglês *simulated annealing*) e fragmentação.

Para as trajetórias do álcool que seguiram uma distribuição de energia para os modos normais, 13,5% não seguiram a IRC determinada pela superfície de energia potencial, enquanto que as trajetórias por recozimento simulado, 8% não estão de acordo com a IRC. Na reação de Diels-Alder sob a distribuição de velocidade atômica segundo Maxwell-Boltzmann, 18,75% das trajetórias apresentam diferença quanto ao caminho apresentado na IRC; nas trajetórias segundo distribuição randômica de energia para os modos normais, 7% não seguem a IRC; para trajetórias por recozimento simulado, dependendo do modos vibracionais modificados, entre 20 e 40% não estão de acordo com a análise por PES.

De forma geral, os métodos determinísticos até o momento descritos apresentam algumas diferenças que devem ser destacadas [MHoo]: I) os métodos de dinâmica clássica são baseados em superfície de energia potencial calculadas classicamente,

tornando implícito o tratamento dos elétrons, apresentando dificuldades no tratamento de sistemas em que há transferência eletrônica e mudança no tipo de ligação química [vSNo6]; II) os métodos de dinâmica na PES necessitam inicialmente de todas as possíveis forças (potenciais ou PES) que agem no sistema, para na sequência determinarem a trajetória da reação, o que, em geral, torna o procedimento como um todo altamente custoso para grandes sistemas, apesar da dinâmica em si ser rápida; III) nos métodos de dinâmica direta, tanto as forças de interação como a trajetória são determinadas simultaneamente, que torna a dinâmica mais lenta quando comparada com as técnicas baseadas na PES.

Essas diferenças permitem dizer que os métodos de dinâmica direta representam uma evolução quando comparados ao de dinâmica na PES. No entanto, aqueles ainda apresentam algumas limitações, como, por exemplo, núcleos tratados classicamente e os acoplamentos entre os movimentos eletrônicos e nucleares desconsiderados. Este último fator pode ser importante, principalmente quando se analisa reações que envolvem transferência eletrônica [LDDÖ94]. Para preencher essa lacuna, tem-se o formalismo da Dinâmica de Elétrons-Núcleos (END), que permite considerar o comportamento quântico dos núcleos e o acoplamento elétron-núcleo.

Visando explorar a metodologia END, este trabalho é dividido nos seguintes tópicos: o Capítulo 2 apresenta o formalismo da teoria END com detalhes da implementação referente à sua aproximação mais simples (END-1); o Capítulo 3 aborda a construção de um novo conjunto de funções de base para os elementos da primeira fila da tabela periódica, em que a descrição dos estados excitados é considerada; o Capítulo 4 faz um estudo teórico com o método END-1 da dinâmica das colisões de íons altamente carregados (N^{6+} e O^{7+}) com metano, apresentando análise por meio da seção de choque de transferência de elétrons; seguindo uma estrutura semelhante, o Capítulo 5 fornece resultados quantitativos para as seções de choque de transferência de carga em colisões de hidrogênio com os sistemas mono-eletrônico efetivos Si^{3+} , C^{3+} e O^{3+} ; o Capítulo 6 introduz os conceitos relativos ao aprimoramento da aproximação END-1, com a implementação da função de onda eletrônica multi-determinantal, denominada de *vector* Hartree-Fock (VHF); por fim, o Apêndice A apresenta detalhes relacionados com a implementação do método END-1, do módulo de paralelismo presente no código e da projeção da função de onda gerada a partir do programa ENDyne em canais de transferência eletrônica.

CAPÍTULO 2

O Formalismo END

*"I want him to know what I know
I want him to know I want him to know."*
—THE BRIDE (Kill Bill: Vol. 1, 2003)

Alguns conceitos relativos à teoria END são apresentados nas seções desse capítulo, começando pela exposição do mecanismo que origina as equações de movimento (Seção 2.1), seguida por uma definição mais geral da função de onda molecular (Seção 2.2) e pelas características da parametrização da função de onda (Seção 2.3). Além disso, é descrita a aproximação mais simples para a teoria END (Seção 2.4), em que os núcleos apresentam um comportamento clássico e a função de onda eletrônica é mono-determinantal. Por fim, são abordadas as características mais gerais da implementação do programa ENDyne (Seção 2.5), sistema baseado na teoria END e que é utilizado neste trabalho.

2.1 O Princípio Variacional Dependente do Tempo

Para que seja possível realizar uma dinâmica molecular, faz-se necessário conhecer as equações de movimento para o sistema, baseadas nas restrições ou condições de contorno aplicadas na descrição do mesmo. Numa abordagem clássica, as equações de movimento podem ser descritas pelo Princípio de Hamilton (ou da mínima ação), sendo construídas a partir da ação clássica definida por [FD90]

$$A = \int_{t_1}^{t_2} L(\vec{P}, \vec{R}; t) dt \quad (2.1)$$

em que $\vec{R}$ e $\vec{P}$ representam os conjuntos das posições ($\{\vec{R}_k\}$) e momentos ($\{\vec{P}_k\}$) das partículas do sistema, t a variável temporal e L é a Lagrangeana clássica dada por

$$L = \sum_k \frac{M_k \dot{\vec{R}}_k^2}{2} - V(\vec{R}) \quad (2.2)$$

com o primeiro termo correspondente à energia cinética das partículas e o segundo à energia potencial, $\vec{R}_k$ designa as coordenadas da partícula k e M_k sua massa. Ainda,

$$\dot{f} \equiv \frac{df}{dt} \quad (2.3)$$

define a derivada temporal. De acordo com o Princípio de Hamilton [Lan49], a partir da extremização da ação

$$\delta A = \delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0 \quad (2.4)$$

sujeita as seguintes condições de contorno:

$$\delta \vec{R}(t_1) = \delta \vec{R}(t_2) = 0 \quad (2.5)$$

obtém-se as equações de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{R}_{\alpha k}} - \frac{\partial L}{\partial R_{\alpha k}} = 0 \quad (2.6)$$

em termos das componentes cartesianas da posição $\vec{R}_k$, ou seja, $\alpha = \{x, y, z\}$. Estas expressões resultam nas equações de movimento de Hamilton

$$\frac{\partial H}{\partial R_{\alpha k}} = -\dot{P}_{\alpha k} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial P_{\alpha k}} = -\dot{R}_{\alpha k} \quad (2.8)$$

em que o $\vec{P}_{\alpha k}$ é o momento canônico conjugado à componente α do vetor posição, e

$$H = \sum_{\alpha k} \frac{P_{\alpha k}^2}{2M_k} + V(\vec{R}) \quad (2.9)$$

é a função hamiltoniana em coordenadas cartesianas. Nessa representação, o momento e a posição são variáveis dinâmicas.

De forma semelhante ao Princípio de Hamilton, existe o Princípio Variacional Dependente do Tempo (TDVP, do inglês *Time-Dependent Variational Principle*), para a construção de equações de movimento quânticas, no qual a ação (quântica) dada por

$$\hat{A} = \int_{t_1}^{t_2} \hat{L}(\Psi^*, \Psi) dt \quad (2.10)$$

é extremizada, isto é, $\delta \hat{A} = 0$. O operador Lagrangiano é definido como

$$\hat{L}(\Psi^*, \Psi) = \left\langle \Psi \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

na notação bra-ket de Dirac, sendo $\hat{H}$ o operador Hamiltoniano molecular (elétrons e núcleos) e Ψ a função de onda molecular. Nesse procedimento, a função de onda está sujeita às seguintes condições de contorno,

$$\delta |\Psi(t_1)\rangle = \delta |\Psi(t_2)\rangle = \delta \langle \Psi(t_1)| = \delta \langle \Psi(t_2)| = 0 \quad (2.12)$$

As equações de movimento dependerão da função de onda molecular utilizada. Um exemplo dessas equações para um sistema quântico será descrito na Seção 2.4, em que se trabalha com a aproximação mais simples da teoria END.

2.2 Função de onda molecular

A representação da função de onda molecular para a teoria END é baseada numa expansão de Born-Huang [BH54], apresentada no trabalho de Öhrn e Deumens [ÖD99] e dada por

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}, c, f, d, e, w, \vec{R}, \vec{P}) = \sum_n c_n \Xi_n(\vec{X}, f, d, \vec{R}, \vec{P}) \Phi_n(\vec{x}, e, w, \vec{R}, \vec{P}) \quad (2.13)$$

em que n está associado ao número de configurações e c_n representa a correlação entre elétrons e núcleos. Nesta função de onda, a parte nuclear é descrita por uma soma de produtos de orbitais (χ)

$$\Xi_n(\vec{X}, f, d, \vec{R}, \vec{P}) = \sum_{(\lambda)} f_n(\lambda) \prod_{l=1}^{N_{at}} \chi_{\lambda(l)}(\vec{X}_l, d, \vec{R}_l, \vec{P}_l) \quad (2.14)$$

em que N_{at} , λ , $\vec{X}_l$, f , d , $\vec{R}_l$ e $\vec{P}_l$ representam, respectivamente, o número total de núcleos, o número possível de configurações nucleares, a posição do núcleo l , a probabilidade das configurações nucleares (correlação entre os núcleos), a probabilidade para cada um dos orbitais que representam o núcleo numa determinada configura-

ção, a posição média e o momento médio do núcleo l . Os orbitais χ por sua vez correspondem, por exemplo, a uma combinação linear de orbitais gaussianos

$$\chi_{(l)}(\vec{X}_l, d, \vec{R}_l, \vec{P}_l) = \sum_j d_{lj} X^{k_{lj}} Y^{m_{lj}} Z^{n_{lj}} \exp[-\alpha_{lj}(\vec{X}_l - \vec{R}_l)^2 - i\vec{P}_l \cdot \vec{X}_l] \quad (2.15)$$

em que j está associada ao número de orbitais da combinação e α é o expoente da função gaussiana.

A função de onda eletrônica é uma soma de determinantes de spin-orbitais

$$\Phi(\vec{x}, e, w, \vec{R}, \vec{P}) = \sum_{(\rho)} e_{\rho} \det[\varphi_{\rho(h)}(\vec{x}_h, w, \vec{R}, \vec{P})] \quad (2.16)$$

em que e corresponde a probabilidade das configurações eletrônicas e $\vec{R}$, $\vec{P}$ estão associados ao conjunto das posições médias e momentos médios dos núcleos. Os parâmetros $\vec{x}$, w e ρ representam, respectivamente, o conjunto das posições dos elétrons $\vec{x} \equiv \{\vec{x}_h\}$, a probabilidade para cada um dos orbitais que representam o elétron numa determinada configuração e o número possível de configurações eletrônicas. A parte espacial dos spin-orbitais φ pode ser descrita, por exemplo, por uma combinação linear de orbitais atômicos gaussianos.

Uma representação alternativa mais explícita da função de onda molecular descrita na equação (2.13), considerando as expansões descritas nas equações (2.14) e (2.16), foi também apresentada no artigo de Öhrn e Deumens [ÖD99], e segue a seguinte representação:

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}, c, d, w, \vec{R}, \vec{P}) = \sum_{(\pi)} c_{(\pi)} \prod_{(l=1)}^{N_{at}} \Xi_{\pi(l)}(\vec{X}_l, d, \vec{R}_l, \vec{P}_l) \times \det[\varphi_{\pi(h)}(\vec{x}_h, w, \vec{R}, \vec{P})] \quad (2.17)$$

em que c descreve as correlações entre elétrons, entre núcleos e entre elétrons e núcleos, e π o número possível de configurações. Dessa forma, durante a dinâmica dependente do tempo, realiza-se a convergência entre elétrons, entre núcleos e entre elétrons-núcleos num mesmo ciclo, evitando a necessidade da execução de passos intermediários, correspondentes a convergência da função de onda nuclear e eletrônica separadamente para apenas em seguida considerar a correlação elétron-núcleo.

2.3 Parametrização da função de onda

Existem inúmeras funções de onda moleculares aproximadas que são excelentes representantes da equação (2.17). No entanto, pelo fato da teoria END se tratar de uma descrição da dinâmica, a função de onda tem que apresentar algumas propriedades que evitem, principalmente, descontinuidades e divergências. Uma possível escolha são funções de onda parametrizadas segundo um estado coerente, que permite uma parametrização contínua, completa e não-redundante, este garantindo uma única representação num sistema de coordenadas.

Para a função de onda nuclear, funções Gaussianas são estados coerentes - vide equação (2.15). Para uma função de onda eletrônica determinantal, uma forma de aplicação de estados coerentes é a parametrização de Thouless [Tho60], em que os spin-orbitais são descritos por

$$\varphi_{\pi(h)}^{s(\vec{k})}(\vec{v}) = \left[u_i(\vec{r}) + \sum_{u_j(\vec{r}) \in C_K^{N^{s(\vec{k})}}} z_{ij}^{s(\vec{k})} u_j(\vec{r}) \right] s(\vec{k})$$

$$u_i(\vec{r}) \in N^{s(\vec{k})} \quad (2.18)$$

em que $s(\vec{k})$ é uma função de spin, $u_i(\vec{r})$ é um orbital atômico ocupado centrado no átomo de índice i , $u_j(\vec{r})$ é um orbital atômico não-ocupado centrado no átomo de índice j , K é o conjunto de todos os orbitais atômicos, N é o conjunto dos orbitais atômicos ocupados, $N^{s(\vec{k})}$ é o conjunto dos orbitais atômicos ocupados por elétrons com função de spin $s(\vec{k})$, $C_K^{N^{s(\vec{k})}}$ é o conjunto dos orbitais atômicos não ocupados na função de spin $s(\vec{k})$ e $z_{ij}^{s(\vec{k})}$ é um coeficiente complexo dependente do tempo.

Uma importante propriedade da parametrização de Thouless é a possibilidade de criar um mapeamento entre parametrizações com estados de referência diferentes, devido a dependência analítica entre elas, permitindo modificar a parametrização durante a dinâmica, caso os valores de alguns parâmetros dificultem a estabilidade numérica e tornem a dinâmica menos precisa.

Como exemplo do funcionamento dessa parametrização, considere a reação $H + H_2(0,0) \rightarrow H_2(v,j) + H$. Tratando os prótons como partículas clássicas, utilizando uma base de orbitais atômicos que compreenda apenas os orbitais s dos hidrogênios e

representando a função de onda eletrônica com um único determinante de Thouless, a parametrização dos spin-orbitais φ descrita por um sistema de referência baseado nos reagentes é:

$$\begin{aligned}\varphi_{1(1)}^{\alpha(\vec{k})}(\vec{v}) &= [1s_1 + 1s_2 z_{12}^{\alpha(\vec{k})}] \alpha(\vec{k}) \\ \varphi_{1(2)}^{\beta(\vec{k})}(\vec{v}) &= [1s_1 + 1s_2 z_{12}^{\beta(\vec{k})} + 1s_3 z_{13}^{\beta(\vec{k})}] \beta(\vec{k}) \\ \varphi_{1(3)}^{\alpha(\vec{k})}(\vec{v}) &= [1s_3 + 1s_2 z_{32}^{\alpha(\vec{k})}] \alpha(\vec{k})\end{aligned}\quad (2.19)$$

em que associa-se o *spin* α ao elétron do átomo H e aos elétrons da molécula H₂ um apresenta *spin* α e outro β . Para a reação em questão, $K = \{1s_1, 1s_2, 1s_3\}$, $N^{s(\vec{\alpha})} = \{1s_1, 1s_3\}$ e $N^{s(\vec{\beta})} = \{1s_1\}$, em que os índices 1 e 2 representam os átomos da molécula de H₂, e o índice 3 está associado ao projétil H. O termo principal do estado eletrônico dos reagentes é

$$|(1s_1 + 1s_2)\alpha(1s_1 + 1s_2)\beta 1s_3\alpha| \quad (2.20)$$

quando,

$$\begin{aligned}z_{12}^{\alpha(\vec{k})} &= 1 \\ z_{32}^{\alpha(\vec{k})} &= 0 \\ z_{12}^{\beta(\vec{k})} &= 1 \\ z_{13}^{\beta(\vec{k})} &= 0\end{aligned}\quad (2.21)$$

Nessa representação o termo $(1s_1 + 1s_2)$ está associado a ligação H-H, em concordância com a teoria dos orbitais moleculares (MO), na qual a ligação química é formada a partir de orbitais deslocalizados, que nada mais são que uma combinação linear de orbitais atômicos. O termo $1s_3$ corresponde ao elétron isolado do projétil H.

Para os produtos, cujo termo principal do estado eletrônico é descrito por

$$|(1s_1 + 1s_3)\alpha(1s_1 + 1s_3)\beta 1s_2\alpha| \quad (2.22)$$

, a parametrização feita anteriormente (equação 2.19) não pode mais ser aplicada, pois nesse caso tem-se

$$\begin{aligned}
z_{12}^{\alpha(\vec{\kappa})} &= \textit{indefinido} \\
z_{32}^{\alpha(\vec{\kappa})} &= \infty \\
z_{12}^{\beta(\vec{\kappa})} &= 0 \\
z_{13}^{\beta(\vec{\kappa})} &= 1
\end{aligned} \tag{2.23}$$

tornando a integração, e consequentemente a dinâmica, impraticável. Entretanto, é possível modificar o mapeamento para um sistema de referência baseado nos produtos, em que os átomos 1 e 3 passam a formar a molécula H_2 e o átomo 2 o projétil H. Assim, a nova parametrização dos spin-orbitais φ passa a ser:

$$\begin{aligned}
\varphi_{2(1)}^{\alpha(\vec{\kappa})}(\vec{v}) &= [1s_1 + 1s_3 z_{13}^{\alpha(\vec{\kappa})}] \alpha(\vec{\kappa}) \\
\varphi_{2(2)}^{\beta(\vec{\kappa})}(\vec{v}) &= [1s_1 + 1s_2 z_{12}^{\beta(\vec{\kappa})} + 1s_3 z_{13}^{\beta(\vec{\kappa})}] \beta(\vec{\kappa}) \\
\varphi_{2(3)}^{\alpha(\vec{\kappa})}(\vec{v}) &= [1s_2 + 1s_3 z_{23}^{\alpha(\vec{\kappa})}] \alpha(\vec{\kappa})
\end{aligned} \tag{2.24}$$

em que,

$$\begin{aligned}
z_{13}^{\alpha(\vec{\kappa})} &= 1 \\
z_{23}^{\alpha(\vec{\kappa})} &= 0 \\
z_{12}^{\beta(\vec{\kappa})} &= 0 \\
z_{13}^{\beta(\vec{\kappa})} &= 1
\end{aligned} \tag{2.25}$$

e apesar da função de onda eletrônica ter sido alterada, as funções de onda inicial - reagentes - e final - produtos - são equivalentes, consequentemente, a trajetória e as propriedades não apresentam um comportamento descontínuo. Essa substituição do sistema de referência só é possível devido a propriedade de não-redundância da parametrização por estados coerentes.

2.4 Aproximação básica para a teoria END

Dentro do formalismo END é possível doze aproximações de implementação referentes às combinações existentes entre geometria, estrutura eletrônica, configuração e função de onda nuclear [DÖ01]. Por geometria entende-se como a associação de um ponto no espaço de fase generalizado aos centros usados na descrição da função de onda. Esses centros são representados pelas posições e momentos dos núcleos, e contêm as funções de base para a representação eletrônica, que podem estar centradas aos núcleos ou não, nesse último caso sendo utilizados, por exemplo, na descrição de ionização. Há ainda centros sem função de base. O formalismo END permite uma única ou múltiplas geometrias para o sistema em estudo. A estrutura eletrônica corresponde a função de onda (correlação entre orbitais) associada a uma determinada geometria, sendo possível associar mais de uma estrutura eletrônica a uma mesma geometria (por exemplo, diferentes estados eletrônicos de mesmo produto ou estado fundamental e primeiro excitado de um composto com a mesma geometria). A configuração refere-se à associação dos elétrons aos orbitais, apresentando duas formas de representação da função de onda eletrônica, mono ou multi-determinantal. Quanto à função de onda nuclear, pode ser representada por um comportamento clássico ou quântico durante a dinâmica.

A aproximação mais simples da teoria END, denominada END-1, é considerar uma única geometria, apenas com centros em que as funções de base eletrônicas estão associadas aos núcleos, uma única estrutura eletrônica, núcleos clássicos e uma descrição mono-determinantal para a função de onda eletrônica. Assim, para uma função de onda expressa por

$$|\Psi(t)\rangle = |\vec{R}(t), \vec{P}(t)\rangle |z(t), \vec{R}(t), \vec{P}(t)\rangle \quad (2.26)$$

pode-se representar a função de onda nuclear por pacotes de onda Gaussianos estreitos

$$\langle X | \vec{R}(t), \vec{P}(t) \rangle = \prod_l \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\vec{X}_l - \vec{R}_l}{b_l} \right)^2 + i \vec{P}_l \cdot (\vec{X}_l - \vec{R}_l) \right] \quad (2.27)$$

em que o valor de b_l deve tender a zero para que os núcleos tenham um comportamento clássico. A representação por pacotes de onda Gaussianos garante a descrição de estados coerentes para os núcleos.

Para a função de onda eletrônica, tem-se

$$\langle x|z(t), \vec{R}(t), \vec{P}(t) \rangle = \det\{\varphi_{\pi(h)}^{s(\vec{\kappa})}(\vec{v})\} \quad (2.28)$$

em que os spin-orbitais são expressos de acordo com a parametrização de Thouless descrita pela equação (2.18). No caso da teoria END, em que há o acoplamento elétron-núcleo, é preciso que os elétrons evoluam dinamicamente com os núcleos. Uma forma de resolver esse problema é inserindo os chamados fatores de translação dos elétrons (ETF's, do inglês *Electron Translation Factor*) nas equações dos spin-orbitais atômicos usados na construção dos spin-orbitais eletrônicos. Esses fatores acabam por incluir o momento dos spin-orbitais, e conseqüentemente dos elétrons, explicitamente, através das funções de base, e não indiretamente, como efeito colateral do acoplamento dinâmico. Assim, um spin-orbital será descrito por uma função Gaussiana centrada na posição média do núcleo l (R_l) com momento médio P_l

$$u_i(\vec{x}, \vec{R}_l, \vec{P}_l) = (x - R_{x,l})^{k_i} (y - R_{y,l})^{m_i} (z - R_{z,l})^{n_i} \exp \left[-\alpha_i (\vec{x} - \vec{R}_l)^2 - \frac{i}{\hbar M_l} \vec{P}_l \cdot (\vec{x} - \vec{R}_l) \right] \quad (2.29)$$

em que o termo contendo o momento corresponde ao ETF e M_l à massa do núcleo l .

Para essa função de onda, a Lagrangeana é dada por

$$L = \sum_{j,l} \left\{ \left[P_{j,l} + \frac{i}{2} \left(\frac{\partial \ln S}{\partial R_{j,l}} - \frac{\partial \ln S}{\partial R'_{j,l}} \right) \right] \dot{R}_{j,l} + \frac{i}{2} \left(\frac{\partial \ln S}{\partial P_{j,l}} - \frac{\partial \ln S}{\partial P'_{j,l}} \right) \right\} + \frac{i}{2} \sum_{p,h} \left(\frac{\partial \ln S}{\partial z_{ph}} \dot{z}_{ph} - \frac{\partial \ln S}{\partial z_{ph}^*} \dot{z}_{ph}^* \right) - \sum_{j,l} \frac{P_{j,l}^2}{2M_l} - E \quad (2.30)$$

em que o recobrimento é definido por $S = \langle z, \vec{R}', \vec{P}' | z, \vec{R}, \vec{P} \rangle$ e E é a energia eletrônica. A partir das equações de Euler-Lagrange e considerando as variáveis dinâmicas $R_{j,l}$, $P_{j,l}$, z_{ph} e z_{ph}^* , pode-se determinar as equações de movimento, que na forma matricial é dada por

$$\begin{pmatrix} iC & 0 & iC_R & iC_P \\ 0 & -iC^* & -iC_R^* & -iC_P^* \\ iC_R^\dagger & iC_R^T & C_{RR} & -I + C_{RP} \\ iC_P^\dagger & iC_P^T & I + C_{PR} & C_{PP} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{z} \\ \dot{z}^* \\ \dot{\vec{R}} \\ \dot{\vec{P}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial E / \partial z^* \\ \partial E / \partial z \\ \partial E / \partial \vec{R} \\ \partial E / \partial \vec{P} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

em que, os termos de acoplamento são

$$(C_{XY})_{ijkl} = -2Im \frac{\partial^2 \ln S}{\partial X_{ik} \partial Y_{jl}} \Big|_{\vec{R}'=\vec{R}, \vec{P}'=\vec{P}} \quad (2.32)$$

$$(C_{X_{ik}})_{ph} = \frac{\partial^2 \ln S}{\partial z_{ph}^* \partial X_{ik}} \Big|_{\vec{R}'=\vec{R}, \vec{P}'=\vec{P}} \quad (2.33)$$

$$(C)_{ph;qg} = \frac{\partial^2 \ln S}{\partial z_{ph}^* \partial z_{qg}} \Big|_{\vec{R}'=\vec{R}, \vec{P}'=\vec{P}} \quad (2.34)$$

O problema da aproximação aplicando ETF's é a dificuldade na resolução das integrais da base modificada. Assim, outra possibilidade é remover o termo referente ao momento dos spin-orbitais e utilizar um operador de Fock modificado na primeira resolução da equação de movimento eletrônico da dinâmica, dando uma velocidade inicial aos elétrons. Tal operador de Fock é obtido através da equação de movimento eletrônica com ETF incluso nos spin-orbitais descrita por:

$$\begin{pmatrix} -z & I^\circ \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} -z \\ I^\bullet \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

em que I° e $I^\bullet$ correspondem a matrizes unitárias de dimensão equivalente ao tamanho do conjunto dos orbitais ocupados e do conjunto dos orbitais não ocupados, respectivamente, F corresponde ao operador de Fock modificado, e expresso por:

$$F = f - i \sum_l \vec{V}_l \cdot \nabla_{\vec{R}_l} \quad (2.36)$$

, em que f é o operador de Fock tradicional e $\vec{V}_l$ a velocidade do núcleo l .

Nessa aproximação, as equações de movimento são agora descritas por

$$\begin{pmatrix} iC & 0 & iC_R & 0 \\ 0 & -iC^* & -iC_R^* & 0 \\ iC_R^\dagger & iC^T & C_{RR} & -I \\ 0 & 0 & I & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{z} \\ \dot{z}^* \\ \dot{\vec{R}} \\ \dot{\vec{P}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial E / \partial z^* \\ \partial E / \partial z \\ \partial E / \partial \vec{R} \\ \partial E / \partial \vec{P} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

em que, a energia total é dada por

$$E = \sum_k \frac{\vec{P}_k^2}{2M_k} + \frac{\langle z | H_{el} | z \rangle}{\langle z | z \rangle} \quad (2.38)$$

e os termos de acoplamento são

$$C = \left. \frac{\partial^2 \ln S(z^*, \vec{R}', z, \vec{R})}{\partial z^* \partial z} \right|_{\vec{R}=\vec{R}'} \quad (2.39)$$

$$C_R = \left. \frac{\partial^2 \ln S(z^*, \vec{R}', z, \vec{R})}{\partial z^* \partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}'} \quad (2.40)$$

$$C_{RR} = \left. \frac{\partial^2 \ln S(z^*, \vec{R}', z, \vec{R})}{\partial \vec{R}' \partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}'} \quad (2.41)$$

sendo $S = \langle z, \vec{R}' | z, \vec{R} \rangle$. Observa-se que a dependência do recobrimento com relação ao momento $\vec{P}$ não está mais presente. Ao longo da tese o formalismo aplicado será aquele que utiliza do operados de Fock modificado.

2.5 O Programa ENDyne

Baseado na teoria END, um grupo do Projeto de Teoria Quântica (QTP do inglês *Quantum Theory Project*) da Universidade da Flórida, sob a coordenação dos professores Erik Deumens e Yngve Öhrn, vem desenvolvendo o programa ENDyne. Inicialmente implementado em FORTRAN, linguagem de programação bastante apropriada para sistemas que exigem solução de equações matemáticas, a atual versão apresenta um código composto por FORTRAN, C e Python, conservando a mesma eficiência da versão anterior. O grande diferencial é a inclusão de interfaces para a programação, permitindo carregar o ENDyne num interpretador Python - seção interativa -, para execução de comandos e acesso as variáveis do programa. Com a inclusão dessas duas novas linguagens, a estrutura da programação segue um paradigma de orientação a objeto, o que permite a modularização do código, em que

o sistema é dividido em blocos independentes, facilitando futuras modificação, pois caso haja a necessidade de alterar alguma função do programa, tal modificação só irá interferir no módulo em que a mesma está implementada.

Sua instalação pode ser realizada nos mais diversos sistemas operacionais (Linux, Solaris, AIX e Mac OSX), respeitando as individualidades do sistema. Por exemplo, no LQTC foi instalado numa máquina Linux, usando o compilador *ifort* 9.1.043. Entretanto, houve dificuldades, pois o pacote de instalação utilizado no QTP foi exaustivamente testado em máquinas com sistema operacional Solaris, o que fez com que as peculiaridades para instalação em sistemas Linux não fossem bem exploradas. Dentre os problemas, diferença entre as *flags* de otimização para compilação dos códigos fontes, assim como a utilização de algumas bibliotecas implementadas para Solaris não disponíveis para Linux.

Na atual versão, apenas a implementação mais simples da teoria END (END-1) foi decodificada, ou seja, função de onda eletrônica mono-determinantal e núcleos clássicos. Contudo, um sistema para suportar um função de onda eletrônica multi-configuracional (VHF) encontra-se em fase final de desenvolvimento.

Os capítulos 3, 4 e 5 apresentam trabalhos desenvolvidos com o programa ENDyNE, que geraram publicações ou ainda estão em fase de submissão.

Biblioteca de Funções de Base

"And every chew gets better and better!"

—VIOLET (Willy Wonka and the Chocolate Factory, 1971)

Os conjuntos de funções de bases atualmente existentes para descrição de sistemas eletrônicos vêm apresentando boas respostas ao descrever teorias como Hartree-Fock (HF), funcional da densidade (DFT) e *Coupled-Cluster* (CC). No cálculo de dinâmica, essas funções ainda demonstram resultados aceitáveis quando se trata de métodos lineares dependentes do tempo (HF e DFT), entretanto, para sistemas não-lineares baseado em HF, como o aplicado na dinâmica Elétron-Núcleo (END) [DDLÖ94], esses conjuntos não apresentam resultados satisfatórios.

Para uma melhor representação de sistemas dinâmicos, apenas a descrição do estado fundamental codificada nas atuais funções de base talvez não seja suficiente, já que nesses processos a transferência eletrônica, e consequentemente estados excitados, se tornam presentes. Tendo isto em mente, foi desenvolvido um algoritmo para a criação de novos conjuntos de funções de base, que descrevem não só o estado fundamental, como também alguns estados excitados.

Este procedimento foi utilizado na construção de uma biblioteca mínima de funções de base para os elementos da primeira fileira na tabela periódica e esta aplicada em dinâmica baseada em métodos não lineares. O algoritmo, os testes e as comparações com outros conjuntos de funções de base são descritos neste capítulo. O trabalho encontra-se publicado no *The Journal of Chemical Physics* [GHT⁺09].

3.1 Metodologia

No presente trabalho, uma função de base pode ser definida por uma combinação de orbitais que apresentam o mesmo momento angular. Tais orbitais seguem o padrão de orbitais gaussianos ($\phi_i = x^l y^m z^n e^{-\alpha_i r^2}$), em que l , m e n determinam o

momento angular. No algoritmo aplicado, a criação de uma nova biblioteca de funções de base se dará a partir do incremento do número de funções em cada um dos conjuntos de funções dos átomos de uma outra biblioteca, e não pela modificação das funções existentes. Esse conjunto inicial deverá ser pequeno, mas flexível o suficiente para permitir descrição de estados excitados, que irá servir como comparativo para o novo conjunto.

Na adição de novas funções de base é necessária a determinação dos coeficientes de contração, que representam a contribuição de cada orbital na combinação para a formação de uma função de base. No algoritmo aqui apresentado, incrementa-se os conjuntos apenas com funções não contraídas, ou seja, formadas por apenas um orbital, sendo o coeficiente igual a 1. Num primeiro estágio, se deseja apenas a construção de um conjunto mínimo, o suficiente para análise qualitativa dos processos de dinâmica, dessa forma, os momentos angulares usados foram apenas s- ($l = m = n = 0$), p- ($l + m + n = 1$) e d- ($l + m + n = 2$). Os expoentes α foram determinados por meio da técnica de série ordenada (do inglês *even-tempered*) [RRB73, RC83, FD90] e o conjunto de funções de base inicial foi o 6-31G [CWA61, SDE⁺07].

O novo expoente da série (α_i) é obtido pelo quociente entre o quadrado do expoente anterior (α_{i-1}) e o penúltimo expoente (α_{i-2}):

$$\alpha_i = \alpha_{i-1}^2 / \alpha_{i-2} \quad (3.1)$$

Apesar de não garantir o melhor valor para o expoente, o método é de fácil implementação e de baixo custo computacional quando comparado a outras técnicas, como por exemplo, otimização não-linear, mais preciso, no entanto ainda suscetível a falhas. Outra vantagem da série é a certeza de que o próximo expoente é uma ordem de magnitude inferior ao anterior, o que diminui a dependência linear entre as funções da base, já que elas acabam cobrindo regiões distintas do espaço de fase. No algoritmo desenvolvido, adiciona-se funções de base até que os valores das energias relacionados aos estados excitados e fundamental não apresentem alteração significativa.

Por se ter interesse principalmente em verificar o efeito desses novos conjuntos de funções de base num sistema sob a metodologia END, cuja base teórica é o método Hartree-Fock (HF), selecionou-se técnicas de cálculo de energia baseado em HF. Para cada elemento, as energias foram calculadas separadamente para cada multiplicidade de spin, sendo a energia do estado fundamental de cada multiplicidade determinada

com o método CISD [PSK77] e as dos estados excitados por meio do método CIS(D) [FHGPF92, HGROL94, HGMO95] usando o programa GAUSSIAN 03 [FTS⁺]. Considere o átomo de berílio como exemplo, que apresenta, segundo o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, sigla em inglês), a seguinte seqüência de estados por ordem crescente de energia: 1S ; 3P ; 1P e 3S . Desta feita, as energias dos estados 1S e 3P são calculados via CISD e os demais por CIS(D). A utilização de dois métodos na determinação da energia deve-se ao fato que o CISD é apenas aplicados no estudo de estados fundamentais, enquanto que o CIS(D), de acordo com o teorema de Brillouin [SO96], não adiciona nenhuma informação no cálculo do estado fundamental.

Os resultados para nova base foram comparados com outros três conjuntos: os dados experimentais do NIST [RKRo8] e as bases aug-cc-pVDZ [Fel96, SDE⁺07], considerada como limiar superior para bases *double-zeta* grandes e otimizadas, e 6-31G [HDP72], como limite inferior. Pelo fato de que os valores das energias dos estados no NIST são dados pela diferença em relação ao estado fundamental, é preciso fazer o mesmo para a nova base, assim, as energias dos estados fundamentais e excitados são subtraídas do valor de menor energia dentre os estados fundamentais. Voltando ao exemplo do berílio, tem-se os valores calculados para as energias dos estados descritos na tabela 3.1

Tabela 3.1 Energia dos estados para o berílio calculado via Gaussian 03 por meio dos métodos CISD (1S e 3P) e CIS(D) (1P e 3S).

Configuração	Método	Energia(eV)	Energia relativa(eV)
$1s^2 2s^2$ [1S]	CISD	-397,723	0,0
$1s^2 2s 2p$ [3P]	CISD	-394,879	2,844
$1s^2 2s 2p$ [1P]	CIS(D)	-391,609	6,114
$1s^2 2s 3s$ [3S]	CIS(D)	-390,758	6,965

A associação entre o espectro calculado e o experimental presente no NIST é simples para a maioria dos elementos da primeira linha da tabela periódica. Entretanto, os átomos carbono e nitrogênio apresentam uma peculiaridade: para algumas multiplicidades de spin, a energia do estado excitado (CIS(D)) é menor que a energia do estado fundamental (CISD). Isso acontece quando o espectro experimental apresenta estados excitados seqüenciais com a mesma configuração de spin, diferentes apenas

pelo momento angular. Por exemplo, a seqüência de estados do nitrogênio, de acordo com o NIST é: 4S ; 2D ; 2P e 4P . Segundo os cálculos, a energia do duplete calculada por CIS(D) era menor que a energia obtida por CISD. Isto se repetiu mesmo usando uma conjunto de funções de base grande e métodos de correção de contaminação de spin. Nesse caso, a menor energia calculada foi associada ao dubleto de menor energia de acordo com o espectro experimental, ou seja, a energia do estado fundamental do dubleto foi determinada com o método CIS(D), e não por CISD como inicialmente era esperado. O mesmo procedimento foi adotado para o singleto do carbono. Um das possíveis razões para tal fato é a instabilidade da função de onda, decorrente das aproximações utilizadas na determinação da energia [JS81].

3.2 Verificação

Uma biblioteca mínima, capaz de apresentar resultados qualitativos satisfatórios num rápido processo de cálculo, foi desenvolvida para os elementos da primeira linha da tabela periódica. Na grande maioria, apenas a inclusão de funções com momentos angulares s- e p- foi suficiente para alcançar a convergência da energia dos estados excitados. A exceção ocorreu com o flúor, que precisou ser acrescida duma função com momento angular d-, obtido a partir da referência [Dun89], já que o conjunto de funções de base 6-31G não apresenta nenhum expoente de momento angular d-, necessário no procedimento de série ordenada. A Tabela 3.2 mostra os expoentes adicionados ao conjunto de funções de base 6-31G na construção da nova biblioteca para os elementos da primeira fileira da tabela periódica. Neste trabalho, o novo conjunto de funções de base será denominado por exc-ETDZ, em que *exc* vem de excitados, indicando foco nos estados excitados, ET corresponde ao termo *ever-tempered* para obtenção dos expoentes e DZ (*double-zeta*) referência à flexibilidade das funções de base, uma relação direta com o número de funções adicionadas. Os valores das energias dos átomos, de alguns íons e moléculas são calculados com a nova base e comparados com dados experimentais e provenientes de cálculos com outras bases. Por fim, aplica-se o novo conjunto das funções de base na dinâmica molecular, mas especificamente em processos de colisão, demonstrando a sua aplicabilidade em sistemas de equações não-lineares baseados em HF.

Tabela 3.2 Novos expoentes das funções para base de precisão mínima dos átomos da primeira linha da tabela periódica.

Elemento	Funções adicionadas	Expoente
Li	s,p	0,00163594
Be	s,p	0,0379981
B	s,p	0,0447004
C	s,p	0,0523006
N	s,p	0,0582180
O	s,p	0,0719134
F	s,p	0,0265100
	d	1,64000

3.2.1 Energia de excitação de átomos

Para a maioria dos elementos estudados, apenas a inclusão de funções com momentos angular s- e p- foram suficientes para atingir a condição de parada do algoritmo, com exceção do flúor, cuja base precisou ser acrescida de funções com momento angular d-. As tabelas 3.3-3.10 apresentaram as energias obtidas no NIST, e pelas funções de base aug-cc-pVDZ, 6-31G e exc-ETDZ. Nelas é possível verificar que os resultados do novo conjunto de funções são mais precisas que 6-31G e comparáveis com aug-cc-pVDZ, quando se analisa a proximidade com os valores experimentais. Em grande parte, a precisão da base exc-ETDZ é superior a 70% do valor experimental. A título de comparação, o tamanho do conjunto de função de base aug-cc-pVDZ é (10s 5p 2d) antes da contração e (4s 3p 2d) após a contração, enquanto que exc-ETDZ apresenta o tamanho (11s 5p) e (4s 3p) antes e após a contração, respectivamente, com exceção da base associada ao átomo flúor, que apresenta o tamanho (11s 5p 1d) e (4s 3p 1d) antes e após a contração, respectivamente.

Tabela 3.3 Energias de excitação (em eV) para o átomo de lítio. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$1s^22s$	2S	0	0	0	0
$1s^22p$	2P	1,85	1,843 [-0,4%]	1,935 [+4,6%]	1,888 [+2,1%]
$1s^23s$	2S	3,37	3,347 [-0,7%]	5,75 [+70%]	3,460 [+2,7%]
$1s^23p$	2P	3,83	3,833 [0%]	6,143 [+60%]	4,053 [+5,8%]

Tabela 3.4 Energias de excitação (em eV) para o átomo de berílio. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$1s^22s^2$	1S	0	0	0	0
$1s^22s2p$	3P	2,725	2,726 [+0,01%]	2,860 [+4,95%]	2,844 [+4,35%]
$1s^22s2p$	1P	5,278	5,787 [+9,65%]	6,641 [+25,82%]	6,114 [+15,8%]
$1s^22s3s$	3S	6,457	6,594 [+2,13%]	7,702 [+19,28%]	6,965 [+7,87%]

Tabela 3.5 Energias de excitação (em eV) para o átomo de boro. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$2s^22p$	2P	0	0	0	0
$2s2p^2$	4P	3,579	3,501 [-2,20%]	3,094 [-13,56%]	3,159 [-11,77%]
$2s^23s$	2S	4,964	4,620 [-6,92%]	4,398 [-11,40%]	4,419 [-10,99%]

Tabela 3.6 Energias de excitação (em eV) para o átomo de carbono. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$2s^22p^2$	3P	0	0	0	0
$2s^22p^2$	1D	1,264	1,78 [+41%]	1,812 [+43%]	1,733 [+37%]
$2s2p^3$	5S	4,183	3,96 [-5%]	3,114 [-26%]	3,191 [-24%]

Tabela 3.7 Energias de excitação (em eV) para o átomo de nitrogênio. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental e entre parênteses o termo espectroscópico.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$2s^22p^3$	4S	0	0	0	0
$2s^22p^3$	2D	2,384	2,407 [+0,97%]	2,496 [+4,69%]	3,471 [+3,64%]
$2s^22p^2(^3P)3s$	4P	10,326	11,108 [+7,57%]	11,237 [+8,82%]	10,820 [+4,78%]

Tabela 3.8 Energias de excitação (em eV) para o átomo de oxigênio. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental e entre parênteses o termo espectroscópico.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$2s^22p^4$	3P	0	0	0	0
$2s^22p^4$	1D	1,967	2,617 [+33%]	4,744 [+141%]	2,560 [+30%]
$2s^22p^4$	1S	4,190	3,337 [-20%]	5,450 [+30%]	3,110 [-25%]
$2s^22p^3(^4S^o)3s$	5S	9,146	9,550 [+4%]	26,71 [+192%]	9,128 [-0.2%]
$2s^22p^3(^4S^o)3s$	3S	9,521	10,55 [+11%]	19,23 [+102%]	9,843 [+3%]

Tabela 3.9 Energias de excitação (em eV) para o átomo de flúor. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental e entre parênteses o termo espectroscópico.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$2s^22p^5$	2P	0	0	0	0
$2s^22p^4(^3P)3s$	4P	12,7	13,8 [+9%]	38,80 [+205%]	12,25 [-4%]
$2s^22p^4(^3P)3s$	2P	12,98	14,09 [+9%]	23,54 [+81%]	13,7 [+6%]
$2s^22p^4(^3P)3p$	4P	14,37	15,4 [+7%]	42,06 [+193%]	14,28 [-1%]

Tabela 3.10 Energias de excitação (em eV) para o átomo de neônio. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental e entre parênteses o termo espectroscópico.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	6-31G	exc-ETDZ
$2s^22p^6$	$1S$	0	0	0	0
$2s^22p^5(^2P_{3/2})3s$	$1S$	16,62	18,41 [+11%]	51,74 [+211%]	15,38 [-7%]
$2s^22p^5(^2P_{3/2})3p$	$1S$	18,38	19,98 [+9%]	52,18 [+184%]	17,04 [-7%]
$2s^22p^5(^2P_{3/2})4s$	$1S$	19,66	20,08 [+2%]	58,65 [+198%]	22,02 [+12%]

A mesma base desenvolvida para o flúor foi aplicada aos íons F^+ e F^{2+} (tabelas 3.11-3.12), mostrando que mesmo um conjunto de funções de base desenvolvido para o átomo neutro, apresenta uma boa precisão para seus cátions.

Tabela 3.11 Energias de excitação (em eV) para o íon F^+ . Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
$2s^22p^4$	$3P$	0	0	0
$2s^22p^4$	$1D$	2,588	3,13 [+17,3%]	3,12 [+17,1%]
$2s^22p^4$	$1S$	5,569	4,21 [-24,4%]	4,2 [-24,6%]
$2s2p^5$	$3P$	20,43	21,1 [+3,8%]	20,85 [+2,0%]

Tabela 3.12 Energias de excitação (em eV) para o íon F^{2+} . Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Configuração	$2S+1L$	Experimental	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
$2s^2 2p^3$	$4S^o$	0	0	0
$2s^2 2p^3$	$2D$	4,226	5,14 [+17,7%]	5,13 [+17,5%]
$2s^2 2p^3$	$2P$	6,393	6,36 [-0,5%]	6,38 [-0,2%]
$2s 2p^4$	$4P$	18,83	19,32 [+2,5%]	19,25 [+2,2%]

A tabela 3.13 foi incluída a fim de se comparar o conjunto aqui desenvolvido com um outro de mesmo tamanho, nesse caso 6-31++G. Como o átomo de flúor tem descrição até o orbital d- no conjunto de funções de base exc-ETDZ e o conjunto 6-31++G não apresenta tal orbital, substituiu-se este por 6-31++G*. Nessa análise, apenas os casos de maior diferença entre exc-ETDZ e 6-31++G com relação aos dados experimentais são apresentados, sendo o átomo de oxigênio o que descreve a melhora mais significativa (0,2% de proximidade aos dados experimentais com exc-ETDZ contra 3,6% do 6-31++G), entretando em alguns casos o ganho não é tão expressivo. O novo método, contudo, tem a vantagem por se tratar de um procedimento de fácil aplicabilidade para a construção de novos conjuntos, sejam eles mais precisos ou descrevendo outros átomos.

Tabela 3.13 Comparação entre energias (em eV) de conjuntos de funções de base de mesmo tamanho. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental e símbolos entre parênteses o termo espectroscópico.

Átomo	Configuração	$2S+1L$	Experimental	6-31++G	exc-ETDZ
Li	$1s^2 2p$	2P	1,85	1,911 [+3,3%]	1,888 [+2,1%]
Be	$1s^2 2s 2p$	3P	2,725	2,846 [+4,41%]	2,844 [+4,35%]
B	$2s 2p^2$	4P	3,579	3,149 [-12,03%]	3,159 [-11,77%]
C	$2s^2 2p^2$	1D	1,264	1,739 [+38%]	1,733 [+37%]
N	$2s 2p^2(^3P) 3s$	4P	10,326	10,845 [+5,02%]	10,820 [+4,78%]
O	$2s 2p^3(^4S^o) 3s$	5S	9,146	9,475 [+3,6%]	9,128 [-0,2%]
F	$2s^2 2p^4(^3P) 3s$	4P	12,7	13,83 [+8,9%]	12,25 [-4%]
Ne	$2s^2 2p^5(^2P^o_{3/2}) 3s$	1S	16,62	18,56 [+11,7%]	15,38 [-7%]

3.2.2 Energia de excitação de moléculas

Os conjuntos de funções de bases desenvolvidos foram aplicados no cálculo de níveis de energias em moléculas que apresentam elementos da primeira fileira da tabela periódica em suas configurações de equilíbrio (tabelas 3.14-3.19). Como o átomo de hidrogênio está presente nas moléculas analisadas, um novo conjunto de funções de base para o mesmo foi criado de acordo com o algoritmo previamente descrito. Assim, o conjunto 6-31-G do átomo H foi acrescido de uma função com momento angular s- e duas p-, com coeficiente 0,04 para a primeira camada sp- e 0,006 para a segunda camada p-, fazendo com que estados excitados com número quântico até $n=3$ fossem bem descritos.

Tabela 3.14 Energias de excitação (em eV) para a molécula BF. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Termo	Experimental(eV)	$R_{eq}(\text{\AA})$	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
$X^1 \Sigma^+$	0	1,26	0	0
$A^1 \Pi$	6,34	1,304	6,54 [+3%]	6,67 [+5%]
$B^1 \Sigma$	8,10	1,20	8,33 [+2.8%]	8,12 [+0,2%]
$C^1 \Sigma$	8,56	1,20	8,66 [+1,2%]	8,72 [+1,9%]
$D^1 \Pi$	8,95	1,20	9,05 [+1%]	8,96 [+0,1%]

Tabela 3.15 Energias de excitação (em eV) para a molécula CH. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Termo	Experimental(eV)	$R_{eq}(\text{\AA})$	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
$X^2 \Pi$	0	1,1198	0	0
$A^2 \Delta$	2,9	1,1026	1,26 [+57%]	0,99 [-66%]
$B^2 \Sigma$	3,2	1,1861	3,2 [0%]	3,23 [+1%]
$C^2 \Sigma$	3,9	1,1132	3,55 [-9%]	3,398 [-13%]

Tabela 3.16 Energias de excitação (em eV) para a molécula N₂. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Termo	Experimental(eV)	$R_{eq}(\text{\AA})$	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
X $^1\Sigma$	0	1,1198	0	0
<i>a</i> $^1\Pi_g$	8,59	1,213	9,84 [+15%]	9,57 [+11%]
$^1\Sigma_u^+$	12,32	1,28	10,57 [0%]	11,08 [1%]
<i>b</i> $^1\Pi_u$	12,68	1,31	11,09 [-9%]	11,58 [-13%]

Tabela 3.17 Energias de excitação para a molécula BO₂ para a geometria linear e com distância BO igual a 1,265 Å. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Termo	Experimental(eV)	$R_{eq}(\text{\AA})$	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
$\tilde{X} \ ^2\Pi_g$	0	1,265	0	0
$\tilde{A} \ ^2\Pi_u$	2,268	1,265	1,676 [-26,12%]	0,530 [-76,62%]
$\tilde{B} \ ^2\Sigma_u^+$	3,039	1,265	2,185 [-28,11%]	3,592 [+18,20%]

Tabela 3.18 Energias de excitação para a molécula BO_2 para a geometria linear com variação na distância BO. Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Termo	Experimental(eV)	$R_{eq}(\text{\AA})$	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
$\tilde{X}^2\Pi_g$	0	1,265	0	0
$\tilde{A}^2\Pi_u$	2,268	1,302	0,361 [-84,10%]	0,594 [-73,81%]
$\tilde{B}^2\Sigma_u^+$	3,039	1,273	1,655 [-45,56%]	3,538 [+16,41%]

Tabela 3.19 Energias de excitação para a molécula NH_3 . Percentagens (entre colchetes) representam a diferença relativa com respeito ao valor experimental.

Termo	Experimental(eV)	$R_{eq}(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	aug-cc-pVDZ	exc-ETDZ
$\tilde{X}^1A_1$	0	1,0173	107,8	0	0
$\tilde{A}^1A_2''$	5,721	1,08	120	4,436 [-22,46%]	4,032 [-29,52%]
$\tilde{B}^1E''$	7,344	1,027	120	7,259 [-1,15%]	4,960 [-32,46%]

A metodologia para o cálculo das energias de excitação foi a mesma apresentada para os átomos, entretanto, a base 6-31G apresentou valores sem significado, sendo assim descartados na comparação. Analisando essas tabelas, fica evidente que a base exc-ETDZ, apesar de ser de pequena dimensão, não sacrifica a precisão quando comparada com outras que exigem um maior tempo computacional (aug-cc-pVDZ), e de fato, aprimoram significativamente os resultados quando comparada com o conjunto 6-31G, pois os valores apresentam uma distância aceitável dos valores experimentais.

A configuração de equilíbrio e as energias dos dados experimentais foram obtidas das referências [Her39, Her66]. Para a molécula BO_2 o cálculo da energia foi realizado com dois conjuntos de geometria diferente: uma linear e com distância BO igual a 1,265 $\text{\AA}$, tanto para o estado fundamental quanto excitados (3.17); outra também linear, mas a distância BO no primeiro estado excitado corresponde a 1,302 $\text{\AA}$ e

no segundo 1,273 Å (3.18) [SDS83, Joh61]. Nessas tabelas é possível notar uma maior consistência do conjunto exc-ETDZ que o aug-cc-pVDZ, em que há uma grande variação na diferença relativa em relação ao estado fundamental.

3.2.3 Colisões próton-átomo

Por fim, o conjunto de funções de base exc-ETDZ é aplicado em cálculos envolvendo a teoria END, mais precisamente no estudo da dinâmica de transferência de elétrons, em que a descrição do estado excitado da pseudo-molécula (durante a colisão) e de estados atômicos assintóticos (estados com pequena energia de excitação) são tão importantes quanto a representação do estado fundamental da molécula. Como foi visto anteriormente, tais requisitos são preenchidos com esse novo conjunto de funções de base. Nesses estudos de caso, todos os átomos estão no estado fundamental no início da colisão.

Em particular, três processos de colisão foram selecionados: $H^+ + Li$, $H^+ + C$ e $H^+ + O$, com energias associadas ao próton entre 1 eV - 10 keV, 10 eV - 10^3 keV e 100 eV - 10^2 keV respectivamente. No estudo realizado foi aplicado a teoria END a partir do programa ENDyne com a utilização da aproximação END-1. Em todas as reações os átomos encontravam-se na origem do sistema de coordenadas, e seis orientações são utilizadas, obtidas a partir da variação do eixo em que se encontra o próton - X, Y, Z - e a direção do parâmetro de impacto associada ao mesmo - Y ou Z, X ou Z e X ou Y respectivamente. O parâmetro de impacto corresponde a distância do próton ao eixo em que se encontra centrado, sendo ao total utilizados 50 diferentes valores para cada direção, variando de 0,01 a 20,0 a_0 , com alta densidade de pontos entre 0,01 e 3,0 a_0 (24 pontos), média entre 3,0 e 10,0 a_0 (21 pontos) e baixa entre 10,0 e 20,0 a_0 (5 pontos). A distância entre o próton e o átomo, em termos do eixo em que se encontra o próton, é de 25 a_0 .

Para cada direção calculou-se a seção de choque, determinadas pela equação 3.2:

$$\sigma_{ct} = 2\pi \int_0^\infty P_{ct} b db, \quad (3.2)$$

, em que P_{ct} é a probabilidade de transferência de carga do átomo ao próton. Um valor médio para a seção de choque em função da direção foi determinado para cada energia.

O intervalo de energia estudado nessas reações tem como limite superior a ionização, pois a implementação dessa contribuição no código ENDyne encontra-se

em fase de desenvolvimento. Assim, apenas energias abaixo do limiar de ionização foram consideradas.

A figura 3.1 mostra a seção de choque para a reação $H^+ + Li \rightarrow H + Li^+$, em que para baixas energias um melhor resultado é obtido com o conjunto de funções de base maiores [CTSDÖ08], entretanto, para o intervalo $0.2 < E < 1$ keV/amu, o conjunto exc-ETDZ é o que apresenta valores dentro do erro experimental [VWC84]. O trabalho de Cabrera-Trujillo *et al.* [CTSDÖ08] é baseado na teoria END, no entanto há a utilização de um conjunto de função de base mais sofisticado que exc-ETDZ; os métodos apresentados por Errea *et al.* [EGM⁺08] seguem modelo baseado numa expansão molecular do *close coupling* - com ETF's e termos não-adiabáticos por meio do acoplamento radial - e um tratamento eikonal aproximado; o tratamento apresentado por Fritsch e Lin [FL83] é um *close coupling* com termos que fazem referência aos ETF's e aplicação do acoplamento radial e rotacional para consideração dos termos não-adiabáticos.

A figura 3.2 apresenta os resultados para a reação $H^+ + C \rightarrow H + C^+$, em que as seções de choque para transferência de elétrons obtidas com o método END/exc-ETDZ são muito próximos dos dados experimentais [PMM78] no intervalo de energia $1 < E < 10$ keV/amu. Na figura 3.3 estão apresentados os cálculos para colisão $H^+ + O \rightarrow H + O^+$, na qual observa-se uma boa concordância no intervalo $10 < E < 20$ keV/amu dos valores da seção de choque obtidos com o método END/exc-ETDZ com os experimentos [IJG84]. O trabalho de Hedstrom *et al.* é baseado na teoria END, com a base 6-21G para oxigênio e pVDZ para o hidrogênio. No geral, para todas as reações, é possível notar um comportamento qualitativo semelhante entre os valores calculados com o método END/exc-ETDZ com todos os outros experimentos e/ou cálculos teóricos.

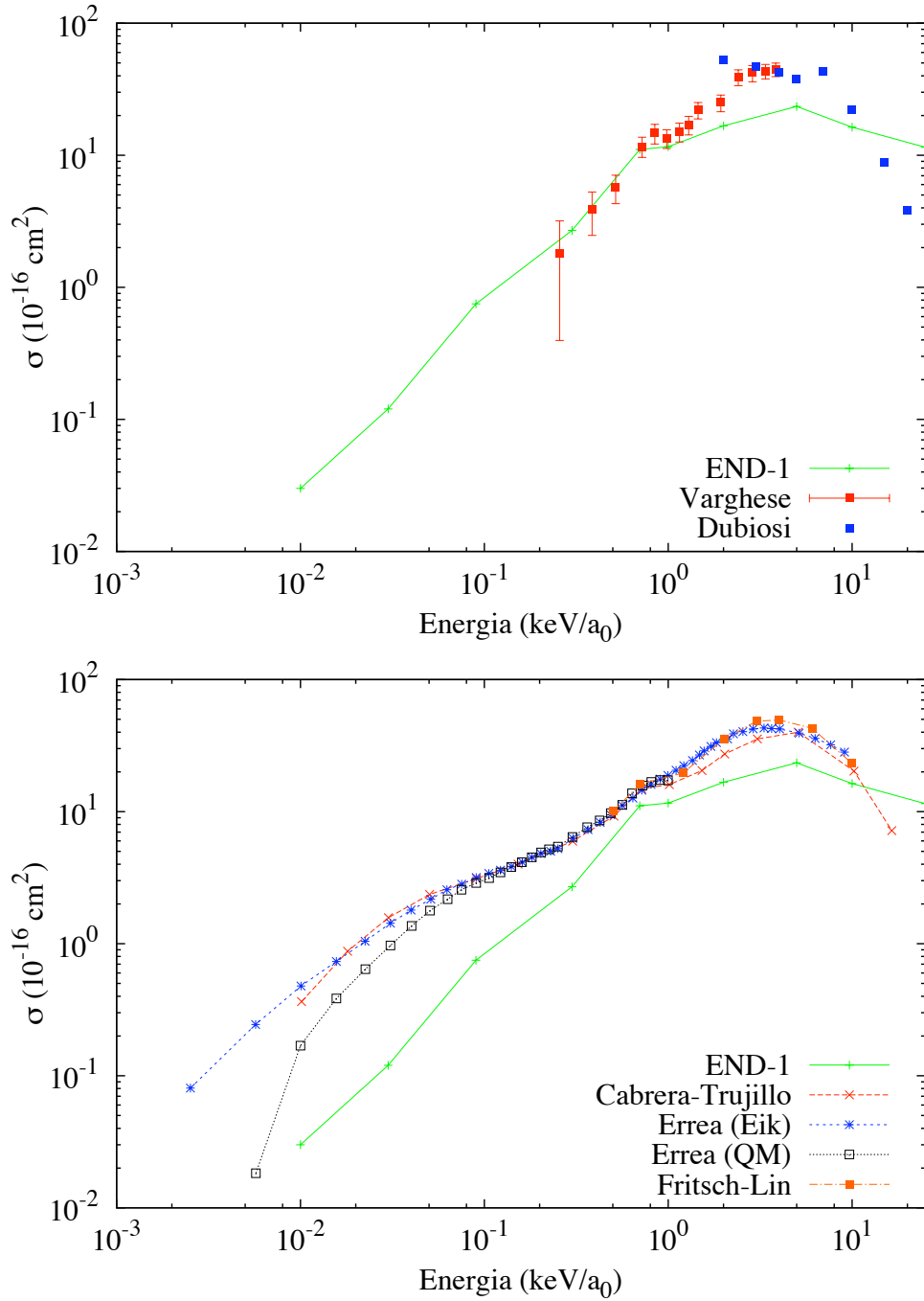


Figura 3.1 Seção de choque de transferência de carga para prótons colidindo com Li em função da energia do projétil. Varghese *et al.* [VWC84] e DuBois e Toburen [DT85] são experimentais, os demais - Cabrera-Trujillo *et al.* [CTSDÖ08], Errea *et al.* por cálculo de mecânica quântica [EGM⁺08], Errea *et al.* por aproximação eikonal [EGM⁺08], Fritsch e Lin [FL83] - são teóricos.

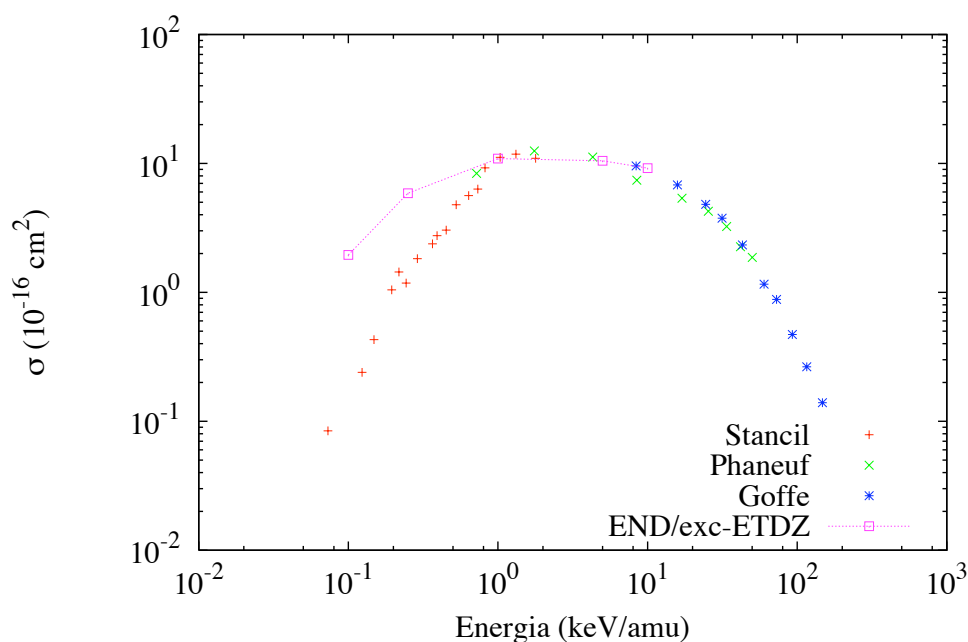


Figura 3.2 Seção de choque de transferência de carga para prótons colidindo com C em função da energia do projétil. Phaneuf *et al.* [PMM78], Stancil *et al.* [SGH⁺98] e Goffe *et al.* [GSG79] são todos experimentais.

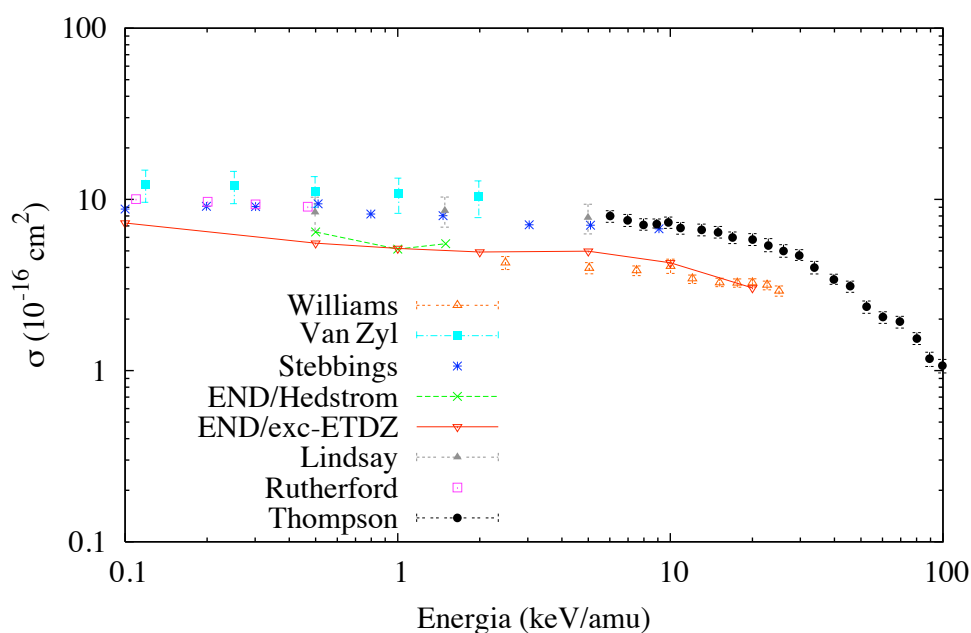


Figura 3.3 Seção de choque de transferência de carga para prótons colidindo com O em função da energia do projétil. Williams *et al.* [IJG84], Stebbings *et al.* [SSE64], Lindsay *et al.* [LSS⁺96], Rutherford e Vroom [RV74], Thompson *et al.* [TSG96] e Van Zyl and Steven [ZS92] são experimentais; Hedstrom *et al.* utiliza o método END com a base 6-21G para oxigênio e pVDZ para o hidrogênio [HDÖ98].

3.3 Conclusão

Um novo conjunto de funções de base para os átomos da primeira fileira da tabela periódica foi construído, visando descrever o estado fundamental e os estados excitados de átomos e moléculas, tendo por objetivo aprimorar os resultados das teorias baseadas em sistemas não-lineares do Hartree-Fock. O algoritmo para tal construção foi apresentado, assim como a validação do conjunto de funções de base com a determinação das energias de excitação de átomos, íons e moléculas. Algumas reações de transferência eletrônica foram utilizadas para avaliar a eficácia do novo conjunto de funções de base na teoria END, comprovando que ao considerar os estados excitados estamos contribuindo para uma melhor descrição da dinâmica.

Além disso, a obtenção do novo conjunto de funções de base é muito simples, já que não requer (re)otimização, e ainda se mantém pequeno o suficiente para não causar aumento significativo da demanda computacional.

3.4 Perspectiva

Como continuidade desse trabalho, a princípio seria estender o conjunto de funções de base, acrescentando novos momentos angulares a exc-ETDZ, criando conjunto compatíveis com a qualidade triplo-zeta (TZ), e consequentemente realizar todos os cálculos acima descritos. Além disso, outras verificações poderiam ser realizadas com o estudo da dinâmica de transferência de elétrons, descrito na seção 3.2.3, como por exemplo, calcular as mesmas reações com os métodos END/6-31G e END/6-31++G a fim de mostrar o ganho obtido com o novo conjunto exc-ETDZ, assim como utilizar o método END/exc-ETDZ sem acoplamento elétron-núcleo, no intuito de analisar a influência da teoria END no novo conjunto de funções de base.

Colisões de Íons Altamente Carregados com Moléculas

"Hit me. Come on. Hit me."

—THE JOKER (Batman: The Dark Knight, 2008)

Em reações que envolvem colisão de íons altamente carregados, os processos de transferência de carga são de grande interesse, pois apresentam aplicação em diversas áreas, como astrofísica [BAD⁺02] e terapia por radiação. Nesses sistemas, a troca de elétron(s) cria o efeito da explosão Coulombiana no alvo ionizado, dissociando-o e criando fragmentos e radicais, que podem influenciar, de forma danosa, sistemas biológicos ou apresentarem efeitos significativos nas atmosferas de planetas [MJL⁺05, KLL⁺06]. O estudo dessas reações se faz a partir da análise da energia e das direções dos fragmentos originados pós-colisão, obtendo assim informações dos sistemas e de seus constituintes.

Reações que exemplificam essas colisões são $O^{7+} + CH_4$ e $N^{6+} + CH_4$, sendo recentemente exploradas em trabalhos experimentais [JCF⁺08, JSF⁺09]. Tal interesse advém do fato de que tais íons são bastante presentes nos ventos solares e o metano encontrasse em abundância não apenas na atmosfera terrestre, como na atmosfera de cometas ou grandes planetas. Nesses trabalhos experimentais toma-se como parâmetro a velocidade dos ventos solares, em torno de 100 km/s, dessa forma os íons são submetidos em tais processos a uma velocidade de aproximadamente 2 keV/amu, que representa energias de 30 e 35 keV associadas ao N^{6+} e O^{7+} , respectivamente, sendo a transferência de elétrons da molécula neutra para os íons o canal mais suscetível das reações.

No trabalho apresentado por Sulik e colaboradores - [JCF⁺08] para colisão $N^{6+} + CH_4$ e [JSF⁺09] $O^{7+} + CH_4$ -, apesar da energia associada aos íons manter a mesma proporção de 2 keV/amu, os resultados obtidos foram bastante distintos, indicando complexidade no mecanismo de transferência, e conseqüentemente merecendo uma

atenção diferenciada. Assim, a fim de contribuir para o entendimento das diferenças dessas reações, elas foram investigadas por meio da técnica de dinâmica elétron-núcleo (END), com foco nos processos de transferência de elétrons do metano aos íons. O trabalho foi aceito para publicação no *Physical Review A* [GTH⁺09].

4.1 Metodologia

Para as reações analisadas nesse capítulo, o metano encontra-se estático, enquanto os íons apresentam inicialmente uma energia de 2 keV/amu, que corresponde a 30 keV para N^{6+} e 35 keV para O^{7+} , compatível com a velocidade do vento solar, onde tais íons são relativamente abundantes. O estudo realizado neste trabalho foi aplicando a teoria END a partir do programa ENDyne com a utilização da aproximação END-1. Como nos sistemas em questão os projéteis são esféricos (íons atômicos), apenas a orientação do metano será modificada ao longo das diversas situações simuladas.

O projétil encontra-se inicialmente no plano XZ, sendo o parâmetro de impacto (b) correspondente a coordenada X. As coordenadas Y e Z iniciais do projétil são 0,0 e 25,0 a_0 , respectivamente, e o momento linear tem a direção paralela ao eixo Z, com sentido para o plano $Z=0$. Ao total foram utilizados 50 diferentes valores para o parâmetro de impacto, variando de 0,01 a 20,0 a_0 , com alta densidade de pontos entre 0,01 e 3,0 a_0 (24 pontos), média entre 3,0 e 10,0 a_0 (21 pontos) e baixa entre 10,0 e 20,0 a_0 (5 pontos).

As estruturas para o metano utilizadas neste trabalho foram as mesmas descritas em trabalho anterior [JMDÖ97], que apresenta seis orientações iniciais, e seus respectivos pesos (degenerências) para cálculo das médias das propriedades, representando um conjunto mínimo de possibilidades obtidos a partir da variação dos ângulos de Euler associados a geometria do metano e simetria do sistema projétil-metano (C_3). A tabela 4.1 apresenta os ângulos de Euler associados as orientações. Em todas estruturas o átomo de carbono está localizado no centro do sistema, e podem ser resumidamente descritas da seguinte forma: duas ligações C-H no plano ZY e outras duas no plano XZ (EI e EII); ligação C-H em orientação negativa ao longo do eixo Z e outra ligação C-H no plano XZ (FI e FII); ligação C-H em orientação positiva ao longo do eixo Z e outra ligação C-H no plano XZ (HI e HII). A figura 4.1 ilustra essas situações.

Tabela 4.1 Ângulos de Euler que correspondem as orientações do metano.

γ	o	$\pi/3$	...	$2\pi/3$	π	$4\pi/3$	...	$5\pi/3$	2π
	H1	H2	...	H1	H2	H1	...	H2	H1
$\beta \backslash \alpha$	o	$\pi/3$	$\pi/3$	$2\pi/3$	π	$4\pi/3$	$3\pi/2$	$5\pi/3$	2π
o	H1	H1	...	H1	H1	H1	...	H1	H1
$\pi - \theta$	F2	F1	...	F2	F1	F2	...	F1	F2
θ	E1	...	E2	...	E1	...	E2	...	E1
π	F1	F1	...	F1	F1	F1	...	F1	F1
o	H2	H2	...	H2	H2	H2	...	H2	H2
$\theta \backslash 2$	E2	...	E1	...	E2	...	E1	...	E2
θ	H1	H2	...	H1	H2	H1	...	H2	H1
π	F2	F2	...	F2	F2	F2	...	F2	F2

O conjunto de funções de bases utilizada na dinâmica foi exc-ETDZ para os íons. A geometria inicial do metano foi a baseada em cálculos HF com a base STO-3G, bastante aplicada na literatura, sendo esta mesma base utilizada na dinâmica. Cálculos com variações no conjunto de funções de base foram realizados, como, aumento do conjunto exc-ETDZ e utilização de funções difusas e de polarização, não sendo observadas mudanças significativas. No início da dinâmica, tanto o projétil como o alvo encontram-se no estado fundamental. A colisão ocorre após $60 \tau_0$, sendo a dinâmica calculada até $168 \tau_0$, quando não é mais presenciada interação do projétil com o CH_4 .

4.2 Explosão Coulombiana

Um dos efeitos esperados da reação de colisão de íons pesados no metano é a grande transferência de elétrons da molécula para O^{7+} e N^{6+} e como consequência, a explosão Coulombiana da molécula de metano. Análise de cálculo de otimização e de dinâmica molecular para o CH_4 com cargas +1, +2 e +3 foram realizadas por meio do programa Gaussian 03 [FTS⁺], com o objetivo de se ter uma indicação de qual configuração eletrônica o metano sofre a explosão.

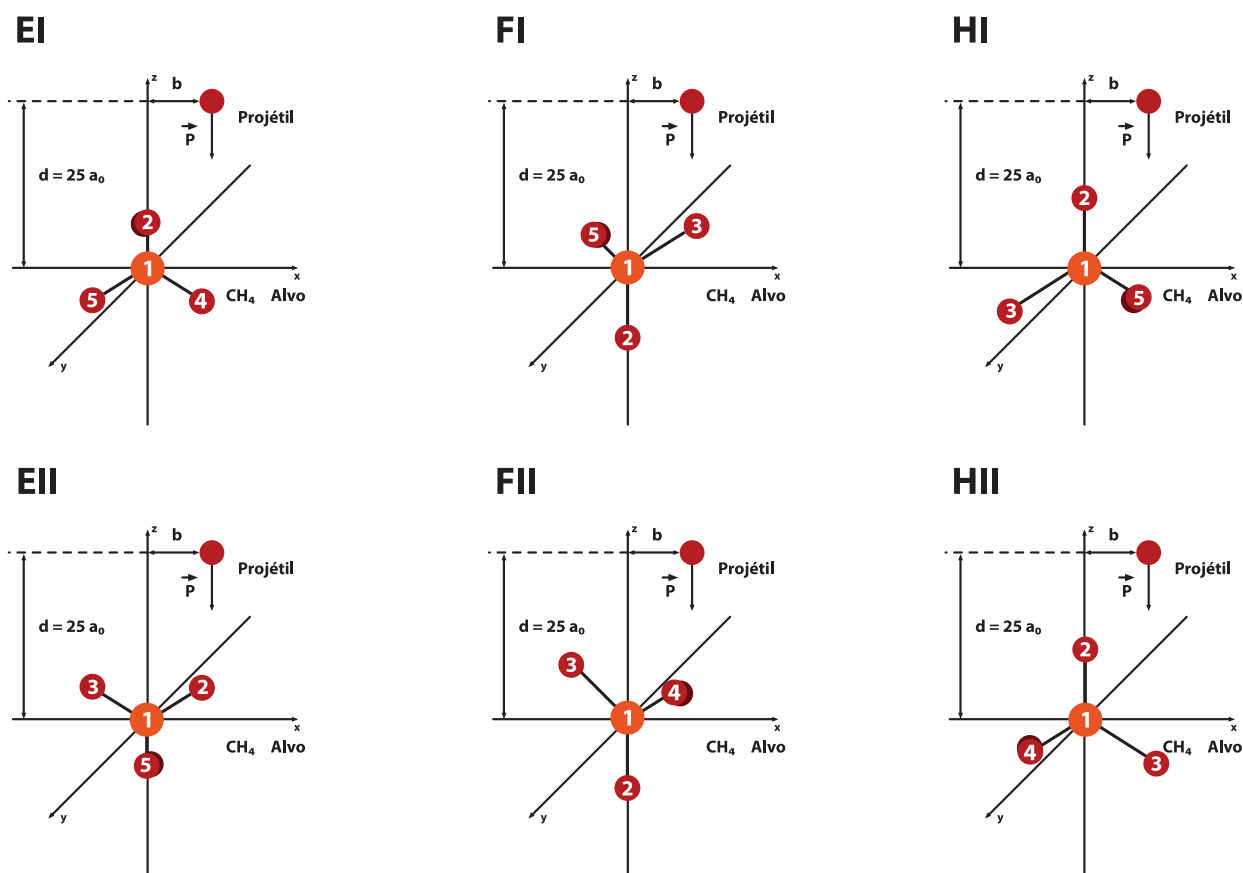


Figura 4.1 Configurações iniciais para a reação $A^{n+} + CH_4$, sendo A^{n+} correspondente a N^{6+} ou O^{7+} , com as respectivas numerações dos átomos do metano, distância projétil-alvo e parâmetro de impacto. (EI) Ligações dos átomos 5-1 e 4-1 no plano XZ; (EII) Ligações dos átomos 3-1 e 2-1 no plano XZ; (FI, FII, HI e HII) Ligações dos átomos 3-1 no plano XZ e 2-1 ao longo do eixo Z.

O íon metano de carga $+1$, com simetrias C_{2v} e C_1 , foi submetido a um cálculo BOMD [MHoo], com função de base STO-3G e temperatura de 298 K, e após 300 passos de dinâmica - cada passo corresponde a 10^{-15} s - não apresentou tendência à fragmentação. Para o íon metano com carga $+2$ foram otimizadas a configuração plana para o singlete, e as configurações de simetria C_{2v} e C_1 para o tripleto, e com elas foram realizadas dinâmicas BOMD, com função de base STO-3G e temperatura de 298 K, também não apresentando indícios de explosão Coulombiana após 300 passos.

Entretanto, para o íon metano $3+$, não se conseguiu obter a geometria de equilíbrio, tanto para o dubleto quanto para o quarteto, seja para a geometria planar ou a de simetria C_{2v} . Ainda assim, realizou-se a dinâmica BOMD com a geometria da mo-

lícula neutra mas com carga $3+$, e verifica-se que há um afastamento dos hidrogênios do átomo de carbono. Esse modelo, no entanto, não garante que ocorra uma fragmentação do íon metano $3+$ na reação de colisão dos íons O^{7+} e N^{6+} com o metano, pois os cálculos de otimização de geometria e de dinâmica simulam uma perda instantânea dos 3 elétrons da molécula CH_4 , o que não corresponde necessariamente ao que ocorre na reação, pois entre as transferências de elétrons pode haver relaxação da estrutura do metano. Entretanto, esse cálculo dá indício que a partir da transferência de 3 elétrons a fragmentação tem tendência de ocorrer.

Na dinâmica das reações aqui apresentada, a quebra da molécula de metano pode ocorrer, para algumas trajetórias, num intervalo de tempo superior a $1000 \tau_0$. Como este trabalho está focado no processo de transferência de elétrons, as trajetórias não foram propagadas até esse ponto. Assim, análise dos fragmentos originados da explosão Coulombiana ficam como perspectiva desse trabalho.

4.3 Formalismo teórico

Para mensurar a transferência de elétrons das reações de colisão dos íons N^{6+} e O^{7+} no metano é utilizado como referência a seção de choque. Caso a reação apresente um comportamento elástico, o cálculo da seção de choque diferencial baseado na aproximação de Schiff [Sch56], que encontra-se implementado no código ENDyne [CTSÖDoo], é suficiente para a análise da função de onda final. No entanto, as reações de colisão dos íons O^{7+} e N^{6+} no metano correspondem a um processo inelástico, sendo necessário determinar todas as probabilidades dos diversos canais de transferência de elétrons para o cálculo da seção de choque. Tal probabilidade é obtida por meio da projeção da função de onda final determinada pelo ENDyne nos diversos canais de transferência dos elétrons [Neto1]. Como a função de onda está associada aos fragmentos resultantes da reação, os canais de transferência de carga correspondem às diversas configurações da distribuição dos elétrons nos fragmentos. Por exemplo, tenha-se que após a colisão haja a transferência de um elétron do metano para o íon do nitrogênio, esse agora assumindo a configuração de N^{5+} . O elétron perdido do metano pode ser qualquer um dos presente nos orbitais da molécula neutra - várias configurações possíveis -, enquanto que o novo elétron do nitrogênio pode ser alocado no orbital mais interno - $1s$ - ou em qualquer outro orbital de maior energia - várias configurações possíveis -. Assim, o sistema formado por uma nova

configuração do metano e por uma do íon nitrogênio corresponde a um canal de transferência. Com esse simples exemplo é fácil perceber o número de possibilidades de canais numa simples reação como essa.

Ao se fazer as projeções da função de onda nas diversas configurações de distribuição de carga, não há perda de informação, assim, a função de onda final (equação 2.26) pode ser descrita como uma combinação das diversas projeções da função de onda nas possíveis configurações de distribuições de carga nos fragmentos:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu} |\mu\rangle \quad (4.1)$$

em que μ representa uma possível distribuição de carga, $|\mu\rangle$ a projeção da função de onda para a distribuição de carga μ e c_{μ} o peso da projeção $|\mu\rangle$. A partir dessa expressão, tem-se que $|c_{\mu}|^2$ corresponde a probabilidade da distribuição μ na função de onda final. O mecanismo de projeção é descrito no Apêndice A.

Para facilitar a análise dos resultados obtidos pela dinâmica, é possível agrupar os diferentes canais de transferência em conjuntos que apresentam o mesmo número de elétrons para os projéteis, sendo a diferença entre os elementos dos conjuntos o(s) nível(is) de energia ocupado(s) pelo(s) elétron(s) transferido(s). Assim, as probabilidades $|c_{\mu}|^2$ determinadas pelas projeções também podem ser reorganizadas em conjuntos de acordo com o número de elétrons dos projéteis, sendo a probabilidade de cada conjunto descrita por $|c_n|^2$:

$$|c_n|^2 = \sum_{\mu_n} |c_{\mu_n}|^2 \quad (4.2)$$

em que n corresponde ao número de elétrons presente no projétil, variando de 0 à 7 para o oxigênio e de 0 à 6 para o nitrogênio, e μ_n representa as distribuições de carga em que há n elétrons no projétil.

Para os sistemas aqui apresentados, as probabilidades $|c_{\mu}|^2$, e consequentemente $|c_n|^2$, dependem do parâmetro de impacto e das orientações, tanto dos projéteis como do alvo. Assim, a análise das reações é realizada a partir da média da probabilidade de transferência de cada conjunto sob a variação das orientações e em função do parâmetro de impacto. Como os projéteis apresentam simetria esférica, a média da probabilidade será apenas sobre as orientações do alvo e em função do parâmetro de impacto. Se a representação de Euler for utilizada na descrição das orientações do metano, a média das probabilidades em função do parâmetro de impacto se dá pela

integração sob os três ângulos de Euler:

$$P_n(b) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |c_n(b, \alpha, \beta, \gamma)|^2 \sin\beta \, d\alpha d\beta d\gamma \quad (4.3)$$

em que α , β , γ representam os ângulos de Euler, n ao número de elétrons presente no projétil e b o parâmetro de impacto.

Assim, a seção de choque total de transferência de carga da média das probabilidade sob a variação das orientações do metano e em função do parâmetro de impacto é descrita por:

$$\sigma_n = 2\pi \int_0^\infty P_n(b) \, b \, db \quad (4.4)$$

4.4 Resultados e Discussões

Como cada tipo de transferência - de 1, 2, 3 e mais elétrons - apresenta vários canais associados, pois o(s) elétron(s) transferido(s) pode(m) ocupar diferentes níveis de energia no íon (projétil), há uma alta demanda computacional na análise e no cálculo da probabilidade de transferência eletrônica. Esse custo está diretamente relacionado com o conjunto de funções de base utilizado para descrever os elementos envolvidos na reação, pois uma base com maior representatividade dos orbitais abre a possibilidade de um maior número de configurações de canais de transferência. Assim, a utilização de um conjunto de funções de base mínimo (STO-3G) para o metano está relacionada com custo computacional, e não propriamente com a descrição da dinâmica. Outro efeito negativo na demanda do cálculo das projeções está relacionado com pequenos valores de parâmetro de impacto, quando há uma grande interação e transferência eletrônica entre os entes envolvidos na colisão, fazendo com que os estados excitados alcançados pelos novos elétrons do projétil não sejam bem descritos pelos valores associados aos parâmetros de entrada do algoritmo de projeção. Seria necessária uma nova parametrização para esses casos, fazendo com que algumas delas precisassem de um tempo longo. Devido a isto, tais situações foram descartadas na análise, sem no entanto prejudicar o entendimento da reação. Isso ocorre para sistemas com $b < 0,7 \, a_0$ nas reações de colisão aqui apresentadas. Uma melhor descrição desse método de projeção encontra-se no Apêndice A.

Como a probabilidade de transferência de elétrons do projétil para o CH_4 é praticamente nula, a análise será restrita aos elétrons transferidos do alvo aos íons. Para

isso, usa-se as probabilidades médias de transferência de elétrons obtidas a partir da projeção da função de onda final do projétil nos possíveis canais de transferência da reação, em função do parâmetro de impacto (b).

Na figura 4.2 é apresentada a probabilidade para transferência de um elétron, e pode-se observar que na região $6 < b < 11 a_0$ para N^{6+} e $5 < b < 9 a_0$ para O^{7+} há grande transferência. Na figura 4.3 tem-se a probabilidade para transferência de dois elétrons. Na reação envolvendo N^{6+} , há alta transferência em valores de parâmetro de impacto menores que $6 a_0$, mantendo a probabilidade com pequenas variações, entre $0,25$ e $0,33 a_0$. A reação com O^{7+} também apresenta valores de probabilidade mais altos para parâmetros de impacto menores, no caso abaixo de $\approx 8 a_0$, em que há um pico bastante destacado, apresentando variação acentuada (entre $0,08$ e $0,4 a_0$) quando comparados com os valores envolvendo a reação N^{6+} . Outra diferença: a probabilidade de transferência para a reação envolvendo O^{7+} anula-se de forma brusca para $b > 9.5 a_0$, enquanto que no sistema com N^{6+} há inicialmente redução do valor da probabilidade ($7 < b < 10 a_0$) para em seguida anular-se ($b \approx 11 a_0$).

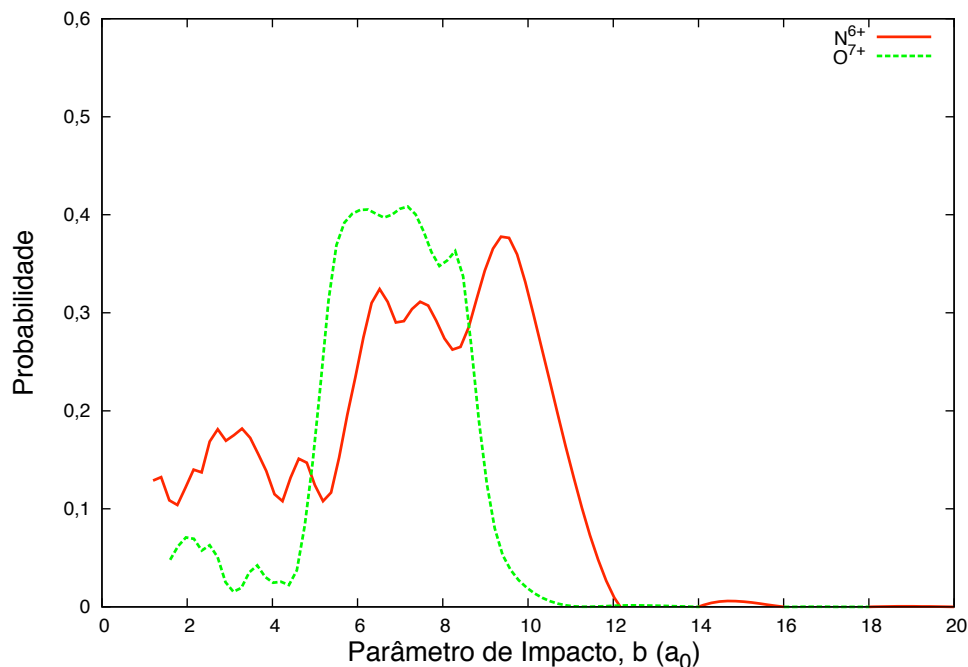


Figura 4.2 Probabilidade média para transferência de um elétron nas colisões $N^{6+} + CH_4$ e $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energias iguais a 30 keV e 35 keV, respectivamente.

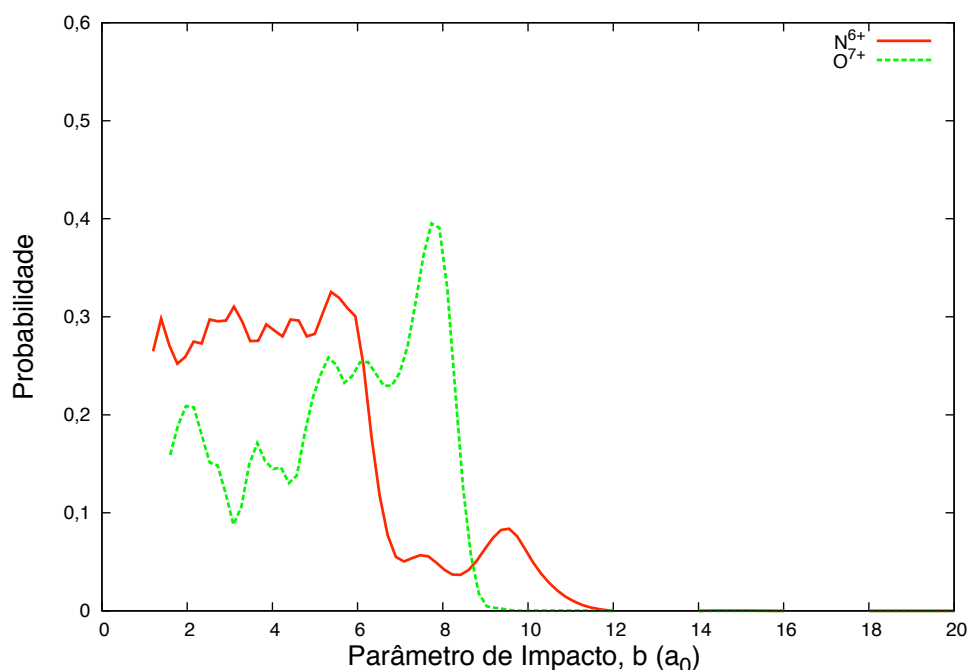


Figura 4.3 Probabilidade média para transferência de dois elétrons nas colisões $N^{6+} + CH_4$ e $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energias iguais a 30 keV e 35 keV, respectivamente.

Nos dois gráficos é perceptível a tendência na transferência de elétron(s): a probabilidade média na reação envolvendo o íon N^{6+} se torna nula para valores de parâmetro de impacto superiores quando comparada com a reação utilizando O^{7+} , $b \approx 12$ para N^{6+} e $b \approx 10.5$ para O^{7+} na transferência de 1 elétron, e $b \approx 11$ para N^{6+} e $b \approx 9.5$ para O^{7+} na transferência de 2 elétrons. Por influência apenas da carga dos íons, era esperado um efeito contrário, ou seja, maior influência do íon O^{7+} para valores de parâmetro de impacto maiores. Entretanto, a contradição pode ser explicada pelo tamanho do íon: estruturas que seguem um modelo hidrogenóide apresentam um raio inversamente proporcional ao número atômico; como o N^{6+} apresenta número atômico menor - 7 contra 8 do O^{7+} - seu raio é maior, e conseqüentemente seu orbital sobrepõe os orbitais do metano num intervalo maior de parâmetro de impacto.

A transferência de três elétrons é apresentada na figura 4.4, e em ambas reações os valores para a probabilidade de transferência são maiores para valores de parâmetro de impacto menores que $4 a_0$, e muito pequenos para $b \geq 6 a_0$, tornando-se praticamente nulos para parâmetros de impacto acima de $10 a_0$.

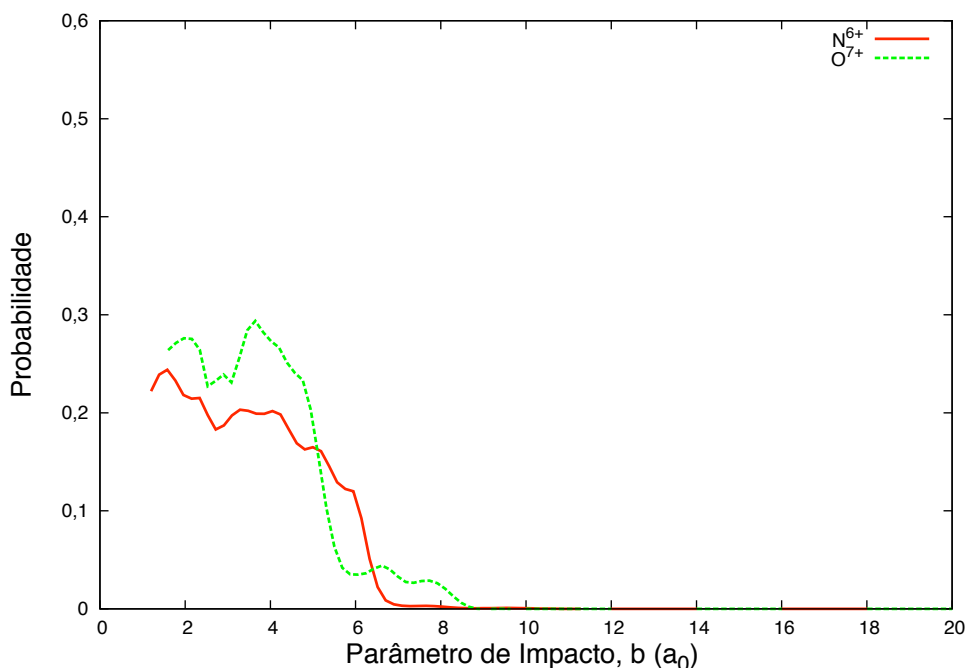


Figura 4.4 Probabilidade média para transferência de três elétrons nas colisões $N^{6+} + CH_4$ e $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energias iguais a 30 keV e 35 keV, respectivamente.

Como a partir da transferência de três elétrons o CH_4 é passível de explosão Coulombiana, a pequena diferença nos valores de probabilidade entre as reações podem contribuir para a não concordância apresentada nos resultados experimentais produzidos por Sulik [JCF⁺08, JSF⁺09], em que é possível verificar, no gráfico da seção de choque diferencial dupla, que a reação com N^{6+} apresenta três regiões bem caracterizadas, enquanto que a colisão envolvendo O^{7+} apenas duas podem ser identificadas.

Devido a alta demanda, limitou-se a projeção num subespaço de todas as configurações possíveis que envolve no máximo 10 excitações. De acordo com o algoritmo e o sistema aplicado, esse limite garante que os valores das probabilidades de transferência de 0, 1, 2 e 3 elétrons sejam obtidos em sua totalidade. A mesma certeza, no entanto, não é aplicada para os outros níveis de transferência - 4 a 6 para o sistema com N^{6+} e 4 a 7 para a reação envolvendo O^{7+} . Entretanto, é possível estimar o valor da probabilidade para transferência de mais de 3 elétrons: a figura 4.5 apresenta, para o sistema com o íon nitrogênio, a probabilidade de não transferência de elétrons e a probabilidade do resíduo da projeção (1 menos a probabilidade total calculada).

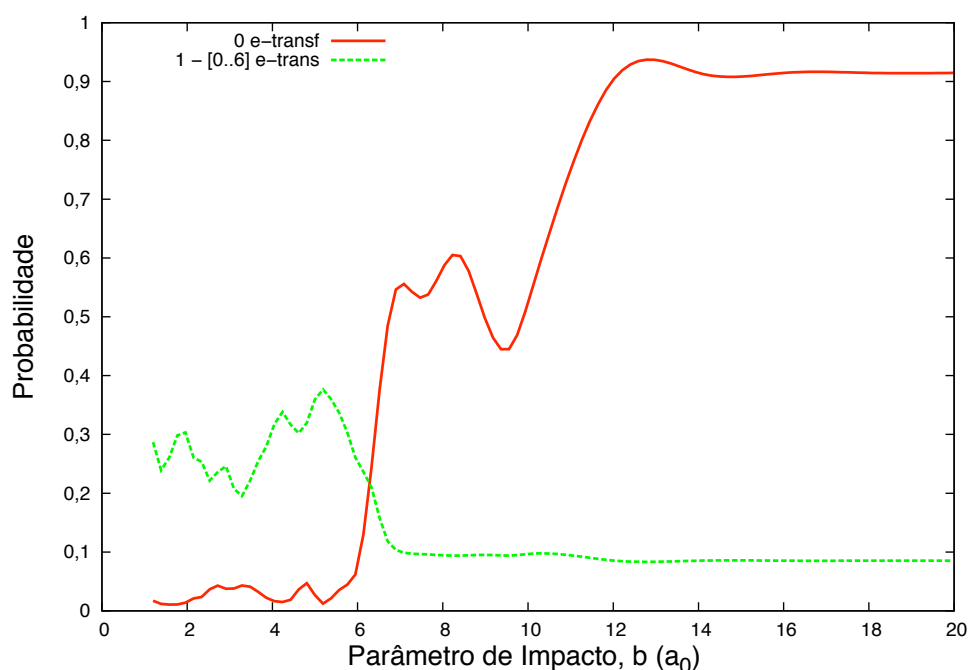


Figura 4.5 Probabilidade média da não transferência elétrons (linha vermelha) e do resíduo da projeção (linha verde) na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 30 keV.

Para altos valores de parâmetro de impacto ($b > 12 a_0$), o íon está suficientemente afastado do metano a ponto de ser plausível admitir que não há transferência de elétrons, e mesmo assim a probabilidade de não transferência fica em torno de 91%. Como de acordo com o algoritmo da projeção esse valor é determinado de forma precisa, associa-se os 9% restante da probabilidade com outros efeitos de não transferência, como, por exemplo, troca de energia entre o metano e o íon, favorecendo a excitação eletrônica sem o efeito da transferência. Essa percentagem associada a outros efeitos pode, numa boa aproximação, ser estendida para todo o intervalo de valores de parâmetro de impacto, permitindo que a diferença entre a probabilidade do resíduo da projeção - que corresponde a probabilidade total (1) menos a probabilidade calculada, (valores da linha verde na figura 4.5) - e a probabilidade de outros efeitos (9%) constitua uma parcela da probabilidade de transferência de mais de três elétrons. O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao sistema com o íon de oxigênio (figura 4.5) : 9% da probabilidade associada a efeitos de não transferência de elétrons para qualquer valor de parâmetro de impacto.

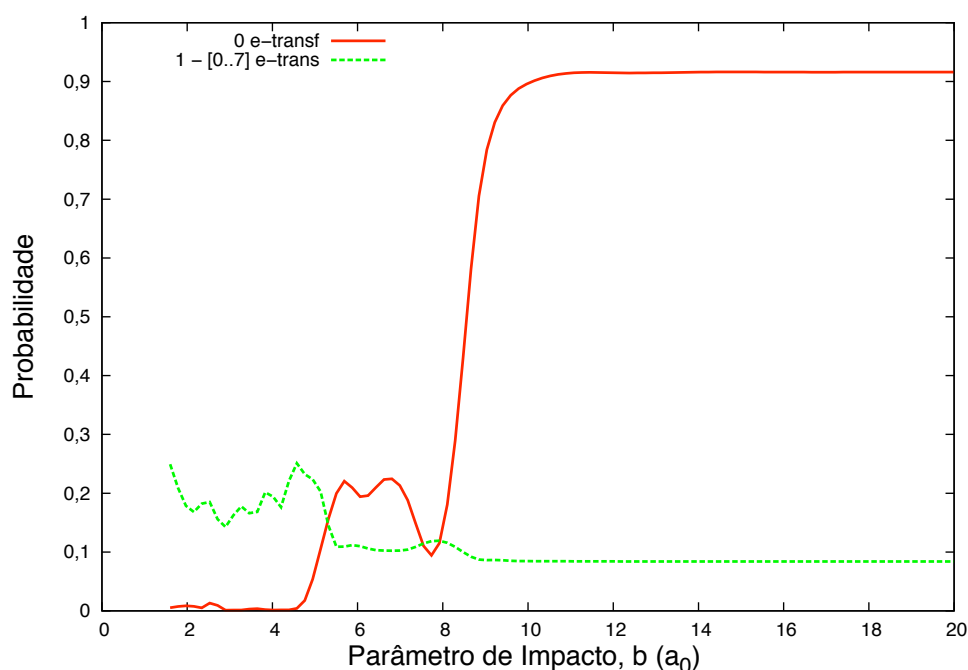


Figura 4.6 Probabilidade média da não transferência elétrons (linha vermelha) e do resíduo da projeção (linha verde) na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 35 keV.

Assim, a partir dos valores das probabilidades de transferência de 0, 1, 2 e 3 elétrons e da probabilidade associada a outros efeitos, é possível determinar o valor aproximado da probabilidade de transferência envolvendo mais de três elétrons, simplesmente subtraindo de 1 o somatório dos valores das probabilidades de transferência de 0, 1, 2 e 3 elétrons para os respectivos parâmetros de impacto e 0,09 referente a probabilidade de outros efeitos. Tal resultado é representado na figura 4.7.

Para o sistema com N^{6+} , o valor das probabilidades de transferência para mais de 3 elétrons apresenta um intervalo aproximado entre 0,2 e 0,3 para parâmetros de impacto menores que $6 a_0$, comparável com as probabilidades apresentadas na transferência de dois elétrons no gráfico 4.3 - intervalo entre 0,25 e 0,3 -, e superior aos associados a transferência de 1 e 3 elétrons, representados nas figuras 4.4 - intervalo de probabilidade entre 0,1 e 0,25 - e 4.2 - entre 0,1 e 0,2 - respectivamente. Isto evidencia a importância da transferência de mais de 3 elétrons, e consequentemente enaltece os efeitos da explosão Coulombiana para valores de parâmetro de impacto menores que $6 a_0$.

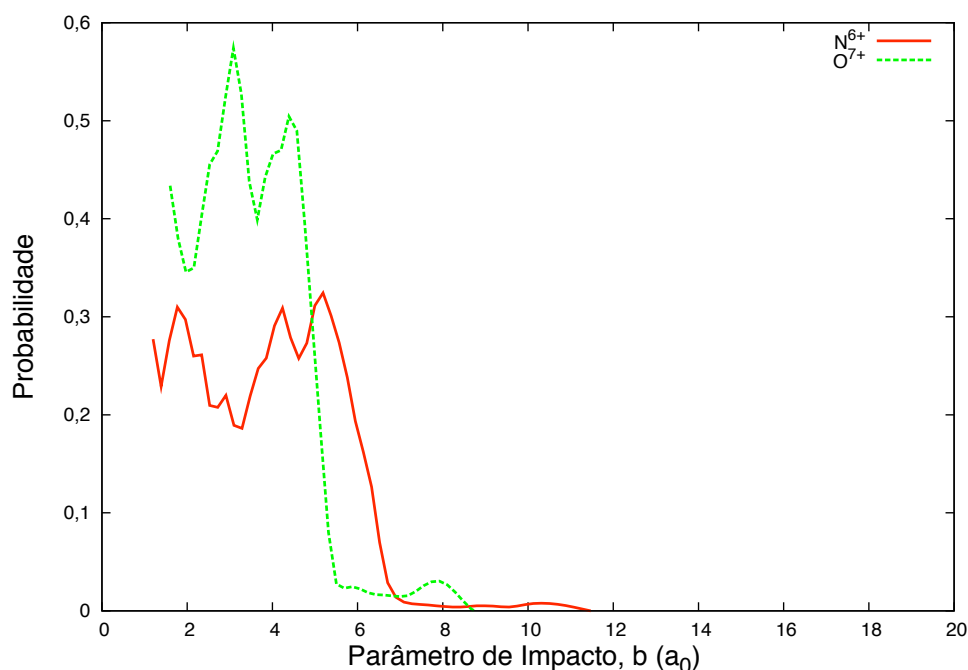


Figura 4.7 Probabilidade média para transferência de mais de três elétrons nas colisões $N^{6+} + CH_4$ e $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energias iguais a 30 keV e 35 keV, respectivamente.

Na colisão entre O^{7+} e metano, o valor da probabilidade de transferência de mais de 3 elétrons descritos na figura 4.7, para parâmetros de impacto menor que $6 a_0$, apresenta valores superiores - aproximadamente entre 0,35 e 0,6 - aos vistos nas demais transferências: intervalo de 0,1 e 0,3 para transferência de 1 elétron; 0,1 e 0,25 para 2 elétrons e 0,02 e 0,3 para 3 elétrons, o que demonstra a grande tendência para a explosão Coulombiana.

A figura 4.7 também evidencia uma diferença significativa entre os valores das probabilidades envolvendo as reações de colisão dos íons N^{6+} e O^{7+} no CH_4 , para parâmetros de impacto menores que $6 a_0$: enquanto que para a reação envolvendo N^{6+} o valor da probabilidade varia entre 0,2 e $\cong 0,3$, para a reação com O^{7+} a variação situa-se num intervalo entre 0,34 e 0,6.

Pelo fato de que provavelmente a partir da transferência de 4 ou mais elétrons a explosão Coulombiana ocorra, e considerando que o valor da probabilidade para esse evento tem relevância significativa na colisão dos íons no metano, é plausível associar a diferença dos resultados experimentais com a discrepância entre os valores das probabilidades apresentado na figura 4.7 para as reações.

Ao longo de todos os gráficos até o momento apresentados, é possível verificar picos de pequena amplitude, provavelmente originados do fato de que a quantidade de orientações escolhidas para a determinação do valor médio das probabilidades de transferência não foi suficiente para garantir uma suavidade, mas foi suficiente para a descrição adequada da reação.

As figuras 4.8-4.13 apresentam as probabilidades de transferência de 1, 2 e 3 elétrons para algumas orientações do metano (EI, FI e HII). As figuras 4.14-4.15 mostram, seguindo o mesmo raciocínio aplicado na figuras 4.5 e 4.6, que os efeitos de não transferência eletrônica representam 9% da probabilidade total da projeção. Assim, para a transferência de mais de 3 elétrons, o valor da probabilidade, representada pelas figuras 4.16-4.17, é calculada subtraindo de 1 as probabilidades de transferência de 0, 1, 2, 3 elétrons e dos efeitos de não transferência.

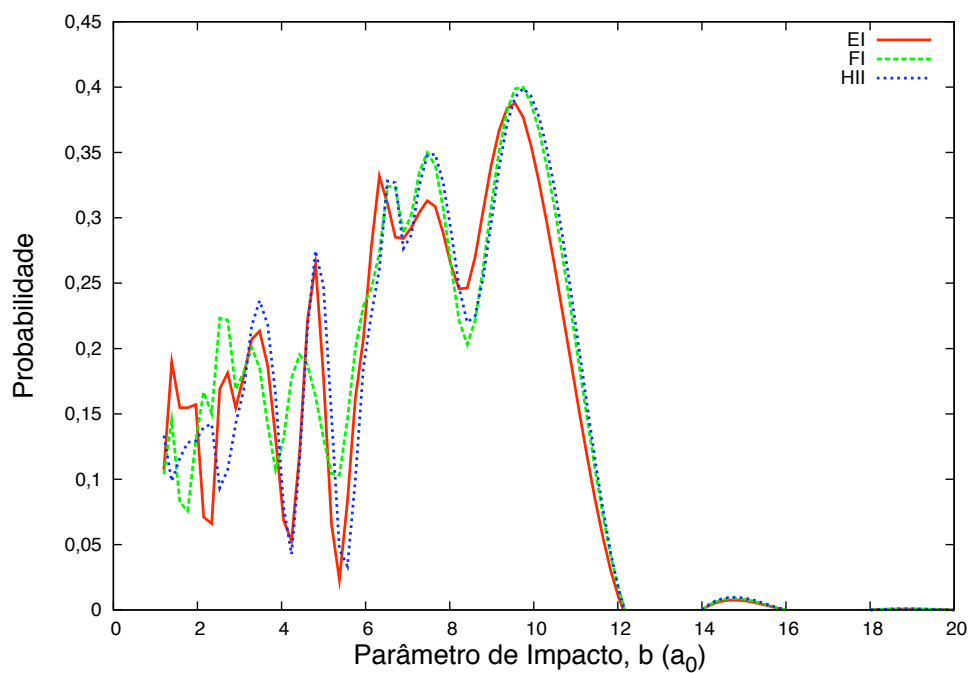


Figura 4.8 Probabilidade de transferência de um elétron para as orientações relevantes na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 30 keV.

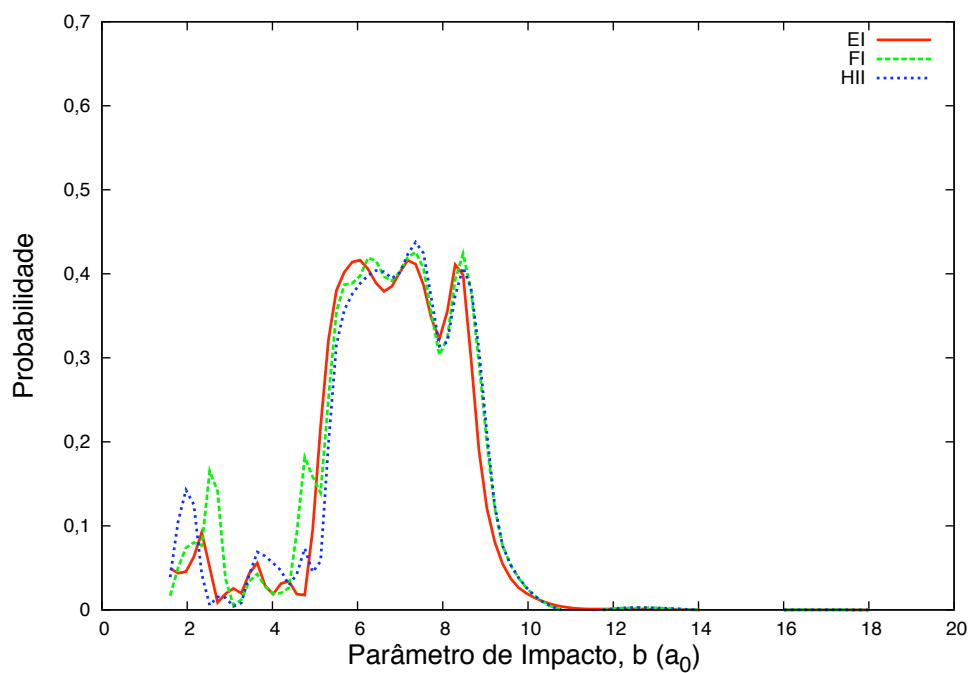


Figura 4.9 Probabilidade de transferência de um elétron para as orientações relevantes na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 35 keV.

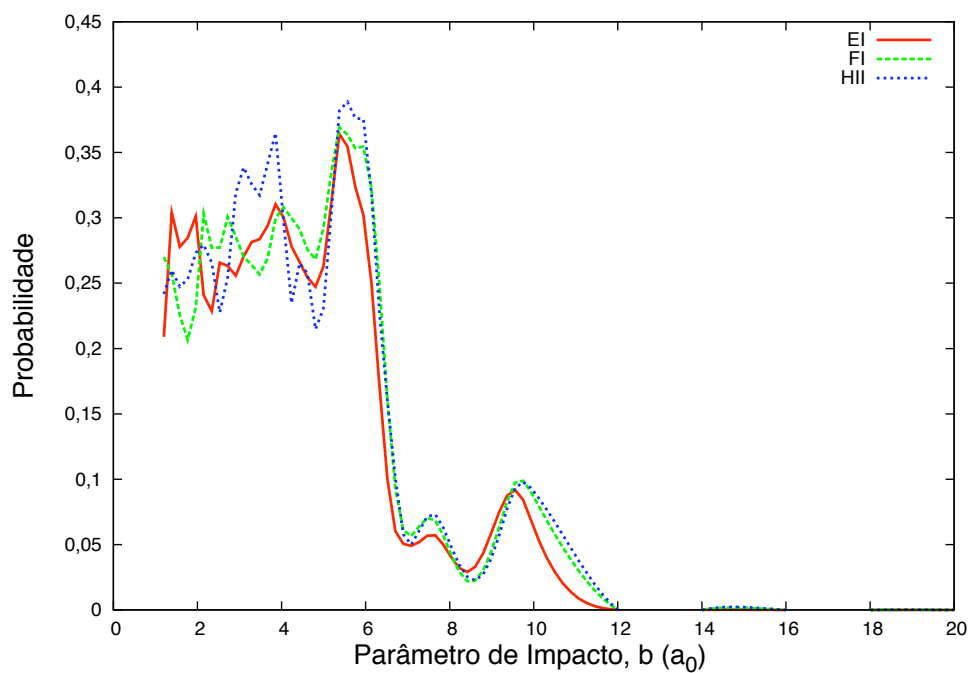


Figura 4.10 Probabilidade de transferência de dois elétrons para as orientações relevantes na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 30 keV.

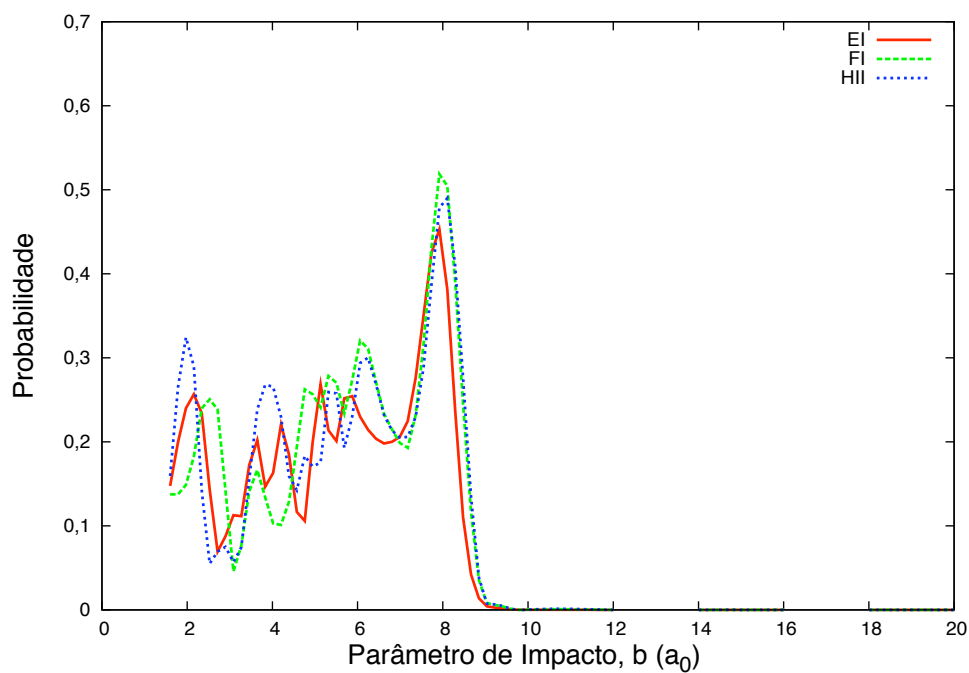


Figura 4.11 Probabilidade de transferência de dois elétrons para as orientações relevantes na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 35 keV.

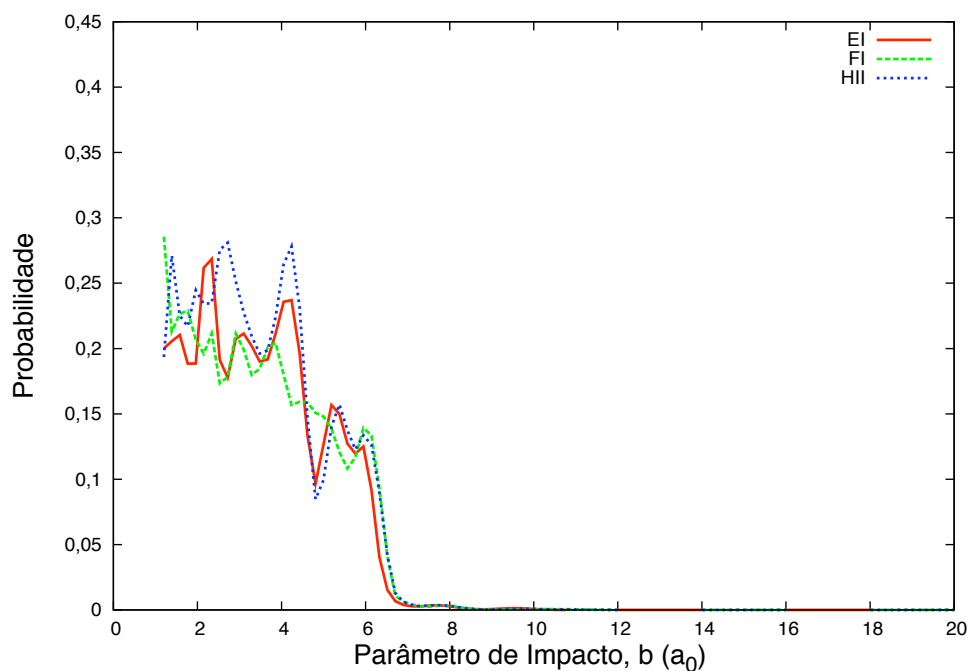


Figura 4.12 Probabilidade de transferência de três elétrons para as orientações relevantes na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 30 keV.

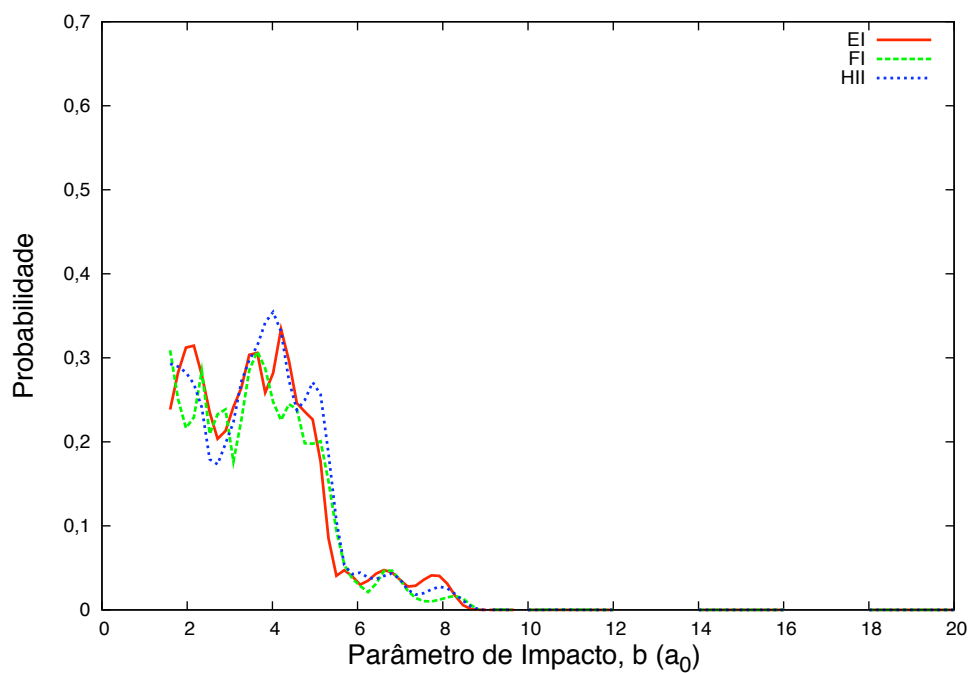


Figura 4.13 Probabilidade de transferência de três elétrons para as orientações relevantes na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 35 keV.

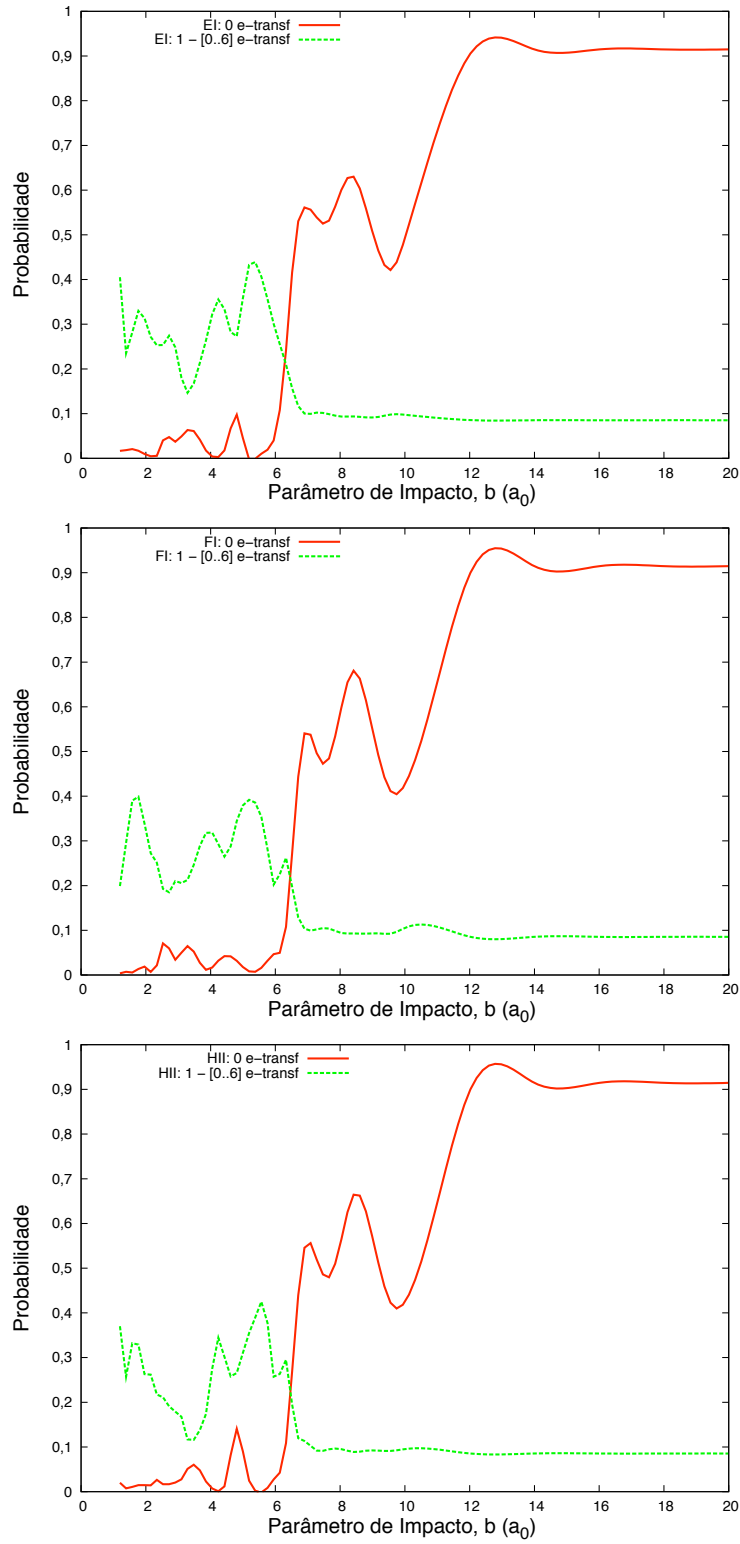


Figura 4.14 Probabilidade média da não transferência de elétrons (linha vermelha) e do resíduo da projeção (linha verde) para as orientações relevantes na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 30 keV.

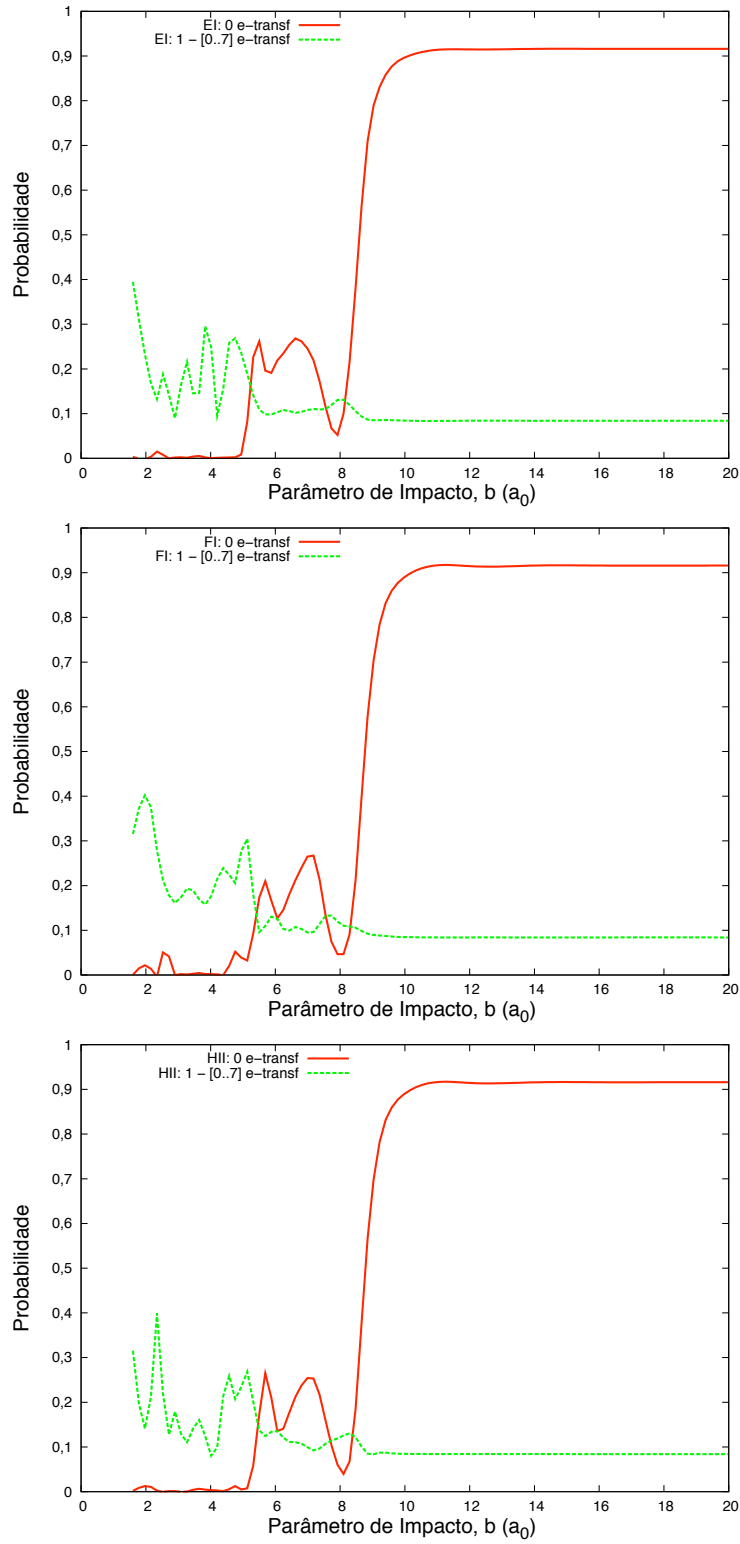


Figura 4.15 Probabilidade média da não transferência de elétrons (linha vermelha) e do resíduo da projeção (linha verde) para as orientações relevantes na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 35 keV.

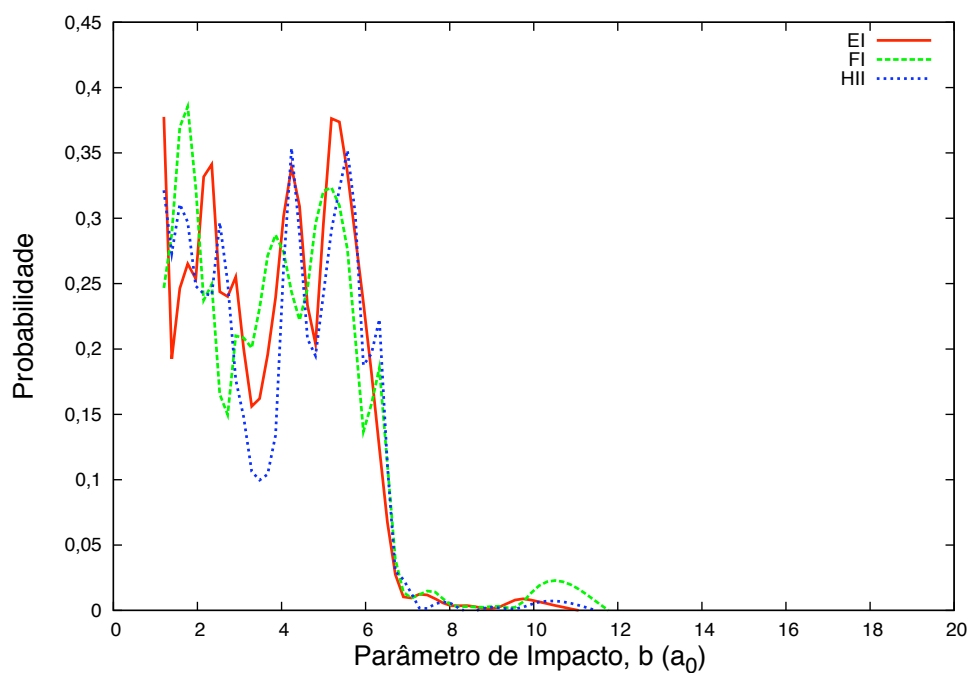


Figura 4.16 Probabilidade de transferência de mais de três elétrons para as orientações relevantes na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 30 eV.

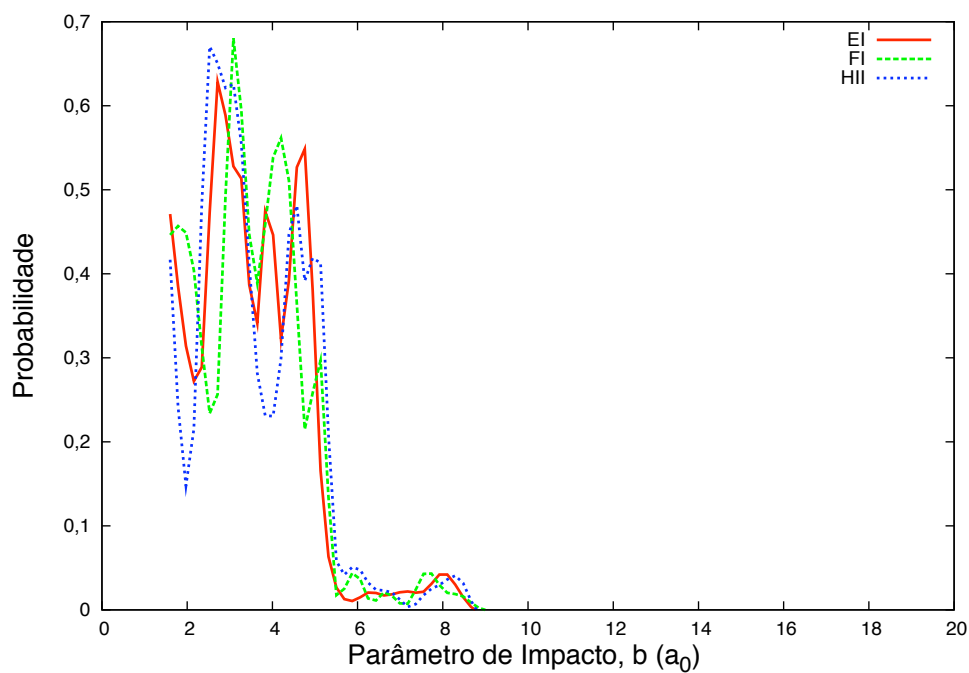


Figura 4.17 Probabilidade de transferência de mais de três elétrons para as orientações relevantes na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do parâmetro de impacto para energia igual a 35 keV.

Numa análise desses resultados, é possível notar que as probabilidades de transferência entre as diferentes configurações apresentam alguma discrepância apenas nas regiões de baixo valor do parâmetro de impacto ($b < 5 a_0$ para N^{6+} e $b < 6 a_0$ para O^{7+}). As mesmas conclusões são obtidas caso todas as orientações fossem representadas.

A tabela 4.2 apresenta o valor médio em relação às orientações do metano para a seção de choque de transferência de elétrons, em unidades de 10^{-16} cm^2 , das reações $N^{6+} + \text{CH}_4$ e $O^{7+} + \text{CH}_4$. O maior valor referente a seção de choque de transferência de 1 elétron para o N^{6+} , que corrobora com a figura 4.2, em que esse mesmo íon apresenta maiores probabilidades em regiões de maior valor do parâmetro de impacto, a princípio vai contra a intuição, pois era esperado que o íon de maior carga, no caso o O^{7+} , tivesse maior facilidade de transferência de carga. Outro fato importante é que apesar dos valores das probabilidades de transferência de mais de três elétrons ser significativa quando comparada com as demais probabilidades, a mesma correspondência não pode ser associada a seção de choque, indicando que a importância da transferência de mais de 3 elétrons não deve estar super-estimada, pela inspeção visual do gráfico 4.7.

Tabela 4.2 Valor médio em função das orientações do metano da seção de choque de transferência de elétrons em unidades de 10^{-16} cm^2 , para as reações $N^{6+} + \text{CH}_4$ e $O^{7+} + \text{CH}_4$

	N^{6+}	O^{7+}
1 elétron	100,78	69,49
2 elétrons	50,39	52,47
3 elétrons	21,05	23,88
+3 elétrons	32,82	36,28

Com esse projeto surge a possibilidade de verificar se a carga de Mulliken é uma informação confiável na análise de sistemas que envolvem a transferência de mais de um elétron, a partir da comparação com a carga obtida das projeções, definida por:

$$M_{proj}(b) = \sum_{n=2} (n-1)P_n(b) \quad (4.5)$$

em que n corresponde ao número de elétrons presente no projétil e $P_n(b)$ é a média

das probabilidades em função do parâmetro de impacto.

Nessa análise, representada na figura 4.18, é possível verificar uma concordância da carga de Mulliken com a gerada pelas projeções, mostrando que é plausível algumas análises apenas por Mulliken, mas evitadas nesse trabalho devido às limitações desse tipo de tratamento. É preciso ressaltar que para esse gráfico apenas as probabilidades calculadas pelo algoritmo de projeção foram utilizadas, ou seja, parte da probabilidade não calculada, descrita nas figuras 4.6 e 4.5, que não está associada a outros efeitos da dinâmica, não é aplicada por não se saber a que tipo de transferência - 4, 5, 6 ou 7 elétrons, este último apenas para o sistema com O^{7+} - está associada. Isto leva a crer que caso a projeção seja estendida a fim de zerar a probabilidade não calculada, a concordância entre a carga de Mulliken e a carga das projeções deva ser mais acentuada.

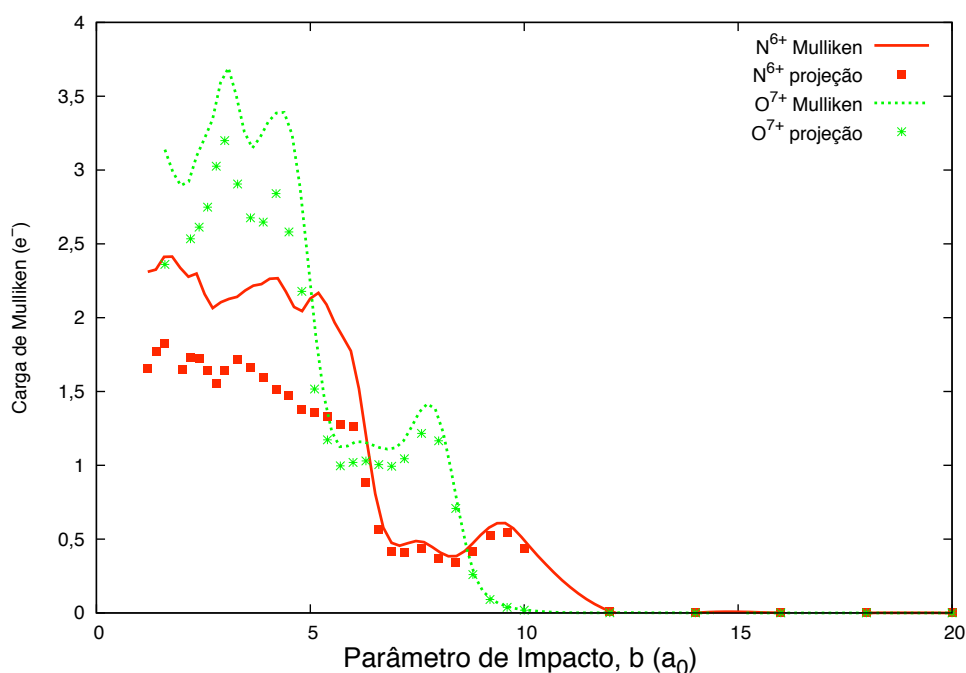


Figura 4.18 Carga de Mulliken e carga obtida a partir das projeções em função do parâmetro de impacto, para as reações $N^{6+} + CH_4$ e $O^{7+} + CH_4$ com energias de 30 keV e 35 keV, respectivamente.

Com os dados obtidos ainda é possível fazer uma análise da relaxação nuclear e verificar se o tempo de resposta correspondente a variação na geometria da molécula de metano com respeito a transferência eletrônica pode estar relacionado com as

diferenças observadas entre os íons nos resultados experimentais.

As figuras 4.19 a 4.26 mostram a variação da população de Mulliken e do desvio da raiz quadrada da distância média (RMSD do inglês *Root Mean Square Deviation*) em função do tempo, este em unidades atômicas (τ_0). Foram selecionados quatro parâmetro de impacto da configuração EI do metano para cada uma das reações, correspondentes as probabilidades máximas para a transferência de 1, 2, 3 ou mais elétrons (indicado por 3+): no sistema com N^{6+} os valores de b associados foram 9,6; 5,4; 1,6 e 2,0 a_0 para transferência de 1, 2, 3 e 3+, respectivamente; na colisão envolvendo O^{7+} os valores de b foram 7,1; 7,6; 3,6 e 3,0 a_0 para transferência de 1, 2, 3 e 3+, respectivamente.

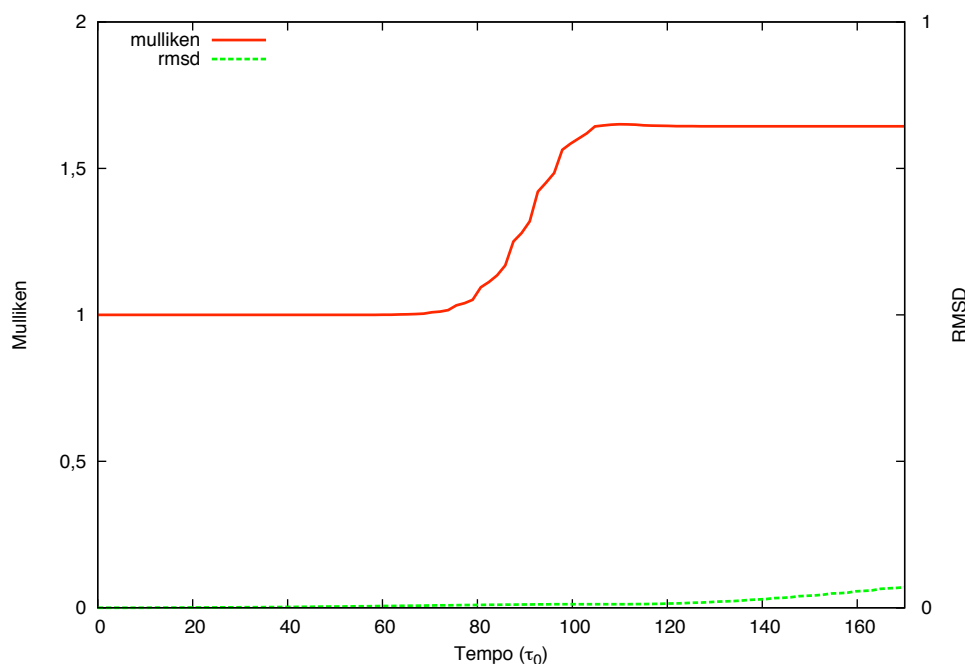


Figura 4.19 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 30 keV e parâmetro de impacto igual a 9,6 a_0 .

Em todos os gráficos é possível notar semelhança de comportamento com respeito ao tempo de resposta de relaxação nuclear: a variação na população de Mulliken inicia aproximadamente em 70 τ_0 , com o RMSD variando após 80 τ_0 , indicando um tempo de 10 τ_0 para relaxação nuclear. Apesar desse resultado não dar indícios sobre as diferenças observadas experimentalmente, constitui um interessante dado sobre o tempo de resposta da molécula de metano. Outro ponto importante é que

numa mesma reação, para menores valores de parâmetro de impacto, a deteriorização da molécula de metano é maior, isso é facilmente explicado pelo fato de que para parâmetros de impacto menores a influência do íon é mais sentida pela molécula, devido a uma maior proximidade entre eles.

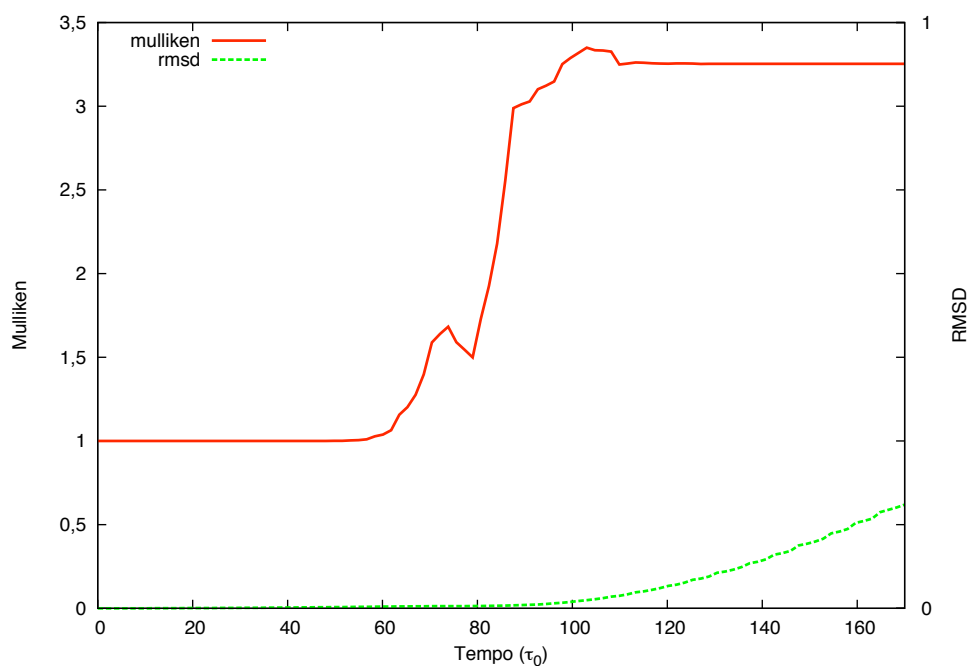


Figura 4.20 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 30 keV e parâmetro de impacto igual a $5,4 a_0$.

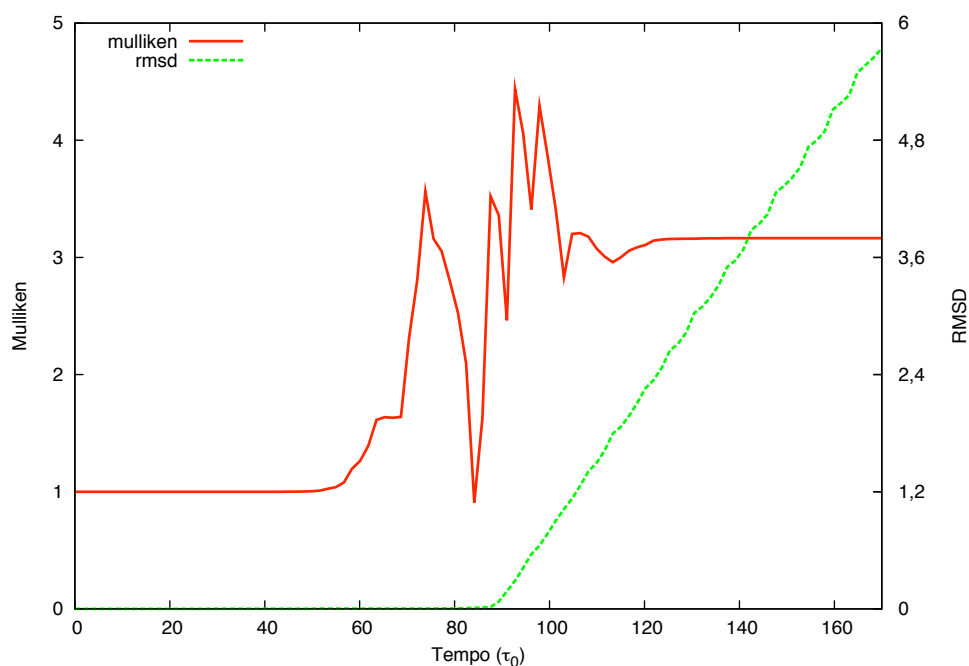


Figura 4.21 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 30 keV e parâmetro de impacto igual a $1,6 a_0$.

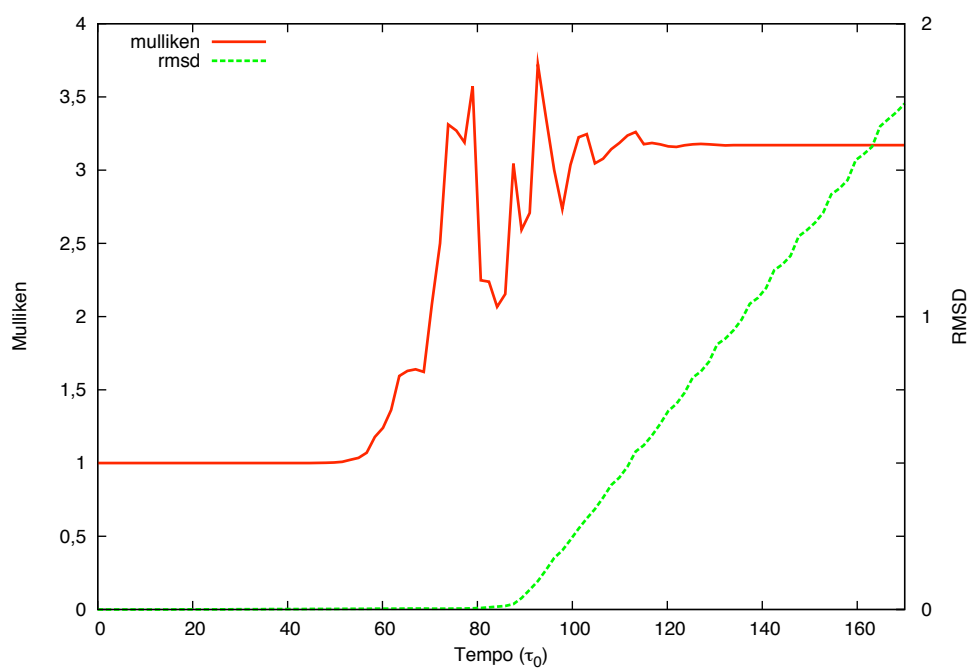


Figura 4.22 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $N^{6+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 30 keV e parâmetro de impacto igual a $2,0 a_0$.

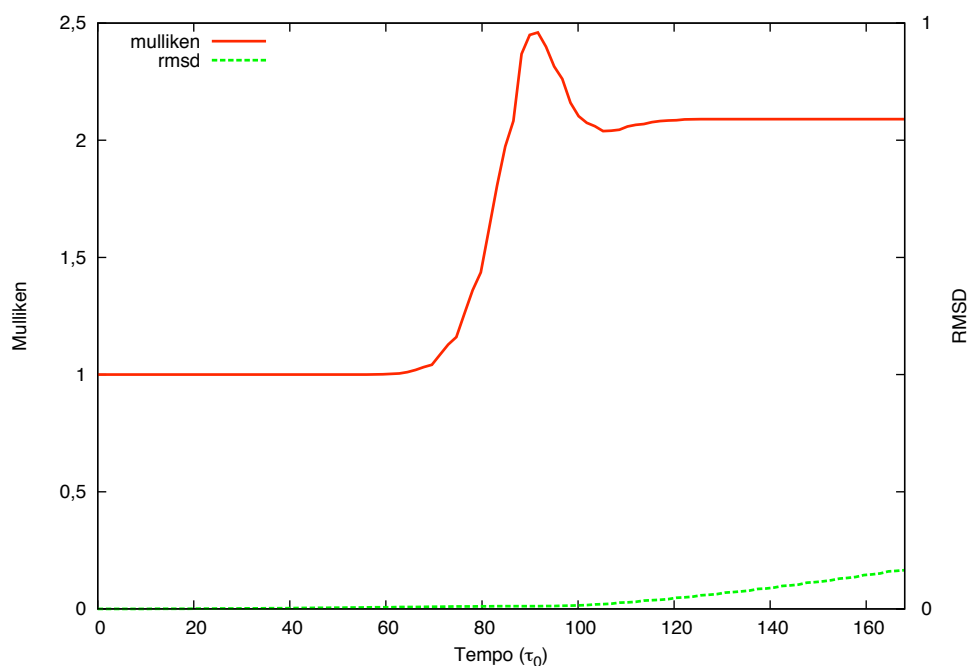


Figura 4.23 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 35 keV e parâmetro de impacto igual a $7,2 a_0$.

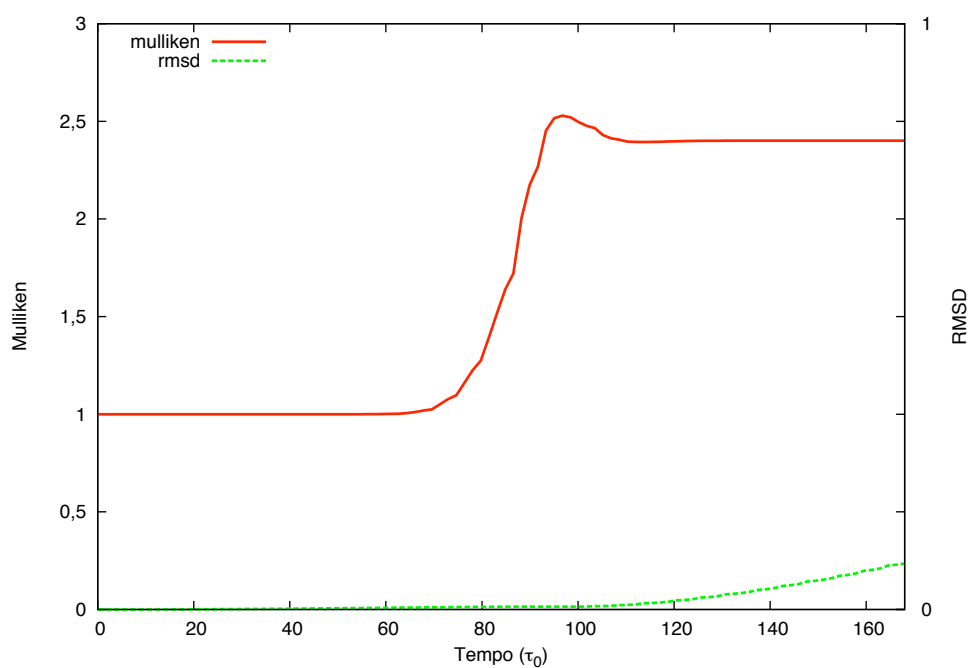


Figura 4.24 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 35 keV e parâmetro de impacto igual a $7,6 a_0$.

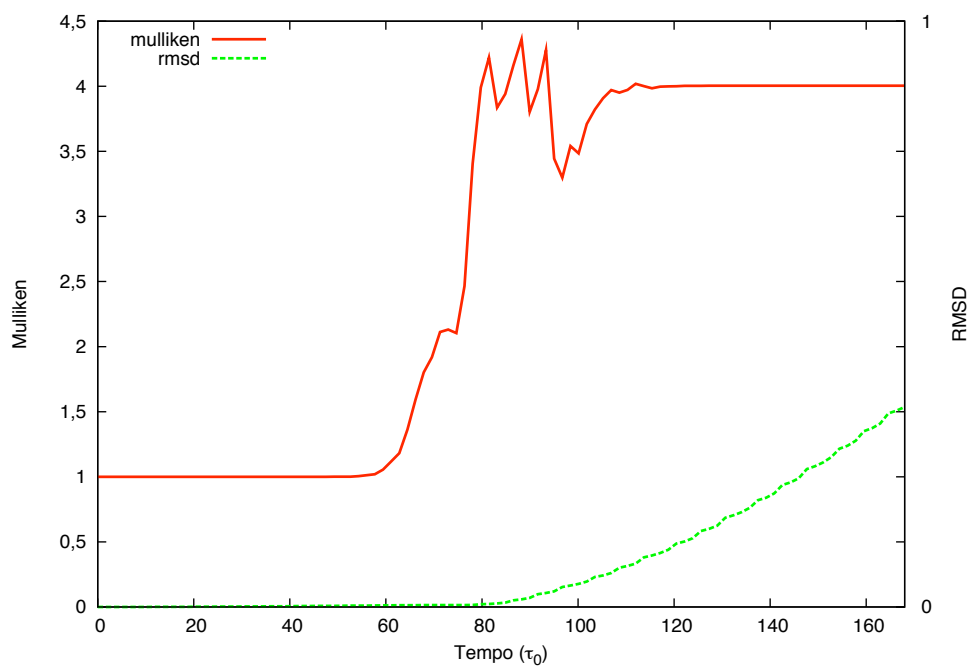


Figura 4.25 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 35 keV e parâmetro de impacto igual a $3,6 a_0$.

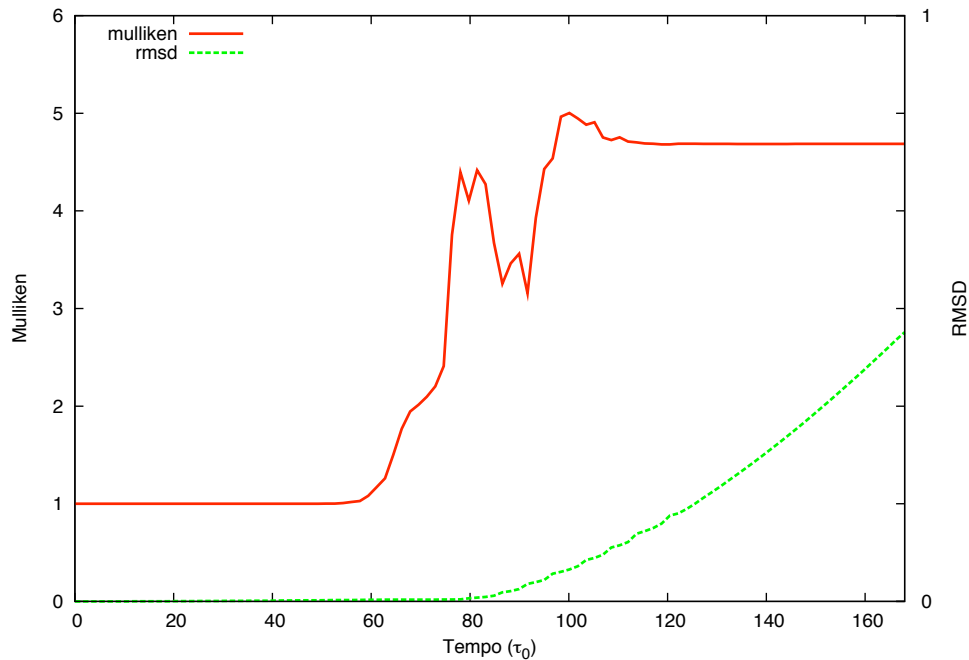


Figura 4.26 Variação da população de Mulliken e RMSD na colisão $O^{7+} + CH_4$ em função do tempo para energia igual a 35 keV e parâmetro de impacto igual a $3,0 a_0$.

4.5 Conclusão

Apesar dos íons N^{6+} e O^{7+} serem sistemas de um elétron bastante similares, ficou demonstrado, tanto em trabalhos experimentais [JCF⁺08, JSF⁺09] como no desenvolvimento teórico aqui apresentado, que a colisão desses íons com metano apresentam diferenças bastante significativas. Essas diferenças estão provavelmente relacionadas com as discrepâncias encontradas nos valores de probabilidade de transferência de elétrons entre as duas reações: enquanto que o íon O^{7+} apresenta alta probabilidade para transferência de mais de 3 elétrons, o que tem maior influência na explosão Coulombiana, o íon N^{6+} apresenta maior probabilidade para a transferência de 1 elétron, o que acarreta uma diferença na fragmentação do metano, como descrito nos trabalhos experimentais.

Com esse trabalho também foi possível verificar que a carga de Mulliken é um dado que pode vir a ser explorado em reações que envolvam transferência de mais de um elétron, apesar de não fornecer informações tão detalhadas quanto as relacionadas a probabilidade de transferência obtida pela projeção. Além disso, o projeto também permite uma análise inicial na determinação do tempo de relaxação nuclear.

4.6 Perspectiva

Como extensão do trabalho, prevê-se a análise detalhada das trajetórias que levam às transferências de 1, 2, 3 e mais elétrons, visando determinar os tempos médios para transferência de elétron(s) com base na variação temporal das cargas atômicas obtidas com a análise populacional de Mulliken, assim como realizar análises detalhadas dos íons de CH_4 gerados nas colisões, principalmente a redistribuição de energia vibracional e a dissociação (fragmentação) das espécies ionizadas, a partir da extensão do tempo de dinâmica. Ainda como futuros objetivos, tem-se realizar cálculos para os íons C^{5+} e F^{8+} e confirmar se o raio de estruturas hidrogenóides influenciam a transferência de elétrons para intervalos maiores de parâmetro de impacto, além de cálculos sem acoplamento elétron-núcleo para verificar a sua influência nas transferências de 1, 2, 3 e mais elétrons, assim como na relaxação nuclear.

CAPÍTULO 5

Colisões de C^{3+} , O^{3+} e Si^{3+} com H

"Wanna hit on me? C'mon"

—PAULIE (Rocky, 1976)

O átomo de hidrogênio é o elemento mais abundante em plasmas, seja terrestre ou não, sendo a captura do seu elétron por íons campo de extensiva análise, tanto por meios teóricos como experimentais, bastante explorado na astrofísica [Ste75].

Dentre os estudos experimentais, um que chama a atenção é o realizado por Bruhns *et. al.* [BKS⁺08], que realiza a colisão dos íons Si^{3+} (configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), C^{3+} (configuração eletrônica: $1s^2 2s^1$) e O^{3+} (configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^1$) com o átomo de hidrogênio. O ponto interessante do trabalho é que apesar dos íons simularem sistemas semelhantes - único elétron efetivo e de mesma carga, $3+$ - os valores encontrados para a seção de choque de transferência de carga apresenta diferenças significativas, sendo o íon O^{3+} o que apresenta valores mais discrepantes dos demais. Num primeiro momento, uma possível justificativa está baseada na configuração eletrônica: enquanto o elétron de valência do carbono ($2s^1$) e do silício ($3s^1$) encontra-se em orbitais de camadas isoladas (2 e 3, respectivamente), o elétron de valência do oxigênio encontra-se no orbital $2p$, ou seja, numa camada (2) com o orbital s - preenchido, sendo a interação desses elétrons um termo que pode influenciar na transferência de carga. Entretanto, vale ressaltar que até mesmo as seções de choque de transferência de carga com os íons Si^{3+} e C^{3+} apresentam comportamentos diferentes. Esses resultados levam a crer que os elétrons das camadas mais internas dos íons exerçam algum efeito sobre os valores da seção de choque de transferência de carga, sendo assim de interesse o estudo teórico desses sistemas.

O trabalho aqui desenvolvido faz uma análise teórica da reação de transferência de elétron entre os íons Si^{3+} , C^{3+} e O^{3+} e o átomo de hidrogênio com energias dos projéteis entre 0,04 e 10,0 keV, aplicando a teoria END implementada no programa ENDyne, que corresponde a aproximação END-1. O grande diferencial desse projeto

com relação às outras análises teóricas realizadas diz respeito a forma de considerar os elétrons das camadas mais internas: enquanto que nos trabalhos disponíveis na literatura [WHN⁺06, EHMR91, TL99, WSTCo3] os elétrons das camadas internas são representados por potenciais a fim de reduzir o problema a um sistema com um ou dois elétrons, a análise por dinâmica de elétron-núcleo além de considerar explicitamente todos os elétrons, permite o acoplamento dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, que, como mostrado em outros trabalhos, é de extrema importância na obtenção de resultados qualitativos e quantitativos coerentes com os valores experimentais da probabilidade de transferência de carga e seção de choque.

5.1 Metodologia

Durante a colisão, os projéteis podem doar ou receber elétron do alvo, devido a interação que ocorre na reação entre os íons e o hidrogênio. Assim, para se entender o sistema, é preciso compreender o processo de transferência de elétrons. Como ponto de partida determina-se quantos elétrons estão presentes nos íons após a colisão, e como apenas um único elétron está envolvido no processo de transferência, a população de Mulliken, e não a projeção da função de onda assintótica nos estados estacionários, será suficiente um bom indicativo na obtenção de informação referente a transferência de elétrons. Associando a população de Mulliken a probabilidade de transferência de elétrons, P_{trans} , é possível determinar o valor da seção de choque total de transferência de elétrons, σ_{trans} :

$$\sigma_{trans} = 2\pi \int_0^\infty P_{trans} b db, \quad (5.1)$$

em que b corresponde ao parâmetro de impacto. E com os valores da seção de choque é possível interpretar o sistema em função da transferência de elétrons.

Para a dinâmica, o conjunto de funções de base aplicado na representação do átomo de hidrogênio foi STO-3G, acrescida com duas funções s- e uma p-, introduzidos para aprimorar a descrição da polarização do átomo, do dipolo induzido pela interação com os íons e possíveis processos de excitação. Como o hidrogênio apresenta um único elétron, esse conjunto se mostra mais que suficiente para uma boa representação. As funções de base para C^{3+} e O^{3+} foram aug-cc-pVDZ, enquanto que para o íon Si^{3+} o conjunto selecionado foi cc-pVDZ, com a exclusão das funções d-, pois sua contribuição no processo de transferência de carga em baixas energias é

muito pequena. A escolha de em conjunto de função de base menor para o Si^{3+} se deve ao fato de que o cálculo com o conjunto aug-cc-pVDZ seria bastante demorado quando comparado com os demais íons, pois o número de elétrons do Si^{3+} (11) é bem superior ao dos outros íons (3 para C^{3+} e 5 para O^{3+}). Cálculos com algumas variações no conjunto de funções de base foram realizados, como, por exemplo, inclusão de funções difusas, mas nenhuma mudança significativa foi observada.

Inicialmente, tanto o hidrogênio quanto os íons encontram-se no estado fundamental, e como tanto os projéteis quanto o alvo são átomos, os seus posicionamentos iniciais foram sobre o eixo de coordenada Z, com o H localizado na origem do sistema, e os íons a uma distância de $25 a_0$. No entanto, para os caso do O^{3+} , o elétron no orbital 2p pode estar orientado em qualquer um dos três eixos cartesianos (X, Y, Z), dessa forma, três são as configurações iniciais: H ainda na origem do sistema e O^{3+} no eixo X, Y ou Z. Com isso o valor médio da seção de choque de transferência de carga envolvendo as três orientações foi utilizada com o valor da seção de choque de transferência de carga para o projétil O^{3+} .

Quanto aos parâmetros de impacto, o valor da coordenada X que representa a distância do íon ao eixo Z (no caso do O^{3+} quando este se encontra inicialmente sobre o eixo Z), ao total são utilizados 50 diferentes valores, variando de 0,01 a $20,0 a_0$, com alta granularidade entre 0,01 e $3,0 a_0$ (24 pontos), média entre $3,0$ e $10,0 a_0$ (21 pontos) e baixa entre $10,0$ e $20,0 a_0$ (5 pontos).

Como os projéteis e o alvo apresentam-se inicialmente no estado fundamental, suas configurações eletrônicas correspondem a dubletos. Sendo assim, situações envolvendo singleto (spin dos elétrons do íon e do H são inicialmente os mesmos) e tripleto (spin dos elétrons do íon e do H são inicialmente opostos) foram estudadas. Com isso, o valor da seção de choque de transferência de carga (σ_{total}) é dado por uma média ponderada dos valores da seção de choque de transferência de carga do tripleto ($\sigma_{tripleto}$) e singleto ($\sigma_{singleto}$):

$$\sigma_{total} = \frac{1}{4} * \sigma_{singleto} + \frac{3}{4} * \sigma_{tripleto} \quad (5.2)$$

O intervalo de energia estudado nessas reações tem como limite superior a ionização, pois a implementação dessa contribuição no código ENDyne encontra-se em fase de desenvolvimento, fazendo com que apenas energias de até $10,0 \text{ keV}$ fossem consideradas. Além disso, a probabilidade de transferência de elétron dos íons para o H nesses sistemas é muito baixa, e dessa forma apenas o processo de transferência do elétron do alvo para os projéteis é levado em consideração.

5.2 Resultados e Discussões

A figura 5.1 apresenta resultados teóricos e experimentais para os valores da seção de choque de transferência de carga entre Si^{3+} e H. É possível verificar uma boa concordância entre os valores experimentais e os obtidos com teoria END-1 a partir do programa ENDyne. O método com cálculo por *close coupling* para orbitais moleculares (MOCC do inglês *molecular-orbital close-coupling*), realizado por Wang *et al.* [WHN⁺06], não inclui os termos relacionados ao ETF, mas utiliza termos não-adiabáticos através do acoplamento radial, apresenta resultados condizentes com os experimentais apenas para energias inferiores à 200 eV/u. Por outro lado, o método de trajetórias clássicas de Monte Carlo (CTMC do inglês *classical-trajectory Monte Carlo*), baseado no mecanismo estocástico que dá nome ao método, está muito aquém dos resultados experimentais.

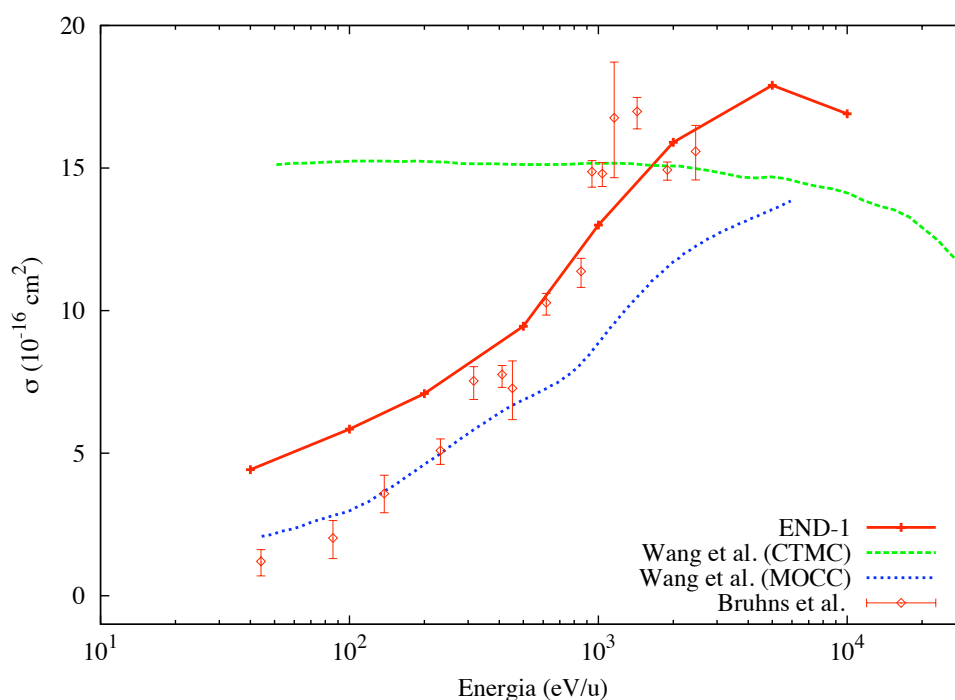


Figura 5.1 Seção de choque de transferência de carga para a colisão do íon Si^{3+} com hidrogênio em função da energia. Bruhns *et al.* [BKS⁺08] é resultado experimental, enquanto que Wang *et al.* [WHN⁺06] referem-se a cálculos utilizando os métodos de *close coupling* para orbitais moleculares (MOCC) e trajetórias clássicas de Monte Carlo (CTMC).

Devido a falta de dados experimentais e teóricos, assumiu-se que a população ao fim da dinâmica segue uma distribuição estatística das multiplicidades de spin, ou seja, há três vezes mais elementos na configuração eletrônica tripleto que singleto, pelo menos para altos valores de energia, quando o elétron transferido ao íon tem uma maior tendência a ocupar estados excitados, diferente para a situação de baixa energia, em que o estado fundamental é mais provável e consequentemente o estado singleto. A figura 5.2 mostra a razão entre a seção de choque de transferência de carga no estado tripleto e no estado singleto, e compara com o valor estatístico esperado. Nota-se que para baixas energias os resultados obtidos a partir da aproximação END-1 são bastante discrepante em relação ao valor estatístico, sendo a diferença reduzida a medida que se aumenta a energia. No entanto, os resultados ainda são estatisticamente mais consistentes que os apresentados por Wang *et. al.* [WHN⁺06], pois estão mais próximos do valor estatístico esperado para altas energias.

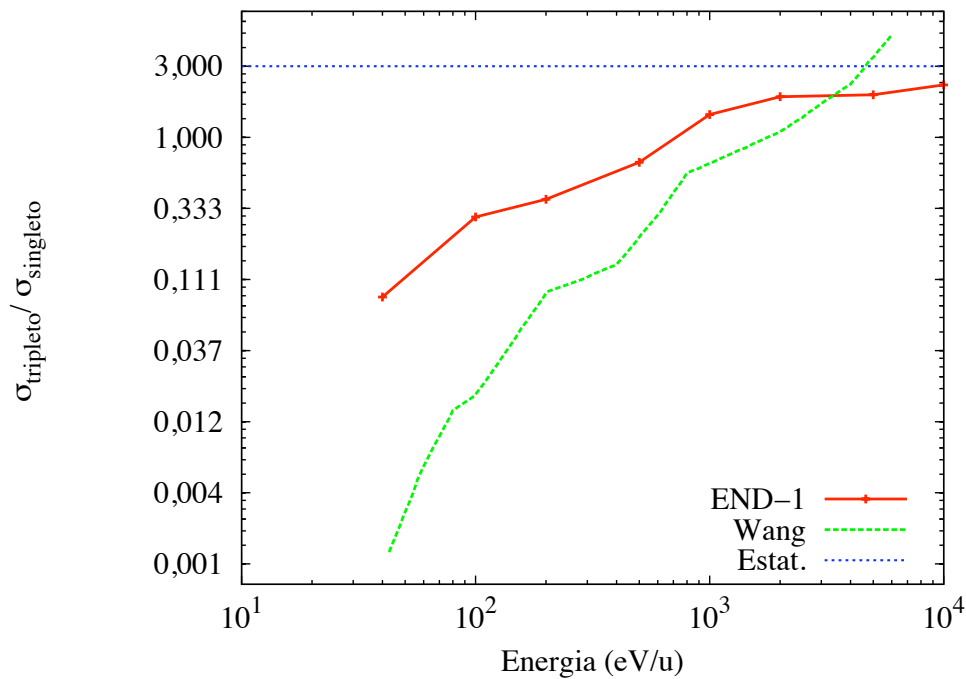


Figura 5.2 Razão entre a seção de choque de transferência de carga nos estados tripleto e singleto para a colisão do íon Si^{3+} com hidrogênio. Wang *et al.* [WHN⁺06] refere-se aos resultados teóricos obtidos com o método MOCC.

A figura 5.3 apresenta resultados teóricos e experimentais para os valores da seção de choque da reação de colisão do íon C^{3+} com hidrogênio, e, diferente da análise

com o Si^{3+} , estendeu-se a análise até o limite inferior de 0.1 eV/u. Uma análise dessa figura mostra uma boa concordância com os resultados experimentais apresentados nos trabalhos de Havener *et al.* [HMvEP95] e Phaneuf *et al.* [PMM78, PAMC82], para valores de energia acima de 10 eV/u. Os resultados obtidos com o método END-1 também apresentam semelhanças dos valores teóricos para alta energia, como no trabalho desenvolvido por Errea *et al.* [EHMR91] - cálculos baseados no método de expansão de orbital molecular com ETF's e acoplamento radial -, com os realizados por Tseng e Lin [TL99] - aplica uma formulação semi-clássica de *close-coupling* [FL91], em que os núcleos se movem sobre trajetórias clássicas, com aplicação de ETF's e termos referentes à acoplamento radial e rotacional, que de certa forma correspondem aos termos não-adiabáticos -, com os resultados apresentados por Bienstock *et al.* [BHBD82] e com o trabalho de Heil *et al.* [HBD81] - ambos com descrição adiabática quasi-molecular em que há a presença de acoplamento radial.

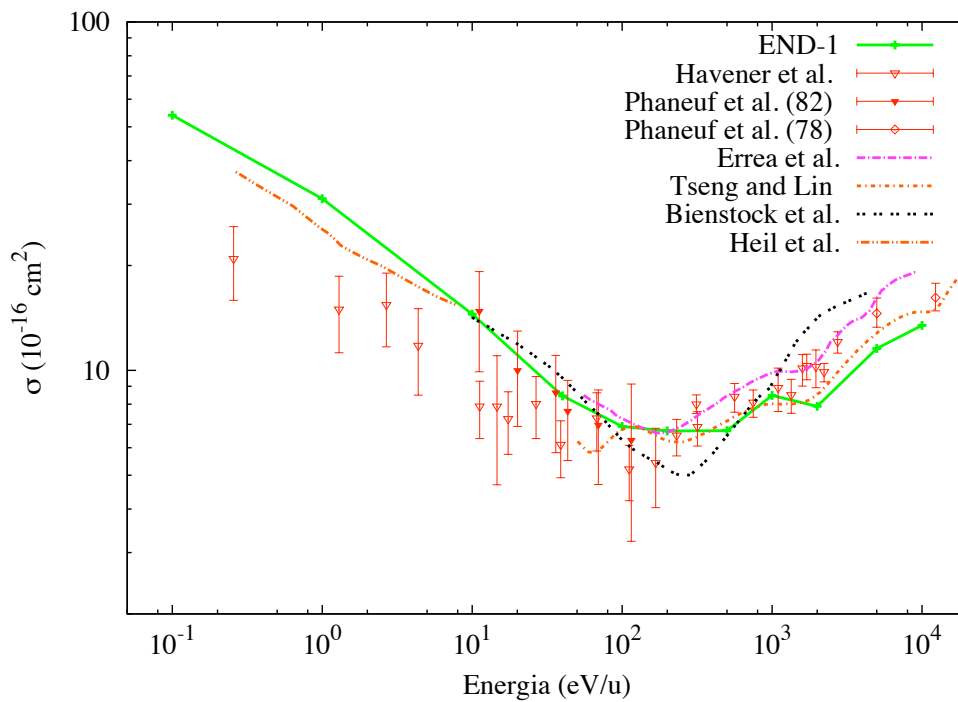


Figura 5.3 Seção de choque de transferência de carga para a colisão do íon C^{3+} com hidrogênio em função da energia. Havener *et al.* [HMvEP95] e Phaneuf *et al.* são resultados experimentais, enquanto que Errea *et al.* [EHMR91], Tseng e Lin [TL99], Bienstock *et al.* [BHBD82] e Heil *et al.* [HBD81] apresentam resultado teóricos.

Dando seqüência a análise da colisão $C^{3+} + H$, tem-se a figura 5.4, em que é apresentada o valor da probabilidade de transferência de carga multiplicada pelo parâmetro de impacto para a contribuição do tripleto, e comparado com outros valores teóricos, presentes nos trabalhos de Errea *et al.* [EHMR91] e Tseng e Lin [TL99]. Para pequenos valores de parâmetro de impacto, percebe-se uma grande discondância entre os valores calculados, no entanto a medida que se aumenta o valor do parâmetro de impacto, essa diferença praticamente desaparece, para o caso de energia igual a 500 eV/u, ou apresenta semelhança qualitativa, para os demais valores (50 eV/u e 2000 eV/u).

A figura 5.5 apresentada o valor da probabilidade de transferência de carga em função do tempo para a reação C^{3+} com hidrogênio, considerando apenas a contribuição do estado tripleto. A figura 5.5 (a) está associada a energia de 50 eV/u para b igual a: 7; 9 e 10,5 a_0 . Para o caso de menores valores do parâmetro de impacto, há uma maior oscilação da probabilidade, enquanto que para $b = 11 a_0$ praticamente nenhuma oscilação é observada, mostrando tendência de que quanto menor o parâmetro de impacto, maior a oscilação. Essas oscilações devem ser devidas às interferências (construtivas/destrutivas) na função de onda que devem variar com b , dada a dependência do recobrimento entre os orbitais dos íon e do hidrogênio com b .

A figura 5.5 (b) está associada a energia de 2000 eV/u para diferentes parâmetros de impacto (2,3; 5 e 7 a_0), e, como na figura 5.5 (a), é observada, de uma forma mais discreta, oscilação no valor da probabilidade de transferência de carga.

Para análise dos valores da seção de choque obtidos a partir da reação do O^{3+} com H, tem-se a figura 5.6, que compara os resultados obtidos com o método END-1 com trabalhos teóricos e experimentais. Os resultados experimentais apresentados por Havener *et al.* [HNPP91] mostram concordância com os obtidos no presente trabalho; para baixas energias os valores da teoria END-1 se assemelham aos dados experimentais de Beijers *et al.* [BHM96], enquanto que para altos valores de energia há melhor concordância com os experimentos de Phaneuf *et al.* [PAMC82]. Nota-se que os resultados teóricos apresentados por Bienstock *et al.* [BHD83] - mesmo método aplicado em [BHBD82] - são inadequados. Já os resultados obtidos com o método MOCC [WSTC03] apresentam semelhança com os métodos experimentais, entretanto os resultados END-1 são superiores.

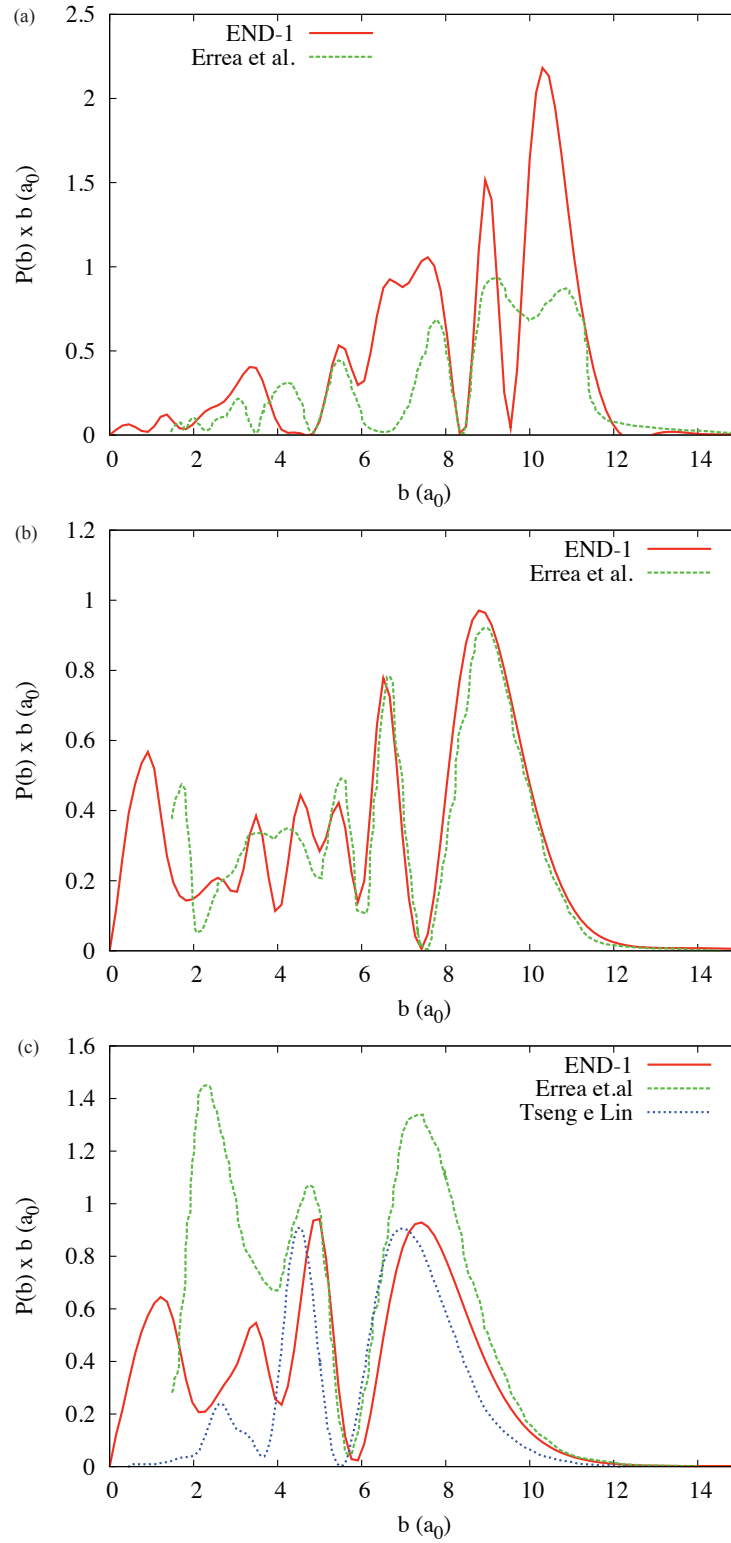


Figura 5.4 Produto da probabilidade de transferência de carga e o parâmetro de impacto para a colisão do íon C^{3+} com hidrogênio, nas energia de 50 eV/u (a), 500 eV/u (b) e 2000 eV/u (c) apenas para a contribuição do tripleto. Os resultados com END-1 é representado pela linha vermelha, Errea *et al.* [EHMR91] pela curva verde e Tseng e Lin [TL99] pela azul.

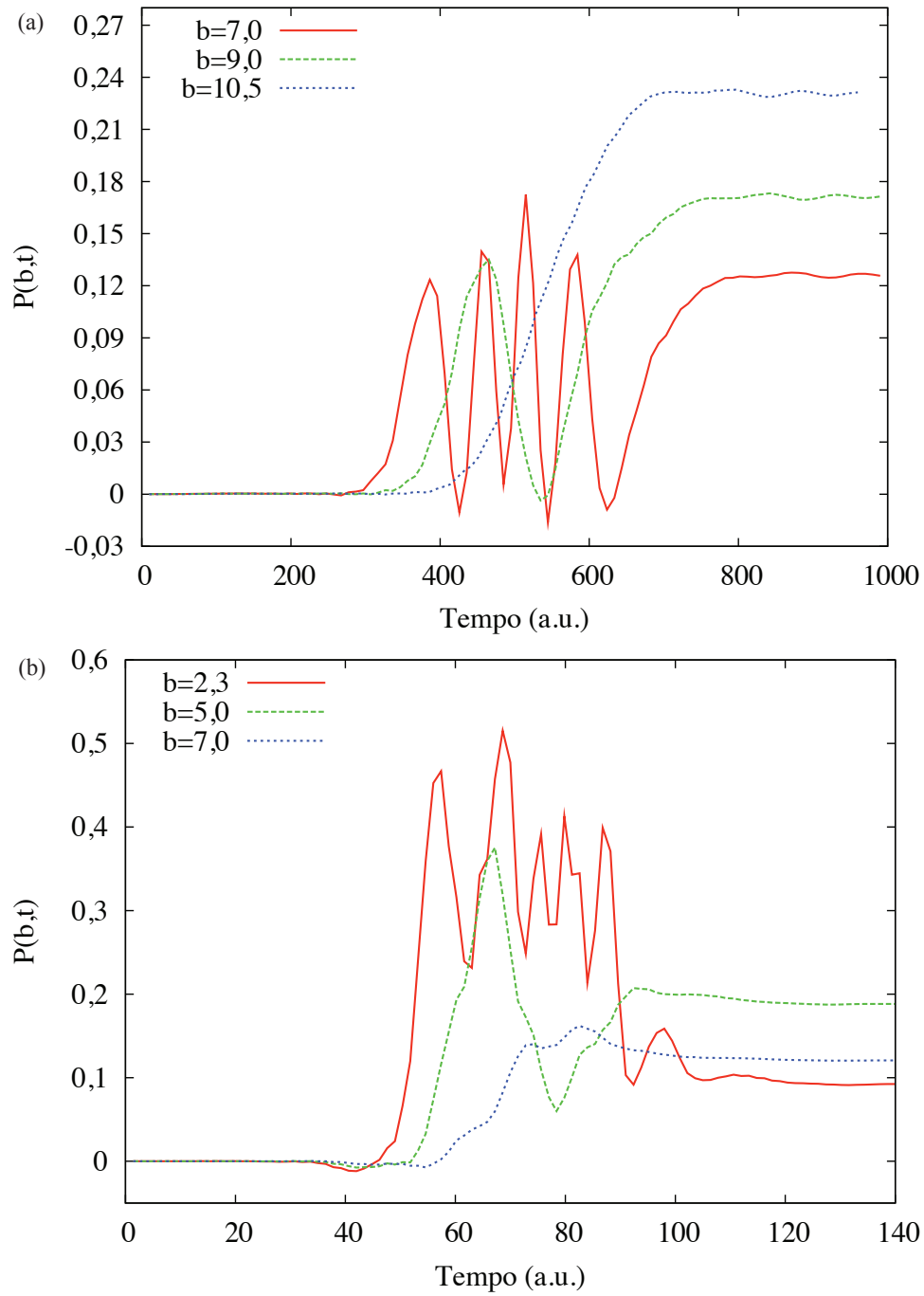


Figura 5.5 Probabilidade de transferência de carga em função do tempo para diferentes trajetórias de colisão do íon C^{3+} com hidrogênio, para energia de 50 eV/u (a) e 2000 eV/u (b), em que somente a contribuição do estado tripleto é considerado. Os parâmetros de impacto são: $7 a_0$ (linha vermelha), $9 a_0$ (linha verde) e $10,5 a_0$ (curva azul) na figura (a) e $2,3 a_0$ (linha vermelha), $5 a_0$ (linha verde) e $7 a_0$ (curva azul) na figura (b).

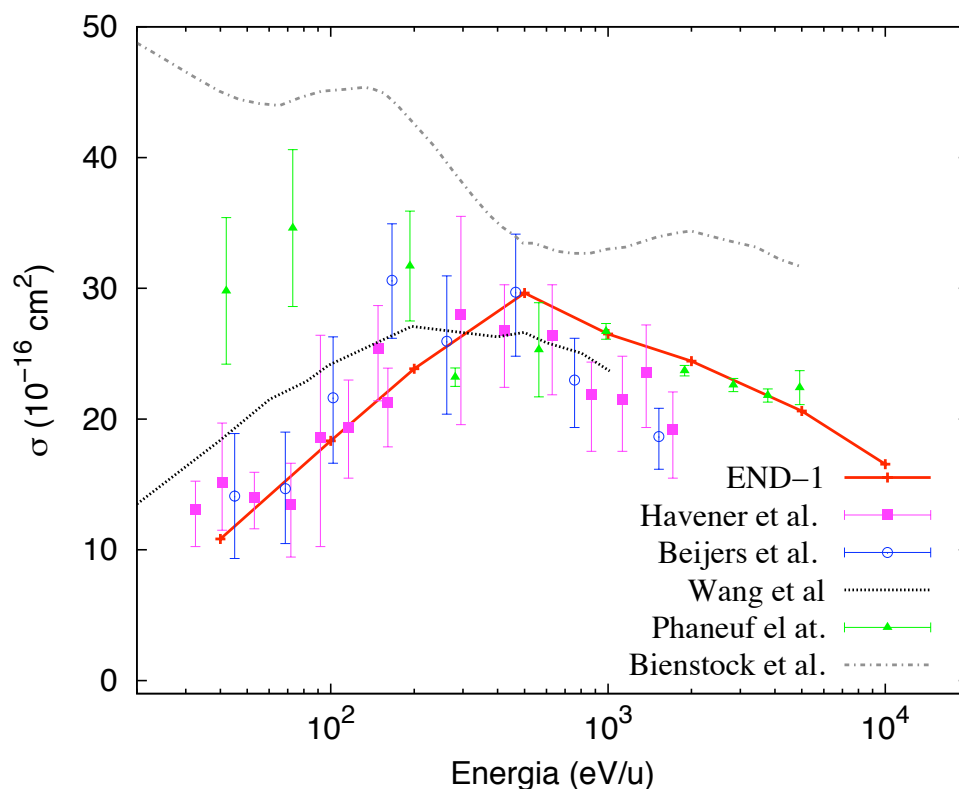


Figura 5.6 Seção de choque de transferência de carga para a colisão do íon O^{3+} com hidrogênio em função da energia. Havener *et al.* [HNPP91], Beijers *et al.* [BHM96] e Phaneuf *et al.* [PAMC82] são resultados experimentais, enquanto que Wang *et al.* [WSTCo3], com cálculo MOCC, e Bienstock *et al.* [BHD83] apresentam resultado teóricos.

A figura 5.7 mostra a razão entre os valores das seções de choque de transferência de carga do estado tripleto e do estado singlete para a reação $O^{3+} + H$, e compara com o valor estatístico esperado ($= 3$), demonstrando uma boa concordância entre eles, melhor até que a apresentada na figura 5.2 para a reação $Si^{3+} + H$, e melhor inclusive que os valores calculados com o método MOCC [WSTCo3].

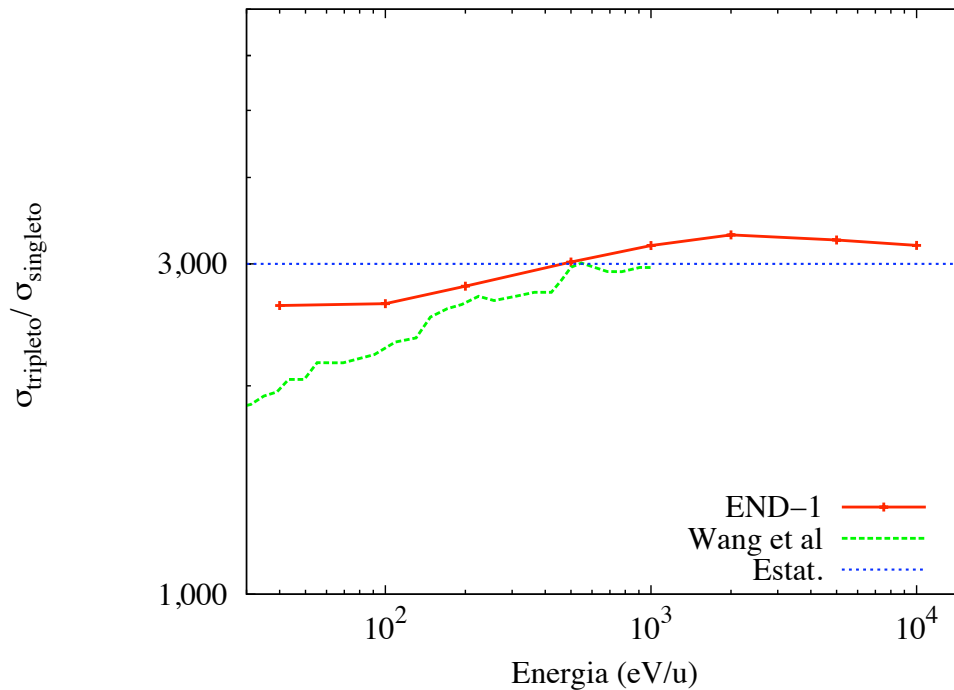


Figura 5.7 Razão entre a seção de choque de transferência de carga nos estados tripleto e singleto para a colisão do íon O^{3+} com hidrogênio. Wang *et al.* [WSTCo3] refere-se aos resultados teóricos obtidos com o método MOCC.

Por fim, a figura 5.8 compara o valor da seção de choque de transferência de carga para as três reações discutidas ao longo desse capítulo, para energias entre 40 eV/u e 10000 eV/u. Apesar das três reações representarem sistemas efetivos de um elétron e de igual carga ($3+$), é possível notar diferenças nos comportamentos das curvas. A discrepância mais notável se refere a colisão envolvendo o íon O^{3+} , que pode ser explicada pelo fato de que o elétron de valência não se encontra numa camada isolada, como acontece com C^{3+} e Si^{3+} , e sim numa camada já ocupada por outros dois elétrons, a saber, $2s^2$. Como a mesma dinâmica completa de elétrons e núcleos (END) foi aplicada as reações, e considerando que a principal diferença entre elas se concentra no número de elétrons do caroço do íon, conclui-se que os elétrons do caroço do projétil influenciam a colisão. O trabalho experimental de Bruhns *et al.* [BKS⁺o8] apresenta as mesmas conclusões.

O valor da seção de choque de transferência de carga para a reação envolvendo Si^{3+} aumenta com a energia, atingindo um valor máximo em 5000 eV/u, como já representado na figura 5.1. O mesmo acontece com a colisão $C^{3+} + H$, mas uma

análise mais detalhada a fim de determinar o ponto de máximo ainda é necessária, inclusive para estabelecer a existência ou não de uma oscilação. No trabalho descrito por Tseng e Lin [TL99] o máximo foi determinado em torno de 20000 eV/u.

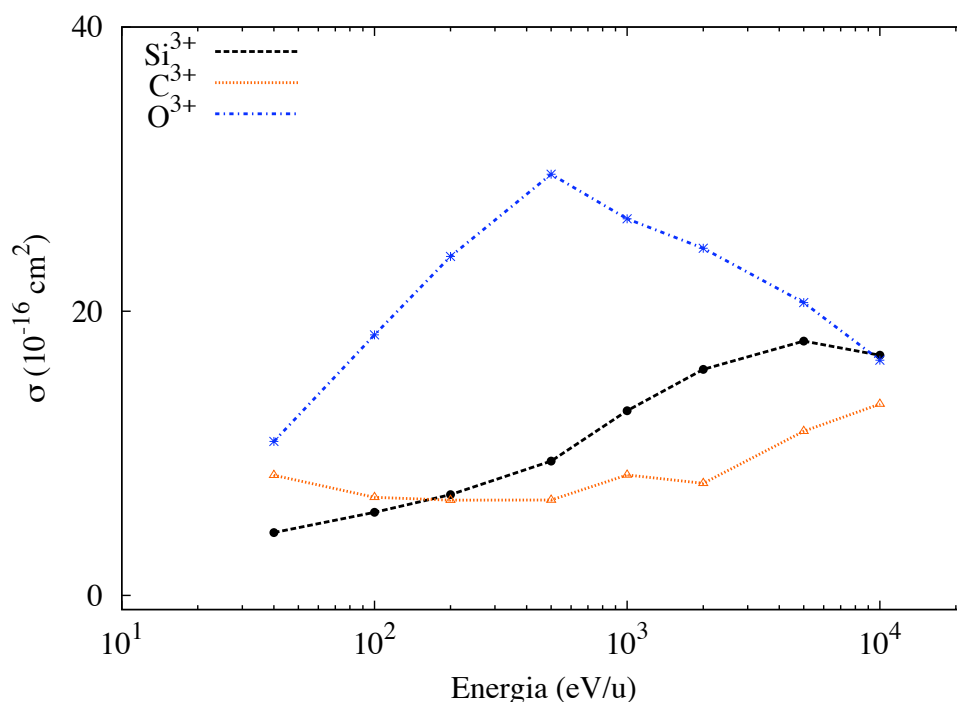


Figura 5.8 Seção de choque de transferência de carga para a colisão dos íons Si^{3+} , C^{3+} e O^{3+} no hidrogênio em função da energia, calculado pelo método END.

Ponto importante no trabalho é que a representação dos sistemas apresentados são facilmente descritos pelo ENDyne, que aceita a configuração do $\text{A}^{3+} + \text{H}$ como estado inicial diretamente no arquivo de entrada. O mesmo não acontece com, por exemplo, o programa Gaussian, em que a configuração é sempre $\text{A}^{2+} + \text{H}^+$, sendo necessário escolher a 11ª raiz do cálculo CAS para obter-se a configuração adequada $\text{C}^{3+} + \text{H}$, e a 12ª raiz para $\text{O}^{3+} + \text{H}$. Na tentativa de representar as reações por outros métodos de dinâmica direta, fez análise do sistema com método multi-configuracional (MCSCF do inglês *Multi-Configurational Self-Consistent Field*) e descobriu-se uma diferença significativa entre as curvas de energia potencial dos sistemas $\text{C}^{3+} + \text{H}$ e $\text{O}^{3+} + \text{H}$. As figuras 5.9 e 5.10 representam a energia potencial em função da distância do íon ao H para as reações de colisão $\text{C}^{3+} + \text{H}$ e $\text{O}^{3+} + \text{H}$, respectivamente.

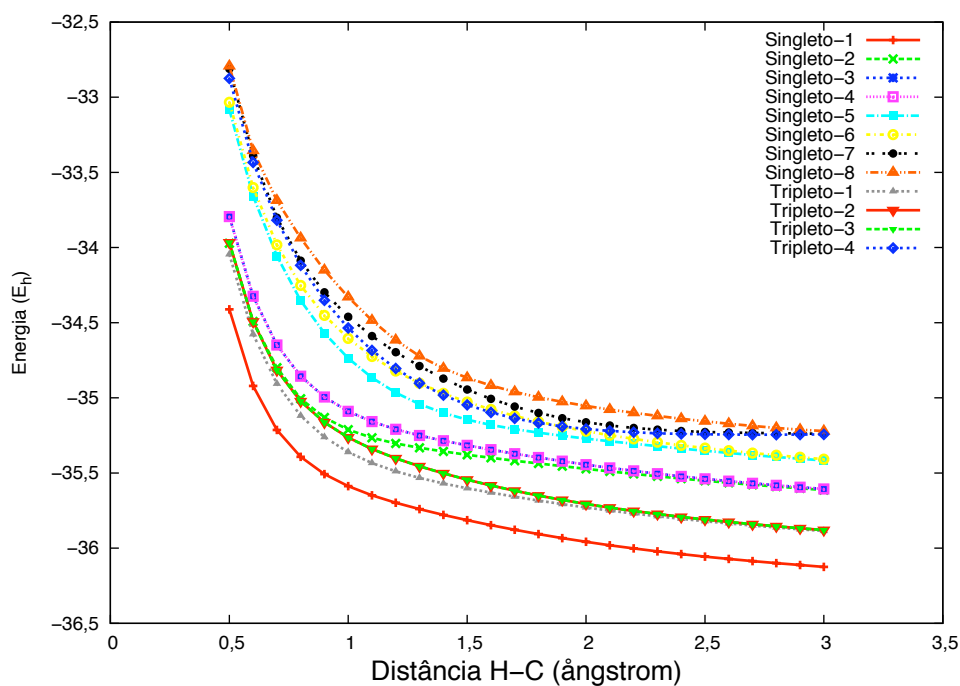


Figura 5.9 Energia potencial - em hartree - em função da distância do íon carbono ao hidrogênio - em ângstrom - calculada por MCSCF/aug-cc-pVTZ.

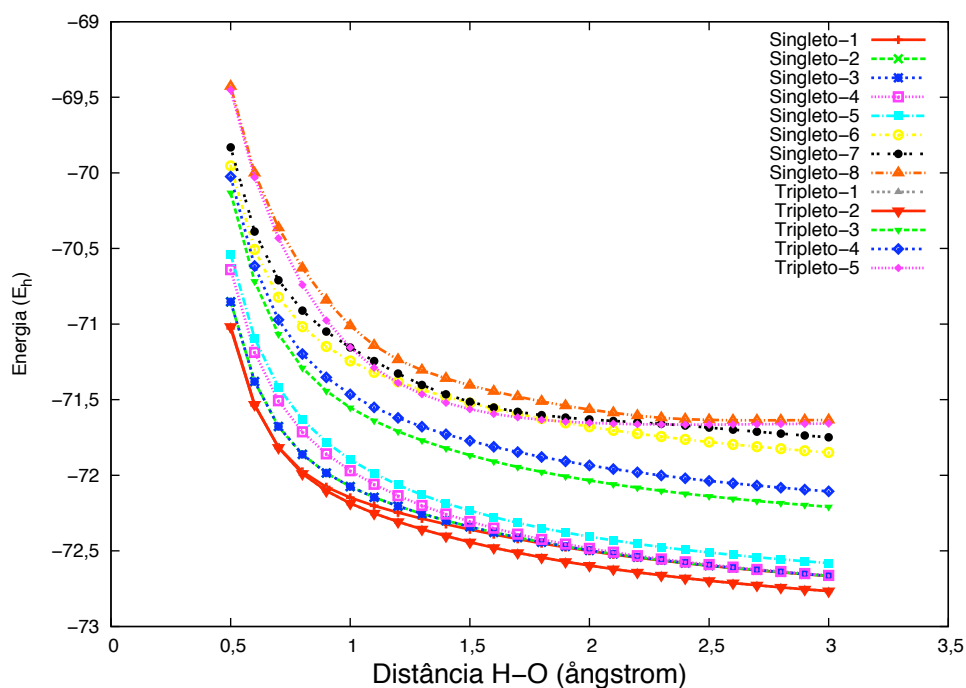


Figura 5.10 Energia potencial - em hartree - em função da distância do íon oxigênio ao hidrogênio - em ângstrom - calculada por MCSCF/aug-cc-pVTZ.

A descrição das configurações eletrônicas representadas nas figuras 5.9 e 5.10 são apresentadas nas tabelas 5.1 e 5.2 respectivamente.

Ao se comparar a curva de energia na figura 5.9 que corresponde a configuração $C^{3+} + H$ - Tripleto-4 - com a curva da figura 5.10 que corresponde a configuração $O^{3+} + H$ - Tripleto-5 - , nota-se que a primeira intercepta duas curvas singleto que não se cruzam, enquanto que a segunda passa por duas curvas singleto que se interceptam. Esse fato merece ser melhor explorado, pois pode ajudar no entendimento do comportamento diferente entre as reações $C^{3+} + H$ e $O^{3+} + H$.

Tabela 5.1 Configurações eletrônicas para o íon carbono e o hidrogênio referente a figura 5.9. $\uparrow$ representa um elétron com spin α e $\downarrow$ representa um elétron com spin β .

Carbono					Hidrogênio	Nomenclatura
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	1s	
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	o	o	o	o	Singleto-1
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	o	o	o	Singleto-2
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	$\downarrow$	o	o	Singleto-3
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	$\downarrow$	o	Singleto-4
$\uparrow\downarrow$	o	$\uparrow\downarrow$	o	o	o	Singleto-5
$\uparrow\downarrow$	o	o	$\uparrow\downarrow$	o	o	Singleto-6
$\uparrow\downarrow$	o	o	o	$\uparrow\downarrow$	o	Singleto-7
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	o	$\downarrow$	Singleto-8
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	o	o	Tripleto-1
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	$\uparrow$	o	o	Tripleto-2
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	$\uparrow$	o	Tripleto-3
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	o	$\uparrow$	Tripleto-4

Tabela 5.2 Configurações eletrônicas para o íon oxigênio e o hidrogênio referente a figura 5.10. $\uparrow$ representa um elétron com spin α e $\downarrow$ representa um elétron com spin β .

Oxigênio					Hidrogênio	Nomenclatura
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	1s	
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	o	o	o	Singleto-1
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	o	o	Singleto-2
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	$\downarrow$	o	Singleto-3
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	o	o	$\uparrow\downarrow$	o	Singleto-4
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	o	$\uparrow\downarrow$	o	o	Singleto-5
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	o	$\uparrow$	o	Singleto-6
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	o	o	Singleto-7
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	$\downarrow$	Singleto-8
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	o	Tripleto-1
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	$\uparrow$	o	Tripleto-2
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	o	o	Tripleto-3
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	$\uparrow\downarrow$	o	Tripleto-4
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	$\uparrow$	Tripleto-5

5.3 Conclusão

Cálculo dos valores das seções de choque de transferência de carga para as reações dos íons C^{3+} , Si^{3+} e O^{3+} com o átomo de hidrogênio por meio da dinâmica de elétron-núcleo (END) apresentam resultados consistentes com os apresentados em trabalhos experimentais e, parcialmente, com os trabalhos teóricos com o método MOCC [WHN⁺06]. A única ressalva se faz para baixos valores de energia, em que provavelmente é necessária uma descrição da dinâmica eletrônica por meio de uma função de onda multi-determinantal (ver Capítulo 6).

Também foram observados com esse trabalho as diferenças nos valores das seções de choque de transferência de carga para as reações estudadas, em concordância com os resultados experimentais obtidos por Bruhns *et al.* [BKS⁺08]. Pelo fato de que a maior diferença de comportamento envolve o íon O^{3+} , em que o elétron efetivo

(2p¹) não se encontra isolado numa camada (2), é esperado que as interações desse elétron efetivo com os elétrons na mesma camada (2s²) influenciem o processo de transferência de carga, sendo necessário incluir tais interações para se obter resultados quantitativamente corretos, fato que ocorre ao aplicar o método END.

5.4 Perspectivas

Como próximos passos, estender o programa ENDyne para incluir o canal de reação que leve à ionização, ou seja, $A^{3+} + H \rightarrow A^{3+} + H^+ + e^-$, assim como funções de onda eletrônica mais flexíveis, como VHF (do inglês *vector Hartree-Fock*), para descrever quantitativamente as diferenças de energias dos estados de spin, que são relevantes para colisões em baixas energias. Por fim, realizar análise dos efeitos dos acoplamentos elétron-núcleo sobre as seções de choque de transferência de carga, bem como os efeitos da exclusão do fator de translação eletrônica (ETF's).

Hartree-Fock Vetorial

"Things'll get better soon ..."

—HARRY (Requiem for a Dream, 2000)

A aproximação END-1, apesar de apresentar resultados superiores aos métodos de dinâmica direta - principalmente para processos que envolvem transferência eletrônica -, ainda apresenta dificuldades para descrever reações em que diferentes configurações eletrônicas iniciais para o sistema são possíveis, como, por exemplo, os descritos no Capítulo 5, em que há a possibilidade dos estados tripleto e singlete. Problemas também ocorrem para baixas energias de colisão, em que uma melhor descrição de elétrons é necessária.

Um aprimoramento da implementação END-1 foi realizado com o intuito de remover suas deficiências, adicionando a possibilidade de descrever o sistema por uma função de onda eletrônica multi-determinantal. Este capítulo apresenta as definições básicas referentes a esse nível de aproximação e sua codificação.

6.1 Espaço ativo

Considere um sistema com N elétrons e K spin-orbitais atômicos; R_1 corresponde ao número de spin-orbitais atômicos presentes em todas possíveis configurações eletrônicas do sistema - denominado por orbitais de caroço - e R_2 ao número de spin-orbitais atômicos presentes em pelo menos uma das configurações - denominado por orbitais ativos. Tomando-se

$$\phi_i(\vec{v}) = \{u_j(\vec{r})s(\vec{\kappa})\} \mid i = 1, \dots, K \quad (6.1)$$

como a base dos spin-orbitais atômicos, em que $u_j(\vec{r})$ é um orbital atômico e $s(\vec{\kappa})$ é uma função de spin, determina-se uma base de spin-orbitais de Thouless em que cada elemento é descrito por:

$$\varphi_h(\vec{v}) = \phi_h(\vec{v}) + \sum_{p=R_2+1}^K \phi_p(\vec{v}) z_{ph} \mid h = 1, \dots, R_2 \quad (6.2)$$

em que z_{ph} é um coeficiente complexo dependente do tempo. E a partir dessa base é possível associar um conjunto de spin-orbitais de Thouless - $\{\varphi_h(\vec{v})\}$ - ao sistema, denominado de espaço ativo.

6.2 Função de onda *vector* Hartree-Fock

Uma configuração η associada a um sistema com muitos elétrons corresponde a um único determinante formado a partir de N spin-orbitais de Thouless - $\varphi_h(\vec{v})$ - dentre os R_2 spin-orbitais que constituem a base de Thouless, nos quais R_1 spin-orbitais são orbitais de caroço. Cada configuração pode ser representada por um conjunto de coeficiente de Thouless $\{(z_\eta)_{pl}\}$, em que $l = 1, \dots, N$ e $p = R_2 + 1, \dots, K$. O conjunto formado por todas as configurações η é denominado por base de configurações de Thouless.

Com isso, estende-se a equação 2.28 para uma função de onda eletrônica do sistema que inclui todas as configurações η , obtendo-se:

$$\begin{aligned} \langle x | z(t), \vec{R}(t), \vec{P}(t) \rangle &= |z, \vec{e}\rangle \\ |z, \vec{e}\rangle &= \sum_{\eta}^{\rho} e_{\eta} |z_{\eta}\rangle \end{aligned} \quad (6.3)$$

em que ρ é o total de configurações e e_{η} corresponde a contribuição da η -ésima configuração. Essa função de onda eletrônica é similar à função de onda de espaço-ativo-completo (CAS do inglês *Complete Active-Space*), pois há a seleção de R_2 spin-orbitais a serem utilizados na construção da função de onda eletrônica dentre K spin-orbitais disponíveis. Tal função eletrônica será denominada de VHF (do inglês *vector Hartree-Fock*). Entretanto, há uma diferença essencial entre as funções de onda eletrônica CAS e VHF, pois na primeira há a seleção de orbitais moleculares para a construção da função, enquanto que no VHF spins-orbitais atômicos é que são escolhidos na formação da função eletrônica, algo pouco explorado na literatura e possivelmente um dos desafios a serem superados para a utilização e difusão desse método.

6.3 Equação de movimento *vector* Hartree-Fock

Nesta nova aproximação, a Langrengiana é definida por:

$$\begin{aligned}
 L = & \sum_k \left[SP_k + \frac{i}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial R_k} - \frac{\partial S}{\partial R'_k} \right) \right] \dot{R}_k + \sum_k \frac{i}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial P_k} - \frac{\partial S}{\partial P'_k} \right) \dot{P}_k \\
 & + \sum_{ph} \frac{i}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial z_{ph}} \dot{z}_{ph} - \frac{\partial S}{\partial z_{ph}^*} \dot{z}_{ph}^* \right) - \sum_{\eta} \frac{i}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial e_{\eta}} \dot{e}_{\eta} - \frac{\partial S}{\partial e_{\eta}^*} \dot{e}_{\eta}^* \right) - H \quad (6.4)
 \end{aligned}$$

em que $k = 1, \dots, 3N_{at}$ e N_{at} corresponde ao número de átomos. Dessa forma, a equação de movimento pode ser expressada, em sua forma matricial, por:

$$\begin{pmatrix} iC_{\zeta^* \zeta} & 0 & iC_{\zeta^* R} & iC_{\zeta^* P} \\ 0 & -iC_{\zeta^* \zeta}^* & -iC_{\zeta^* R}^* & -iC_{\zeta^* P}^* \\ iC_{\zeta^* R}^{\dagger} & -iC_{\zeta^* R}^T & C_{RR} & C_{RP} \\ iC_{\zeta^* P}^{\dagger} & -iC_{\zeta^* P}^T & -C_{RP}^T & C_{PP} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\zeta} \\ \dot{\zeta}^* \\ \dot{\vec{R}} \\ \dot{\vec{P}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial H / \partial \zeta^* \\ \partial H / \partial \zeta \\ \partial H / \partial \vec{R} \\ \partial H / \partial \vec{P} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

em que ζ denota $R_2 \times (K - R_2) + \rho$.

O código ENDyne na versão 5.A.6 apresenta a implementação VHF, trabalho este realizado por mim em conjunto com o prof. Erik Deumens, e atualmente os testes e verificações estão sendo realizados.

Conclusões Gerais

"Hasta la vista, baby."

—T-800 (Terminator 2: Judgment Day, 1991)

Ao compreender a teoria END, aplicá-la em sistemas de interesse científico e contribuir para a extensão do código ENDyne, criou-se conhecimento suficiente para descrever pontos positivos e negativos referente a metodologia de dinâmica de elétron-núcleo.

Um dos grandes diferenciais da teoria END está no método de obtenção de suas equações de movimento, que pelo fato de serem originadas do princípio variacional dependente do tempo aplicado numa ação obtida a partir de uma Lagrangeana quântica, garantem uma dinâmica exata, uma dinâmica realmente *ab initio*, diferente daquelas presentes na BOMD e CPMD.

Outro ponto importante ao se utilizar uma teoria do nível END é que o acoplamento elétron-núcleo - termo essencial para a troca de energias entre os elétrons e núcleos, e conseqüente de extrema importância em reações que envolvem a transferência eletrônica - esta presente explicitamente nas equações de movimento, devido ao fato de não utilizar a BOA na descrição da função de onda.

Ainda, na descrição da função de onda eletrônica, chama atenção a implementação dos fatores de translação de elétrons, seja ela explicitamente descrita nos spins-orbitais atômicos ou implicitamente por meio do *boosted SCF*, que garante a evolução dinâmica dos elétrons juntamente com os núcleos.

Ao longo da aplicação do código ENDyne em sistemas que envolvem colisão entre átomos, íons e até molécula - mesmo com uma aproximação mais básica END-1 - é possível obter resultados muito próximos dos valores apresentados por trabalhos experimentais, e muitas vezes superior quando comparado com outros métodos teóricos, mesmo que eles utilizem funções de onda eletrônicas mais sofisticadas que a mono-determinantal presente na implementação END-1 ou conjunto de funções de base mais completos.

Entretando, assim como qualquer outra teoria, há alguns pontos que ficam a desejar na implementação do ENDyne, seja por razões intrínsecas da própria teoria ou relacionadas a codificação realizada.

Um das grandes dificuldades em aplicação do programa ENDyne, e que está relacionada com a própria descrição da teoria END, se refere ao tempo computacional para a realização da dinâmica: pelo fato de que as equações de movimento considerarem não só a evolução do núcleo, como também acompanharem a dinâmica dos elétrons, é preciso que o passo temporal seja da ordem de movimento dos elétrons, ou seja, 10^{-17} s, diferente do que ocorre por exemplo no BOMD, em que o passo temporal é da ordem do movimento dos núcleos (10^{-15} s). Assim, o tempo computacional para a realização da dinâmica aumenta consideravelmente.

Outros fatores referem-se diretamente à implementação: ao tempo necessário para o cálculo da projeção da função de onda determinada pelo END para obtenção dos valores de probabilidade de transferência de elétrons, assim com a dificuldade para a instalação do programa em sistemas que não seja o Solaris. Ambos problemas correspondem a perspectivas desse trabalho com o objetivo de facilitar a difusão e aplicação do programa ENDyne.

APÊNDICE A

Implementações

Nesse apêndice serão fornecidas informações e detalhes sobre a implementação do código do programa ENDyne relacionados aos aspectos mais gerais do programa (como linguagem de programação utilizada, técnica de programação), assim como funcionalidades presentes (seção A.1). Algumas modificações referentes a paralelização do código também são descritas (seção A.2). Por fim, aspectos relacionados a codificação do método de projeção da função de onda em canais de transferência de elétrons são apresentados (seção A.3).

A.1 O programa ENDyne

O programa ENDyne encontra-se atualmente na sua versão 5.A.6 para arquitetura de 64-bits. No código atual, diferente das versões originais, três linguagens de programação foram aplicadas no desenvolvimento: Fortran, C e Python. A maioria das funções foram implementadas em Fortran, as demais em C, que também é responsável pelas interfaces de acesso aos métodos codificados para utilização via Python. Essa funcionalidade, presente a partir das versões 5 do ENDyne, permite a criação de pequenos *scripts* em Python para verificação da semântica do código.

Outros dois aspectos gerais utilizados durante o desenvolvimento do código facilitam a modificação do ENDyne por um grupo de programadores. O primeiro é a modularização, que garante independência entre os vários trechos do programa e permite que dois programadores trabalhem em funcionalidades distintas sem acessarem necessariamente o mesmo arquivo; além disso, a modularização permitir reutilização do código. O segundo aspecto é a utilização do Sistema de Versões Concorrentes (CVS do inglês *Concurrent Versions System*), um aplicativo de controle de versões para um código desenvolvido por vários programadores ao mesmo tempo.

Na atual implementação, três são as operações possíveis realizadas com o ENDyne e que permitem desenvolver a grande maioria das situações de dinâmica conhecidas:

computação, propagação e otimização. A primeira é responsável pelo cálculo dos gradientes, velocidades, energias, forças e métrica para cada um dos estados do sistema; o módulo de propagação foca na evolução temporal do sistema, controlando a extensão do passo temporal; e o último bloco faz a otimização do estado através de minimização do gradiente conjugado.

O programa também possibilita uma grande variedade de informações na descrição do arquivo de entrada, merecendo destaque as que possibilitam uma análise detalhada da importância da teoria END: utilização ou não ETF's e acoplamento elétron-núcleo, e a possibilidade de informar valores iniciais aos coeficientes z 's.

A.2 Paralelização do programa ENDyne

Ao longo da implementação do código VHF no programa ENDyne - que tornou possível o cálculo multi-determinantal - outro aspecto foi adicionado ao código para futuras explorações: arquitetura paralela. Por meio da biblioteca MPI [web09], que consiste numa interface para troca de mensagens, o código ENDyne foi estruturado da seguinte forma: uma única tarefa-mestre se comunica com o interpretador Python, ou seja, é ao qual o arquivo de entrada é submetido; essa tarefa-mestre controla um conjunto de tarefa-líderes; a cada uma das tarefas está associado um grupo-kernel, que executa os algoritmos ENDyne; cada tarefa é responsável por uma única geometria nuclear e por uma função de onda eletrônica VHF; a tarefa-mestre distribui entre as tarefas um dado composto pela geometria nuclear e pela função de onda eletrônica; cada grupo-kernel controla um conjunto de trabalhadores, que são responsáveis pela computação de integrais e dos elementos da matriz de configuração. Atualmente não é possível a interação entre as diferentes tarefas-líderes.

A.3 Projeção e a probabilidade de transição

O cálculo da probabilidade de transferência eletrônica via projeção da função de onda final gerada com o programa ENDyne corresponde a um módulo no código [Neto1], e uma breve explicação do algoritmo utilizado será apresentada, assim como dos argumentos necessários na execução do módulo.

Após uma reação, para cada elemento originado - denominado de fragmento - é determinado um conjunto de funções de onda eletrônica, obtidas pelo método

Hartree-Fock, com os mesmos conjuntos de funções de base utilizados no cálculo END. Cada uma das funções de onda do conjunto associada a um fragmento diferencia-se pelo número de elétrons e pela configuração eletrônica. A partir desses conjuntos, cria-se estruturas de dados formadas por um único elemento de cada conjunto e que representem uma possibilidade do estado final da reação. Em seguida, faz-se a projeção da função de onda eletrônica END em cada um dos elementos das estruturas, e determina-se a probabilidade para cada um dos estados finais.

Esse algoritmo apresenta alguns argumentos de controle, pois como pode ser deduzido do parágrafo anterior, caso os conjuntos de funções de base forem grandes o suficiente - permitindo um número considerável de configurações eletrônicas -, assim como o número de elétrons, o tempo de execução do módulo pode ser superior até que ao da própria dinâmica que originou a função de onda END. Os principais argumentos são: i) número máximo de elétrons que podem ser trocados entre os fragmentos; ii) número máximo de excitações permitida. Dada uma distribuição de elétrons para os fragmentos, diferentes excitações para essa distribuição corresponde a diferentes configurações eletrônicas para cada um dos fragmentos.

Por exemplo, para a colisão $N^{6+} + CH_4$ descrito no Capítulo 4, o número máximo de elétrons trocados entre os fragmentos foi de 7, um do íon e seis do metano; e o número máximo de excitações permitidas foi 10, que corresponde ao número de possíveis distribuições dos elétrons nos orbitais dos fragmentos. Devido ao fato deste tipo de análise ser praticamente um CI-completo, adota-se um conjunto mínimo de funções de base para descrever o CH_4 . Além disso, outras limitações também foram impostas, tal que os valores das probabilidades de transferência de 0, 1, 2 e 3 elétrons são determinados precisamente, mas as demais são aproximadas, gerando os resíduos discutidos nas figuras 4.5 e 4.6.

Curriculum Vitae Resumido

B.1 Dados Pessoais

Erico Souza Teixeira

Brasileiro, nascido em 10 de Janeiro de 1980

Contatos:

- ◇ email: teixeira.eric@gmail.com;
- ◇ telefone: +55 81 2126 8440;
- ◇ fax: +55 81 2126 8442.

B.2 Formação Acadêmica

fevereiro/1998 - março/2003

Graduação em Ciência da Computação;

Centro de Informática, UFPE, Recife, Brasil;

Título: Análise de um Modelador de Estruturas de Proteínas e seus Componentes;

Orientador: Katia Silva Guimarães.

junho/2003 a fevereiro/2005

Mestrado em Ciências da Computação;

Centro de Informática, UFPE, Recife, Brasil;

Título: Fluxo para modelagem, avaliação, alteração e seleção de estruturas de proteínas;

Orientador: Katia Silva Guimarães.

março/2005 aos dias atuais

Doutorado em Química;

Departamento de Química fundamental, UFPE, Recife, Brasil;

Título: Dinâmica Quântica de Elétrons e Núcleos (END): Novos Desenvolvimentos, Implementações e Aplicações;

Orientador: Ricardo L. Longo;

Co-orientadores: Erik Deumens, N. Yngve Öhrn.

setembro/2007 a dezembro/2008

Doutorado Sanduíche em Química;

Quantum theory Project, University of Florida; Gainesville, Flórida, EUA

Orientadores: Erik Deumens, N. Yngve Öhrn;

Co-orientadores: Ricardo L. Longo.

B.3 Produção Científica

Congressos

Participação:

- ◇ Workshop on Combinatorics, Algorithms and Application, Setembro 1-5, 2003. Ubatuba, São Paulo - Brasil;
- ◇ Brazilian International Genome Conference, Março 26-29, 2001. Angra dos Reis, Rio de Janeiro - Brazil.

Apresentação:

- ◇ “Desenvolvimento de conjuntos de funções de base para estudo de processos dependente do tempo.”, XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Outubro 18-21, 2009. Poços de Caldas, MG - Brasil;
- ◇ “Implementation and application of Vector Hartree-Fock equations in Electron-Nuclear Dynamics Theory”, 48th Sanibel Symposium, Fevereiro 21-26, 2008. St. Simons Island, Georgia – EUA;
- ◇ “Sobre as ligações químicas em unidades μ_3 - e μ_4 -oxo.”, XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Novembro 20-23, 2005. São Pedro, SP - Brasil;
- ◇ “Análise do rendimento quântico da luminescência em processos de transferência de energia entre ligante e o íon lantanídeo”, X Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Julho 10-14, 2006. Niterói, Rio de Janeiro – Brasil.

Artigos

Publicados:

- ◇ N. Guevara, B. Hall, E. Teixeira, J. Sabin, E. Deumens, Y. Öhrn. Construction of basis sets for time-dependent studies. *The Journal of Chemical Physics*, 131(064104), 2009;
- ◇ M. V. P. dos Santos, E. S. Teixeira, R. L. Longo. A Direct Dynamics Study of Protonated Alcohol Dehydration and the Diels-Alder Reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(4):652–662, 2009.

Aceito:

- ◇ N. Guevara, E. Teixeira, B. Hall, E. Deumens, Y. Öhrn, J. Sabin. Study of multiple electron transfer processes in collisions of N^{6+} and O^{7+} with methane. *Physical Review A*, 2009.

Em preparação

- ◇ E. Teixeira, N. Guevara, B. Hall, J. Sabin, E. Deumens, Y. Öhrn. Proton and Anti-proton - hydrogen atom collision;
- ◇ E. S. Teixeira, R. L. Longo. Quantum yield chemometric analysis of luminescence in lanthanide complexes.

Referências Bibliográficas

- [AYAD03] S. C. Ammal, H. Yamataka, M. Aida, M. Dupuis. Dynamics-driven reaction pathway in a intramolecular rearrangement. *Science*, 299:1555–1557, 2003.
- [BAD⁺02] R. A. Baragiola, C. L. Atteberry, C. A. Dukes, M. Famá, B. D. Teolis. Atomic collisions in solids: astronomical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 193(1-4):720–726, 2002.
- [BH54] M. Born, K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon, Oxford, UK, 1954.
- [BHBD82] S. Bienstock, T. G. Heil, C. Bottcher, A. Dalgarno. Charge transfer of C^{3+} ions in atomic hydrogen. *Physical Review A*, 25(5):2850–2852, 1982.
- [BHD83] S. Bienstock, T. G. Heil, A. Dalgarno. Charge transfer of O^{3+} ions in collisions with atomic hydrogen. *Physical Review A*, 27(5):2741–2743, 1983.
- [BHM96] J. P. M. Beijers, R. Hoekstra, R. Morgenstern. State-selective charge transfer in slow collisions of with H and H_2 . *Journal of Physics B*, 29(7):1397–1408, 1996.
- [BHP98] K. Bolton, W. L. Hase, G. H. Peslherbe. Direct dynamics of reactive systems. In D. L. Thompson, editor, *Modern methods for multidimensional dynamics computation in chemistry*, p. 143–189. World Scientific, Singapore, 1998.
- [BKS⁺08] H. Bruhns, H. Kreckel, D. W. Savin, D. G. Seely, C. C. Havener. Low-energy charge transfer for collisions of Si^{3+} with atomic hydrogen. *Physical Review A*, 77(6):064702–064705, 2008.
- [CP85] R. Car, M. Parinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22):2471–2474, 1985.

- [CTSDÖo8] R. Cabrera-Trujillo, J. R. Sabin, E. Deumens, Y. Öhrn. Cross sections for H^+ and H atoms colliding with Li in the low-keV-energy region. *Physical Review A*, 78(1):012707, 2008.
- [CTSÖDoo] R. Cabrera-Trujillo, J. R. Sabin, Y. Öhrn, E. Deumens. Direct differential-cross-section calculations for ion-atom and atom-atom collisions in the keV range. *Physical Review A*, 61(3):032719, 2000.
- [CWA61] G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *Journal of Chemical Physics*, 34(3):743–748, 1961.
- [DDLÖ94] E. Deumens, A. Diz, R. Longo, Y. Öhrn. Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems. *Review of Modern Physics*, 66(3):917–984, 1994.
- [dSTLog] M. V. P. dos Santos, E. S. Teixeira, R. L. Longo. A direct dynamics study of protonated alcohol dehydration and the Diels-Alder reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(4):652–662, 2009.
- [DT85] R. D. DuBois L. H. Toburen. Electron capture by protons and helium ions from lithium, sodium, and magnesium. *Physical Review A*, 31(6):3603 – 3611, 1985.
- [Dun89] T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90:1007, 1989.
- [DÖo1] E. Deumens, Y. Öhrn. Complete Electron nuclear dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(12):2660–2667, 2001.
- [EGM⁺o8] L. F. Errea, F. Guzmán, L. Méndez, B. Pons, A. Riera. *Ab initio* calculation of charge-transfer and excitation cross sections in $Li^+ + H(1s)$ collisions. *Physical Review A*, 77(1):012706, 2008.
- [EHMR91] L. F. Errea, B. Herrero, L. Mendez, A. Riera. Charge exchange and excitation in $C^{3+} + H$ collision. II. Partial and total cross section calculations. *Journal of Physics B*, 24(18):4061–4075, 1991.

- [FD90] D. Feller, E. R. Davidson. Basis sets for *ab initio* molecular orbital calculations and intermolecular interactions. In K.B Lipkowitz D. B. Boyd, editors, *Reviews in Computational Chemistry*, p. 1–43. VCH Publishers, Inc., New York, 1990.
- [Fel96] D. J. Feller. The role of databases in support of computational chemistry calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 17(13):1571–1586, 1996.
- [FHGPF92] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *J. Phys. Chem.*, 96(1):135–149, 1992.
- [FL83] W. Fritsch, C. D. Lin. Atomic orbital expansion study of electron capture in $H^+ + Li$ and $He^{2+} + Li$ collisions. *Journal of Physics B*, 16(9):1595, 1983.
- [FL91] W. Fritsch, C. D. Lin. The semiclassical close-coupling description of atomic collisions: recent developments and results. *Physics Report*, 202(1):1–97, 1991.
- [FTS⁺] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [Fuk70] K. Fukui. Formulation of the reaction coordinate. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(23):4161–4163, 1970.

- [GHT⁺09] N. Guevara, B. Hall, E. Teixeira, J. Sabin, E. Deumens, Y. Öhrn. Construction of basis sets for time-dependent studies. *The Journal of Chemical Physics*, 131(6):064104, 2009.
- [GSG79] T. V. Goffe, M. B. Shahand, H. B. Gilbody. One-electron capture and loss by fast multiply charged boron and carbon ions in H and H₂. *Journal of Physics B*, 12(22):3763, 1979.
- [GTH⁺09] N. Guevara, E. Teixeira, B. Hall, E. Deumens, Y. Öhrn, J. Sabin. Study of multiple electron transfer processes in collisions of N⁶⁺ and O⁷⁺ with methane. *Physical Review A*, 80(6):062715, 2009.
- [HBD81] T. G. Heil, S. E. Butler, A. Dalgarno. Charge transfer of multiply charged ions at thermal energies. *Physical Review A*, 23(3):1100–1109, 1981.
- [HDP72] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5):2257, 1972.
- [HDÖ98] M. Hedström, E. Deumens, Y. Öhrn. Electron nuclear dynamics of charge-transfer collisions of protons with atomic oxygen. *Physical Review A*, 57(4):2625–2628, 1998.
- [Her39] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure: I diatomic molecules*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1939.
- [Her66] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure: III electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. D. Van Nostrand Company, INC, New York, 1966.
- [HGMO95] M. Head-Gordon, D. Maurice, M. Oumi. A perturbative correction to restricted open shell configuration interaction with single substitutions for excited states of radicals. *Journal of Physical Chemistry*, 246(1-2):114–121, 1995.
- [HGROL94] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, T. J. Lee. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. *Journal of Physical Chemistry*, 219(1-2):21–29, 1994.

- [HMvEP95] C. C. Havener, A. Müller, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, R. A. Phaneuf. Low-energy electron capture by C^{3+} from hydrogen using merged beams. *Physical Review A*, 51(4):2982–2988, 1995.
- [HNPP91] C. C. Havener, M. P. Nesnidal, M. R. Porter, R. A. Phaneuf. Electron capture by multicharged ions from hydrogen atoms at eV energies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 56/57(1):95–98, 1991.
- [IJG84] I.D.Williams, J.Geddes, H.B. Gilbody. Electron capture, loss and excitation in collisions of H^+ , $H(1s)$, $H(2s)$ and H^- in atomic oxygen. *Journal of Physics B*, 17(8):1547, 1984.
- [JCF⁺08] Z. Juhász, J.-Y. Chesnel, F. Frémont, A. Hajaji, B. Sulik. Coulomb explosion and binary encounter processes in collisions between slow ions and small molecules of biological interest. In K. Tókesi B. Sulik, editors, *Conf. on Radiation Damage in Biomolecular Systems, Proceedings of the 5th International Conference*, p. 118–121, New York, 2008. American Institute of Physics Conference Proceedings, vol 1080.
- [JMDÖ97] D. Jacquemin, J. A. Morales, E. Deumens, Y. Öhrn. Electron nuclear dynamics of proton collisions with methane at 30 eV. *The Journal of Chemical Physics*, 107(16):6146–6155, 1997.
- [Joh61] J. W. C. Johns. The absorption spectrum of BO_2 . *Canadian Journal of Physics*, 39:1738–1768, 1961.
- [JS81] P. Jørgensen, J. Simons. *Second quantization-based methods in quantum chemistry*. Academic Press, New York, 1981.
- [JSF⁺09] Z. Juhász, B. Sulik, F. Frémont, A. Hajaji, J.-Y. Chesnel. Anisotropic ion emission in the fragmentation of small molecules by highly charged ion impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 267(2):326–329, 2009.
- [KLL⁺06] Yu.N. Kulikov, H. Lammer, H.I.M. Lichtenegger, N. Terada, I. Ribas, C. Kolb, D. Langmayr, R. Lundin, E.F. Guinan, S. Barabash, H.K. Biernat. Atmospheric and water loss from early Venus. *Planetary and Space Science*, 54(13-14):1425–1444, 2006.

- [KW04] M. H. Kalos, P. A. Whitlock. *Monte Carlo methods*. Wiley-VCH, Alemanha, 2004.
- [Lan49] C. Lanczos. *The variational principles of mechanics*. University of Toronto Press, Toronto, Canada, 1949.
- [LDDÖ94] Ricardo Longo, Augustín Diz, Erik Deumens, Yngve Öhrn. Influence of electronic—nuclear coupling on dynamics. *Chemical Physics Letters*, 220(3-5):305–311, 1994.
- [Lew03] E. Lewars. *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, 2003.
- [LLSS04] J. Lie, X. Li, S. Shaik, H. B. Schlegel. Single transition state serves two mechanics. *Ab initio* classical trajectory calculation of the substitution-electron transfer branching ratio in $\text{CH}_2\text{O}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$. *Journal of Physical Chemistry A*, 108:8526–8532, 2004.
- [LSS⁺96] B. G. Lindsay, D. R. Sieglaff, D. A. Schafer, C. L. Hakes, K. A. Smith, R. F. Stebbings. Charge transfer of 0.5-, 1.5-, and 5-keV protons with atomic oxygen: absolute differential and integral cross sections. *Physical Review A*, 53(1):212 – 218, 1996.
- [MH00] D. Marx, J. Hutter. *Ab initio* molecular dynamics: theory and implementation. In J. Grotendorst, editor, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, p. 301–449. John von Neumann Institute for Computing, Jülich. Alemanha, 2000.
- [MJL⁺05] M. Michaela, R.E. Johnsona, F. Leblanchb, M. Liua, J.G. Luhmannc, V.I. Shematovichd. Ejection of nitrogen from Titan’s atmosphere by magnetospheric ions and pick-up ions. *ICARUS*, 175(1):263–267, 2005.
- [Net01] Maurício D. Coutinho Neto. *Application of the electron nuclear dynamics theory to hydrogen abstraction and exchange reactions of $\text{H} + \text{HOD}$ and $\text{D}_2 + \text{NH}_3^+$* . PhD thesis, University of Florida, 2001.
- [PAMC82] R. A. Phaneuf, I. Alvarez, F. W. Meyer, D. H. Crandall. Electron capture in low-energy collisions of C^{q+} and O^{q+} with H and H_2 . *Physical Review A*, 26(4):1892–1906, 1982.

- [Par99] E. Parzen. *Stochastic Process*. Society for Industrial and Applied Mathematics, EUA, 1999.
- [PMM78] R. A. Phaneuf, F. W. Meyer, R. H. McKnight. Single-electron capture by multiply charged ions of carbon, nitrogen, and oxygen in atomic and molecular hydrogen. *Physical Review A*, 17(2):534–545, 1978.
- [PSK77] J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan. A semi-empirical MO theory for ionization potentials and electron affinities. *Int. J. Quant. Chem. Symp*, 11(1):149–161, 1977.
- [RC83] W. G. Richards, D. L. Cooper. *Ab Initio molecular orbital calculations for chemists*. Oxford University Press, New York, second edition, 1983.
- [RKR08] Yu. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader. NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5). <http://physics.nist.gov/asd3>, Abril 2008.
- [RRB73] K. Ruedenberg, R. C. Raffenetti, R. D. Bardo. Even tempered orbital bases for atoms and molecules. In D. W. Smith W. B. McRae, editors, *Energy, Structure and Reactivity*, p. 164–169. Wiley, New York, 1973.
- [RV74] J. A. Rutherford D. A. Vroom. The reaction of atomic oxygen with several atmospheric ions. *Physical Review A*, 61(7):2514, 1974.
- [Sch56] L. I. Schiff. Approximation method for high-energy potential scattering. *Physical Review*, 103:443–453, 1956.
- [SDE⁺07] K.L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47(3):1045–1052, 2007.
- [SDS83] V. Saraswathy, J. J. Dlamond, G. A. Segal. Theoretical calculation of the lowest electronic excited states of BO₂. *The Journal of Physical Chemistry*, 87:718–719, 1983.
- [SGH⁺98] P. C. Stancil, J.-P. Gu, C. C. Havener, P. S. Krstic, D. R. Schultz, M. Kimura, B. Zygelman, G. Hirsch, R. J. Buenker, M. E. Bannister. Electron capture in collisions of C⁺ with H and H⁺ with C. *Journal of Physics B*, 31(16):3647, 1998.

- [SO96] Attila Szabo, Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publication, Inc, Mineola, New York, first edition, 1996.
- [SSE64] R. F. Stebbings, A. C. Smith, H. Ehrhardt. Transfer between oxygen atoms and O^+ and H^+ ions. *Journal of Geophysical Research*, 69(11):2349–2355, 1964.
- [Ste75] G. Steigman. Charge transfer reactions in multiply charged ion-atom collisions. *The Astrophysical Journal*, 199(3):642–646, 1975.
- [THH83] D. G. Truhlar, W. L. Hase, J. T. Hynes. Current status of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 87:2664–2682, 1983.
- [Tho60] D. J. Thouless. Stability conditions and nuclear rotations in the hartree-fock theory. *Nuclear Physics*, 21:225–232, 1960.
- [TL99] H. C. Tseng, C. D. Lin. Total and state-selective electron capture cross sections for $C^{3+} + H$ collisions. *Journal of Physics B*, 32(22):5271–5278, 1999.
- [Tro01] B. L. Trout. Car-Parrinello methods in chemical engineering: their scope and potential. In J. Wei, editor, *Advances in Chemical Engineering*, volume 28, p. 353–397. Academic Press, San Diego, California, USA, 2001.
- [TSG96] W. R. Thompson, M. B. Shah, H. B. Gilbody. One-electron capture in collisions of 6 - 100 keV protons with oxygen atoms. *Journal of Physics B*, 29(4):725, 1996.
- [vSNo6] R. A. van Santen, M. Neurock. *Molecular heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH, Alemanha, 2006.
- [VWC84] S. L. Varghese, W. Waggoner, C. L. Cocke. Electron capture from lithium by protons and helium ions. *Physical Review A*, 29(5):2453 – 2456, 1984.
- [web09] Message Passing Interface. <http://www.mcs.anl.gov/research/projects/mpi/index.htm>, Setembro 2009.
- [WHN⁺06] J. G. Wang, B. He, Y. Ning, C. L. Liu, J. Yan. Charge transfer and ionization in collisions of Si^{3+} with H from low to high energy. *Physical Review A*, 74(5):052709–052715, 2006.

- [WSTCo3] J. G. Wang, P. C. Stancil, A. R. Turner, D. L. Cooper. Charge transfer of O^{3+} ions with atomic hydrogen. *Physical Review A*, 67(1):012710–012721, 2003.
- [ZS92] B. Van Zyl, T. M. Stephen. Abstracts of contributed papers of the 17th Int. Conf., Brisbane, 1991. In I. E. McCarthy, W. R. MacGillivray, M. C. Standage, editors, *Physics of Electronic and Atomic Collisions*. Hilger, Bristol, Brisbane, 1992.
- [ÖD99] Y. Öhrn, E. Deumens. Toward an *ab initio* treatment of the time-dependent Schrödinger equation of molecular systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 103(47):9545–9551, 1999.