



Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química

Caio Moraes Porto

Desenvolvimento de Abordagem Analítica para o Cálculo de  
Tunelamento em Duplos Poços Potenciais

Campinas  
2021

Caio Moraes Porto

**Desenvolvimento de Abordagem Analítica para o Cálculo de  
Tunelamento em Duplos Poços Potenciais**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Físico-Química.

**Orientador: Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon**

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Caio Moraes Porto e orientada pelo Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon.

Campinas  
2021

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

P838d Porto, Caio Moraes, 1986-  
Desenvolvimento de abordagem analítica para o cálculo de tunelamento em duplos poços potenciais / Caio Moraes Porto. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Nelson Henrique Morgon.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Tunelamento quântico. 2. Teoria do funcional de densidade. 3. Poços quânticos. 4. Amônia. I. Morgon, Nelson Henrique, 1964-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Development of analytical approach for tunneling calculations in double well potentials

**Palavras-chave em inglês:**

Quantum tunneling

Density functional theory

Quantum wells

Ammonia

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

Nelson Henrique Morgon [Orientador]

Rogério Custodio

Aguinaldo Robinson de Souza

**Data de defesa:** 02-08-2021

**Programa de Pós-Graduação:** Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-3180-8331>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8024647172547238>

## BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon (Orientador)

Prof. Dr. Rogerio Custodio (Unicamp)

Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza (Unesp)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **Caio Moraes Porto**, aprovada pela Comissão Julgadora em 2 de agosto de 2021.

## Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais  
William e Grace, a minha esposa  
Natália e minha filha Isadora.

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais por todo o apoio e incentivo durante toda a minha vida, em especial durante os momentos difíceis e duros da jornada até aqui. Sem vocês nada disso teria sido possível.

A minha esposa Natália, por todos esses anos de companheirismo e parceria, sempre me incentivando e apoiando.

A minha filha Isadora, por me ensinar o que é o amor.

A meu grande amigo Lucas Chuman, que acompanhou e dividiu toda a trajetória, sempre me ensinando como ser uma pessoa melhor.

A meus companheiros de laboratório Leonardo Viana, Carol Moralles, Gabriel Barros, Laura Vitoriano, Vanessa Miranda e Iran Luz, por dividir as alegrias e tristezas e pelas conversas sempre frutíferas.

Aos professores em todas as esferas, com os quais fui aluno ou não, pela sua dedicação inabalável e pelo exemplo sempre presente.

A meu orientador professor Dr. Nelson Henrique Morgon, pela ajuda, pela disponibilidade, pelo interesse e pela boa vontade. Sou eternamente grato pela confiança e pelos ensinamentos daquilo que realmente faz a diferença.

Ao Instituto de Química e a Unicamp pela infraestrutura e disposição de recursos.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento através do número de processo 136415/2019-9.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

Desenvolveu-se uma nova estratégia de solução analítica da equação de Schrödinger (SE) para duplos poços potenciais utilizando funções esferoidais prolatas angulares. Tais funções apresentam forma adequada e sua solução é uma maneira simples e acurada de se obter os níveis de energia e seu desdobramento, e a frequência de tunelamento. A estratégia utilizada parte da modelagem da superfície de energia potencial (PES) utilizando a curva de coordenadas intrínsecas de reação (IRC), à qual faz-se a regressão utilizando o potencial trigonométrico simétrico, ou gerando a PES a partir da altura e largura da barreira e sua regressão ao potencial trigonométrico simétrico. Este potencial é então utilizado na resolução da SE. Durante a transformação das variáveis para variáveis adimensionais, surge um parâmetro  $L$  que não pode ser obtido a partir de dados experimentais, o qual foi então resolvido considerando-o como parâmetro de ajuste. A acurácia do método foi comparada ao método WKB e à abordagem de instanton-soliton para cálculos de desdobramento de níveis de energia e frequência de tunelamento das moléculas  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  e  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Para  $\text{NH}_3$ , as frequências de tunelamento calculadas foram 2,56, 3,67 e  $1,12 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , para o método desenvolvido, o método WKB e para a abordagem instanton-soliton. A frequência de tunelamento experimental é  $2,38 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Os resultados demonstram que o presente método possibilita alcançar valores acurados utilizando cálculos simples e diretos. Além disso, pode ser utilizada mesmo em regiões proibidas para método semi-clássico.

## Abstract

A new strategy for the analytical solution of the Schrödinger Equation (SE) for double well potentials using angular prolate spheroidal (APS) functions was developed. The APS functions have a suitable shape and solving it is a simple and accurate way of obtaining the energy levels and their splittings, and the tunneling frequency. The strategy starts with the modeling of the potential energy surface (PES) using the curve generated by the intrinsic reaction coordinates (IRC), which is fitted using a symmetrical trigonometric potential, or generating the PES from the height and width of the barrier fitted to the symmetrical trigonometric potential. The trigonometric potential is then used in the resolution of the SE.

In transforming the variables to unitless ones, a parameter  $L$  must be defined, which cannot be obtained via any experimental values. The issue was solved defining it as a fitting parameter.

The strategy accuracy was compared to the WKB method and to the instanton-soliton approach in calculating the tunneling splitting and the tunneling frequency of the molecules  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . The calculated tunneling frequencies for the  $\text{NH}_3$  molecule were 2,56, 3,67 and  $1,12 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , for the developed method, the WKB method and for the instanton-soliton approach. The experimental tunneling frequency is  $2,38 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . The results show that the developed strategy was the best in generating accurate values with simple and straightforward calculations. It also has the advantage that it can be applied in regions where the semiclassical fails.

## Lista de Figuras

1	Representação da forma do DWP unidimensional, onde $U(E)$ corresponde a energia potencial e $y(IRC)$ corresponde às coordenadas de reação. . . . .	16
2	Representação do potencial trigonométrico da função EPA. . . . .	33
3	Representação de $D_{HL}$ para os casos em que é igual a altura da piramide trigonal formada. Para $\text{NH}_3$ , $D_{HL}$ é a distância entre o átomo de N e o plano dos átomos de H, e para $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ é a distancia entre o átomo de N e o plano formado pelos átomos de C das metilas. . . . .	39
4	Representação de $D_{HL}$ para a molécula de $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , onde é formado pela distancia entre as retas geradas pelos átomos de H e pelos átomos N e C. . . . .	39
5	Representação de $D_{HL}$ para a molécula $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , onde é formado pela distância entre o átomo de H ao plano formado pelas metilas e o átomo de N. . . . .	40
6	Curvas geradas através da combinação das energias do cálculo de IRC com as distancias $D_{HL}$ . . . . .	43
7	Gráfico da frequência de tunelamento para a molécula $\text{NH}_3$ em relação a diferentes valores de $L$ . . . . .	49
8	Gráficos das curvas geradas utilizando o potencial trigonométrico e os parâmetros obtidos para cada molécula, e os quatro primeiros níveis de energia calculados através da função APS. . . . .	50

## Lista de Tabelas

1	Valores calculados para a altura ( $\text{cm}^{-1}$ ) e largura da barreira ( $\text{\AA}$ ) e para a frequência vibracional clássica ( $\text{cm}^{-1}$ ) da molécula $\text{NH}_3$ , e os valores experimentais destas. . . . .	42
2	Parâmetros $D$ ( $J$ ) e $\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) obtidos da regressão à função do tipo duplo Morse, e as frequências de tunelamento ( $\text{s}^{-1}$ ) calculadas a partir desses parâmetros para a ISA. . . . .	44
3	Valores para as frequências vibracionais calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e suas respectivas ZPE ( $\text{kJmol}^{-1}$ ), áreas integradas ( $\text{J}^{1/2}\text{\AA}$ ) e frequências de tunelamento ( $\text{s}^{-1}$ ). . . . .	45
4	Valores de $m$ e $L$ , em $\text{\AA}$ , e as respectivas frequências de tunelamento, em $10^{10} \text{s}^{-1}$ , calculadas para a molécula de $\text{NH}_3$ . . .	48
5	Valores dos parâmetros $m$ e $L$ ( $\text{\AA}$ ), os primeiros e segundos níveis de energia calculados ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) e seus desdobramentos $\Delta E$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ ). . . . .	49
6	Valores das frequências de tunelamento ( $10^{-8} \text{s}^{-1}$ ) calculadas através dos métodos estudados e dos seus erros percentuais, entre parênteses, e das frequências de tunelamento experimentais ( $10^{-8} \text{s}^{-1}$ ). Para $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ as unidades são ( $\text{s}^{-1}$ ). . . . .	52
7	Valores das frequências de tunelamento calculadas através da função APS usando IRC ou usando apenas a altura e largura da barreira de inversão, e das frequências de tunelamento experimentais, em $\text{s}^{-1}$ , com os erros percentuais entre parênteses. . . . .	53

## Lista de Abreviaturas e Siglas

<b>APS</b>	APS - do inglês <i>angular prolate spheroidal function</i> .
<b>CGTO</b>	CGTO - do inglês <i>contracted gaussian type orbitals</i> .
<b>CHE</b>	CHE - do inglês <i>confluent Heun equation</i> .
<b>DFT</b>	DFT - do inglês <i>Density Functional Theory</i> .
<b>DFT-D</b>	Correções empíricas de dispersão átomo-átomo.
<b>DWP</b>	DWP - do inglês <i>double well potentials</i> .
<b>GGA</b>	GGA - do inglês <i>General Gradient Approximation</i> .
<b>GTO</b>	GTO - do inglês <i>gaussian type orbitals</i> .
<b>HF</b>	Hartree-Fock.
<b>IRC</b>	IRC - do inglês <i>intrinsic reaction coordinate</i> .
<b>ISA</b>	ISA - do inglês <i>instanton-soliton approach</i> .
<b>LC</b>	LC - do inglês <i>long-range correction</i> .
<b>LDA</b>	LDA - do inglês <i>local density approximation</i> .
<b>MP</b>	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset.
<b>PES</b>	PES - do inglês <i>potential energy surface</i> .
<b>SE</b>	SE - do inglês <i>Schrödinger equation</i> .
<b>STO</b>	STO - do inglês <i>Slater type orbital</i> .
<b>TS</b>	TS - do inglês <i>transition state</i> .
<b>UEG</b>	UEG - do inglês <i>uniform electron gas</i> .
<b>WKB</b>	Aproximação de Wentzel-Kramers-Brillouin.
<b>ZPE</b>	ZPE - do inglês <i>zero point energy</i> .

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>14</b>
1.1	Tunelamento Quântico . . . . .	14
1.2	Tunelamento em Potenciais de Duplo Poço . . . . .	15
1.2.1	Potenciais com Solução Analítica . . . . .	16
1.3	Amônia e aminas substituídas . . . . .	17
1.4	Objetivos . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Metodologia e Referencial Teórico</b>	<b>18</b>
2.1	Hartree-Fock . . . . .	18
2.2	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset . . . . .	21
2.3	Funções de Base . . . . .	23
2.4	Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	25
2.4.1	BP86 . . . . .	27
2.4.2	B3LYP . . . . .	28
2.4.3	M06-2X . . . . .	29
2.4.4	$\omega$ B97X-D . . . . .	29
2.5	Método Semiclássico . . . . .	31
2.6	Abordagem Instanton-soliton . . . . .	32
2.7	Função Esferoidal Prolada Angular . . . . .	33
2.8	Massa reduzida . . . . .	36
2.9	Construção das Barreiras . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>41</b>
3.1	Cálculo das Barreiras . . . . .	41
3.2	Abordagem Instanton-soliton . . . . .	44
3.3	Método WKB . . . . .	45
3.4	Função APS . . . . .	46
3.5	Frequências de Tunelamento . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>54</b>

5 Perspectivas	56
Bibliografia	57
Apêndice A: Produção Acadêmica	63

# 1 Introdução

## 1.1 Tunelamento Quântico

O processo de tunelamento é a capacidade de partículas, em sistemas quânticos, de atravessarem regiões com energia maior que a da partícula, processo não permitido pela mecânica clássica. O nome vem da aparente passagem através da barreira, ao invés de transpô-la. No entanto, as analogias clássicas muitas vezes são insuficientes para os efeitos que esse fenômeno acarreta, como a reflexão de partículas com energia maior que a barreira. O tunelamento foi inicialmente estudado com o desenvolvimento da Mecânica Quântica no início do século passado, sendo descoberto através da investigação de espectros moleculares por Friedrich Hund.[1] Estudando potenciais de duplo poço (DWP - do inglês *double well potentials*), Hund percebeu que a superposição de estados pares e ímpares gera o tunelamento entre um poço e outro. A primeira aplicação prática veio de George Gamow enquanto estudava a radioatividade, mais especificamente do decaimento  $\alpha$ . [2] Gamow percebeu que para as condições de contorno necessárias não existiam soluções para energias reais, mas existiam soluções para energias complexas. Max Born percebeu que a ideia não era aplicável apenas para física nuclear, mas uma característica de sistemas quânticos. Nestes, uma partícula pode atravessar uma região de maior energia, o que não é permitido pela mecânica clássica.

O tunelamento foi gradualmente recebendo mais atenção com o passar do tempo, especialmente na área da Química. Nessa área, a importância do tunelamento aumenta conforme a temperatura em que a reação ocorre abaixa, compondo a maior parte da taxa de reação em baixas temperaturas. Ainda assim, tem sido avaliada num grande número de reações em temperaturas mais altas, de reações de combustão [3–5] a reações envolvendo proteínas. [6–8] Mostrou-se, por exemplo, que reações que envolvem tunelamento podem ser utilizadas para a produção de espécies reativas intracelulares para o trata-

mento de câncer.[9]

## 1.2 Tunelamento em Potenciais de Duplo Poço

Quando o tunelamento de uma partícula ocorre entre dois estados ligados, ou seja, entre dois pontos da superfície de energia potencial (PES - do inglês *potential energy surface*) nos quais a partícula está confinada, o problema se transforma num de DWP. Um exemplo é o tunelamento de um elétron ou próton entre dois átomos. Nestes casos, a função de onda centrada em cada poço interage com a função de onda do outro, criando uma espécie de ressonância que pode aumentar significativamente a frequência de tunelamento, ou seja, a frequência em que uma partícula sofre tunelamento para o outro poço. Essa ressonância é análoga ao aumento da transferência de energia, entre duas vibrações em fase, da mecânica clássica.[10] Exemplos de tunelamentos em DWP são o movimento de inversão em relação ao átomo de nitrogênio ou fósforo piramidal,[10–12] e o tunelamento do próton entre os átomos de oxigênio em ácidos, como ácidos carboxílicos e crômico,[13] e em moléculas como malonaldeído,[14] tropolone,[15] e 9-hydroxyphenalenone.[16] O formato da PES próximo à barreira pode ser percebido na Fig. 1. As posições de mínimos correspondem a pontos entre os quais ocorre o tunelamento, sendo a barreira a região central. Os resultados para as regiões externas, depois dos mínimos, depende do problema estudado e podem ser mais ou menos inclinadas.

Um dos interesses sobre o tunelamento em DWP vem do desdobramento dos níveis de energia causado pela combinação linear das funções de onda localizadas em cada poço. Esse desdobramento, que pode ocorrer em mais de um nível de energia, pode gerar, por exemplo, um desdobramento no espectro vibracional. Na molécula  $\text{NH}_3$ , por exemplo, pode-se observar claramente um desdobramento no pico localizado em aproximadamente  $950 \text{ cm}^{-1}$ . [17]

Vários tratamentos foram desenvolvidos para a obtenção das frequências de tunelamento em DWP de barreira única,[18–28] que empregaram métodos aproximados ou analíticos. Métodos aproximados são tanto aproximações

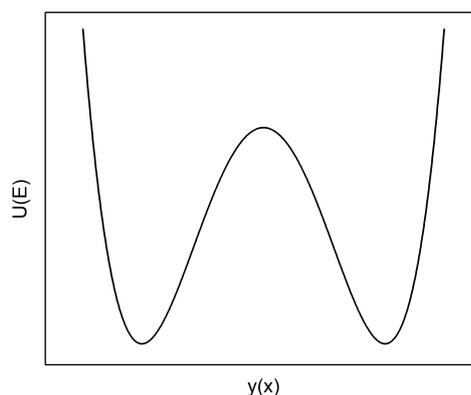


Figura 1: Representação da forma do DWP unidimensional, onde  $U(E)$  corresponde a energia potencial e  $y(IRC)$  corresponde às coordenadas de reação.

teóricas quanto numéricas, podendo ser úteis devido a sua simplicidade, e quando aplicados a problemas cujo escopo esteja dentro das suposições feitas na concepção do método. Ao mesmo tempo, eles requerem alguns cuidados para se obter resultados confiáveis e podem não auxiliar a esclarecer os princípios fundamentais dos problemas tratados. Métodos analíticos, por outro lado, devem ser capazes de representar os aspectos relevantes do problema investigado e produzir potenciais que permitam a solução analítica da equação de Schrödinger (SE - do inglês *Schrödinger equation*), ou a solução por outro método analítico. Satisfazer esses dois requisitos ao mesmo tempo não é trivial e apenas algumas poucas funções foram capazes de tal, o que faz com que poucos métodos analíticos sejam utilizados na prática. Talvez o mais conhecido seja o potencial proposto por Manning.[19] No entanto a frequência de tunelamento não é obtida diretamente para DWP. Uma solução mais recente para o oscilador quártico foi proposta[27] que, apesar de aproximada, não apresenta as limitação de outras mais amplamente utilizadas.

### 1.2.1 Potenciais com Solução Analítica

Nos últimos anos têm se mostrado muito interesse na produção de novas estratégias analíticas que sejam aplicáveis a problemas químicos e físicos.[29–35] Muitas dessas reduzem as equações resultantes, como a SE, a uma equa-

ção Confluyente de Heun (CHE - do inglês *confluent Heun equation*), e tem sido eficazmente aplicadas a problemas de interesse químico. No caso de um potencial simétrico, a CHE pode ainda ser reduzida a uma função esferoidal prolada angular (APS - do inglês *angular prolate spheroidal function*). Funções de onda APS foram aplicadas em várias áreas, de matemática a acústica.[36–38] Foram também utilizadas com sucesso no cálculo teórico de níveis de energia[39] e para analisar espectros e polarizabilidade.[40]

### 1.3 Amônia e aminas substituídas

A molécula de amônia tem sido extensivamente e profundamente utilizada como molécula modelo, não só em tunelamento. Ela foi empregada no primeiro maser,[41] foi a primeira molécula poliatômica heteronuclear observada no espaço[42] e foi a primeira molécula a ter seu espectro de microondas medido. Apresenta grande relevância até os dias atuais em estudos teóricos e práticos,[43–47] e, no campo do tunelamento quântico, foi utilizada para investigar métodos analíticos e numéricos.[19, 28] Seu uso advém das vantagens que oferece, que são a sua simplicidade e a riqueza do seu espectro. A simplicidade está ligada não só ao número de átomos que possui, mas também: os desdobramentos ocorrem nos primeiros níveis vibracionais e estes são os níveis populados em temperatura ambiente; os primeiros níveis de energia são localizados próximos a meia altura da barreira de inversão, o que permite o uso de métodos semiclássicos; o movimento de inversão é simétrico, de forma que a massa reduzida pode ser considerada constante e o movimento pode ser reduzido ao de uma única partícula fictícia, de massa igual à massa reduzida. Esses fatores fazem com que  $\text{NH}_3$ , e variantes deuteradas, sejam ideais no estudo do tunelamento em DWP.

Aminas substituídas também são sistemas relativamente simples que podem ser usados como próximos passos no aumento da complexidade e extensão de aplicação de métodos desenvolvidos. Isso porque, como durante o movimento de inversão pode haver também um movimento de rotação, o

acoplamento dos dois gera uma PES mais complexa, com mais de um mínimo e mais de um estado de transição (TS - do inglês *transition state*) possível. Outra questão gerada pelo acoplamento é que a massa reduzida durante o movimento não é mais constante, mas varia entre regiões de movimento dos centros da base trigonal, e regiões de rotação de metilas.

## 1.4 Objetivos

O objetivo do projeto de mestrado foi a obtenção de um método para o cálculo das frequências de tunelamento em DWP, e conseqüentemente os níveis de energia e seus desdobramentos. Os requisitos do método eram apresentar acurácia e robustez. Também deveria ser de fácil aplicação e no qual fosse possível o desenvolvimento de software computacional para sua automação e posterior distribuição. Esses requisitos são melhores atendidos por métodos analíticos, já que as aproximações dos métodos semiclássicos exigem conhecimento aprofundado da matemática utilizada na sua concepção, devido às considerações em relação às suas limitações. O método desenvolvido, baseado nas funções APS geradas através de potenciais trigonométricos, foi então comparado com métodos bem estabelecidos, o método semiclássico de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) e a abordagem instanton-soliton (ISA - do inglês *instanton-soliton approach*), de modo a se examinar a qualidade de seus resultados.

## 2 Metodologia e Referencial Teórico

### 2.1 Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF) é um método de estrutura eletrônica que resolve a SE usando o modelo de partículas independentes e distribuição de férmions, e é a base do uso de orbitais atômicos e moleculares em sistemas polieletrônicos.[48] A aproximação de Hartree envolve considerar o elétron como se movendo num potencial médio, ou efetivo, formado pelos outros

elétrons. Dessa forma, a interação elétron-elétron torna-se a interação de um elétron com o campo médio produzido pelos outros elétrons e a função de onda de um sistema de  $N$  elétrons é descrita pelo produto de funções de onda de um elétron:

$$\Psi = \psi_{a,\alpha}(1)\psi_{a,\beta}(2) \dots \psi_{z,\beta}(N) \quad (1)$$

em que  $\psi_a$  é a função de onda do orbital  $a$ ,  $\psi_b$  é a função de onda do orbital  $b$ , etc. No entanto, a função deve ser antissimétrica com a permutação de pares de elétrons, como postulado por Heisenberg e Dirac independentemente em 1926.[49] Fock e Slater independentemente sugeriram a utilização de determinantes, já que estes possuem propriedades desejáveis para caracterizar a antissimetria, de forma que a troca de coordenadas de dois elétrons garanta sempre o princípio da indistinguibilidade. Esse determinante é conhecido como determinante de Slater:[50]

$$\psi_{(x_1, x_2, \dots, x_N)} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_{a,\alpha}(1) & \psi_{a,\beta}(1) & \dots & \psi_{z,\beta}(1) \\ \psi_{a,\alpha}(2) & \psi_{a,\beta}(2) & \dots & \psi_{z,\beta}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{a,\alpha}(N) & \psi_{a,\beta}(N) & \dots & \psi_{z,\beta}(N) \end{bmatrix} \quad (2)$$

Substituindo essa função de onda na aproximação de Hartree, produzindo o método Hartree-Fock, obtém-se a energia do estado fundamental do sistema, que segundo o princípio variacional será sempre maior ou igual à energia exata. A equação de Hartree-Fock é escrita como:

$$\hat{F}\psi = \epsilon\psi \quad (3)$$

em que  $\hat{F}$  é o operador de Fock,  $\psi$  é a função de onda e  $\epsilon$  é a energia. O operador de Fock para o elétron 1 é escrito:

$$\hat{F}_1 = \hat{h}_1 + \sum_i [2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad (4)$$

onde  $\hat{h}_1$  é o operador de energia cinética e atração nuclear de um elétron,  $\hat{J}_i$  é o operador de Coulomb e  $\hat{K}_i$  é o operador de troca. O operador de um elétron é escrito:

$$\hat{h}(1) = \frac{-\hbar^2 \nabla_1^2}{2m_e} - \sum_n^N \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_n|} \quad (5)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron. O operador de Coulomb é escrito:

$$\hat{J}_{nm} = \left\langle \psi_m(1)\psi_n(2) \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \psi_m(1)\psi_n(2) \right\rangle \quad (6)$$

e o operador de troca é escrito:

$$\hat{K}_{nm} = \left\langle \psi_m(1)\psi_n(2) \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \psi_n(1)\psi_m(2) \right\rangle \quad (7)$$

Através das equações de Hartree-Fock aliadas ao método variacional pode-se obter a energia do estado fundamental, de forma auto-consistente. Isso porque os elétrons em cada orbital interagem com o campo médio de cada outro elétron, mas esses campos médios são afetados também pelas alterações nos orbitais. Dessa forma, parte-se de uma função de onda tentativa, que é uma combinação linear de funções de base:

$$\psi_a = \sum_{i=1} c_{ia} \phi_i(r_i) \quad (8)$$

em que  $c_{ia}$  são os coeficientes da combinação linear. Através do método variacional, a energia obtida está de acordo com a equação:

$$E_{real} \leq E_{variacional} \quad (9)$$

As equações de Roothaan expressam de forma matricial as combinações lineares da função de onda e são escritas:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (10)$$

em que  $\mathbf{F}$  é a matriz gerada pelo operador de Fock,  $\mathbf{S}$  é a matriz gerada pelas integrais de superposição e  $\mathbf{C}$  é a matriz dos coeficientes. A matriz do operador de Fock tem como elementos:

$$F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{f}_1 | \phi_j \rangle \quad (11)$$

A matriz das integrais de superposição tem como elementos:

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (12)$$

A aproximação de Hartree-Fock traz em si alguma correlação eletrônica, devido ao efeito de troca. No entanto, como trata os elétrons como interagindo através de campos gerados pelos outros elétrons, não inclui toda a riqueza da interação elétron-elétron. Por isso, o método de Hartree-Fock tem em si um erro intrínseco relacionado ao tratamento da correlação eletrônica. Outros métodos, como a teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, são conhecidos como métodos Pós-Hartree-Fock e são utilizados para obter uma melhor descrição da correlação eletrônica.

## 2.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP), foi descrita em 1934 pelos autores Christian Møller e Milton Plesset num pequeno artigo de apenas cinco páginas.[51, 52] Segundo este, o método Hartree-Fock poderia ser corrigido em relação a correlação eletrônica a partir da Teoria de Perturbação de segunda ordem, e por isso baseia-se na utilização do operador de Fock. Considerando a SE escrita como:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_0^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_0^{(0)} \quad (13)$$

em que  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sistema,  $\psi^{(0)}_0$  é a função de onda do estado fundamental e  $E_0^{(0)}$  é a energia do estado fundamental. Na teoria da perturbação, supõe-se que o Hamiltoniano total do sistema possa ser desmembrado

em duas partes, uma parte não perturbada e uma parte representando a perturbação:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (14)$$

em que  $\hat{H}^{(0)}$  é o Hamiltoniano não perturbado, do qual se conhecem os autovalores e autofunções,  $\lambda$  é o modulador da parte perturbada, variando de 0 a 1, e  $\hat{V}$  está associado à parte perturbada. O modulador  $\lambda$  descreve se haverá ou não perturbação, pois quando  $\lambda = 0$  não haverá perturbação e quando  $\lambda = 1$  a perturbação será máxima.

A função de onda e a energia (autofunção e autovalores quando não há degenerescência) podem ser expandidos em séries de Taylor:[53]

$$\begin{aligned} \psi_\lambda &= \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \dots \\ E_\lambda &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Considerando-se uma perturbação de primeira ordem, a SE simplificada apresenta a seguinte forma:

$$\hat{H}^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle + \hat{V}|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle \quad (16)$$

Multiplicando à esquerda por  $\langle\psi^{(0)}|$ , simplificando e cancelando os termos, temos o resultado para a energia da perturbação de primeira ordem:

$$E^{(1)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{V}|\psi^{(0)}\rangle \quad (17)$$

De forma análoga, a energia da perturbação de segunda ordem pode ser obtida através da seguinte equação:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle\psi^{(0)}|\hat{V}|\psi^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (18)$$

Quando se aplica regras de Slater-Condon, a correção de segunda ordem

tem a seguinte forma:

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \frac{\sum_{ij}^{oc.} \sum_{ab}^{vir.} |\langle ij || ab \rangle|^2}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)} \quad (19)$$

em que *oc.* é o número de orbitais ocupados e *vir.* é o número de orbitais virtuais. A energia total para o método MP2 é dada por:

$$E_{Total} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{MP0} + E_{MP1} + E_{MP2} \quad (20)$$

Conforme o teorema de Brillouin, a energia para a perturbação de primeira ordem,  $E_{MP1}$ , é igual a zero.[52] Por isso a energia HF é correta até a perturbação de primeira ordem. Essa afirmação é conhecida como o Teorema MP e é válida também para o momento de dipolo, a densidade eletrônica e outras propriedades de operadores de um elétron.

### 2.3 Funções de Base

Quando se faz cálculos computacionais modernos de HF e da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), o determinante de Slater é formado por funções de um elétron, as quais não conhecemos e que são descritas como combinações lineares de funções de base.[54] Nessa combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), cada orbital molecular é expandido como:[55]

$$\phi = \sum_{a=1}^N c_a \chi_a \quad (21)$$

em que  $N$  é o número de funções de base,  $c_a$  são os coeficientes da expansão e  $\chi_a$  são as funções de base. Quando o conjunto de funções de base se aproxima do conjunto completo, no limite deixamos de ter uma aproximação e o resultado será a mesma solução exata dentro do nível de teoria utilizado. No entanto, funções de base úteis, ou seja, com custo computacional razoável, estão longe de serem completas. De forma que a escolha da função de base influencia a acurácia das funções de onda resultantes.

Uma das opções utilizadas, é a aproximação por orbitais do tipo Slater (STO), os quais são escritos:[48]

$$\chi_{\xi,n}(r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}Y(\theta, \phi)e^{-\xi r} \quad (22)$$

em que  $n$  é o número quântico principal,  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  são as coordenadas polares esféricas,  $N$  é uma constante de normalização,  $Y$  é uma função de harmônicos esféricos e  $\xi$  é chamado de expoente orbital. Apesar de serem uma boa representação de orbitais atômicos, STO são de difícil implementação.

Outra opção é o uso de funções denominadas Gaussianas (GTO), que são funções polinomiais com uma exponencial em  $r^2$ , que, utilizando coordenadas cartesianas, tem como definição:[56]

$$\chi_{i,j,k}(x, y, z) = Nx^i y^j z^k e^{-er^2} \quad (23)$$

onde a soma dos expoentes  $i$ ,  $j$  e  $k$  descreve o momento angular do OA, ou seja, se  $i + j + k = 0$  tem-se um orbital do tipo  $s$ , se  $i + j + k = 1$  tem-se um orbital do tipo  $p$ , etc. Apesar de maior facilidade de implementação e da facilidade de cálculos de integrais utilizando GTO, devido a forma gaussiana elas não são capazes de descrever apropriadamente os sistemas a curtas e longas distâncias. Isso pode ser melhorado utilizando-se um combinação linear de funções GTO, originando funções contraídas (CGTO). Apesar do maior número de funções de base, as vantagens das CGTO as fazem ser as mais utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica.

Um grande número de funções de base de uso geral foram desenvolvidos por Pople e seu grupo.[57–60] Uma das primeiras do tipo duplo zeta, em que duas funções são utilizadas para cada orbital atômico de valência, foram denominadas 4-31G, 5-31G e 6-31G. Nelas, o caroço é representado por uma função com quatro, cinco e seis Gaussianas contraídas, respectivamente, e os orbitais de valência são representados por uma função interna tripla Gaussiana contraída e uma externa de uma Gaussiana.[59] A função

de base 6-311G é do tipo triplo zeta, onde se acrescenta uma função externa gaussiana. Pode-se também acrescentar funções de polarização, como exemplo a função de base 6-31G(2df,2pd), em que são acrescentadas funções de polarização do tipo 2d e 1f para átomos pesados e 2p e 1d para átomos de Hidrogênio.

A partir do trabalho inicial de Dunning,[61] que partiu da descoberta de ser possível obter uma excelente descrição de efeitos de correlação usando funções de base de orbitais naturais derivadas de cálculos de correlação atômica, uma família de funções de base consistentes na correlação foi desenvolvida. São chamadas de cc-pVnZ,[62] em que  $n = D, T, Q, \dots$ , significando funções de base de qualidade duplo zeta, triplo zeta e quádruplo zeta. Podem ser aumentadas com funções difusas,[63] sendo então denominadas aug-cc-pVnZ, de forma a descrever o caráter mais difuso de ânions atômicos.

As funções de base Karlsruhe, desenvolvida por Ahlrichs[64] *et al*, são de duplo, triplo e quádruplo zeta,[65, 66] com polarização, e são popularmente conhecidas como Def2, devido a serem as funções de base "default" do software Turbomole.[55] Assim como as de Pople, são formadas por uma CGTO para as camadas de caroço, com a adição de potenciais efetivos de caroço para átomos mais pesados, e tem duas opções do número de funções de polarização, as quais são otimizadas com cálculos atômicos em MP2. Uma das vantagens dessas funções de base, é estarem disponíveis para todos os elementos dos blocos  $s$ ,  $p$  e  $d$  até o Radônio.

## 2.4 Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional de densidade, DFT, é uma alternativa no lugar dos métodos de função de onda no qual parte-se da densidade eletrônica.[67] Ela tem como base o teorema de Hohenberg e Kohn de 1964[68] que mostra que as propriedades eletrônicas moleculares, como a energia, são função da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . O termo funcional surge porque a energia é uma função de uma função. Partindo da aproximação de Born-Oppenheimer, a

energia eletrônica exata de uma molécula de N-elétrons é dada por:

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho\mathbf{r}] + V_{eN}[\rho\mathbf{r}] + Q[\rho\mathbf{r}] + T[\rho(\mathbf{r})] \quad (24)$$

em que  $J[\rho\mathbf{r}]$  é a energia potencial de repulsão elétron-elétron,  $V_{eN}[\rho\mathbf{r}]$  é a energia potencial elétron-núcleo,  $Q[\rho\mathbf{r}]$  é energia de interação elétron-elétron e  $T[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia cinética dos elétrons.  $J[\rho\mathbf{r}]$  e  $V_{eN}[\rho\mathbf{r}]$  são conhecidos e podem se calculados utilizando as densidades eletrônicas. No entanto, os outros dois termos devem ser aproximados e esse é o objetivo do DFT.

O termo  $T[\rho(\mathbf{r})]$ , a energia cinética do sistema, deve ser determinada com o menor erro possível pois, dentre os termos desconhecidos, é o que tem maior contribuição para a energia. Uma das primeiras aproximações é o modelo de Thomas-Fermi, conhecido desde 1930, que não consegue descrever ligações químicas apropriadamente pois usa a aproximação do modelo de gás de elétrons uniforme (UEG - do inglês *uniform electron gas*). Este modelo só é aplicável a sistemas com densidades quase uniformes.[67] O método mais popular para se resolver esse problema é o método de Kohn-Sham,[69] em que se aproxima a energia cinética usando funções orbitais que descrevem um sistema de elétrons não interagentes, que em princípio é uma teoria exata.

Como a energia cinética de elétrons não interagentes não é igual a energia de elétrons que interagem entre si, a diferença é inserida na energia quântica  $Q[\rho\mathbf{r}]$  definindo o que se chama de energia ou termo de troca-correlação:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T[\rho(\chi_i)] + Q[\rho\mathbf{r}] \quad (25)$$

em que  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é o termo de troca e correlação e  $T[\rho(\chi_i)]$  é energia cinética de elétrons não interagentes calculada usando funções de base. O termo de troca-correlação não tem forma analítica conhecida e é foco no desenvolvimento de métodos DFT usando as equações de Kohn-Sham. Nas próximas seções serão tratados os funcionais utilizados no presente trabalho de forma mais detalhada.

### 2.4.1 BP86

A aproximação mais simples para  $E_{xc}$ , o potencial de troca correlação, é chamada de aproximação da densidade local (LDA), em que a densidade eletrônica é representada através do UEG.[67] Para um UEG infinito, estes funcionais são exatos. Como a maior parte dos sistemas reais tem distribuição de densidade heterogênea, sua utilidade é reduzida devido a problemas de acurácia.

Para melhorar os funcionais de LDA, são introduzidas formas de se representar as heterogeneidades da densidade dos sistemas, no caso o gradiente de densidade ( $\nabla\rho$ ). Os funcionais que o utilizam são chamados de aproximação do gradiente generalizado (GGA), grupo do qual o funcional BP86 faz parte. Ele é formado pelo funcional de troca desenvolvido por Becke em 1988 (B88),[70] e pelo funcional de correlação desenvolvido por Perdew em 1986 (P86).[71]

O funcional de troca B88 foi desenvolvido de forma a corrigir a falha de funcionais da época de reproduzir o resultado assintótico da densidade da energia de troca, o qual tende a  $1/r$ . Utilizando o resultado para a densidade da energia de troca e para a densidade de spin quando  $r \rightarrow \infty$ , foi proposto um novo funcional que reproduz esses comportamentos assintóticos:

$$E_X = E_X^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3\mathbf{r} \quad (26)$$

em que  $\beta$  é uma constante otimizada através de uma regressão com mínimos quadrados a um valor de 0,0042 a.u.,  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  são as densidades para spins "up" e "down" e  $x_{\sigma}(\mathbf{r})$  é uma razão da forma:

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (27)$$

O funcional de correlação P86,[71] foi desenvolvido a partir do trabalho de Langreth e Mehl[72] de forma a melhorar seus resultados e corrigir problemas

na aproximação. O funcional proposto tem a forma:

$$E_C[\rho(\mathbf{r})] = E_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{1}{d} e^{-\Phi} C[\rho(\mathbf{r})] \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} d^3\mathbf{r} \quad (28)$$

em que  $C[\rho(\mathbf{r})]$  é o coeficiente de gradiente para a energia de correlação, que é conhecido e foi parametrizado por Rasolt e Geldart,[73] e  $\Phi$  é

$$\Phi = 1,745\bar{f} \frac{C(\infty)}{C(\rho(\mathbf{r}))} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{7/6}} \quad (29)$$

em que  $\bar{f}$  é um parâmetro de corte, cujo valor foi escolhido de forma a reproduzir exatamente a energia de correlação do átomo de Neônio, especificamente  $\bar{f} = 0,11$ .

#### 2.4.2 B3LYP

De forma a corrigir erros de dispersão, correlação forte e auto-interação, foram criados os funcionais híbridos, no quais se inclui o termo de troca de HF, de forma a misturar uma fração global da troca exata com o funcional de troca e correlação. Funcionais híbridos obtiveram muito sucesso reduzindo o erro médio absoluto em comparação com funcionais GGA e meta-GGA.[67]

Um dos funcionais híbridos mais conhecido é o funcional B3LYP, o qual une o termo de troca de Becke de 1993[74] e o termo de correlação de Lee-Yang-Parr. Essa união foi realizada pelo programa Gaussian como um exemplo de como combinar funcionais, e aplicado apenas com mudanças nos funcionais de troca utilizados. O termo de troca-correlação deste funcional tem a forma:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - c_X)E_X^{LSDA} + c_X E_X^{HF} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C)E_{LSDA}^C + a_C E_C^{LYP} \quad (30)$$

em que  $E_X^{LSDA}$  é o funcional de troca da densidade de spin local,  $E_X^{HF}$  é o funcional de troca exata HF,  $E_X^{B88}$  é o funcional de troca de Beck 88,[70]

$E_{LSDA}^C$  é o funcional de correlação da densidade de spin local e  $E_C^{LYP}$  é o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr.[75]

### 2.4.3 M06-2X

Truhlar e Zhao desenvolveram a família de funcionais M06,[76] que foram otimizados e adaptados a diversos usos diferentes. Por isso, a escolha de funcionais dessa família deve seguir as intenções originais das otimizações. O funcional M06-2X é um funcional do tipo meta híbrido, que acrescenta 54% da energia de troca HF, que produz excelentes resultados para elementos do grupo principal e prediz acuradamente energias de excitação de Rydberg e de valência. Ao mesmo tempo, não é um bom funcional para metais de transição. Dentro do que se propõe do uso deste funcional, ele apresenta os melhores resultados da família M06.[77]

Os termos locais do funcional M06-2X dependem de três variáveis, a densidade de spin ( $\rho_\sigma$ ), o gradiente reduzido da densidade de spin ( $x_\sigma$ ) e a densidade de spin da energia cinética ( $\tau_\sigma$ ). O termo de troca e correlação tem a seguinte forma:

$$E_{XC}^{M06-2X} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (31)$$

em que  $X$  é a porcentagem de energia de troca HF,  $E_X^{HF}$  é a energia de troca exata HF,  $E_X^{DFT}$  é a energia de troca local e  $E_C^{DFT}$  é a energia de correlação local.

### 2.4.4 $\omega$ B97X-D

Apesar da significativa melhora nos resultados de funcionais híbridos em relação aos funcionais locais, alguns problemas não haviam sido totalmente resolvidos, como a questão da auto-interação. Um exemplo são os resultados qualitativamente incorretos para transferência de carga em estados excitados que ocorrem devido ao potencial de troca-correlação decair como  $-a_x/r$  ao

invés de  $-1/r$  como deveria.[78] Uma das formas de se resolver a maior parte da questão da auto-interação é utilizar uma fração da correlação de HF a curtas distâncias e de manter 100% da correlação HF a longas distâncias, chamados funcionais híbridos com correção de longo alcance (LC - do inglês *long-range correction*). A equação para o potencial de troca-correlação tem a forma:

$$E_{XC}^{LC} = E_X^{LR-HF} + c_X E_X^{SR-HF} + E_X^{SR-DFT} + E_C^{DFT} \quad (32)$$

em que  $E_X^{LR-HF}$  é o potencial exato HF de longo alcance,  $c_X$  é o parâmetro fracionário de inclusão de energia HF, otimizado a  $\approx 22,2\%$  para  $\omega$ B97X-D,[79, 80]  $E_X^{SR-HF}$  é a energia de troca HF,  $E_X^{SR-DFT}$  é a energia de troca local e  $E_C^{DFT}$  é a energia de correlação local. Tanto  $E_X^{SR-HF}$  quanto  $E_X^{LR-HF}$  são atenuados por funções de erro dependentes de  $\omega$ . Este parâmetro é responsável pela taxa com que o termo de troca exata é utilizado, com valores menores gerando transições mais suaves. O valor de  $\omega$  para  $\omega$ B97X-D é de 0,2.

Um outro problema de funcionais de troca-correlação locais e híbridos são cálculos envolvendo correlação dinâmica de longo-alcance, e a baixa capacidade que esses funcionais tem modelá-las de forma apropriada. Por isso, inseriu-se correções empíricas de dispersão átomo-átomo (DFT-D) no funcional  $\omega$ B97X, o funcional resultante sendo chamado de  $\omega$ B97X-D.[79] A equação para a energia do funcional tem a forma:

$$E_{\omega\text{B97X-D}} = E_{DFT} + E_{\text{dispersão}} \quad (33)$$

em que  $E_{DFT}$  é a energia, no caso calculada com o funcional  $\omega$ B97X e  $E_{\text{dispersão}}$  é a correção de dispersão empírica átomo-átomo. Dessa forma, o funcional  $\omega$ B97X-D é baseado no funcional desenvolvido por Beck em 1997 (B97),[81] usando um versão modificada do potencial de troca para interações de curto alcance e o potencial de correlação, incluindo 100% de troca

exata a longo-alcance e aproximadamente 22% a curto alcance, e correções empíricas de dispersão. Quando  $\omega = 0$ , ele se reduz a forma do funcional B97 com as mesmas correções de dispersão.

## 2.5 Método Semiclássico

O método semiclássico, que tem como seu principal representante a aproximação de WKB,[82] pode ser usada para o cálculo de níveis de energia e frequência de tunelamento em sistemas confinados, como DWP. Pode também ser usado nos cálculos de permissibilidade de barreiras unidimensionais. Os dois requisitos que devem ser observados, devido às aproximações feitas no desenvolvimento matemático, são que a permissibilidade da barreira não seja alta, e principalmente que a energia da partícula incidente não esteja próxima ao topo ou à base da barreira. Conforme se aproxima dessas regiões, a acurácia do método cai significativamente. Para os cálculos, considerou-se a fórmula apresentada por Bell,[10] no qual o desdobramento dos níveis de energia num sistema confinado é descrito pela equação:

$$\Delta E = 2\hbar\nu \exp \left[ -\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{-x_1}^{+x_1} (V - E_0)^{1/2} dx \right] \quad (34)$$

em que  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck,  $\nu$  é o valor da frequência de vibração clássica,  $\mu$  é a massa reduzida, os limites de integração  $\pm x_1$  são os pontos de retorno clássico, e  $E_0$  é a energia destes pontos. O processo de derivação da Eq. 34 pode encontrado tanto na referência, quanto no livro texto de Landau e Lifshitz,[82] onde é discutida mais aprofundadamente. A integral da Eq. 34 representa a área formada pela reta horizontal na energia  $E_0$  e pela curva da barreira. Por isso, a escolha de  $E_0$ , e conseqüentemente dos pontos de retorno, é uma questão delicada do método WKB. Como a integral se encontra numa exponencial, alterações na área calculada podem gerar resultados significativamente diferentes. No presente trabalho,  $E_0$  foi considerado como o nível de energia vibracional fundamental das moléculas.

## 2.6 Abordagem Instanton-soliton

A ISA ao formalismo da integral de caminho de Feynman parte de um potencial do tipo duplo Morse para desenvolver uma expressão explícita para os desdobramentos dos níveis de energia de um sistema confinado. A partir dos desdobramentos pode-se diretamente obter a frequência de tunelamento. O potencial é formado pela combinação linear de dois potenciais do tipo Morse, estes utilizados com frequência em modelos de ligação atômica e vibrações anarmônicas. Apresenta mínimos em  $\pm x_0$ , os quais formam os poços, e ponto de máximo em  $x = 0$ :

$$U(x) = D \left[ 1 - 2 \exp \left( -\frac{\beta x_t}{2} \right) \cosh \beta x \right] \quad (35)$$

em que  $x_t$  é a distância entre os mínimos e  $D$  e  $\beta$  são os parâmetros do potencial. Para o cálculo do desdobramento dos níveis de energia, pode-se utilizar  $x_t$  experimental ou de valores calculados para a largura da barreira. As soluções para o desdobramento dos níveis de energia são dadas por:

$$\Delta E = 2 \left( \frac{D}{\mu} \right)^{3/4} \sinh \beta x_0 \left( \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \hbar \beta \mu \tanh^3 \beta x_0 \right)^{1/2} \times \exp \left[ -\frac{2\sqrt{2D\mu}}{\beta \hbar} (\beta x_0 - \tanh \beta x_0) \right] \quad (36)$$

em que  $D$  e  $\beta$  são os parâmetros do potencial, obtidos através da Eq. 35,  $\mu$  é a massa reduzida e  $x_0$  é a posição no eixo das abscissas dos mínimos dos poços. Uma vantagem em potencial da ISA é que a solução para os desdobramentos dos níveis de energia podem ser obtidas por outras três equações em função 1) da altura da barreira, de  $\beta$  e de  $x_0$ ; 2) da altura da barreira, da constante de força e de  $x_0$ ; 3) da altura da barreira, da frequência clássica do TS e de  $x_0$ . Os cálculos realizados durante as presentes investigações foram feitos com a Eq. 36 pois os valores para  $D$  e  $\beta$  foram obtidos através da regressão da Eq. 35 com a curva resultante dos cálculos das coordenadas intrínsecas de

reação (IRC). Quando comparado ao método WKB, a ISA não apresenta as mesmas restrições em relação à posição dos níveis de energia, o que a torna mais flexível em seu uso.

## 2.7 Função Esferoidal Prolada Angular

Para os cálculos analíticos das frequências de tunelamento usando a estratégia desenvolvida no presente trabalho, a função APS, o potencial trigonométrico para o DWP[28, 83, 84] é definido pela equação:

$$V(y) = h \tan^2 y + b \sin^2 y \quad (37)$$

em que  $h$  e  $b$  são parâmetros ajustáveis.  $V(y)$  é um potencial simétrico que tende assintoticamente para  $\pm\infty$  em  $y = \pm\pi/2$ , como pode ser notado na Figura 2.

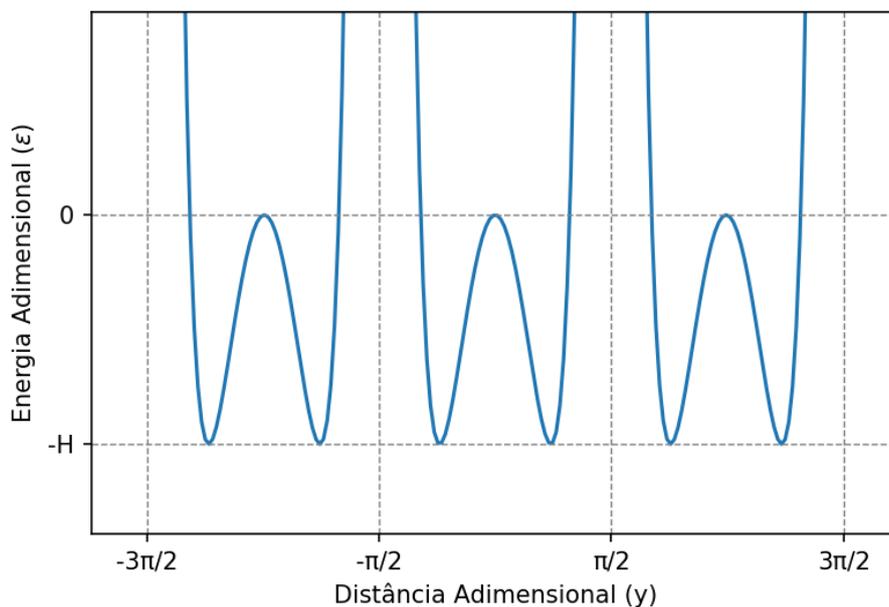


Figura 2: Representação do potencial trigonométrico da função EPA.

Usando-o como potencial, a SE unidimensional a ser resolvida se torna:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (38)$$

em que  $\mu$  é a massa reduzida do sistema. O próximo passo para transformar a Eq. 38 em uma CHE é converter as variáveis  $E$  e  $x$  em variáveis adimensionais, através das relações:

$$\epsilon = \frac{8\mu L^2 E}{\hbar^2 \pi^2} \quad y = \frac{\pi x}{2L} \quad (39)$$

em que  $\epsilon$  corresponde à energia adimensional,  $L$  é o parâmetro de limite,  $E_i$  é a energia do nível  $i$  e  $y$  é a distancia adimensional. Substituindo  $\epsilon$  e  $y$  no potencial, este agora tende assintoticamente a  $\pm\infty$  em  $x = \pm L$ , e a SE tem a forma:

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} + [\epsilon - h \tan^2 y + b \sin^2 y]\psi(y) = 0 \quad (40)$$

Escrevendo o parâmetro  $h$  como

$$h = m^2 - \frac{1}{4} \quad (41)$$

e se função de onda  $\Psi(y)$  for definida em relação à função  $v(z)$

$$\psi(y) = v(\sin y) \cos^{1/2} y \quad (42)$$

em que  $z = \sin y$ . Introduzindo todos esses passos na SE (Eq. 38), ela terá a forma

$$\frac{d}{dz} \left[ (1 - z^2) \frac{dv(z)}{dz} \right] + \left( bz^2 + \epsilon + m^2 - \frac{1}{2} - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) v(z) = 0 \quad (43)$$

em que  $m$  é o parâmetro definida na Eq. 41. Quando  $m$  é um número inteiro, a Eq. 43 é um tipo de equação de Coulomb esferoidal. Especificamente as funções de onda são expressas por uma APS e sua solução é bem conhecida[28, 85–87] e da forma

$$v(z) = \bar{S}_{m(m+q)}(\sqrt{b}; z) \quad (44)$$

em que  $\bar{S}$  é uma função APS e  $q = 0, 1, 2, 3 \dots$ . Os possíveis valores de  $h$  serão reduzidos pelo requisito de que  $m$  seja um número inteiro. No entanto, como será discutido posteriormente, tal questão não tem influência nos resultados. A função de onda pode então ser escrita como

$$\psi_q(y) = \cos^{1/2} y \left[ \tan \left( \frac{\pi}{4} + \frac{y}{2} \right) \right]^m (1 - \sin y)^{m/2} (1 + \sin y)^{-m/2} \bar{S}_{m(q+m)}(\sqrt{b}; z) \quad (45)$$

Os níveis de energia podem ser calculados através da relação

$$\epsilon = \lambda_{m(q+m)}(\sqrt{b}) + \frac{1}{2} - b - m^2 \quad (46)$$

em que  $\lambda_{m(q+m)}$  é o conjunto de autovalores associados com  $\bar{S}_{m(q+m)}(\sqrt{b}; s)$ . Pode-se perceber então que  $q = 0, 1, 2, 3 \dots$  corresponde aos níveis de energia fundamental, primeiro excitado, segundo excitado, em diante, bem como a seus desdobramentos. A grande vantagem da APS está associada a sua implementação no software *Mathematica*, [88] o que facilita não só o cálculo em si, mas também à criação de programas computacionais para automatizar os cálculos.

O parâmetro de limite  $L$ , que é o fator de conversão das unidades dimensionais para adimensionais, não pode ser obtido através de resultados experimentais pois ambas as energias e as distâncias são funções de  $L$ . É possível, através de manipulação algébrica, deduzir fórmulas para os parâmetros  $h$  e  $b$  em função da altura ( $H = -U(y_{min})$ ) e largura da barreira ( $2d = y_{min} - y_{-min}$ )

$$2d = 2 \arccos \left( \frac{h}{b} \right)^{1/4} \quad H = (\sqrt{h} - \sqrt{b})^2 \quad (47)$$

em que  $y_{min}$  e  $y_{-min}$  são os valores de  $y$  para os pontos de mínimo positivos e negativos respectivamente. Dessa forma, obtém-se

$$h = \frac{H \cos^2 d}{(1 - \cos^2 d)^2} \quad b = \frac{H}{(1 - \cos^2 d)^2} \quad (48)$$

No entanto, essas fórmulas são função de  $y$ . Isso significa que o resultado obtido depende do valor de  $L$  escolhido, não possibilitando serem usadas para a obtenção de  $L$ . Por isso, na aplicação da APS para o cálculo das frequências de tunelamento, o parâmetro  $L$  foi considerado como um parâmetro de ajuste, o qual foi auto-consistentemente variado de forma a minimizar o desdobramento dos níveis de energia. Os resultados obtidos para as frequências de tunelamento foram consideradas satisfatórias quando a razão entre duas frequências menos 1 em relação a  $m$  consecutivos fosse menor que  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para todas as moléculas exceto  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , na qual foi considerada satisfatória uma variação menor que  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Tal diferença é devida a massa reduzida relativamente grande da molécula  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  e seu desdobramento relativamente pequeno, o que faz com que os valores absolutos dos níveis de energia sejam grandes e, com isso, comece a se ter problemas numéricos nos cálculos dos autovalores da função APS.

## 2.8 Massa reduzida

Durante os cálculos das frequências de tunelamentos, é necessário o uso de um valor de massa para o sistema. Caso o tunelamento fosse realizado por uma partícula ou átomo, por exemplo, poder-se-ia utilizar a massa dessa partícula no cálculo. Em algumas situações onde um próton tunela entre dois pontos de uma estrutura rígida e de massa muito maior, por exemplo, pode-se inserir a massa do próton na equação. No entanto, essa não é uma boa aproximação para a maior parte dos sistemas, pois o tunelamento envolve o movimento de outros centros da molécula de forma a manter o centro de massa constante. No caso de uma molécula poliatômica, deve-se usar uma massa reduzida que possa modelar a massa do sistema durante o movimento, a qual pode ser constante na totalidade do movimento ou não. Quando

não constante, isso é um indicativo que o movimento não é formado pelos mesmos átomos em todos os pontos da curva potencial. Um exemplo são as duas regiões do IRC da metilamina. Nestas domina, no topo e meio da barreira, o movimento dos hidrogênios ligados ao nitrogênio, e próximo dos pontos de mínimo domina o movimento de rotação da metila.

A massa reduzida utilizada para os cálculos dos desdobramentos dos níveis de energia foi calculada considerando-o como representado por dois centros, um leve e um pesado, de acordo com a equação para a massa reduzida de dois corpos

$$\mu = \frac{m_P m_L}{m_P + m_L} \quad (49)$$

em que o subscrito  $P$  indica os centros pesados da molécula e o subscrito  $L$  indica os centros leves. Os centros foram tomados como uma única partícula de massa igual a soma das massas dos átomos que os formam. Para a definição dos centros leves e pesados de cada molécula, fez-se uso da sua simetria. Para as moléculas  $\text{NH}_3$  e  $\text{ND}_3$  o centro leve é formado pelos átomos de hidrogênio e o centro pesado pelo átomo de nitrogênio. Para as moléculas  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  e  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ , os centros pesados foram considerados as metilas junto com o átomo de nitrogênio, e os centros leves, o átomo de hidrogênio. Para  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , os centros pesados foram considerados as metilas e os centros leves o átomo de nitrogênio. A massa reduzida do sistema foi considerada como constante durante todo o movimento de inversão das moléculas.

## 2.9 Construção das Barreiras

Com o objetivo de selecionar os melhores métodos computacionais e funções de bases de forma a modelar o DWP efetivo, foram testados funcionais de troca-correlação na DFT e um método *ab initio*, com diversas funções de base. Os funcionais na DFT utilizados foram B3LYP, M06-2X wB97-XD e BP86, e o método *ab initio* foi a teoria de perturbação de Møller-Plesset

MP2. As funções de base testadas foram cc-pVnZ e aug-cc-pVnZ,  $n = D, T$ , ou  $Q$ , de Dunning[63, 89] as funções de base 6-311G(d), 6-311G(2df,2pd) e 6-311G(2df,2pd) de Pople,[90] e as funções de base def2-nZVP,  $n = T$  ou  $Q$ , de Ahlrichs.[65]. Tais pares de métodos e funções de base foram selecionados como primeiro grupo de teste, para um estudo inicial de como diferentes tipos de funcionais (GGA, híbridos e híbridos com correção de longo alcance e dispersão) e método *ab initio*, juntamente com funções de base de diferentes tamanhos, gerariam de resultados para as barreiras. Através das tendências observadas, seria possível guiar a busca de um par adequado. No entanto, resultados satisfatórios foram obtidos já com esse primeiro grupo.

Os resultados das combinações dos métodos com as funções de base foram então comparados com valores experimentais das moléculas estudadas: a altura e largura da barreira e a vibração fundamental clássica. A altura da barreira foi medida como a diferença entre o mínimo de energia no fundo dos DWP (geometria otimizada) e a energia do TS. A largura da barreira foi medida como duas vezes a distância entre os centros leves e pesados das moléculas ( $D_{HL}$ ). Especificamente, para as moléculas  $NH_3$  e  $ND_3$ ,  $D_{HL}$  foi medida como a distância entre o átomo de nitrogênio e o plano formado pelos átomos de hidrogênio (Fig. 3); da mesma forma, para a molécula  $(CH_3)_3N$ , foi medida como a distancia entre o átomo de nitrogênio e o plano formado pelos átomos de carbono das metilas; para a molécula de  $CH_3NH_2$ , foi medida como a distância entre a reta formada pelos átomos de hidrogênio para a reta formada pelos átomos de nitrogênio e carbono (Fig. 4); para a molécula de  $(CH_3)_2NH$ , foi medida como a distância entre o átomo de hidrogênio e o plano formado por dois átomos de carbono e o átomo de nitrogênio (Fig. 5).

Para a construção da barreira efetiva foi calculada a curva de IRC partindo do TS, utilizando cada par de método e função de base que geraram os valores mais próximos dos experimentais. Tomou-se o cuidado de escolher os TS que apresentassem apenas uma vibração imaginária e que as geometrias de mínimo não apresentassem nenhuma. Todos os cálculos foram feitos com a

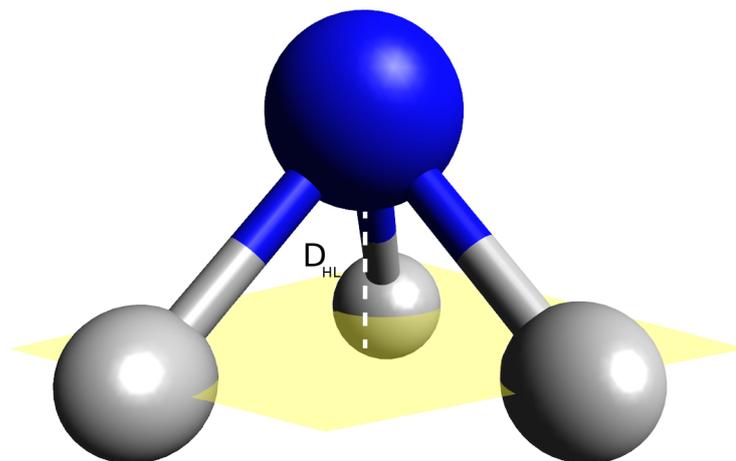


Figura 3: Representação de  $D_{HL}$  para os casos em que é igual a altura da pirâmide trigonal formada. Para  $\text{NH}_3$ ,  $D_{HL}$  é a distância entre o átomo de N e o plano dos átomos de H, e para  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  é a distancia entre o átomo de N e o plano formado pelos átomos de C das metilas.

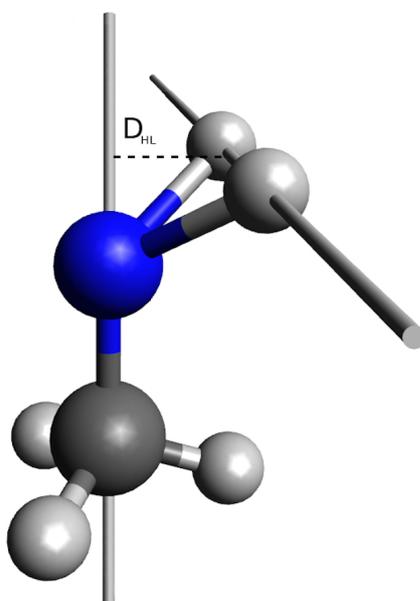


Figura 4: Representação de  $D_{HL}$  para a molécula de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , onde é formado pela distancia entre as retas geradas pelos átomos de H e pelos átomos N e C.

opção de grid ultrafino do programa. O caminho do IRC foi percorrido até que um ponto de mínimo fosse detectado, e as geometrias finais foram ainda otimizadas e adicionadas aos extremos das barreiras. Às energias de cada ponto da curva de IRC, foram combinadas as distâncias  $D_{HL}$  calculadas das geometrias desses pontos, de forma a gerar a barreira efetiva. O software utilizado foi o Gaussian09.[91]

Para a função APS, foi feita a regressão do potencial trigonométrico da

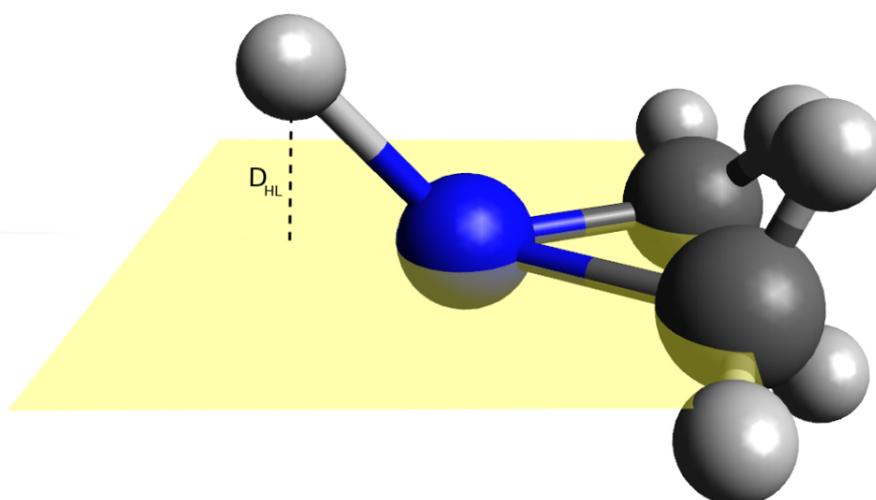


Figura 5: Representação de  $D_{HL}$  para a molécula  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , onde é formado pela distância entre o átomo de H ao plano formado pelas metilas e o átomo de N.

Eq. 37 à barreira efetiva de cada molécula. Para a ISA foi feita a regressão da barreira efetiva ao potencial do tipo duplo Morse da Eq. 35. Para o método WKB, a raiz quadrada de cada ponto da curva foi calculada e integrou-se usando os pontos de retorno como limites de integração, os quais foram considerados como o ponto zero de energia (ZPE - do inglês *zero point energy*) do modo vibracional associado ao movimento de inversão, corrigido pelos fatores de escala recomendados.[92–94] Todos os cálculos de regressão foram inicialmente feitos através do software ORIGIN.[95] Posteriormente foi desenvolvido código próprio em linguagem Julia[96] e Python[97] de forma a automatizar o cálculo e o processo de minimização da frequência de tunelamento. Os autovalores da função APS foram calculados usando o software *Mathematica*,[88] onde estão implementados como *SpheroidalEigenvalue* $[(q + m), m, i\sqrt{b}]$ . Esse software disponibiliza interfaces através das quais pode se controlar o kernel usando tanto Python quanto Julia.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Cálculo das Barreiras

Os resultados para a molécula de  $\text{NH}_3$  das combinações de funcionais com funções de base se encontram na Tabela 1. Nenhum dos pares de método e função de base foi capaz de obter os melhores resultados em todos os quesitos comparados ao mesmo tempo. Por isso, selecionou-se os pares que obtiveram os melhores resultados para a altura da barreira, e que ao mesmo tempo gerassem resultados próximos para os outros parâmetros. Os resultados dos cálculos de altura, largura e frequência com esses pares, foram feitos para as outras moléculas estudadas e comparados com valores experimentais.[98–100] Para as moléculas  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , os melhores resultados para os três parâmetros foram obtidos com o par BP86/6-311G(3df,3pd). A função de base 6-311G(d) também apresentou boa acurácia, próxima à de 6-311G(3df,3pd). Em outros trabalhos, o par BP86/6-311G(d) também gerou excelentes resultados, para cálculos com a molécula  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , melhores até mesmo que CCD e MP2.[101] Para a molécula  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , o par BP86/6-311G(d) foi o que apresentou os melhores resultados.

Observou-se uma grande amplitude nos valores calculados da altura da barreira, de aproximadamente  $1300\text{ cm}^{-1}$ , o qual é mais de 60% do valor da barreira efetiva experimental, de  $2018\text{ cm}^{-1}$ [17]. Tal amplitude nos mostra a importância da escolha bem fundamentada, tanto dos métodos quanto das funções de base, nos cálculos de tunelamento, perfil de reação e similares. Os valores para a largura da barreira e frequência vibracional fundamental apresentaram alguma variação, de aproximadamente  $1,3\text{ \AA}$  e  $190\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Apesar dessa variação ser significativamente menor que para a altura, vale lembrar que o valores calculados do desdobramento dos níveis de energia são afetados por esses, em maior ou menor grau dependendo do método. Para o método WKB, a frequência vibracional afeta por ser uma

Tabela 1: Valores calculados para a altura ( $\text{cm}^{-1}$ ) e largura da barreira ( $\text{\AA}$ ) e para a frequência vibracional clássica ( $\text{cm}^{-1}$ ) da molécula  $\text{NH}_3$ , e os valores experimentais destas.

Método/Conjunto de base	Altura	Largura	Frequência vibracional
B3LYP/6-311G(3df,3pd)	1867,2	0,772	1021,9
B3LYP/Aug-cc-pVDZ	1641,6	0,746	990,1
B3LYP/Aug-cc-pVTZ	1606,9	0,747	993,1
B3LYP/Aug-cc-pVQZ	1589,9	0,745	991,0
B3LYP/cc-pVDZ	2506,3	0,840	1089,7
B3LYP/cc-pVTZ	1852,2	0,769	1030,3
B3LYP/cc-pVQZ	1745,9	0,758	1018,0
wB97-XD/Aug-cc-pVQZ	1573,0	0,742	<b>974,2</b>
wB97-XD/cc-pVQZ	1686,6	0,752	994,7
BP86/6-311G(2df,2pd)	2202,5	0,821	1077,3
BP86/6-311G(3df,3pd)	2048,7	0,809	1053,6
BP86/6-311G(d)	2054,3	0,791	1095,8
BP86/Aug-cc-pVQZ	1748,1	0,782	1007,6
BP86/cc-pVQZ	1904,7	0,794	1034,5
BP86/def2-TZVP	1710,9	0,778	1013,9
M06-2X/6-311G(3df,3pd)	1919,7	0,775	1011,4
M06-2X/Aug-cc-pVDZ	1722,3	<b>0,766</b>	1009,4
M06-2X/Aug-cc-pVTZ	1666,6	0,749	1002,0
M06-2X/Aug-cc-pVQZ	1662,3	0,748	979,4
M06-2X/cc-pVDZ	2534,1	0,833	1089,1
M06-2X/cc-pVTZ	1861,7	0,767	1025,9
M06-2X/cc-pVQZ	1768,5	0,757	999,0
MP2/6-311G(d)	<b>2038,0</b>	0,739	1158,8
MP2/6-311G(2df,2pd)	2227,3	0,739	1108,1
MP2/6-311G(3df,3pd)	1997,2	0,732	1063,5
MP2/Aug-cc-pVDZ	1850,2	0,739	1045,4
MP2/Aug-cc-pVTZ	1768,2	0,718	1037,5
MP2/Aug-cc-pVQZ	1737,4	0,711	1033,7
MP2/cc-pVDZ	2880,6	0,788	1161,0
MP2/cc-pVTZ	2078,1	0,732	1088,1
MP2/cc-pVQZ	1879,2	0,718	1062,7
MP2/def2-TZVP	1733,2	0,711	1051,1
MP2/def2-QZVP	1746,5	0,711	1042,4
Experimental	$2018 \pm 10^a$	$0,762 \pm 0,008^b$	$950^c$

<sup>a</sup>Klopper[17] *et al.* <sup>b</sup>Swalen e Ibers.[24] <sup>c</sup>France and Williams[102]

constante multiplicativa e por alterar a posição dos pontos de retorno, e conseqüentemente aumentar ou diminuir a área dada pela integral. Como a integral se encontra na exponencial, variações na área podem afetar significativamente o resultado. Já para a abordagem ISA e para a função APS, as frequências vibracionais calculadas não tem qualquer influência direta nos

resultados. Em compensação, estes são mais sensíveis a alterações na largura da barreira.

Os resultados para as barreiras das moléculas estudadas se encontra na Fig. 6, as quais representam a barreira central de um DWP. Por isso, os mínimos de energia dos poços se encontram nos pontos extremos das barreiras. Nas curvas de aminas substituídas, especialmente para  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , pode ser ver uma distorção nos pontos extremos, que se devem a rotação das metilas após o movimento de inversão e causam a variação da massa reduzida do movimento. Para  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  e  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , essa distorção é menos pronunciada porque a variação da massa reduzida entre os dois movimentos é menor. Variações pronunciadas na massa reduzida indicam que parte do movimento não está sendo bem modelada pela coordenada de reação escolhida.

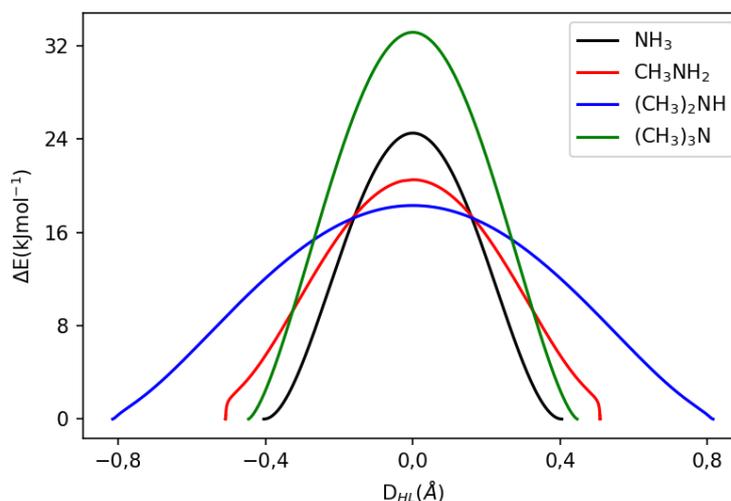


Figura 6: Curvas geradas através da combinação das energias do cálculo de IRC com as distancias  $D_{HL}$ .

Os cálculos e resultados das abordagens comparativas bem estabelecidas, o método WKB e a abordagem instanton-soliton, serão discutidos primeiro. Essa ordem tem como objetivo que conforme se for discutindo o método desenvolvido nesse trabalho (APS), seja possível comparar as vantagens e pontos positivos do último.

### 3.2 Abordagem Instanton-soliton

A ISA tem algumas vantagens, como poder ser utilizada para desdobramentos dos níveis de energia muito pequenos e em qualquer ponto da barreira, ao contrário do método WKB. Ao mesmo tempo, a regressão das curvas geradas à função duplo Morse apresentou dificuldades de convergência severas, para quase todas as moléculas, que necessitaram investigações para se identificar valores iniciais que pudessem permitir à regressão ser bem sucedida. Em alguns casos, a diferença entre os valores iniciais e finais dos parâmetros  $D$  e  $\beta$  foram menores que uma ordem de grandeza. Tais dificuldades se tornam um empecilho ao seu uso, principalmente em estudos de um número maior de moléculas. Todas as regressões obtiveram valores de  $R^2$  acima de 0,99.

Em relação aos resultados, Tabela 2, a ISA apresentou uma significativa sensibilidade a pequenas variações dos parâmetros que compõe o potencial. Para a molécula  $\text{NH}_3$  por exemplo, um aumento de 10% em um dos parâmetros,  $x_0$ ,  $D$  ou  $\beta$ , mantendo os outros dois constantes, acarretou numa variação da frequência de tunelamento de uma ordem de grandeza para  $x_0$  e  $\beta$ , e de cinco vezes para  $D$ . Essa sensibilidade pode ser um dos fatores no desempenho do método no presente trabalho, já que pequenas alterações nos parâmetros da regressão podem ter reduzido a acurácia dos resultados. Além disso, torna o seu uso dependente de resultados computacionais ou experimentais com elevada acurácia.

Tabela 2: Parâmetros  $D$  ( $J$ ) e  $\beta$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) obtidos da regressão à função do tipo duplo Morse, e as frequências de tunelamento ( $\text{s}^{-1}$ ) calculadas a partir desses parâmetros para a ISA.

Molécula	$D$	$\beta$	Frequência de tunelamento
$\text{NH}_3$	$1,48 \times 10^{-19}$	3,54	$1,12 \times 10^{10}$
$\text{ND}_3$	$1,48 \times 10^{-19}$	3,54	$4,53 \times 10^8$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4,51 \times 10^{-20}$	5,17	$2,42 \times 10^{10}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$4,31 \times 10^{-20}$	3,04	$6,98 \times 10^9$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$1,05 \times 10^{-19}$	4,50	780,7

### 3.3 Método WKB

O método WKB é um método bem estabelecido e que apresenta bons resultados quando dentro das pressuposições das suas aproximações. Os valores para os parâmetros e frequências de tunelamento na aplicação do método às moléculas estudadas, encontram-se na Tabela 3. Uma das dificuldades do seu uso vem da sensibilidade às variações da forma e tamanho da área integrada. Alterações nos métodos computacionais que possam estabilizar o topo da barreira, como por exemplo a solvatação implícita, geram áreas maiores e conseqüentemente frequências de tunelamento menores. Outra questão é a determinação dos pontos de retorno, os quais formam o limite inferior da área integrada. Os pontos de retorno de um determinado nível de energia são os pontos da barreira que tem essa energia, por isso variações nos níveis de energia calculados correspondem a áreas integradas diferentes. Tomando a molécula de  $\text{NH}_3$  como exemplo, se for utilizada a frequência vibracional experimental ao invés da calculada,  $950 \text{ cm}^{-1}$  e  $1054 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, temos que o resultado da frequência de tunelamento melhora sua acurácia, indo de  $3,67 \times 10^{10}$  a  $2,86 \times 10^{10}$ , uma mudança de 22%. Como se vê, a acurácia do método WKB depende fortemente de cálculos acurados das frequências vibracionais, o que pode elevar significativamente o custo computacional dependendo do tamanho da molécula estudada.

Tabela 3: Valores para as frequências vibracionais calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e suas respectivas ZPE ( $\text{kJmol}^{-1}$ ), áreas integradas ( $\text{J}^{1/2}\text{Å}$ ) e frequências de tunelamento ( $\text{s}^{-1}$ ).

Moléculas	Frequências Vibracionais	ZPE	Área Integrada	Frequência de Tunelamento
$\text{NH}_3$	1054	6,30	$7,34 \times 10^{-21}$	$3,67 \times 10^{10}$
$\text{ND}_3$	843	5,04	$7,94 \times 10^{-21}$	$1,75 \times 10^{10}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	810	4,85	$9,91 \times 10^{-21}$	$3,10 \times 10^9$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	777	4,65	$1,45 \times 10^{-20}$	$5,61 \times 10^7$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	369	2,21	$1,36 \times 10^{-20}$	$5,85 \times 10^7$

### 3.4 Função APS

A função APS não apresentou as mesmas dificuldades da ISA para a regressão das curvas. No entanto, deve-se determinar o valor do parâmetro  $L$ . Ele é o fator que converte as variáveis de distância e energia em variáveis adimensionais. A importância da escolha de  $L$  vem do fato de que este altera os valores absolutos destas variáveis e, conseqüentemente, os valores de  $h$  e  $m$ , o qual está diretamente relacionado aos autovalores de  $\lambda$ , ou seja, a alteração do valor de  $L$ , acarreta uma alteração proporcional nos valores absolutos da energia e distancia adimensionais gerados. Com isso, o valor encontrado para os parâmetros  $h$  e  $b$  serão diferentes. Por isso, apenas determinados valores de  $L$  podem ser utilizados, já que apenas esses geram valores de  $h$  que fazem com que  $m$  seja um número inteiro. Caso  $L$  seja escolhido de forma a gerar um valor de  $m$  não inteiro, o que é um requisito para a APS, os resultados das frequências de tunelamento divergem e a acurácia diminui significativamente. Em outros trabalhos teóricos, nos quais não foram utilizados resultados sobre a PES,  $L$  foi escolhido como os limites do DWP e os outros parâmetros foram escolhidos de forma a reproduzir os resultados experimentais.[39, 40, 85] Foi escolhido, por exemplo, como metade da distância entre os dois oxigênios para as moléculas CrOOH e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Para a molécula de NH<sub>3</sub>, foi escolhido de forma a obter a melhor concordância com resultados experimentais. É importante notar que nesses casos o valor de  $L$  também é limitado, já que irá definir a separação entre os mínimos ( $d$ ) e conseqüentemente o valor de  $h$  (Eq. 48).

Outra questão importante em relação ao parâmetro  $L$  é que este é consideravelmente sensível em relação a pequenas alterações nos valores de  $m$ . Para a moléculas NH<sub>3</sub>, por exemplo, a diferença entre os valores de  $L$  que geram  $m$  igual a 300 e 301, 2,2352 e 2,2376, respectivamente, é de aproximadamente 0,0024 Å, ou seja, a escolha de  $L$  a partir de valores experimentais, como sendo as distancias em que  $E$  tende ao infinito, por exemplo, exige uma escolha arbitrária dos valores de  $m$  que se encontram próximos ao valor

experimental, devido muitas vezes a baixa precisão deste.

O parâmetro  $L$  foi então considerado como um parâmetro de ajuste, de forma a minimizar o valor do desdobramento dos níveis de energia. Essa estratégia traz como vantagem a possibilidade de se evitar o uso de parâmetros empíricos e é uma abordagem que pode ser replicada consistentemente para o cálculo de níveis de energia, seus desdobramentos e a frequência de tunelamento de qualquer sistema que possa ser modelado por um potencial trigonométrico da Eq. 37. O comportamento exponencial e assintótico da frequência de tunelamento, tendendo para o valor de aproximadamente  $2,562 \times 10^{10}$  com a variação de  $L$ , pode ser percebido na Tabela 4 e na Fig. 7. Estas apresentam os valores calculados para a frequência de tunelamento da molécula  $\text{NH}_3$  em função do valor de  $L$ . A partir de um certo ponto, que depende da molécula estudada, os valores das frequências de tunelamento começam a oscilar e divergem. Tal fato ocorre pois os valores absolutos da altura e largura da barreira, e conseqüentemente dos níveis de energia, aumenta com o aumento de  $L$ , ao ponto em que a resolução para os autovalores sofre com erros numéricos. Os mesmos comportamentos foram encontrados para as outras moléculas estudadas, e de forma geral, também para DWP produzidos arbitrariamente com o potencial da Eq. 37.

O resultado para as frequências de tunelamento das moléculas estudadas foi tido como satisfatório se  $\epsilon < 5 \times 10^{-5}$ , em que  $\epsilon$  é igual a razão entre duas frequências com  $m$  consecutivos menos 1, para todas as moléculas, menos para  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Para esta, o resultado foi tido como satisfatório se  $\epsilon < 2 \times 10^{-3}$ , pois a partir daí os resultados começaram a oscilar. Essa diferença para a molécula de  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  é causada pela maior massa reduzida da molécula e pelo pequeno valor do desdobramento. Para a molécula de  $\text{NH}_3$ , a variação entre os valores da frequência de tunelamento foi de aproximadamente  $10^5 \text{ s}^{-1}$  para  $m$  igual 30000 e 30001, sendo a frequência na ordem de grandeza de  $10^{10}$ . No entanto, com valores de  $m$  maiores que 200, já se observa um erro menor que 10%. Os resultados para os níveis de energia calculados através da

Tabela 4: Valores de  $m$  e  $L$ , em Å, e as respectivas frequências de tunelamento, em  $10^{10}$  s<sup>-1</sup>, calculadas para a molécula de NH<sub>3</sub>.

$m$	$L$	Frequência de tunelamento
1	0,50817	9,919
2	0,56930	6,691
3	0,61410	5,707
4	0,65132	5,186
5	0,68374	4,851
6	0,71275	4,611
8	0,76351	4,285
10	0,80741	4,068
15	0,89835	3,740
20	0,97248	3,549
30	1,09207	3,329
40	1,18877	3,201
50	1,27121	3,117
100	1,57424	2,916
200	1,96151	2,785
350	2,34970	2,715
500	2,63890	2,681
1000	3,31191	2,635
2000	4,16248	2,604
5000	5,63849	2,583
10000	7,09804	2,566
20000	8,93819	2,566
30000	10,22946	2,562
30001	10,22958	2,562

função APS, bem como os parâmetros usados em cada caso, encontram-se na Tabela 5. Tais níveis correspondem aos quatro primeiros níveis de energia, ou seja, o desdobramento do fundamental e o desdobramento do primeiro excitado. A Fig 8 apresenta as curvas geradas pelo potencial trigonométrico, bem como os quatro primeiro níveis de energia calculados, para todas as moléculas estudadas.

Os cálculos partindo apenas da altura e largura da barreira empregam vários passos com o objetivo de minimizar o desdobramento e encontrar o valor final da frequência de tunelamento. Esses passos foram programados em linguagem Julia, devido ao custo computacional elevado.

Inicia-se com uma função que encontra os mínimos de uma curva formada

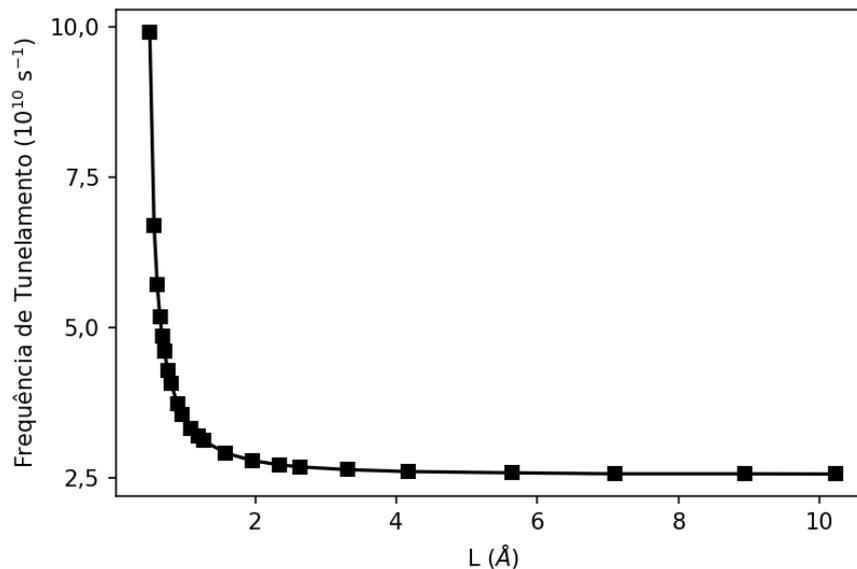


Figura 7: Gráfico da frequência de tunelamento para a molécula  $\text{NH}_3$  em relação a diferentes valores de  $L$ .

Tabela 5: Valores dos parâmetros  $m$  e  $L$  (Å), os primeiros e segundos níveis de energia calculados ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) e seus desdobramentos  $\Delta E$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ).

Molécula	$m$	$L$	$E_0$	$\Delta E$	$E_1$	$\Delta E$
$\text{NH}_3$	30000	10,229580	6,88	$1,02 \times 10^{-2}$	18,98	$5,82 \times 10^{-1}$
$\text{ND}_3$	20000	8,183098	5,36	$5,61 \times 10^{-4}$	15,10	$5,29 \times 10^{-2}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	20000	12,397419	4,93	$1,43 \times 10^{-3}$	14,04	$1,15 \times 10^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7516	13,999842	2,59	$2,62 \times 10^{-4}$	10,20	$2,66 \times 10^{-2}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6401	3,576280	3,23	$1,19 \times 10^{-10}$	9,74	$3,34 \times 10^{-8}$

pelo potencial trigonométrico com determinados valores de  $h$  e  $b$ , os quais são os pontos de inflexão além do ponto em 0, através de um algoritmo que parte do topo da barreira e segue a curva em passos até chegar ao limite do ponto de mudança de ângulo da curva. Ao invés dessa estratégia, poderíamos utilizar os zeros da derivada primeira da função do potencial trigonométrico, mas essa é demasiada complicada, tornando o algoritmo desenvolvido atrativo na maior parte dos casos. De posse dos mínimos, os valores de  $h$  e  $b$  são variados com objetivo de minimizar a distância entre os valores dos pontos de mínimo formados pela altura e largura da barreira e pela curva do potencial. Os valores de  $h$  e  $b$  finais são os atuais valores para a altura e largura da barreira gerados para um determinado valor de  $L$ , pré-estabelecido. Esse

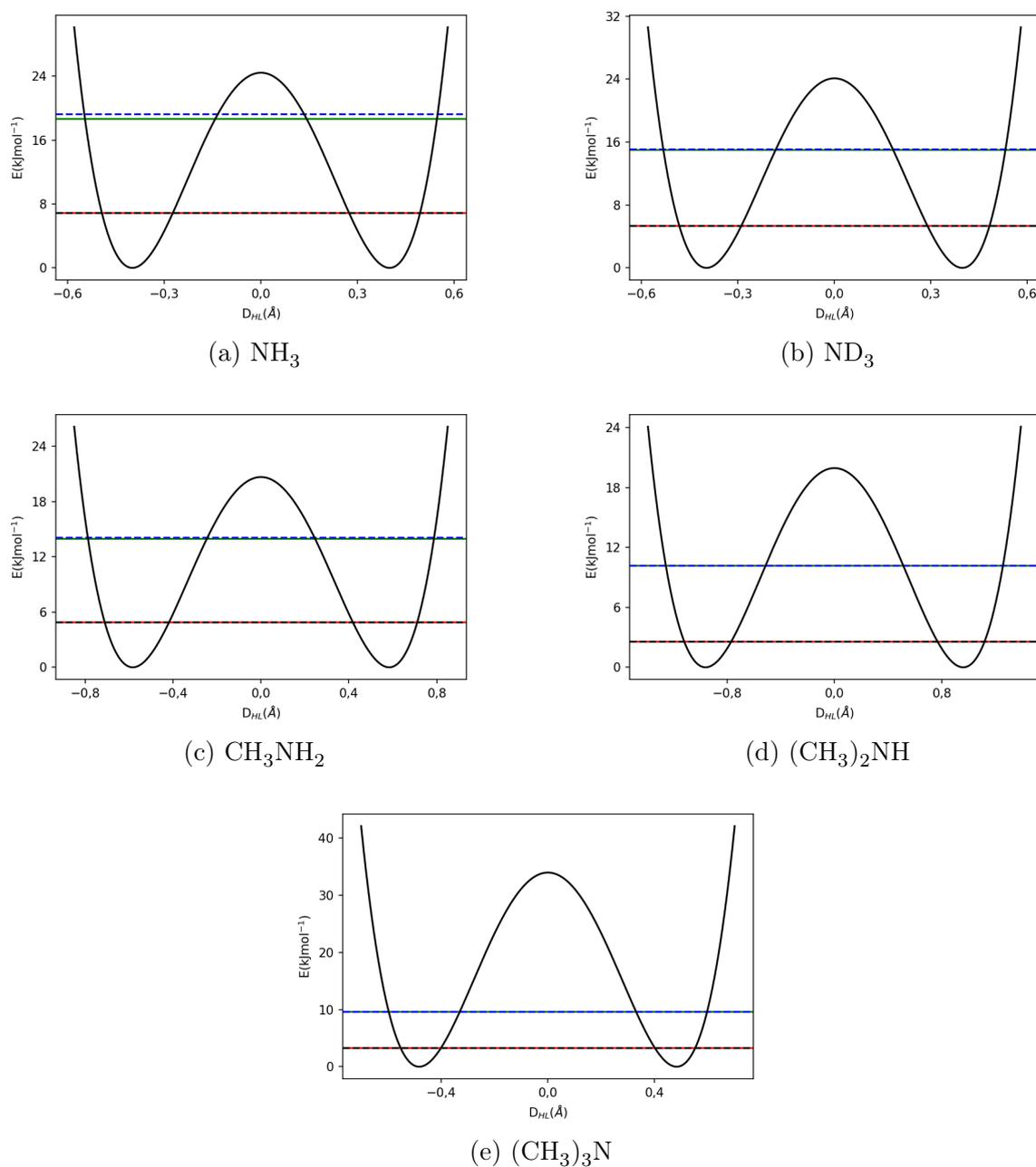


Figura 8: Gráficos das curvas geradas utilizando o potencial trigonométrico e os parâmetros obtidos para cada molécula, e os quatro primeiros níveis de energia calculados através da função APS.

valor de  $L$  é então variado até que o valor de  $h$  gere  $m$  inteiro, podendo então ser calculados os níveis de energia e frequência de tunelamento. O valor de  $m$  é, em seguida, sistematicamente aumentado até que a variação da frequência de tunelamento com a variação de  $m$  esteja abaixo do limiar desejado. O algoritmo foi testado com os valores de mínimo encontrados para as regressões realizadas anteriormente para as moléculas estudadas, esperando-se

encontrar logicamente o mesmo resultado que da Tabela 5, o que aconteceu.

### 3.5 Frequências de Tunelamento

Os resultados para as frequências de tunelamento das moléculas estudadas, calculados através dos diferentes métodos empregados, encontram-se na Tabela 6. Os resultados para  $\text{NH}_3$  e  $\text{ND}_3$  estão próximos aos resultados experimentais para todos os métodos, excetuando a ISA para a molécula  $\text{ND}_3$ , cujo valor foi quase três vezes menor que o valor experimental. O método desenvolvido no presente trabalho utilizando a função APS foi capaz de gerar os resultados mais próximos dos experimentais para todas as moléculas estudadas. De forma geral, os resultados se mostraram em excelente concordância com os valores experimentais, exceto para  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , para o qual o resultado calculado através da função APS é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que o experimental. No entanto, esses valores correspondem a desdobramentos significativamente pequenos, da ordem de  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ . A possibilidade de calcular um desdobramento dessa magnitude, mesmo que aproximado, mostra o poder do uso da função APS aliado ao uso de um parâmetro de ajuste.

A variação para a molécula de  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , para a qual a frequência de tunelamento ficou em cerca de 50% em relação ao valor experimental, pode ser explicado pela formato da curva da barreira próximo aos pontos de mínimo. Nessa região, a variação de energia se deve ao movimento das metilas, sem alterar o valor de  $D_{HL}$ , o que faz com que o mínimo de energia da curva do IRC não seja o mesmo da regressão. Essa questão pode ser facilmente resolvida utilizando-se outras formas de modelagem da curva, como por exemplo o deslocamento total dos átomos. No presente trabalho, o uso de coordenadas de reação simples foi exatamente para testar a robustez dos métodos estudados.

Os resultados das frequências de tunelamento usando a ISA, se mostraram pouco acurados, especialmente quando comparados às outras estratégias

Tabela 6: Valores das frequências de tunelamento ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ) calculadas através dos métodos estudados e dos seus erros percentuais, entre parênteses, e das frequências de tunelamento experimentais ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ). Para  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  as unidades são ( $\text{s}^{-1}$ ).

Molécula	APS	WKB	ISA	Exp.
$\text{NH}_3$	256 (+7, 6)	367 (+54, 2)	112 (-52, 9)	238 <sup>b</sup>
$\text{ND}_3$	14 (-12, 0)	175 (+1100)	4,53 (-71, 5)	15,9 <sup>c</sup>
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	35,7 (+3, 5)	31,0 (-10, 1)	242 (+701)	34,5 <sup>d</sup>
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	6,56 (-50, 3)	0,56 (-95, 8)	69,8 (+528)	13,2 <sup>e</sup>
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	303,9 <sup>a</sup> ( $\approx +10^3$ )	0,59 ( $\approx +10^7$ )	780,7 <sup>a</sup> ( $\approx +10^4$ )	7,4 <sup>a,f</sup>

<sup>a</sup> Valores em  $\text{s}^{-1}$ .

<sup>b</sup>Bleaney e Penrose.[103]

<sup>c</sup>Nuckolls *et al.*[103]

<sup>d</sup>Shimoda *et al.*[104]

<sup>e</sup>Wollrab e Laurie.[99]

<sup>f</sup>Weston e Ralph.[12]

estudadas. No entanto, se mantiveram dentro de uma ordem de grandeza em relação aos valores experimentais, exceto para  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  devido a motivos já discutidos. Para a função APS, o cálculo mesmo que aproximado de desdobramentos tão pequenos e em regiões proibidas para o método semiclássico, pode ser extremamente útil em sistemas com essa natureza. A acurácia do método provavelmente está ligada a sua sensibilidade a pequenas variações nos parâmetros que descrevem o potencial e à sua forma. Durante as regressões do potencial às curvas calculadas pode-se perceber que a função do tipo duplo Morse apresenta pouca flexibilidade horizontal para se adaptar a DWP mais largos. Em outras palavras, a inclinação das paredes externas dos poços gerados pela função muda muito pouco com a alteração de  $x_0$ . Com isso o poder de modelagem da função é severamente reduzido.

As frequências de tunelamento calculadas através do método WKB apresentaram excelente acordo com os resultados experimentais para as três primeiras moléculas e acurácia significativamente reduzida pra  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  e  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . O motivo se deve principalmente a não manutenção das condições necessárias para que as aproximações sejam válidas: os níveis de energia calculados são muito próximos do fundo do poço potencial, principalmente no caso de  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

Os resultados da frequência de tunelamento calculada usando apenas a altura e largura da barreira estão apresentados na Tabela 7. O grande interesse no uso da altura e largura para o cálculo do tunelamento vem da possibilidade do uso em sistemas maiores, nos quais o IRC apresente um custo computacional proibitivo, como moléculas grandes e proteínas. Nesses casos pode-se usar até mesmo valores experimentais para a largura e altura da barreira.

Tabela 7: Valores das frequências de tunelamento calculadas através da função APS usando IRC ou usando apenas a altura e largura da barreira de inversão, e das frequências de tunelamento experimentais, em  $s^{-1}$ , com os erros percentuais entre parênteses.

Molécula	IRC	Altura e Largura	Exp.
$NH_3$	256 (+7, 6)	221 (-7, 1)	238 <sup>b</sup>
$ND_3$	14, 0 (-12, 0)	11, 7 (-26, 4)	15, 9 <sup>c</sup>
$CH_3NH_2$	35, 7 (+3, 5)	183 (+530)	34, 5 <sup>d</sup>
$(CH_3)_2NH$	6, 56 (-50, 3)	58, 5 (+443)	13, 2 <sup>e</sup>
$(CH_3)_3N$	304 <sup>a</sup> ( $\approx +10^3$ )	302 <sup>a</sup> ( $\approx +10^3$ )	7, 4 <sup>a,f</sup>

<sup>a</sup> Valores em  $s^{-1}$ .

<sup>b</sup>Bleaney e Penrose.[105]

<sup>c</sup>Nuckolls *et al.*[106]

<sup>d</sup>Shimoda *et al.*[104]

<sup>e</sup>Wollrab e Laurie.[99]

<sup>f</sup>Weston e Ralph.[12]

Para moléculas bem comportadas, em que a massa reduzida é constante durante todo o movimento e não há distorções na barreira, como  $NH_3$ ,  $ND_3$  ou  $(CH_3)_3N$ , os resultados do algoritmo se mostraram em excelente acordo com o experimental. Isso indica que os resultados para as outras moléculas, que ficaram entre quatro e cinco vezes maiores que os experimentais, foram afetados pela forma como as coordenadas de reação foram geradas. Para a regressão com o IRC, os resultados são pouco afetados pois a parte não distorcida da curva influencia a regressão em direção a um formato correto. Ao mesmo tempo, o algoritmo já foi capaz de gerar uma excelente primeira aproximação para o tunelamento que pode ser facilmente melhorada.

A geração de coordenadas de reação mais complexas, como as multidimensionais, capazes de levar em consideração movimentos de outros átomos

---

mais pesados será um dos tópicos de trabalho no doutorado.

## 4 Conclusão

A estratégia de uso da função APS se mostrou uma nova forma de obter os níveis de energia e frequência de tunelamento em DWP. As vantagens demonstradas durante o processo de investigação foram a excelente concordância, a simplicidade do método, a facilidade de aplicação, e a ausência de parâmetros empíricos. A função e o potencial trigonométrico também se mostraram menos sensíveis e mais robustos. Os resultados para as frequências de tunelamento obtiveram excelente acordo com o experimental, com erros de 3% a 12%, para a maior parte das moléculas estudadas. Para a molécula  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ , a frequência de tunelamento foi de 50% do valor experimental, devido a diferença entre a posição dos mínimos da regressão e da curva. Esse resultado pode ser melhorado através de uma PES que apresente o formato correto nos extremos da barreira, com massa reduzida variável. O resultado para a molécula  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  foi de aproximadamente duas ordens de grandeza em relação ao experimental, de 303,9 e 7,4 respectivamente. No entanto, essa frequência corresponde a um desdobramento da ordem de  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ , de forma que o valor encontrado pode ser considerado com boa concordância, mesmo que aproximado.

O uso do algoritmo desenvolvido para o cálculo da frequência de tunelamento a partir da altura e largura da barreira obteve resultados com excelente concordância para as moléculas cujo movimento é "bem comportado", entre 7 e 26% de variação, e bons resultados para as outras, os quais os erros se devem ao tamanho da barreira que não foi bem modelado pelas coordenadas de reação escolhidas.

Apesar das frequências de tunelamento calculadas através da ISA terem apresentado resultados relativamente pouco acurados, esse é um método bem validado e utilizados em muitas áreas, não só com o potencial de duplo Morse,

mas também como uma abordagem para se tratar outros problemas importantes. Os resultados obtidos durante a investigação se devem mais ao potencial duplo Morse utilizado do que a abordagem em si. Outra questão é sua sensibilidade, o que também pode ter afetado severamente os resultados.

Da mesma forma que para a ISA, o método WKB é um método validado e usado amplamente não só no cálculo de frequências de tunelamento e níveis de energia, mas também em outras áreas além da química, e foi empregado no cálculo teórico da geometria da molécula de  $\text{NH}_3$ . [18] No entanto, a falta de cuidado em relação às aproximações feitas durante a dedução do método, podem gerar resultados com erros consideráveis.

## 5 Perspectivas

Os cálculos para as frequências de tunelamento obtidas utilizando a função APS se mostraram excelentes quando comparados com valores experimentais e com métodos validados. Como os cálculos partindo da altura e largura da barreira demonstraram, as definições destas são extremamente importantes na obtenção de resultados acurados. E como consequência da definição da altura e largura, a escolha do caminho de reação também o é. Programas computacionais utilizados no cálculo do tunelamento em PDP, e até mesmo em cálculos de tunelamento em geral, dedicam a maior parte do desenvolvimento e da complexidade ao problema da obtenção dos parâmetros da barreira efetiva, como altura e largura. Isso porque a barreira efetiva, não necessariamente precisa coincidir necessariamente com o caminho mínimo de energia seguido pelo IRC, já que podem haver outros que sejam mais curtos ou que passem por regiões de menor energia que o topo da barreira.

Além desse fato, o movimento dos átomos pode ser complexo e pouco simétrico, gerando distorções na barreira devido a deslocamentos não ligados ao movimento do átomo que tunela, como por exemplo as rotações de metilas discutidas no caso da dimetilamina.

Por isso, uma das principais perspectivas é o desenvolvimento de estratégias para gerar caminhos de reação confiáveis e que resultem em cálculos acurados da frequência de tunelamento e dos níveis de energia. Esse passo é extremamente necessário ao futuro desenvolvimento de um programa computacional capaz de realizar cálculos de tunelamento em PDP simétricos e assimétricos.

## Bibliografia

- (1) Razavy, M., *Quantum Theory of Tunneling*; World Scientific: 2013.
- (2) Gamow, G. *Zeitschrift für Physik* **1928**, *51*, 204–212.
- (3) Nguyen, T. L.; Stanton, J. F. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *147*, 152704.
- (4) Nguyen, T. L.; Xue, B. C.; Weston, R. E.; Barker, J. R.; Stanton, J. F. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 1549–1553.
- (5) Som, S.; Liu, W.; Zhou, D. D. Y.; Magnotti, G. M.; Sivaramakrishnan, R.; Longman, D. E.; Skodje, R. T.; Davis, M. J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2021–2025.
- (6) Klinman, J. P.; Kohen, A. *Annual Review of Biochemistry* **2013**, *82*, 471–496.
- (7) Balabin, I. A. *Science* **2000**, *290*, 114–117.
- (8) Hammes-Schiffer, S. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 93–100.
- (9) Sun, C.; Wang, L.; Xianyu, B.; Li, T.; Gao, S.; Xu, H. *Biomaterials* **2019**, *225*, 119514.
- (10) Bell, R. P., *The Tunnel Effect in Chemistry*; Springer US: 1980.
- (11) Ferao, A. E.; Alcaraz, A. G. *New Journal of Chemistry* **2020**, *44*, 8763–8770.
- (12) Weston Jr, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 2645–2648.
- (13) Tautermann, C. S.; Voegelé, A. F.; Liedl, K. R. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 631–637.
- (14) Bicerano, J.; Schaefer, H. F.; Miller, W. H. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 2550–2553.
- (15) Tanaka, K.; Honjo, H.; Tanaka, T.; Kohguchi, H.; Ohshima, Y.; Endo, Y. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 1969–1978.
- (16) Weihrich, R.; Limage, M.; Parker, S.; Fillaux, F. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *700*, 147–149.
- (17) Klopper, W.; Samson, C. C. M.; Tarczay, G.; Császár, A. G. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 1306–1314.
- (18) Dennison, D. M.; Uhlenbeck, G. *Physical Review* **1932**, *41*, 313.
- (19) Manning, M. F. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 136–138.
- (20) Rosen, N.; Morse, P. M. *Physical Review* **1932**, *42*, 210–217.
- (21) Harmony, M. *Chemical Physics Letters* **1971**, *10*, 337–340.

- 
- (22) Davis, T. D.; Christoffersen, R. E. *Chemical Physics Letters* **1973**, *20*, 317–322.
- (23) Busch, J. H.; De la Vega, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 2397–2406.
- (24) Swalen, J. D.; Ibers, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 1914–1918.
- (25) Lopez-Castillo, A.; Morgon, N. H. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 13867–13875.
- (26) Kryachko, E. S.; Eckert, M.; Zundel, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1991**, *235*, 157–183.
- (27) Turbiner, A. V. *International Journal of Modern Physics A* **2010**, *25*, 647–658.
- (28) Sitnitsky, A. *Vibrational Spectroscopy* **2017**, *93*, 36–41.
- (29) Agboola, D. *Journal of Mathematical Physics* **2014**, *55*, 052102.
- (30) Chen, B.-H.; Wu, Y.; Xie, Q.-T. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **2012**, *46*, 035301.
- (31) Fiziev, P.; Staicova, D. em *AIP Conference Proceedings*, AIP: 2012, pp. 395–398.
- (32) Baradaran, M.; Panahi, H. *Advances in High Energy Physics* **2017**, *2017*, 1–8.
- (33) Ishkhanyan, A. *Annals of Physics* **2018**, *388*, 456–471.
- (34) Downing, C. A. *Journal of Mathematical Physics* **2013**, *54*, 072101.
- (35) Xie, Q.; Wang, L.; Fu, J. *Physica Scripta* **2015**, *90*, 045204.
- (36) Syue, C. D.; Lin, D. H. *Journal of Mathematical Physics* **2015**, *56*, 042103.
- (37) Laurenzi, B. J. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 2681–2684.
- (38) Kleshchev, A. A. *Acoustical Physics* **2014**, *60*, 279–286.
- (39) Sitnitsky, A. *Chemical Physics Letters* **2017**, *676*, 169–173.
- (40) Sitnitsky, A. *Computational and Theoretical Chemistry* **2019**, *1160*, 19–23.
- (41) Gordy, W.; Cook, R. L., *Microwave molecular spectra*; Wiley: 1984.
- (42) Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thornton, D. D.; Welch, W. J. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1701–1705.
- (43) Petralia, L. S.; Tsikritea, A.; Loreau, J.; Softley, T. P.; Heazlewood, B. R. *Nature Communications* **2020**, *11*, 173.
- (44) Isaev, A. N. *Computational and Theoretical Chemistry* **2018**, *1142*, 28–38.
- (45) Gatti, F.; Marquardt, R. *Computational and Theoretical Chemistry* **2012**, *990*, 90–93.

- 
- (46) Ghosh, S.; Banerjee, P.; Nandi, P. K. *Computational and Theoretical Chemistry* **2018**, *1145*, 44–53.
- (47) Mallick, S.; Sarkar, S.; Bandyopadhyay, B.; Kumar, P. *Computational and Theoretical Chemistry* **2018**, *1132*, 50–58.
- (48) Levine, I., *Quantum chemistry*; Pearson: Boston, 2014.
- (49) Atkins, P. W., *Molecular quantum mechanics*; Oxford University Press: Oxford New York, 2011.
- (50) Slater, J. C. *Physical Review* **1930**, *35*, 210–211.
- (51) Møller, C.; Plesset, M. S. *Physical Review* **1934**, *46*, 618–622.
- (52) Cremer, D. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 509–530.
- (53) Szabo, A., *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*; Dover Publications: Mineola, N.Y, 1996.
- (54) Huzinaga, S. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 1293–1302.
- (55) Nagy, B.; Jensen, F. em *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: 2017, pp. 93–149.
- (56) Boys, S. F. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1950**, *200*, 542–554.
- (57) Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 2657–2664.
- (58) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 939–947.
- (59) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 724–728.
- (60) Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2797–2803.
- (61) Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.
- (62) Dunning, T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 9244–9253.
- (63) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6796–6806.
- (64) Weigend, F.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12753–12762.

- 
- (65) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297.
- (66) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829–5835.
- (67) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. *Molecular Physics* **2017**, *115*, 2315–2372.
- (68) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- (69) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (70) Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (71) Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (72) Langreth, D. C.; Mehl, M. J. *Physical Review B* **1983**, *28*, 1809–1834.
- (73) Rasolt, M.; Geldart, D. J. W. *Physical Review B* **1986**, *34*, 1325–1328.
- (74) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (75) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.
- (76) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts* **2007**, *120*, 215–241.
- (77) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 157–167.
- (78) Dreuw, A.; Weisman, J. L.; Head-Gordon, M. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 2943–2946.
- (79) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615.
- (80) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 084106.
- (81) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 8554–8560.
- (82) Landau, L. D.; Lifshitz, E. M., *Quantum mechanics: non-relativistic theory*; Elsevier: 2013; vol. 3.
- (83) Sitnitsky, A. E. *arXiv preprint* **2018**, arXiv:1801.03733.
- (84) Hartmann, R. R. *Journal of Mathematical Physics* **2014**, *55*, 012105.
- (85) Sitnitsky, A. *Computational and Theoretical Chemistry* **2018**, *1138*, 15–22.
- (86) Leaver, E. W. *Journal of Mathematical Physics* **1986**, *27*, 1238–1265.
- (87) Slepian, D. *Bell System Technical Journal* **1964**, *43*, 3009–3057.
- (88) Wolfram Research, Inc. Wolfram Programming Lab, Version 12.0, Champaign, IL, 2019.
- (89) Woon, D. E.; Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 4572–4585.

- 
- (90) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650–654.
- (91) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 (Revision D.1)*, Gaussian Inc.—Wallingford CT, 2016.
- (92) Alecu, I. M.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6*, 2872–2887.
- (93) Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 11683–11700.
- (94) Kesharwani, M. K.; Brauer, B.; Martin, J. M. L. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *119*, 1701–1714.
- (95) OriginLab Corporation Origin(Pro), Version 8.1b, Northampton, MA, USA, 2009.
- (96) Bezanson, J.; Edelman, A.; Karpinski, S.; Shah, V. B. *SIAM review* **2017**, *59*, 65–98.
- (97) Van Rossum, G.; Drake, F. L., *Python 3 Reference Manual*; CreateSpace: Scotts Valley, CA, 2009.
- (98) Tsuboi, M.; Hirakawa, A. Y.; Ino, T.; Sasaki, T.; Tamagake, K. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 2721–2734.
- (99) Wollrab, J. E.; Laurie, V. W. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*, 5058–5066.
- (100) Tanaka, M.; Aida, M. *Chemical Physics Letters* **2006**, *417*, 316–319.
- (101) Csonka, G. I.; Sztraka, L. *Chemical Physics Letters* **1995**, *233*, 611–618.
- (102) France, W. L.; Williams, D. *Journal of the Optical Society of America* **1966**, *56*, 70.

- (103) Benedict, W. S.; Plyler, E. K. *Canadian Journal of Physics* **1957**, *35*, 1235–1241.
- (104) Shimoda, K.; Nishikawa, T.; Itoh, T. *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 1456–1456.
- (105) Bleaney, B.; Penrose, R. *Nature* **1946**, *157*, 339.
- (106) Nuckolls, R.; Rueger, L.; Lyons, H. *Physical Review* **1953**, *89*, 1101.

---

## Apêndice A: Produção Acadêmica

- (1) Souza, I. L.; Porto, C. M.; Bassani, K. C.; Martins, M. H.; Pessine, F. B. T.; Morgon, N. H. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2020**, *8*, 1585.
- (2) Porto, C. M.; Morgon, N. H. *Computational and Theoretical Chemistry* **2020**, *1187*, 112917.
- (3) Porto, C. M.; Santana, L. C.; Morgon, N. H. *Theoretical Chemistry Accounts* **2020**, *139*, 121.
- (4) Morgon, N. H.; Grandini, S. G.; Yoguim, M. I.; Porto, C. M.; Santana, L. C.; Biswas, S.; de Souza, A. R. *Journal of Molecular Modeling* **2021**, *27*, 222.