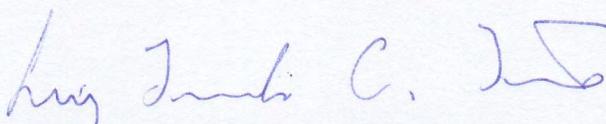


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Ulisses José de Faria Junior

**ESTUDO MULTICONFIGURACIONAL DE  
ESTADOS ELETRÔNICOS DE MOLÉCULAS  
DIATÔMICAS COM CARÁTER IÔNICO E  
COVALENTE**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Luiz Fernando de Araujo Ferrão

Orientador

Prof. Luiz Carlos Sandoval Góes  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP - Brasil  
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Divisão de Informação e Documentação

de Faria Junior, Ulisses José

Estudo multiconfiguracional de estados eletrônicos de moléculas diatômicas com caráter iônico e covalente / Ulisses José de Faria Junior.

São José dos Campos, 2017.

57f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017. Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão.

1. Diatômicas. 2. Multiconfiguracional. 3. Iônico. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica.  
II. Título.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DE FARIA JUNIOR, Ulisses José. **Estudo multiconfiguracional de estados eletrônicos de moléculas diatômicas com caráter iônico e covalente.** 2017. 57f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Ulisses José de Faria Junior

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo multiconfiguracional de estados eletrônicos de moléculas diatômicas com caráter iônico e covalente.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2017

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

*Ulisses J. Faria Jr.*

---

Ulisses José de Faria Junior  
Praça Marechal Eduardo Gomes, 50  
12.228-900 – São José dos Campos - SP

# ESTUDO MULTICONFIGURACIONAL DE ESTADOS ELETRÔNICOS DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS COM CARÁTER IÔNICO E COVALENTE

Ulisses José de Faria Junior

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Luiz Fernando de Araujo Ferrão	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho	Membro Interno	-	ITA
Prof. Dr. Joaquim Delphino da Motta Neto	Membro Externo	-	UFPR

A todo aquele que acreditar no poder do conhecimento.

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando de Araujo Ferrão, por todo conhecimento compartilhado e pela confiança no meu potencial para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado, pela oportunidade oferecida e por suas reflexões sobre a pesquisa científica.

Aos meus colegas do laboratório ETER pelo crescimento adquirido no convívio diário.

Aos professores, alunos e funcionários e coordenadores dos Departamentos de Física e Química por fornecerem um ambiente agradável de trabalho e aprendizado.

Aos meus amigos, familiares e pessoas queridas que tornaram meus dias mais felizes e que sempre me incentivaram a concluir esse objetivo.

Ao ITA por toda a estrutura necessária para desenvolver essa pesquisa com qualidade e excelência.

À CAPES pelo apoio financeiro prestado durante todo o curso.

*“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”*

— MARIE CURIE

# Resumo

Os monofluoretos alcalino-terrosos possuem aplicações em diversas áreas como química industrial e astrofísica. Recentemente, as moléculas diatômicas BeF, MgF e CaF têm sido utilizadas em processos de desaceleração e resfriamento à laser. Esses processos permitem medidas mais acuradas das propriedades desses sistemas. O objetivo deste trabalho é realizar tanto a descrição qualitativa e quanto a descrição quantitativa das curvas de energia potencial dos dois estados de menor energia  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  das moléculas BeF, MgF e CaF. A análise qualitativa da ligação química entre halogênios e metais alcalino-terrosos foi realizada a partir das informações dos átomos separados, utilizando modelo simples para descrever o caráter iônico e covalente dessas ligações. Dessa maneira, foi possível fazer uma previsão do comportamento das curvas de energia potencial. A análise quantitativa dos estados eletrônicos  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  de cada molécula foi realizada utilizando os métodos de correlação MRCI e CASPT2 atribuindo peso dinâmico aos estados envolvidos nos orbitais médios durante a etapa CASSCF. Os cálculos foram realizados utilizando o *software* MOLPRO e as bases cc-pV5Z para os metais e aug-cc-pV5Z para o flúor. As curvas de energia potencial apresentam interação entre estados de mesma simetria na distância internuclear onde há transferência de carga. Nessas distâncias surgem os cruzamentos evitados e acontece a mudança de caráter iônico para covalente. Algumas constantes espectroscópicas dessas moléculas diatômicas foram calculadas e comparadas ao valor experimental. Analisando os resultados foi possível observar que a escolha de métodos multiconfiguracionais permite que a função de onda descreva de maneira correta a mudança de caráter da ligação química e que os valores obtidos para as constantes se aproximam dos valores experimentais. O monofluoreto de cálcio apresenta a menor energia de excitação, sendo a transição  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  mais favorável para essa molécula.

# Abstract

Alkaline-earth monofluorides have applications in several areas such as industrial chemistry and astrophysics. Recently, the diatomic molecules BeF, MgF and CaF have been used in laser deceleration and cooling processes. These processes allow more accurate measurements of the properties of these systems. The objective of this work is to perform the qualitative and the quantitative description of the BeF, MgF and CaF potential energy curves of the two low lying states  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$ . The qualitative analysis of the chemical bond between halogens and alkaline-earth metals was carried out from the information of the separated atoms, using a simple model to describe the ionic and covalent character of this bond. In this way, it was possible to predict the behavior of potential energy curves. Quantitative analysis of the electronic states  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  of each molecule was performed employing MRCI and CASPT2 correlation methods and assigning dynamic weight to the involved states in the average orbital during the CASSCF method. Calculations were performed using the computational package MOLPRO and the cc-pV5Z basis set for the metals and aug-cc-pV5Z for the fluorine. Potential energy curves show interaction between states of the same symmetry at the internuclear distance where there is charge transfer. At these distances arise the avoided crosses and the change of ionic character to covalent occurs. Spectroscopic constants of these diatomic molecules were calculated and compared to the experimental value. Analyzing the results was possible to observe that the choice of multiconfiguration methods allows the wave function to correctly describe the change of character of the chemical bond. The obtained values for the counters are in agreement with the experimental values. The calcium monofluoride exhibits the lowest excitation energy, and the transition  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  being more favorable for that molecule.

# Lista de Figuras

- FIGURA 3.1 – Curvas referentes ao potencial atrativo ( $U_A$ ), repulsivo ( $U_R$ ) e total ( $U_T$ ) de uma ligação iônica em função da separação internuclear ( $r$ ) entre os átomos. . . . . 32
- FIGURA 3.2 – Curva de energia potencial iônica mostrando os canais de dissociação neutro e iônico e o nível de energia referente à distancia de equilíbrio. 33
- FIGURA 3.3 – Diagrama mostrando as energias envolvidas na formação de um cátion no metal (M) e de um ânion no flúor (F). . . . . 35
- FIGURA 3.4 – Variação do momento de dipolo em função do raio em uma ligação puramente iônica . . . . . 36
- FIGURA 3.5 – Diagrama de níveis de energia do estado fundamental (à esquerda) e do primeiro estado excitado (à direita) para os monofluoretos alcalino-terrosos. . . . . 37
- FIGURA 3.6 – Diagrama mostrando os estados covalentes resultantes da interação entre átomos neutros de metais alcalino-terrosos e flúor. . . . . 39
- FIGURA 3.7 – Representação do estados eletrônicos iônicos dos metais alcalino-terrosos, explicitando a interação entre os canais de mesma simetria 40
- FIGURA 3.8 – À esquerda, curvas geradas através da interação entre os canais de mesma simetria  $^2\Sigma^+$  (em laranja) e  $^2\Pi$  (em verde). À direita, os dois estados de mais baixa energia  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  correlacionados com os primeiro canal de dissociação. . . . . 41
- FIGURA 4.1 – Representação do espaço ativo utilizado para cada método nas moléculas BeF, MgF e CaF (a figura não está em escala proporcional a energia dos orbitais atômicos). . . . . 45
- FIGURA 5.1 – Curvas de energia potencial calculadas pelo método de correlação estática CASSCF/A5Z para os estados referentes ao quatro primeiros canais de dissociação da molécula BeF . . . . . 47

- FIGURA 5.2 – Curvas de energia potencial dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula BeF utilizando os métodos de correlação dinâmica CASPT2/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita) . . . . . 48
- FIGURA 5.3 – Curvas de momento de dipolo dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula BeF utilizando os métodos de correlação CASSCF/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita) . . . . . 48
- FIGURA 5.4 – Curvas de energia potencial calculadas pelo método de correlação estática CASSCF/A5Z para os estados referentes ao quatro primeiros canais de dissociação da molécula MgF . . . . . 49
- FIGURA 5.5 – Curvas de energia potencial dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula MgF utilizando os métodos de correlação dinâmica CASPT2/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita) . . . . . 50
- FIGURA 5.6 – Curvas de momento de dipolo dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula MgF utilizando os métodos de correlação CASSCF/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita) . . . . . 50
- FIGURA 5.7 – Curvas de energia potencial calculadas pelo método de correlação estática CASSCF/A5Z para os estados referentes ao cinco primeiros canais de dissociação da molécula CaF . . . . . 51
- FIGURA 5.8 – Curvas de energia potencial dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula CaF utilizando os métodos de correlação dinâmica CASPT2/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita) . . . . . 52
- FIGURA 5.9 – Curvas de momento de dipolo dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula CaF utilizando os métodos de correlação CASSCF/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita) . . . . . 52

# Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – Eletronegatividade de Pauling ( $\chi$ ) para o flúor e os metais envolvidos nesse trabalho. Fonte: (ALLRED, 1961) . . . . .	31
TABELA 3.2 – Relação entre a diferença de eletronegatividade e a porcentagem de caráter iônico calculada para cada ligação química estudada. . . . .	31
TABELA 3.3 – Potencial de ionização dos metais alcalino-terrosos e afinidade eletrônica do flúor utilizando método Hartree-Fock/A5Z, teorema de Koopmans e experimental. . . . .	35
TABELA 3.4 – Distância de transferência de carga, em Å, para as moléculas BeF, MgF e CaF utilizando o método Hartree-Fock, o teorema de Koopmans e experimental. . . . .	36
TABELA 3.5 – Relação entre os canais de dissociação e os estados eletrônicos correlacionados através das regras de Wigner-Witmer para cada molécula	38
TABELA 4.1 – Conjunto de funções de bases utilizadas para representar cada átomo e suas representações. Fonte: (SCHUCHARDT <i>et al.</i> , 2007) . . . . .	43
TABELA 4.2 – Orbitais atômicos utilizados na composição dos orbitais moleculares. Entre colchetes encontram-se os orbitais considerados como ativos nos cálculos de correlação. . . . .	44
TABELA 5.1 – Distância de equilíbrio (em Å), constantes vibracionais diatômicas (em $\text{cm}^{-1}$ ), energia de dissociação (em eV) e energia de excitação (em $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas utilizando diversos métodos de correlação comparados com os valores experimentais disponíveis. Fonte: NIST WebBook . . . . .	53

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA MOLECULAR . . . . .	16
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	16
2.2	O Método Hartree-Fock . . . . .	18
2.3	Bases atômicas . . . . .	21
2.4	Métodos de Correlação Eletrônica . . . . .	22
2.4.1	Método da Interação de Configurações . . . . .	23
2.4.2	Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional . . . . .	24
2.4.3	Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger . . . . .	25
2.4.4	Teoria de perturbação de Møller-Plasset . . . . .	28
3	ANÁLISE QUALITATIVA DE LIGAÇÕES QUÍMICAS ENTRE HALO- GÊNIOS E METAIS ALCALINO-TERROSOS . . . . .	30
4	DETALHES COMPUTACIONAIS . . . . .	42
5	CÁLCULOS MULTICONFIGURACIONAIS . . . . .	46
5.1	Curvas de energia potencial . . . . .	46
5.1.1	BeF . . . . .	46
5.1.2	MgF . . . . .	49
5.1.3	CaF . . . . .	50
5.2	Constantes moleculares de moléculas diatômicas . . . . .	52
6	CONCLUSÃO . . . . .	54
	REFERÊNCIAS . . . . .	56

# 1 Introdução

Os fluoretos constituem uma classe de espécies muito interessantes para a Química, sendo utilizados em diversos setores, desde aplicações domésticas até o uso em automóveis e semicondutores. A alta eletronegatividade do flúor, combinada com seu tamanho relativamente pequeno, faz com que os átomos ligados a ele alcancem seus mais elevados graus de oxidação, gerando espécies resistentes ao calor e à corrosão (ZHU *et al.*, 2012). Como os halogênios adquirem estabilidade ao receber um elétron, os compostos formados com metais são iônicos e os compostos formados com não-metais são covalentes, não sendo encontrados naturalmente isolados, mas sim em moléculas diatômicas homonucleares altamente reativas.

Experimentos envolvendo fluoretos formados com metais alcalino-terrosos têm sido realizados há muitos anos. Em 1971, foram produzidas moléculas do tipo MF, sendo M=Mg, Ca, Sr ou Ba à alta temperatura, através da reação de redução do gás MF<sub>2</sub> por alumínio, no caso do magnésio e por boro para os outros elementos. Foram analisados os espectros do estado fundamental X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> dessas moléculas e algumas transições para o MgF (X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ← A<sup>2</sup>Π) e para o CaF (X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ← A<sup>2</sup>Π e X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ← B<sup>2</sup>Π) (KNIGHT, 1971). Diversas constantes moleculares dessas espécies foram catalogadas (HERZBERG, 1991). Em 2014, foi divulgado um trabalho em que armadilhas optico-magnéticas eram utilizadas no processo de desaceleração e resfriamento à laser de um feixe supersônico de moléculas CaF. O resfriamento de moléculas é importante pois permite melhorar a medição de propriedades importantes de moléculas polares (ZHELYAZKOVA *et al.*, 2014).

De forma complementar, cálculos computacionais têm permitido a aplicação de vários métodos de química quântica molecular a fim de prover um quadro relativamente completo das transições eletrônicas de energia mais baixa, além dos níveis vibrorotacionais destes estados eletrônicos. O conhecimento da estrutura eletrônica destas espécies permite identificar outros possíveis candidatos a serem utilizados em LASERs químicos, entre outras aplicações tecnológicas. Alguns modelos foram criados para tentar facilitar o cálculo dessas moléculas. Em 1984, Langhoff calculou algumas constantes espectroscópicas utilizando uma técnica simples de separação do sistema em íons do estado fundamental de cada átomo, utilizando orbitais do tipo Slater (STO) e obtendo bons resultados a nível Hartree-Fock para o BeF, MgF, CaF e SrF (PARTRIDGE *et al.*, 1984). Rice *et al.* utilizou

em 1985 um modelo para estudar haletos de cálcio, que aproximava o halogênio como uma carga negativa polarizável perturbando o elétron de cátion  $\text{Ca}^+$  para calcular a estrutura eletrônica e constantes moleculares (RICE *et al.*, 1985). Em 1988, Topping utilizou um modelo de polarização eletrostática para calcular a energia e o momento de dipolo de estados de baixa energia nos haletos alcalino-terrosos (TÖRRING *et al.*, 1989).

Recentemente, Buckingham & Olegario utilizaram métodos SCF, MP2 e QCI para calcular as constantes moleculares do estado fundamental das moléculas BeF, MgF e CaF e também as variações na densidade de spin do metal ligado ao flúor (BUCKINGHAM; OLEGARIO, 1993). Kobus *et al.* calcularam a convergência dos momentos elétricos e da energia Hartree-Fock do BeF para diversos conjuntos de bases e comparou dois métodos no cálculo dessas propriedades também para MgF e CaF (KOBUS *et al.*, 2000). Em 2004 Pelegrini *et al.* realizaram um estudo multiconfiguracional comparativo entre as moléculas BeF, MgF e CaF, produzindo curvas de potencial e constantes da transição entre os dois estados de mais baixa energia dessas espécies (PELEGRINI *et al.*, 2004). Em 2016, Prasanna *et al.* incluíram o efeito relativístico e de correlação no momento de dipolo do estado fundamental dos fluoretos alcalino-terrosos, utilizando o método coupled-cluster com correções relativísticas (PRASANNA *et al.*, 2015).

Dentre os fluoretos formados com metais alcalino-terrosos, destaca-se o monofluoreto de cálcio, de caráter radicalar, já sintetizado por Anderson *et al.* em 1993, através da reação entre vapor aquecido de cálcio e gás flúor à baixa pressão (ANDERSON *et al.*, 1994). Na época, o interesse de estudo dessa molécula era possibilidade da sua detecção em meio interestelar, gerando um estudo sobre seu espectro rotacional e frequências de transição. O estudo da estrutura eletrônica dessa molécula também tem recebido uma importância por ela apresentar grande potencial para estudos de espectroscopia à laser (MURPHY *et al.*, 1990).

Em 1994, Jakubek *et al.* produziu CaF pelo aquecimento de uma mistura de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e alumínio, e estudou sua energia de ionização e suas constantes moleculares (JAKUBEK *et al.*, 1994). Nakagawa *et al.* em 1978, Dulick *et al.* em 1979 e Kaledin *et al.* em 1999 e utilizaram espectroscopia de excitação à laser das bandas (0,0) e (1,1) para estudar as transições do sistema  $A_2-X_2^+$  para calcular com maior acurácia constantes moleculares do estado fundamental (NAKAGAWA *et al.*, 1978) e para os primeiros estados excitados (DULICK *et al.*, 1980) e (KALEDIN *et al.*, 1999).

Trabalhos envolvendo a descrição da estrutura eletrônica do CaF foram desenvolvidos por Bündgen *et al.* em 1990, que utilizou o método MRCI para calcular o momento de dipolo e algumas constantes moleculares do estado fundamental, além de fazer uma representação qualitativa da distribuição de carga dos orbitais naturais ocupados pelo elétron de valência (BÜNDGEN *et al.*, 1991). Yang também utilizou MRCI para descrever o estado fundamental e os cinco primeiros estados excitados do CaF em 2007 (YANG *et*

*al.*, 2007), de modo semelhante ao que havia feito em 2004 (YANG *et al.*, 2004) utilizando a teoria do funcional da densidade para descrever esses mesmos estados.

O objetivo desse trabalho é revisitar o estudo sobre a estrutura eletrônica das espécies diatômicas formadas por um metal alcalino-terroso com o átomo de flúor utilizando um método altamente correlacionado em conjunto com extensas funções de base atômica. Serão analisadas a ligação química, a segmentação da energia de interação eletrônica nestes sistemas e as propriedades relacionadas às transições eletrônicas entre os primeiros estados eletrônicos dessas espécies, especialmente o CaF, ampliando o número de dados disponíveis.

A presente dissertação tem a seguinte estruturação: O primeiro capítulo aborda a motivação, revisão bibliográfica e o objetivo do trabalho. No segundo capítulo são apresentados os métodos utilizados para descrever as ligações químicas e calcular as energias eletrônicas, especialmente a energia de correlação. No terceiro capítulo será realizada uma análise qualitativa da ligação química entre átomos de metais alcalino-terrosos e flúor. No quarto capítulo são apresentados os detalhes dos cálculos computacionais realizados para a caracterização das curvas de energia potencial. Essas curvas serão analisadas no quinto capítulo, comparando-as com o esperado pela análise qualitativa. As constantes moleculares diatômicas obtidas através dessas curvas serão calculadas e comparadas com o valor experimental disponível. Por fim, os principais resultados e discussões do trabalho serão reunidos nas conclusões.

# 2 Métodos de Química Quântica Molecular

## 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O estudo das propriedades de átomos e moléculas através da química quântica está associado à resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema estudado. Na forma reduzida, essa equação é dada por:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

O operador Hamiltoniano representa a energia total do sistema, descrevendo a interação entre todas as partículas que o formam. No caso não relativístico, o Hamiltoniano de um sistema de  $M$  núcleos, com  $N$  elétrons interagindo entre si é, em unidades atômicas, dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Os dois primeiros termos representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons e dos núcleos. O terceiro termo representa a energia potencial de atração entre os núcleos e os elétrons. O quarto e quinto termos representam, respectivamente, a energia potencial de repulsão entre elétrons e entre núcleos.

A equação 2.1 só tem solução analítica para sistemas de dois corpos. Para sistemas moleculares, é necessário fazer uma aproximação. Podemos simplificar o operador Hamiltoniano da equação 2.2 utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer. Numa analogia clássica, os elétrons são muito menos massivos do que os núcleos, e se movem muito mais rapidamente e ajustam sua posição quase que instantaneamente a cada mudança na posição dos núcleos. Podemos considerar, então, os sistemas moleculares como sistemas

de núcleos fixos, envoltos pelos elétrons. Segundo essa aproximação, o termo de energia cinética dos núcleos pode ser desprezado, enquanto o termo de repulsão entre os núcleos pode ser considerado constante. Teríamos assim, o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Considerando que os elétrons se movimentam em um campo de núcleos fixos, enquanto os núcleos se movimentam em um campo médio de elétrons, podemos separar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Sendo assim, a função de onda total seria separável, sendo formada por uma função de onda nuclear, que depende apenas das coordenadas dos núcleos, e uma função de onda eletrônica, que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos:

$$\Psi(r, R) = \varphi_{nuc}(R) \psi_{el}(r, R) \quad (2.4)$$

Primeiro resolve-se o problema eletrônico, aplicando o Hamiltoniano na equação 2.4 sobre a função de onda eletrônica, obtendo a energia eletrônica do sistema:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (2.5)$$

Para obter a energia total do sistema, adicionamos o termo constante de repulsão entre os núcleos à energia eletrônica:

$$E(r, R) = E_{el}(r, R) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

O problema eletrônico consiste em resolver as equações 2.2 a 2.4. Finalmente, podemos encontrar a energia nuclear. O Hamiltoniano nuclear é dado por:

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{el} \quad (2.7)$$

Primeiro encontramos uma solução para o problema eletrônico, que nos gera um potencial médio para a equação nuclear. Em seguida calculamos a energia nuclear do sistema sujeito a esse potencial, ou seja, na aproximação Born-Oppenheimer, obtemos a superfície de energia potencial sob a qual os núcleos se movimentam através da resolução do problema eletrônico.

## 2.2 O Método Hartree-Fock

O método mais utilizado para resolver a equação de Schrödinger é o Hartree-Fock, pois além de obter boas descrições qualitativas também serve como de ponto de partida para outros métodos mais sofisticados, que incluem correlação eletrônica. Pode-se observar que o Hamiltoniano eletrônico é constituído pela soma dos operadores de um e dois elétrons:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Sendo:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.9)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

Onde  $\hat{O}_1$  é o operador de um elétron, que corresponde a um sistema de elétrons que não interagem entre si, e  $\hat{O}_2$  é o operador de dois elétrons, que corresponde a repulsão entre os elétrons que constituem o sistema, sendo essa última responsável por torna impossível a resolução analítica da equação de Schrödinger, sendo assim a energia eletrônica total será dada pela soma dos valores esperados dos operadores de um elétron e dois elétrons. O método Hartree-Fock consiste basicamente em minimizar variacionalmente a energia eletrônica, utilizando como função tentativa o determinante de Slater:

$$\Psi_0 = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Esse determinante é escrito como o produto antissimétrico das funções de onda de um elétron, conhecidas como spin-orbital, com parâmetros variacionais a serem otimizados. Considerando inicialmente o cálculo do valor esperado do operado de um elétron  $\hat{O}_1$ :

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_0 | \hat{h}_i | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{h}_1 + \dots + \hat{h}_N | \Psi_0 \rangle \quad (2.12)$$

Como os elétrons são partículas indistinguíveis.

$$\langle \Psi_0 | \hat{h}_1 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{h}_2 | \Psi_0 \rangle = \dots = \langle \Psi_0 | \hat{h}_N | \Psi_0 \rangle \quad (2.13)$$

Então.

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_i | \Psi_0 \rangle = N \langle \Psi_0 | \hat{h}_1 | \Psi_0 \rangle \quad (2.14)$$

Considerando a soma de todas as permutações, o elétron 1 ocupara cada spin-orbital  $a$   $(N-1)!$  vezes, como as integrais sobre os os demais  $n-1$  elétrons sera igual a 1 e definindo a seguinte notação:

$$\langle a | \hat{h} | a \rangle = \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle = \langle \chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_1 \rangle \quad (2.15)$$

Pode-se escrever a seguinte igualdade, que expressa o valor espeado para o operador de um elétron .

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle \quad (2.16)$$

Agora considerando o valor esperado do operador de dois elétrons  $\hat{O}_2$

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots | \Psi_0 \rangle \quad (2.17)$$

Novamente, considerando que os elétrons são indistinguíveis pode-se escrever a seguinte expressão.

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle \quad (2.18)$$

Considerando a soma de todas as permutações possíveis, as  $(N-2)!$  possibilidades de arranjar os  $N-2$  elétrons restantes nos  $N-2$  orbitais restantes e definindo a seguinte notação.

$$\langle ab | cd \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_c(1) \chi_d(2) \rangle \quad (2.19)$$

Pode-se escrever a igualdade:

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle) \quad (2.20)$$

Definido a seguinte notação

$$\langle ab|ab\rangle = \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \quad (2.21)$$

Então, o valor esperado do operador de dois elétrons sera dado por:

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab\rangle \quad (2.22)$$

Dos resultados obtidos para os valores esperados dos operadores de um e dois elétrons chegamos a seguinte expressão para o valor esperado do operador eletrônico de um sistema molecular.

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | \hat{h} | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab\rangle \quad (2.23)$$

Para obter equações de autovalor para os spin-orbitais sera feito uso do método variacional, o qual fala que o valor esperado de um operador Hamiltoniano sera um limite superior para a energia exata do sistema:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_{exa} \quad (2.24)$$

De maneira que, a equação que define o melhor conjunto de spin-orbitais  $\{\chi_a\}$ , ou seja aqueles spin-orbitais que minimizam a energia do sistema, é a equação de Hartree-Fock:

$$[\hat{h}_1 + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \hat{K}_j] \chi_a = \varepsilon_i \chi_a \quad (2.25)$$

Sendo a expressão entre colchetes chamada de operador de Fock. O operador  $\hat{J}_j$ , chamado de operador de Coulomb, leva em consideração a energia de repulsão média entre os elétrons, tratados como uma distribuição de carga ao longo do orbital que ocupam e é dado por:

$$\hat{J}_j(r_i) \chi_a(r_i) = \int \chi_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(r_j) dr_j \chi_a(r_i) \quad (2.26)$$

O operador  $\hat{K}_j$  é chamado de operador de troca e leva em consideração a interação eletrônica gerada pela antissimetria da função de onda na permutação de dois elétrons ocupando orbitais diferentes, sendo eles partículas idênticas. Diferentemente do operador Coulombiano, que possui relação com uma posição no espaço, o operador de troca é

não-localizado e dado por:

$$\hat{K}_j(r_i)\chi_a(r_i) = \int \chi_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(r_j) dr_j \chi_b(r_i) \quad (2.27)$$

A equação Hartree-Fock é autoconsistente, pois um spin-orbital inicial gera um primeiro operador de Fock. Este operador gera um novo spin-orbital, e assim o processo se repete até que haja uma convergência de parâmetros como a energia total do sistema e a densidade eletrônica. Sendo assim, a solução obtida no final desse processo depende do spin-orbital inicial utilizado. A solução exata dessa equação são os spin-orbitais Hartree-Fock exatos.

## 2.3 Bases atômicas

A solução exata da equação Hartree-Fock só é possível em sistemas com poucos elétrons. Roothaan introduziu a representação dos spin-orbitais através de um conjunto de funções base, ou seja, a utilização de uma combinação linear de orbitais atômicos, representados por um conjunto de funções conhecidas, na descrição das funções de um elétron do sistema molecular. Isso transforma as equações integro-diferenciais em equações matriciais e reduz o custo computacional do cálculo, sendo possível analisar sistemas de ordens de grandeza maiores. Dado um conjunto formado por  $K$  funções base conhecidas  $\{\phi_\nu\}$ , onde  $\nu = 1, 2, \dots, K$ , podemos expandir os orbitais moleculares como uma combinação linear dessas funções:

$$\psi_a = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \phi_\nu \quad (2.28)$$

À medida que o conjunto base aumenta, a expansão torna-se uma representação mais acurada dos orbitais moleculares exatos. Sendo assim, o cálculo dos orbitais moleculares reduz-se ao cálculo dos coeficientes  $C_{\nu a}$ . Aplicando essa expansão na equação de Fock, temos:

$$f(r_i) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \phi_\nu = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \phi_\nu \quad (2.29)$$

Multiplicando à esquerda por  $\phi_\mu^*$  e integrando sobre todo o espaço, transformamos a equação integro-diferencial em equação matricial:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \int \phi_\mu^* f(r_i) \phi_\nu dr = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^K C_{\nu a} \int \phi_\mu^* \phi_\nu dr_1 \quad (2.30)$$

Definindo assim duas matrizes. A matriz de *overlap*, ou matriz de superposição es-

pacial, é uma matriz Hermitiana de dimensões  $K \times K$  e seus elementos são dados por:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} dr_1 \quad (2.31)$$

Os elementos da diagonal principal dessa matriz são unitários e os elementos fora da diagonal principal são menores que a unidade, pois o conjunto de orbitais  $\phi_{\mu}$  é normalizado, embora não seja ortogonal. A outra matriz, chamada de matriz de Fock, também é Hermitiana de ordem  $K \times K$ , definida pelas funções base de um elétron, sendo seus elementos dados por:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* f(r_i) \phi_{\nu} dr \quad (2.32)$$

Substituindo essas expressões na equação, temos a equação de Hartree-Fock-Roothaan:

$$\sum_{v=1}^K F_{\mu\nu} C_{va} = \varepsilon_a \sum_{v=1}^K S_{\mu\nu} C_{va} \quad (2.33)$$

Que na forma reduzida pode ser escrita como:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.34)$$

## 2.4 Métodos de Correlação Eletrônica

O método Hartree-Fock é capaz de descrever qualitativamente sistemas representados por uma única função de configuração. Esse método consegue recuperar cerca de 99% da energia da região de equilíbrio do estado fundamental de um sistema que seja representado por um único determinante de Slater. Porém, muitos dos processos químicos acontecem com variações na ordem de 1% da energia total do sistema. Isso corresponde a um erro da mesma ordem da grandeza das variações de energia envolvidas em processos químicos. A diferença entre a energia total do sistema e a energia obtida pelo método Hartree-Fock, quando o conjunto base se aproxima da base completa, é definida como energia de correlação:

$$E_{corr} = E_0 - \varepsilon_0 \quad (2.35)$$

Essa diferença de valores se deve ao fato de que neste método os elétrons são tratados como partículas independentes representados por um único determinante de Slater e a interação entre os elétrons do sistema é substituída por uma interação entre um elétron e um campo médio.

### 2.4.1 Método da Interação de Configurações

Ao se calcular a energia de um sistema pelo método Hartree-Fock, utilizando K spin-orbitais, obtém-se o determinante formado pelos N spin-orbitais de menor energia. É possível gerar outros determinantes através da excitação de um ou mais elétrons de um spin-orbital ocupado para um não ocupado. A diferença entre um determinante não-excitado, um determinante de excitação simples e um determinante de excitação dupla é, respectivamente, na notação de Dirac:

$$\begin{aligned}
 |\psi_0\rangle &= |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle \\
 |\psi_a^r\rangle &= |\chi_1\chi_2 \dots \chi_r\chi_b \dots \chi_N\rangle \\
 |\psi_{ab}^{rs}\rangle &= |\chi_1\chi_2 \dots \chi_r\chi_s \dots \chi_N\rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.36}$$

Nesta notação, o conjunto  $\{\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\}$  representa os spin-orbitais ocupados pelos elétrons na função de onda Hartree-Fock, enquanto o conjunto  $\{\chi_{N+1}\chi_{N+2} \dots \chi_r\chi_s \dots \chi_K\}$  representa os não-ocupados, chamados de spin-orbitais virtuais. No método da interação de configurações, a função de onda exata, que inclui todas as excitações permitidas para um determinado número K de spin-orbitais é dada pela combinação linear do determinante Hartree-Fock e dos determinantes excitados:

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{r < s \\ a < b}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots
 \tag{2.37}$$

A função de onda assim obtida é chamada de função de onda *full CI*. As combinações dos N elétrons nos K spin-orbitais deve ter a mesma simetria de spin da função de onda de referência  $|\psi_0\rangle$ . O cálculo da função de onda full CI depende da base atômica utilizada, tornando este cálculo possível para sistemas com poucos elétrons numa base pequena. Para sistemas maiores costuma-se fazer um truncamento da função de onda CI completa, incluindo apenas as excitações simples e duplas (SDCI). Este método consegue recuperar até 90% da energia de correlação permitida para uma determinada base atômica, o que sugere que a base escolhida deve ser a mais completa possível, mas isso aumenta muito o custo computacional. A energia recuperada por este método é chamada de energia de correlação dinâmica e descreve a correlação entre os elétrons próximos entre si, sendo praticamente suficiente para recuperar a informação da função de onda Hartree-Fock quando a separação internuclear é próxima à distância de equilíbrio.

## 2.4.2 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

Um dos métodos utilizados para descrever a energia de correlação entre elétrons mais distantes, chamada de correlação estática, é o chamado método do campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), sigla do inglês *multiconfigurational self consistent field*. Este método consiste em otimizar variacionalmente uma função de onda  $|\psi_{\text{MCSCF}}\rangle$  composta por um número relativamente pequeno de funções de configuração de estado  $|\psi_i\rangle$ , em que se otimiza simultaneamente tanto os coeficientes das funções de configurações de estados  $c_i$  quanto os coeficientes dos orbitais moleculares  $c_{\mu i}$ , conforme equação abaixo:

$$|\psi_{\text{MCSCF}}\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \quad (2.38)$$

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} |\psi_{\mu}\rangle \quad (2.39)$$

O modo como o método MCSCF otimiza os coeficientes dos orbitais moleculares e das funções de configuração de estado atribui flexibilidade à função de onda, permitindo que ela descreva qualitativamente a deformação dos orbitais em diferentes distâncias internucleares, desde o equilíbrio até a dissociação. As funções de configuração de estado deve ser escolhidas de forma que a função de onda obtida através delas represente de maneira adequada durante toda a curva de potencial, visto que a otimização de todos os orbitais moleculares, como é feito no método full CI, tornaria o cálculo computacional altamente custoso. Este conjunto de orbitais e excitações disponíveis é chamado de espaço ativo.

O método mais utilizado para a construção das funções de configuração de estado é o método do campo autoconsistente de espaço ativo completo (CASSCF), sigla do inglês *complete active space self-consistent field*. Neste método, são definidos orbitais ativos, onde são realizadas excitações de todas as ordens possíveis e que possuam a mesma simetria espacial e de spin da função de onda de referência. Essa função de referência costuma ser a mesma obtida no método Hartree-Fock. São incluídos no espaço ativo do método CASSCF todos os orbitais que participam efetivamente do fenômeno químico observado, ou seja, aqueles que alteram significativamente seu durante a ligação química.

Além dos orbitais ativos, são ainda definidos os orbitais de caroço, que permanecerão duplamente ocupados e não serão otimizados durante o cálculo. Os orbitais definidos como inativos permanecerão duplamente ocupados, mas serão otimizados. Há ainda os orbitais virtuais, que serão mantidos desocupados. A função de onda CASSCF será o resultado da combinação linear de todas as funções de configurações de estados obtidas através das excitações eletrônicas dentro do espaço ativo.

De forma rudimentar, a correlação eletrônica pode ser dividida entre correlação está-

tica e dinâmica, responsáveis por descrever a deformação dos orbitais e a interação entre elétrons muito próximos, respectivamente. O método CASSCF recupera apenas parte da correlação eletrônica, no entanto recupera praticamente toda a correlação estática (dado um espaço ativo adequado). Dessa forma, diz-se que o método CASSCF é capaz de fornecer uma função de onda qualitativamente correta e por isso, sua utilização é geralmente associada a outro método que recupere a correlação dinâmica, como no caso do método de interação de configuração multireferencial (MRCI), em que a função de onda CASSCF é utilizada como a função de referência na qual o método CI realizará excitações simples e duplas, recuperando a energia de correlação dinâmica de maneira variacional. Este procedimento permite ter uma função de onda resultante que é qualitativa e quantitativamente correta.

### 2.4.3 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Supondo um sistema que é descrito pelo Hamiltoniano  $\hat{H}$ , para o qual a equação de Schrödinger é incapaz de ser resolvida analiticamente.

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.40)$$

Também supondo um operador  $\hat{H}^{(0)}$ , para o qual a equação de Schrödinger pode ser resolvida analiticamente.

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} \quad (2.41)$$

A teoria de Rayleigh-Schrödinger consiste basicamente na ideia de escrever o Hamiltoniano  $\hat{H}$  da seguinte forma.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \quad (2.42)$$

Onde nessa soma o operador  $\hat{H}^{(0)}$  é o Hamiltoniano não-perturbado, e  $\hat{V}$  é a perturbação do sistema. Então, os autovalores e autofunções de  $\hat{H}$  podem ser obtidos a partir dos autovalores e autofunções de  $\hat{H}^{(0)}$ .

Para fins de ordenamento da correção, pode ser introduzido o parâmetro  $\lambda$ :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V} \quad (2.43)$$

Fica evidente que tanto a energia quanto a função de onda perturbadas dependem parametricamente de  $\lambda$ :

$$E_0 = E_0(\lambda) \quad (2.44)$$

$$\Psi_0 = \Psi_0(\lambda, q) \quad (2.45)$$

Onde  $q$  é um conjunto de coordenadas da função de onda. Expandindo  $E_0(\lambda)$  em torno de  $\lambda = 0$ .

$$E_0(\lambda) = E_0^{(0)} + \left( \frac{dE_0}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2 E_0}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots \quad (2.46)$$

Então, pode-se definir as seguintes expressões.

$$E_0^{(0)} = \left( \frac{dE_0}{d\lambda} \right)_{\lambda=0}, E_0^{(2)} = \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2 E_0}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0} \quad (2.47)$$

De modo que a expressão para  $E_0(\lambda)$  pode ser escrito da seguinte forma.

$$E_0 = E_0^{(0)} = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (2.48)$$

Onde a  $n$ -ésima correção de energia sera  $E_0^{(n)}$ . De forma análoga pode-se escrever as correções para a função de onda:

$$\Psi_0 = \Psi_0^{(0)} + \lambda \Psi_0^{(1)} + \lambda^2 \Psi_0^{(2)} + \dots \quad (2.49)$$

Onde  $\Psi_0^{(n)}$  é a  $n$ -ésima correção da função de onda. Supondo que os estados não-perturbados não sejam degenerados, supondo também que os operadores sejam hermitianos e que as autofunções não perturbadas sejam ortonormais entre si, então as correções de energia e na função de onda podem obtidas substituindo os resultados obtidos com expansões na equação de Schrödinger perturbada, igualando os termos de mesma ordem em  $\lambda$ , obtém-se a o seguinte conjunto de equações.

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (2.50)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (2.51)$$

$$E_0^{(3)} = \langle \Psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \Psi_0^{(2)} \rangle - E_0^{(2)} \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (2.52)$$

Então, pode-se escrever a expressão para a  $n$ -ésima correção de energia da seguinte forma.

$$E_0^{(n)} = \langle \Psi_0^{(0)} | (V - E_0^{(1)}) | \Psi_0^{(n-1)} \rangle - E_0^{(2)} \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(n-2)} \rangle - \dots - E_0^{(n-1)} \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (2.53)$$

Utilizando a normalização intermediária, que consiste basicamente em impor que as funções de onda não possuam componentes na solução não perturbada, isso implica que as correções em cada ordem sejam ortonormais entre si. Sendo assim as correções de energia podem ser expressas da seguinte forma.

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (2.54)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (2.55)$$

$$E_0^{(3)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(2)} \rangle \quad (2.56)$$

E novamente, a  $n$ -ésima correção de energia pode ser expressa de acordo com a seguinte expressão.

$$E_0^{(n)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(n-1)} \rangle \quad (2.57)$$

As expressões acima sugerem que para a correção de energia em ordem  $n$  se faz necessário o conhecimento da correção da função de onda até a ordem  $n-1$ . A solução pode ser obtida expandindo  $\Psi_0^{(n)}$  nas soluções do problema não-perturbado  $\Psi_i^{(0)}$ , que constituem um conjunto completo.

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_{i \neq 0} c_i^{(1)} \Psi_i^{(0)} \quad (2.58)$$

Obter os coeficientes da expansão expressa acima possibilita obter de forma fechada  $E_0^{(n)}$  e  $\Psi_0^{(n)}$ .

### 2.4.4 Teoria de perturbação de Møller-Plasset

Esta teoria consiste basicamente em particularização da teoria de Rayleigh-Schrödinger para o caso específico de um sistema atômico ou molecular, que tem como função de onda o determinante de Slater. Definindo como o Hamiltoniano não perturbado o operador de Fock  $F_i$ .

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N F_i \quad (2.59)$$

Aplicando  $H^{(0)}$  em  $\Psi_0$ , obtém-se:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_0 = \sum_c \varepsilon_c \Psi_0 \quad (2.60)$$

Onde a soma abrange os spins-orbitais presentes na função de onda Hartree-Fock. As correções para as energias Hartree-Fock serão obtidas por meio do uso da idéia de determinantes substituídos, ou determinantes excitados. Para o cálculo Hartree-Fock os spin-orbitais com menor energia são considerados como ocupados e os demais spin-orbitais são considerados como virtuais. Em um determinante excitado troca-se um spin-orbital ocupado, que são representados pelas letras a, b, c,..., por spin-orbitais virtuais, r, s, t,... . A notação  $\Psi_a^r$ , indica um determinante simplesmente substituído, ou seja, o spin-orbital  $a$  foi substituído pelo spin-orbital  $r$ . De forma análoga, a notação  $\Psi_{ab}^{rs}$  indica um determinante duplamente substituído, ou seja, os spins-orbitais ocupados  $a$  e  $b$  foram substituídos pelos spins-orbitais virtuais  $r$  e  $s$ . Então, um mesmo determinante pode ter vários spins-orbitais substituídos. Também cabe ressaltar, que os determinantes substituídos são auto-funções de  $\hat{H}^{(0)}$  e os auto-valores dados pela seguinte expressão.

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_a^r = \left( \sum_c \varepsilon_c - \varepsilon_a + \varepsilon_r \right) \Psi_a^r \quad (2.61)$$

De forma análoga, para o determinante duplamente:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_{ab}^{rs} = \left( \sum_c \varepsilon_c - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s \right) \Psi_{ab}^{rs} \quad (2.62)$$

O Hamiltoniano não-perturbado implica na perturbação.

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \sum_i h_i + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i F_i \quad (2.63)$$

ou

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \nu_i^{HF} \quad (2.64)$$

Onde

$$\nu_i^{HF} = \sum_c [J_c(i) - K_c(i)] \quad (2.65)$$

Os termos da equação envolvendo o Hamiltoniano perturbado já foram calculados na seção sobre Hatree-Fock e apresentam como resultado:

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac | ac \rangle \quad (2.66)$$

Então, a primeira correção perturbativa da energia sera:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_c \varepsilon_c - \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac | ac \rangle \quad (2.67)$$

A energia obtida na expressão acima é a mesma obtida com o método Hartree-Fock, o que significa que as correções perturbativas serão obtidas pelo método de Teoria de perturbação de Møller-Plasset somente a partir da segunda ordem. Como só determinantes com duplas substituições que interagem com  $\Psi_0$ , pode-se escrever a seguinte expressão.

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{v} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \quad (2.68)$$

Escrevendo essa equação dependente somente dos spin-orbitais a, b, r, e s, e o denominador apenas em função da energia desses orbitais.

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab | rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.69)$$

Onde essa equação é conhecida como correção MP2 para a energia.

# 3 Análise qualitativa de ligações químicas entre halogênios e metais alcalino-terrosos

Antes de conduzir os cálculos de estrutura eletrônica dos sistemas propostos, foi realizada uma análise sobre a ligação química de tais sistemas utilizando modelos simplificados de caráter qualitativo e semiquantitativo, com o intuito de se racionalizar as curvas de potencial e algumas das propriedades observadas. As moléculas diatômicas formadas entre metais alcalino-terrosos e halogênios apresentam ao menos um elétron desemparelhado na forma neutra. Isso atribui um caráter altamente reativo a essas moléculas e faz com sejam observadas apenas na fase de vapor. Quando uma molécula diatômica é formada por átomos de dois elementos diferentes, a carga não é distribuída igualmente entre os dois núcleos. O desequilíbrio na distribuição da carga gera uma ligação polar, onde os elétrons compartilhados estão mais próximos de um átomo que do outro.

A distribuição de carga nas ligações está relacionada com a eletronegatividade ( $\chi$ ) dos átomos envolvidos, um parâmetro introduzido por Linus Pauling para medir a capacidade de um átomo atrair elétrons para si durante uma ligação química. Pauling sugeriu uma escala numérica de eletronegatividade com base nas energias de ligação ( $D$ ) entre dois átomos, em elétron-volt. Ele definiu a diferença de eletronegatividade entre os átomos A e B em função da energia da ligação A-B e a das energias das ligações A-A e B-B:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 (eV)^{-1/2} \left( D_{A-B} - \frac{D_{A-A} + D_{B-B}}{2} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

A tabela 3.1 mostra a eletronegatividade dos elementos envolvidos nesse trabalho. É possível perceber que o flúor é o elemento mais eletronegativo conhecido, enquanto que os metais alcalino-terrosos têm umas das mais baixas eletronegatividades, não sendo menor apenas que os metais alcalinos. Na ligação química, os elétrons compartilhados ficam mais próximos do flúor, fazendo com que esse átomo tenha uma carga negativa

TABELA 3.1 – Eletronegatividade de Pauling ( $\chi$ ) para o flúor e os metais envolvidos nesse trabalho. Fonte: (ALLRED, 1961)

Elemento	$\chi$
F	3,98
Be	1,57
Mg	1,31
Ca	1,00

parcial, enquanto no metal concentra-se uma carga positiva parcial. A grande diferença de eletronegatividade entre esses grupos mostra que a ligação química entre eles é predominantemente iônica. A escala de Pauling utiliza uma fórmula empírica para calcular a porcentagem de caráter iônico de uma ligação química em função da diferença de eletroafinidade entre os átomos:

$$C_{ion} (\%) = 100 \left( 1 - e^{-\frac{1}{4}(\Delta\chi)^2} \right) \quad (3.2)$$

Onde  $\Delta\chi$  representa a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos envolvidos na ligação. Embora nenhuma ligação seja puramente iônica, ou seja, havendo transferência total de carga, essa diferença de eletronegatividade faz com que a ligação química entre esses grupos apresente elevado caráter iônico. A tabela 3.2 mostra a porcentagem de caráter iônico das moléculas em estudo, de acordo com os valores experimentais disponíveis.

TABELA 3.2 – Relação entre a diferença de eletronegatividade e a porcentagem de caráter iônico calculada para cada ligação química estudada.

Molécula	$\Delta\chi$	$C_{ion} (\%)$
BeF	2,41	76,6
MgF	2,67	83,2
CaF	2,98	89,1

O caráter iônico dessas moléculas é mais elevado, por exemplo, que o da molécula NaCl (71,2%), muito utilizado como exemplo de ligação iônica. Podemos utilizar um modelo simples para entender a ligação química entre esses átomos. Na distância de equilíbrio, os dois íons de carga  $q_1$  e  $q_2$  são mutuamente atraídos por um potencial Coulombiano que tem a forma da equação 3.3:

$$U_A = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.3)$$

A interpenetração das nuvens eletrônicas gera um potencial repulsivo entre os núcleos, positivamente carregados. Born & Mayer propuseram que esse potencial repulsivo tivesse

a forma da equação 3.4, onde  $a$  e  $b$  são duas constantes. O valor da primeira constante varia de molécula para molécula, mas o valor médio  $a = 43,5$  pm costuma ser utilizado para a maioria das moléculas conhecidas.

$$U_R = be^{-r/a} \quad (3.4)$$

Dessa maneira, o potencial resultante para essa molécula é dado pela equação 3.5 e é mostrado na figura 3.1.

$$U_T = \frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0r} + be^{-r/a} \quad (3.5)$$

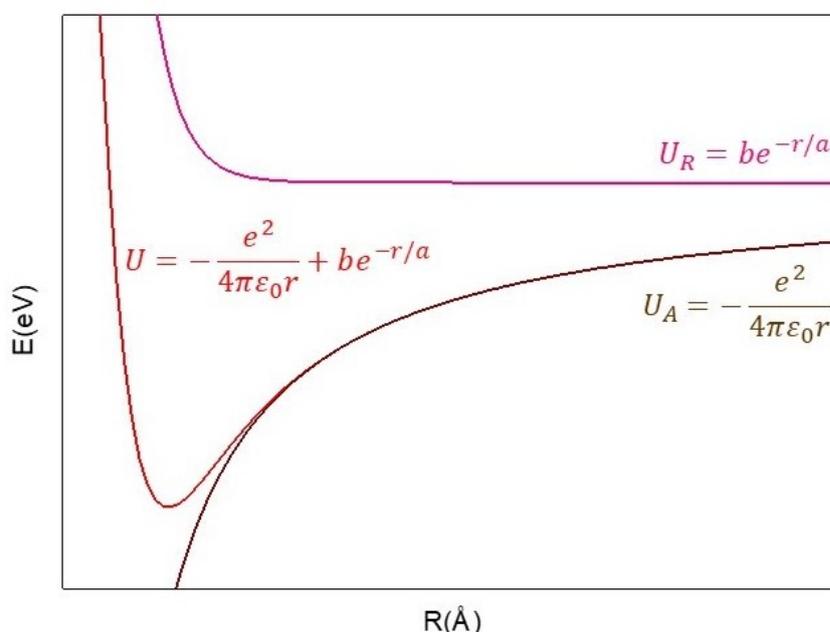


FIGURA 3.1 – Curvas referentes ao potencial atrativo ( $U_A$ ), repulsivo ( $U_R$ ) e total ( $U_T$ ) de uma ligação iônica em função da separação internuclear ( $r$ ) entre os átomos.

Esse potencial iônico possui longo alcance, sendo que a energia do sistema tende lentamente a um valor assintótico conforme mostrado na figura 3.2. Esse valor corresponde à soma da energia dos dois íons separados. Os níveis de energia dos átomos (neutros ou ionizados) infinitamente separados são chamados de canais de dissociação. Na distância de equilíbrio, onde a energia do sistema é mínima, os íons encontram-se separados pela soma de seus raios iônicos, que em geral é cerca de 80% da soma dos raios covalentes.

A energia necessária para separar dois átomos que encontram-se ligados é uma constante molecular diatômica importante e é chamada de energia de dissociação ( $D_e$ ). Podemos calcular a energia de dissociação através do potencial apresentado na equação 3.5.

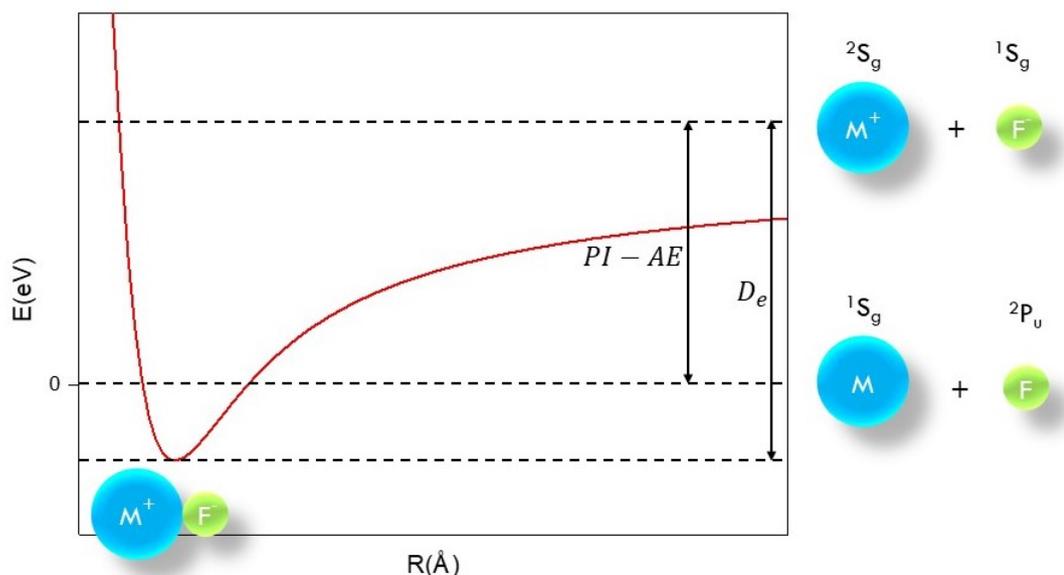


FIGURA 3.2 – Curva de energia potencial iônica mostrando os canais de dissociação neutro e iônico e o nível de energia referente à distância de equilíbrio.

Sabe-se que o gradiente do potencial, na distância de equilíbrio, deve ser nulo. Em uma dimensão temos:

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_{eq}} = 0 \quad (3.6)$$

Derivando então o potencial em relação à distância internuclear, obtemos que:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{eq}^2} - \frac{b}{a} e^{-r_{eq}/a} = 0 \quad (3.7)$$

A equação 3.7 nos permite encontrar uma expressão para o valor da constante  $b$ :

$$b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{eq}^2} a e^{r_{eq}/a} \quad (3.8)$$

Substituindo a expressão encontrada na equação 3.8 no potencial da equação 3.5, obtemos o potencial total associado a esse sistema em função das constantes  $a$  e  $r_{eq}$ :

$$U_T = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{eq}^2} a e^{r_{eq}/a} \right) e^{-r/a} \quad (3.9)$$

Esta expressão é válida para toda a curva de energia potencial, e na distância de equilíbrio, esse potencial é a energia de dissociação. Nesse caso, temos que  $r = r_{eq}$  e a

expressão se torna:

$$D_e = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{eq}} \left(1 - \frac{a}{r_{eq}}\right) \quad (3.10)$$

O potencial representado na figura 3.2 considera os átomos se manterão ionizados, independente da separação internuclear entre eles. O que se sabe, no entanto, é que no estado fundamental, a partir de uma distância suficientemente grande, os átomos se dissociam, voltando ao seu estado neutro (a partir de 5Å, a maioria das moléculas diatômicas já está dissociada). A mudança de caráter iônico para covalente (neutro) está associada a duas propriedades importantes dos átomos que formam essas moléculas: o potencial de ionização e a afinidade eletrônica.

O primeiro potencial de ionização é definido como a energia mínima necessária para se retirar um elétron de um átomo neutro. O conceito pode ser estendido para a retirada de mais outro elétron, gerando assim o segundo potencial de ionização e assim por diante, mas é comum se referir ao primeiro potencial de ionização apenas como potencial de ionização. Os metais alcalino-terrosos possuem baixo potencial de ionização, o que torna fácil a retirada de um elétron de seus orbitais de valência.

Em termos de aproximação, o teorema de Koopmans estabelece uma relação de igualdade entre o potencial de ionização e a energia do orbital de mais alta energia ocupado por um elétron. Este orbital é representado pela sigla HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*. A tabela 3.3 mostra os valores de potencial de ionização de cada metal em estudo, calculados pelo método Hartree-Fock através da diferença de energia entre o átomo positivamente ionizado e o neutro, assim como o negativo da energia do HOMO do sistema neutro. Também são apresentados os valores experimentais.

A afinidade eletrônica é a energia despreendida por um átomo quando um elétron se liga a ele na fase gasosa. Nesse caso, o elétron passa a ocupar o orbital de energia mais baixa que estava desocupado, representado pela sigla LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*. Os valores para a afinidade eletrônica do flúor também foram calculados pelo método Hartree-Fock/A5Z, através da diferença entre a energia do átomo neutro e a do ânion e através do negativo da energia do LUMO do sistema neutro. Os valores calculados e experimentais encontram-se na tabela 3.3.

Para que a ligação no estado fundamental da molécula seja iônica, a energia potencial iônica deve compensar o custo de se gerar o par iônico (dado pela diferença entre o potencial de ionização do metal e a afinidade eletrônica do flúor) conforme mostrado na figura 3.3. Isto vai ocorrer quando houver a combinação de um átomo com elevada eletroafinidade com um átomo de baixo potencial de ionização, ou seja, certamente quando envolver a ligação entre os extremos esquerdo e direito da tabela periódica.

TABELA 3.3 – Potencial de ionização dos metais alcalino-terrosos e afinidade eletrônica do flúor utilizando método Hartree-Fock/A5Z, teorema de Koopmans e experimental.

	Elemento	Hartree-Fock	Koopmans	Experimental
Potencial de Ionização	Be	8.05	8.42	9.32
	Mg	6.61	6.89	7.65
	Ca	5.12	5.32	6.11
Afinidade Eletrônica	F	3.46	3.46	3.40

Considerando que essa transferência de carga ocorra em uma distância onde não haja interpenetração das nuvens eletrônicas, podemos desconsiderar o termo repulsivo do potencial total (equação 3.5), obtendo:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{TC}} = PI - AE \quad (3.11)$$

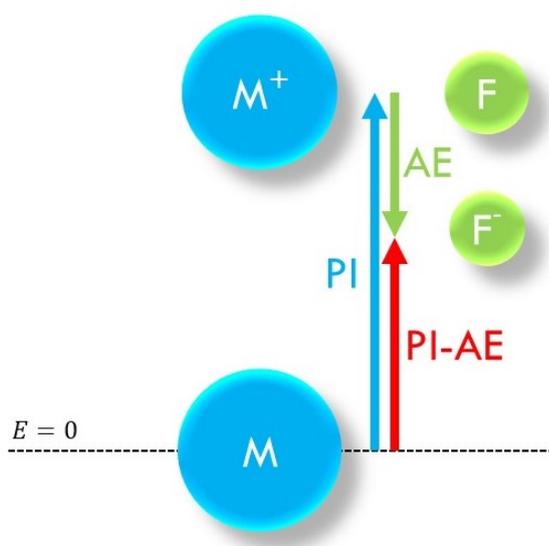


FIGURA 3.3 – Diagrama mostrando as energias envolvidas na formação de um cátion no metal (M) e de um ânion no flúor (F).

Através dessa relação é possível estimar a distância onde ocorre a transferência de carga ( $r_{TC}$ ) em cada molécula. Essa distância é inversamente proporcional a energia necessária para a formação do par iônico ( $PI - AE$ ). Nessas moléculas, essa transferência ocorre próxima de regiões de interesse químico, como a distância de equilíbrio, interferindo diretamente nas medições espectroscópicas, diferentemente de outras moléculas em que a transferência de carga ocorre em distâncias bem menores que a distância de equilíbrio e mudança de caráter iônico para covalente não é observada. A tabela 3.4 mostra a distância de transferência de carga calculada para cada molécula, conforme a equação 3.11 e utilizando a diferença entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica obtidas pelo método Hartree-Fock, pelo teorema de Koopman e também usando os valores experimentais.

TABELA 3.4 – Distância de transferência de carga, em Å, para as moléculas BeF, MgF e CaF utilizando o método Hartree-Fock, o teorema de Koopmans e experimental.

Molécula	Hartree-Fock	Koopmans	Experimental
BeF	3.13	2.90	2.43
MgF	4.56	4.19	3.38
CaF	8.64	7.70	5.30

A mudança de caráter da ligação química altera diretamente o comportamento do momento de dipolo elétrico ( $\mu$ ) gerado por essas duas cargas. O esperado é que na região de equilíbrio, o momento de dipolo elétrico aumente linearmente em módulo, visto que esta propriedade é proporcional às cargas separadas ( $e$ ) e a distância internuclear entre elas ( $r$ ). Mas, na distância em que ocorre a transferência de carga, ( $r_{CT}$ ), os átomos passam a ser neutros, resultando num momento de dipolo nulo. Isso deve ocorrer de maneira brusca, gerando uma descontinuidade como a apresentada na figura 3.4, que simboliza como a curva de momento de dipolo deve se comportar para uma ligação puramente iônica antes e depois da dissociação.

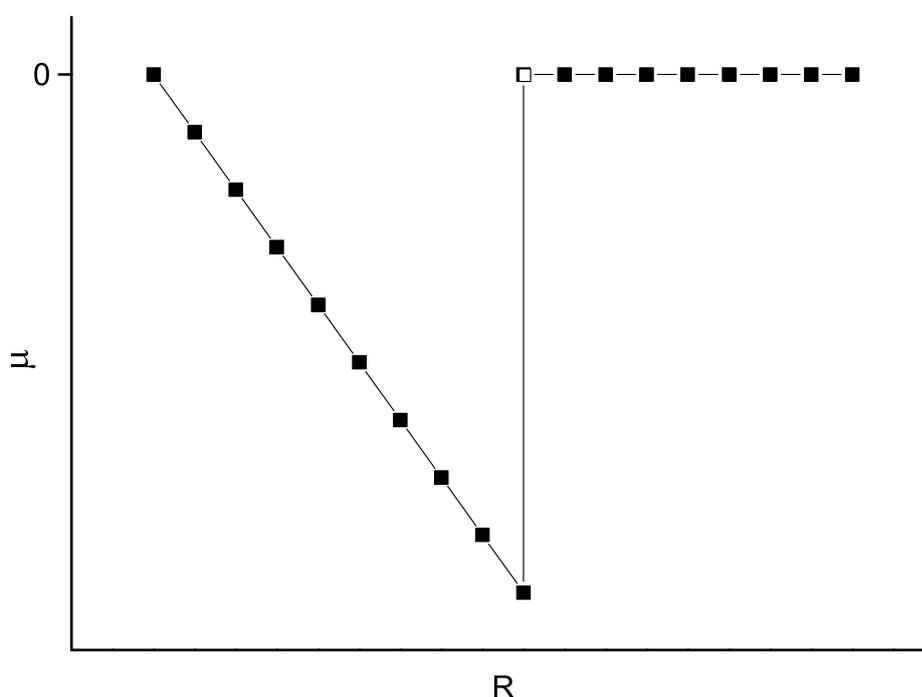


FIGURA 3.4 – Variação do momento de dipolo em função do raio em uma ligação puramente iônica

Para analisar a mudança de caráter iônico para covalente, serão utilizadas as regras de Wigner-Witmer para correlacionar os estados eletrônicos moleculares associados a cada

canal de dissociação dos átomos. Na tabela 3.5 são listados vários canais de dissociação para as moléculas BeF, MgF e CaF. É possível verificar que o primeiro canal de dissociação neutro possui os estados eletrônicos de simetria  $^2\Sigma^+$  e  $^2\Pi$  associados a ele.

Com relação a energia de ligação dos estados covalentes, pode-se fazer uma análise qualitativa utilizando o conceito de ordem de ligação para se estimar se os estados eletrônicos correlacionados ao primeiro canal são ligados ou repulsivos. Considerando que a ligação química dos estados eletrônicos referentes a esses canais seja covalente, o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para o estado fundamental representado por  $X^2\Sigma^+$  dado na figura 3.5 mostra que a ordem de ligação ( $BO$ ) desse estado, definida como a metade da diferença entre o número de orbitais ligantes (destacados em azul) e anti-ligantes (destacados em vermelho) envolvidos na ligação química, indica que esse estado terá um caráter atrativo. Analisando o primeiro estado excitado, representado por  $A^2\Pi$ , espera-se que este estado seja repulsivo, pois a ordem dessa ligação é nula.

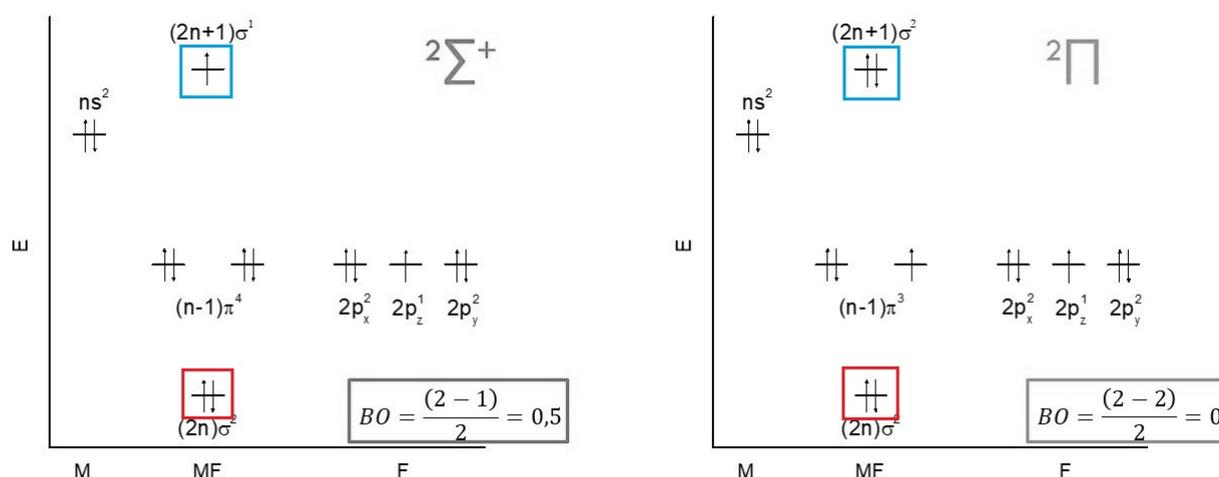


FIGURA 3.5 – Diagrama de níveis de energia do estado fundamental (à esquerda) e do primeiro estado excitado (à direita) para os monofluoretos alcalino-terrosos.

Ao contrário da interação iônica, essa interação entre os átomos neutros exige que exista sobreposição espacial significativa entre as densidades eletrônicas de cada átomo para que a energia potencial entre os átomos possa ser atrativa, apresentando, portanto, uma curvatura bem distinta da curva de potencial do sistema iônico, com um potencial de atração de alcance mais curto. A energia do sistema permanece exatamente a mesma até uma determinada distância, dada pela soma dos raios de Van der Waals dos dois átomos, que é onde a energia do sistema começa a aumentar, no caso de um estado repulsivo, ou a diminuir, no caso de um estado atrativo, conforme apresentado na figura 3.6. Como os átomos envolvidos estão neutros, diz-se que darão origem a estados de caráter covalente.

Os dois estados representados em vermelho na figura refcov (um pertencente ao primeiro canal de dissociação neutro e o outro ao primeiro canal de dissociação iônico)

TABELA 3.5 – Relação entre os canais de dissociação e os estados eletrônicos correlacionados através das regras de Wigner-Witmer para cada molécula

Molécula	Canal de Dissociação	Energia	Estados
BeF	$\text{Be}(^1\text{S}_g)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	0	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$
	$\text{Be}(^3\text{P}_u)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	2,73	$^{2,4}\Sigma^+(2), ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi(2), ^{2,4}\Delta$
	$\text{Be}(^1\text{P}_u)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	5,28	$^2\Sigma^+(2), ^2\Sigma^-, ^2\Pi(2), ^2\Delta$
	$\text{Be}^+(^2\text{S}_g)+\text{F}^-(^1\text{S}_g)$	5,92	$^2\Sigma^+$
	$\text{Be}^+(^2\text{P}_u)+\text{F}^-(^1\text{S}_g)$	9,88	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$
MgF	$\text{Mg}(^1\text{S}_g)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	0	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$
	$\text{Mg}(^3\text{P}_u)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	2,72	$^{2,4}\Sigma^+(2), ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi(2), ^{2,4}\Delta$
	$\text{Mg}^+(^2\text{S}_g)+\text{F}^-(^1\text{S}_g)$	4,25	$^2\Sigma^+$
	$\text{Mg}(^1\text{P}_u)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	4,35	$^2\Sigma^+(2), ^2\Sigma^-, ^2\Pi(2), ^2\Delta$
	$\text{Mg}^+(^2\text{P}_u)+\text{F}^-(^1\text{S}_g)$	8,77	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$
CaF	$\text{Ca}(^1\text{S}_g)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	0	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$
	$\text{Ca}^*(^3\text{P}_u)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	1,88	$^{2,4}\Sigma^+(2), ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi(2), ^{2,4}\Delta$
	$\text{Ca}^*(^3\text{D}_g)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	2,52	$^{2,4}\Sigma^+(2), ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi(3), ^{2,4}\Delta(2), ^{2,4}\Phi$
	$\text{Ca}^*(^1\text{D}_g)+\text{F}(^2\text{P}_u)$	2,71	$^2\Sigma^+(2), ^2\Sigma^-, ^2\Pi(2), ^2\Delta(2), ^2\Phi$
	$\text{Ca}^+(^2\text{S}_g)+\text{F}^-(^1\text{S}_g)$	2,71	$^2\Sigma^+$
	$\text{Ca}^+(^2\text{D}_g)+\text{F}^-(^1\text{S}_g)$	4,41	$^2\Sigma^+, ^2\Pi, ^2\Delta$

possuem a mesma simetria  $^2\Sigma^+$ . Logo, eles possuem os mesmos números quânticos e, portanto, não podem ter a mesma energia para uma mesma distância internuclear, surgindo o chamado cruzamento evitado na distância de transferência de carga. Nesse distância, os dois estados interagem e acontece a mudança do caráter iônico para o covalente.

Assim como acontece com o estado fundamental, o estado  $\text{A}^2\Pi$  interage com outros de mesma simetria, apresentando cruzamento evitado. Como o único estado presente no primeiro canal iônico é de simetria  $^2\Sigma^+$ , o estado que interage com o estado  $\text{A}^2\Pi$  deve estar em um canal de dissociação iônico excitado, o qual foi incluído na última linha referente a cada molécula na tabela 3.5. Este canal está relacionado à excitação do metal e difere do primeiro canal iônico por um valor  $\Delta\varepsilon^*$ .

A distância de equilíbrio é dada pela soma dos raios iônicos do metal e do flúor. Considerando que o raio iônico do metal não se altere de maneira significativa com a excitação do átomo metálico catiônico e que os dois estados iônicos se comportem de maneira semelhante (pois o potencial neste modelo depende apenas da separação internuclear para um dado par de cargas), pode-se aproximar a energia na distância de equilíbrio para o primeiro estado excitado como sendo a energia na distância de equilíbrio do estado fundamental somado ao valor  $\Delta\varepsilon^*$ , como mostrado na figura 3.7.

As curvas de energia potencial resultantes da interação entre os estados de simetria  $^2\Sigma^+$  são apresentadas em laranja na figura 3.8. Já as curvas de energia potencial decorrentes da interação entre os estados de simetria  $^2\Pi$  são representadas em verde. Como discutido anteriormente, isso ocorre quando a energia de atração entre os íons for, no mínimo, igual

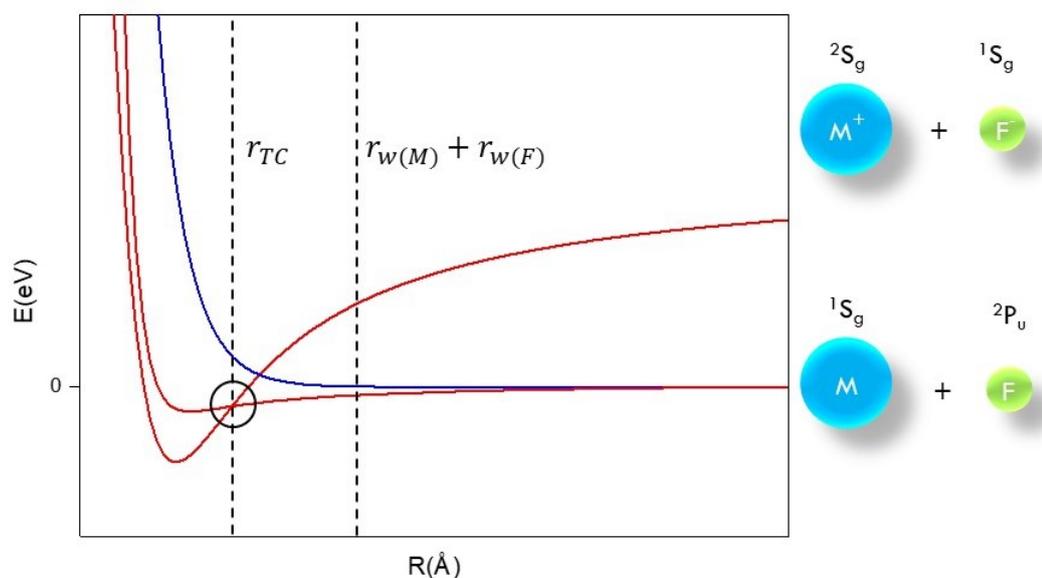


FIGURA 3.6 – Diagrama mostrando os estados covalentes resultantes da interação entre átomos neutros de metais alcalino-terrosos e flúor.

à diferença entre a energia de ionização do metal e a afinidade eletrônica do flúor. O ponto onde ocorre essa transferência de carga é o ponto onde os estados iônicos cruzam o canal de dissociação dos átomos neutros, considerados nessa análise como sendo nulo.

Como discutido anteriormente, os estados de mesma simetria devem interagir entre si, causando cruzamentos evitados e fazendo com que as curvas adquiram o formato encontrado nos cálculos de energia de correlação apresentados no capítulo 5. Isso faz com que o caráter dos estados eletrônicos mude bruscamente, passando de iônico para covalente.

No caso dos estados de simetria  ${}^2\Pi$  (em azul), o cruzamento entre os dois estados, devido ao caráter repulsivo de um deles, ocorre em uma distância internuclear onde a energia do estado eletrônico é maior que a energia do canal de dissociação ligado a esse estado, gerando uma região na curva de energia potencial chamada de pré-dissociação. A partir dessa distância, a curva passa a decrescer, tendendo ao canal de dissociação neutro (covalente).

A altura relativa entre o primeiro canal de dissociação neutro e o primeiro canal iônico nos fornece uma informação sobre quantos estados eletrônicos tem que ser considerados para que seja possível acompanhar o estado eletrônico iônico desde a região do equilíbrio da ligação química até o seu limite assintótico. Isso nos fornece todos os estados envolvidos nessa transição entre a ligação iônica e covalente. Desconsiderando efeitos de simetria, todos os estados, de fato raízes, devem ser incluídos na resolução da função de onda para que essa descrição seja qualitativamente correta.

Fazendo uma análise dos níveis de energia dos átomos neutros, observa-se que a energia

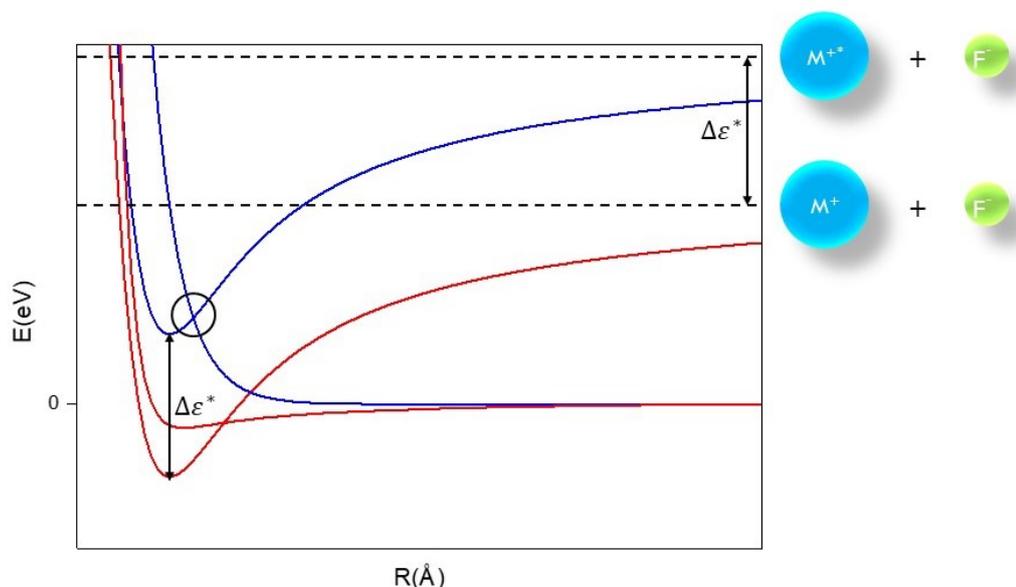


FIGURA 3.7 – Representação dos estados eletrônicos iônicos dos metais alcalino-terrosos, explicitando a interação entre os canais de mesma simetria

necessária para excitar um elétron no átomo de flúor é muito maior que a energia para excitar um elétron do metal alcalino-terroso. Logo, os primeiros canais de dissociação dessas moléculas estão relacionados diretamente às excitações sofridas pelo metal. Vale a pena ressaltar que existem canais de dissociação neutros mais energéticos, mas a partir dos estados apresentados torna-se energeticamente mais favorável a formação do canal iônico.

Dessa maneira, o canal iônico é, na verdade, formado pela interação entre vários estados de mesma simetria. A descrição qualitativamente correta do estado fundamental dessas moléculas precisa, então, levar em consideração os estados eletrônicos de mesma simetria presentes em canais de dissociação de energia mais elevada que a do estado fundamental.

Finalizando a discussão qualitativa realizada nesse capítulo acerca da ligação química entre um metal alcalino-terroso e o flúor, vemos que as curvas de potencial dos dois primeiros estados eletrônicos correlacionados ao primeiro canal de dissociação devem apresentar um comportamento como mostrado na figura 3.8 (direita). Ambos os estados devem apresentar cruzamentos evitados com estados eletrônicos relativos aos canais iônicos. Para uma descrição completa desses estados mais baixos em toda a faixa de distâncias internucleares é necessário considerar a inclusão de todos os estados eletrônicos correlacionados aos canais de dissociação intermediários entre o mais baixo e os canais iônicos. Essa análise qualitativa também pôde guiar a metodologia adequada a ser utilizada nos cálculos rigorosos, em especial a escolha do conjunto de estados a serem considerados, como dito acima. Além disso, também forneceu um parâmetro para o espaço ativo na

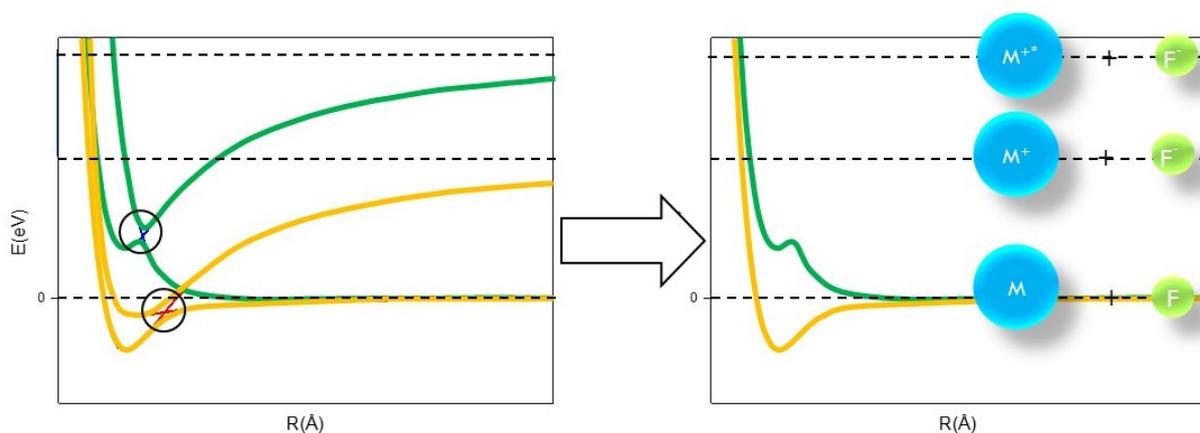


FIGURA 3.8 – À esquerda, curvas geradas através da interação entre os canais de mesma simetria  $^2\Sigma^+$  (em laranja) e  $^2\Pi$  (em verde). À direita, os dois estados de mais baixa energia  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  correlacionados com os primeiro canal de dissociação.

etapa CASSCF, que deve incluir além da valência de cada átomo, os orbitais envolvidos nas transições eletrônicas dos átomos em todos os canais de dissociação considerados. No capítulo a seguir serão discutidos os detalhes de como os cálculos rigorosos foram realizados, utilizando como guia as informações discutidas no presente capítulo.

## 4 Detalhes Computacionais

Uma análise exploratória inicial das curvas de potencial eletrônico das moléculas estudadas foi realizada utilizando-se o método Hartree-Fock com o intuito de se estimar a geometria de mínima energia das moléculas e definir o conjunto de pontos nos quais seria calculada a energia potencial do sistema, aumentando a densidade de pontos em regiões de alta curvatura, como ao redor da distância de equilíbrio.

Como o método Hartree-Fock é monoconfiguracional, ele não seria um bom método para gerar as funções de referência para os métodos de correlação em todas as regiões da curva, visto que há uma mudança muito brusca no comportamento da curva, alterando seu caráter de iônico para covalente e, conseqüentemente, modificando consideravelmente o formato dos orbitais mais externos, envolvidos na ligação química. O método Hartree-Fock força a função de onda a manter a configuração do estado de menor energia durante toda a curva, ocasionando uma descrição qualitativamente incorreta da ligação química, sendo incapaz, por exemplo, de perceber a transferência de carga para os sistemas analisados.

O método utilizado foi o CASSCF, que descreveu de maneira satisfatória a ocupação dos orbitais moleculares e a variação de seus formatos devido ao seu caráter multiconfiguracional. Utilizando uma distância internuclear inicial foi calculada uma primeira função de onda CASSCF, utilizando como ponto de partida as densidades atômicas, e as próximas funções CASSCF foram obtidas através da otimização dos orbitais encontrados em geometrias anteriores. Dessa forma, as mudanças ao longo da curva de energia potencial são incluídas na função de onda a cada novo ponto calculado de forma suave, sendo importante que eles estejam mais próximos onde a curva sofre grandes alterações como na região de equilíbrio e de troca de carga, podendo estar mais afastados em distâncias relativamente grandes, onde os átomos já se encontram dissociados.

Para cada molécula foram considerados diversos estados, correlacionados com os primeiros canais de dissociação correspondentes desde o primeiro canal de dissociação até o canal de dissociação iônico. Isso se faz importante porque os estados de interesse desse trabalho são gerados a partir da interação entre estados iônicos fortemente atrativos com energias mais altas e outros estados de mesma simetria, mas com energias mais baixas.

Embora o método CASSCF permita fazer uma análise qualitativamente correta da

função de onda de um ponto de vista multiconfiguracional, ele não produz medidas quantitativamente acuradas para a energia potencial do sistema. Por isso, o conjunto de funções de referência gerado através do método CASSCF foi utilizado como ponto de partida para outros dois métodos de correlação dinâmica: MRCI e CASPT2.

O método MRCI calcula de maneira variacional a energia de correlação dinâmica do sistema através de excitações simples e duplas nas funções de referências, incluindo extrapolações de excitações de ordens superiores utilizando a correção de Davidson. Já o método CASPT2 utiliza essas funções de referência para realizar de maneira perturbativa correções de segunda ordem na energia e correções de primeira ordem na função de onda.

Todos os cálculos foram desenvolvidos utilizando o conjunto de função base cc-ptV5Z para descrever os átomos dos metais alcalino-terrosos e aug-cc-pV5Z para o flúor, conforme a tabela 4.2. Nesse trabalho, esses conjuntos de funções de bases juntos serão representados por A5Z.

Elemento	Base utilizada	Representação
F	aug-cc-pV5Z	(15s,9p,5d,4f,3g,2h) $\rightarrow$ [7s,6p,5d,4f,3g,2h]
Be	cc-pV5Z	(14s,8p,4d,3f,2g,1h) $\rightarrow$ [6s,5p,4d,3f,2g,1h]
Mg	cc-pV5Z	(20s,14p,4d,3f,2g,1h) $\rightarrow$ [7s,6p,4d,3f,2g,1h]
Ca	cc-pV5Z	(26s,18p,8d,3f,2g,1h) $\rightarrow$ [8s,7p,5d,3f,2g,1h]

TABELA 4.1 – Conjunto de funções de bases utilizadas para representar cada átomo e suas representações. Fonte: (SCHUCHARDT *et al.*, 2007)

Na etapa CASSCF, os orbitais moleculares de menor energia foram mantidos duplamente ocupados, sendo os chamados orbitais inativos. Embora não ocorra nenhuma excitação de elétrons envolvendo esses orbitais, eles tiveram sua energia otimizada. Já nos orbitais definidos como ativos foram realizadas excitações eletrônicas de todas as ordens possíveis para cada molécula. Neste trabalho, a distribuição de  $n$  elétrons em  $o$  orbitais ativos será representada por  $(n,o)$ . No caso da molécula BeF, por exemplo, foram utilizados sete elétrons em onze orbitais ativos (7,11). Já para o MgF o espaço ativo é (7,13) e para o CaF é (7,12). A tabela 4.2 mostra os orbitais atômicos correspondentes aos orbitais moleculares utilizados nos cálculos.

Nos cálculos de correlação dinâmica foram considerados apenas os dois estados eletrônicos de menor energia. Como o custo desses cálculos é relativamente mais alto, alguns orbitais de energia mais baixa são mantidos duplamente ocupados e não são incluídos nesta etapa da correlação, sendo chamados de orbitais de caroço. Nos cálculos de correlação dinâmica apresentados nesse trabalho, variou-se o número de orbitais de caroço em cada molécula.

Os orbitais foram escolhidos de acordo com quais estariam envolvidos nas excitações dos átomos no limite assintótico da curva de potencial. A resposta a essa pergunta está

associada a quantos canais de dissociação se deseja descrever, que por sua vez pode ser determinado pelo tipo de ligação química presente no sistema. Este tópico será discutido em detalhes na seção seguinte, onde analisamos qualitativamente a formação da ligação química iônica, o comportamento esperado das curvas de potencial e as interações entre os vários estados eletrônicos. Como pode-se observar, foram incluídos apenas orbitais virtuais do metal no espaço ativo pois a excitação de um elétron do flúor para um de seus orbitais virtuais envolve energias muito mais elevadas.

Para cada método de correlação dinâmica (CASPT2 e MRCI) foram realizados dois cálculos onde se variou a quantidade de orbitais de caroço, incluindo na correlação dinâmica a excitação a partir de orbitais moleculares mais internos. Na primeira abordagem todos os orbitais abaixo da valência foram considerados orbitais de caroço. Já no segundo conjunto de cálculos alguns orbitais internos foram considerados inativos e incluídos na correlação dinâmica. Esse último tipo de cálculo será representado por um apóstrofo após o nome do método utilizado. A figura 4.1 mostra os orbitais atômicos escolhidos para compor cada tipo de cálculo, indicando quais orbitais foram considerados de caroço, inativos ou ativos. Os orbitais virtuais além do espaço ativo não foram representados nessa figura.

Elemento	Espaço Ativo
F	$1s^2 2s^2 [2p^5]$
Be	$1s^2 [2s^2 2p^0 3s^0 3p^0]$
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 [3s^2 3p^0 4s^0 3d^0]$
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 [4s^2 3d^0 4p^0]$

TABELA 4.2 – Orbitais atômicos utilizados na composição dos orbitais moleculares. Entre colchetes encontram-se os orbitais considerados como ativos nos cálculos de correlação.

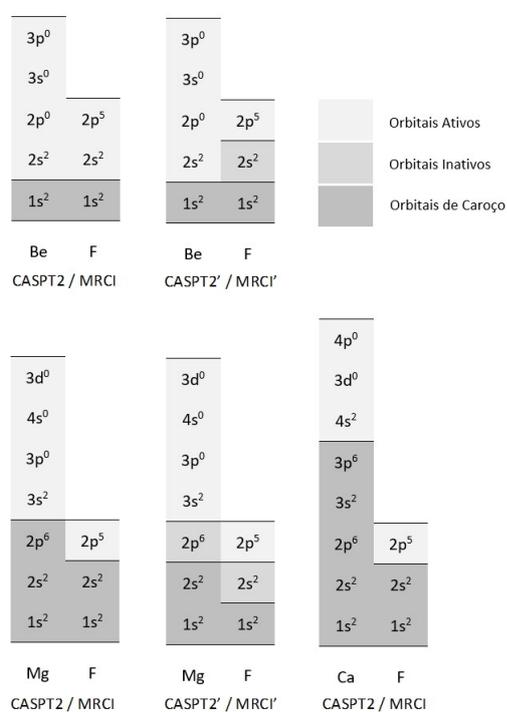


FIGURA 4.1 – Representação do espaço ativo utilizado para cada método nas moléculas BeF, MgF e CaF (a figura não está em escala proporcional a energia dos orbitais atômicos).

# 5 Cálculos Multiconfiguracionais

## 5.1 Curvas de energia potencial

O primeiro passo foi encontrar curvas de energia potencial que descrevessem de forma qualitativamente correta os estados eletrônicos analisados neste trabalho, tendo em vista toda a análise feita para essas moléculas nos capítulos anteriores. Para isso foram realizados vários testes, em que foram variados o espaço ativo, o número de estados e o conjunto de funções de base atômica.

As variações de energia nas curvas de energia potencial dadas pelo método CASSCF não são quantitativamente corretas pois o método realiza excitações apenas num pequeno conjunto de orbitais, mas elas descrevem qualitativamente bem as mudanças sofridas pelos orbitais moleculares durante a ligação química. Devido ao seu baixo custo computacional, pode ser aplicado para calcular um número relativamente elevado de estados eletrônicos. Após a análise do comportamento das curvas de energia potencial, o foco passou para o estudo do estado fundamental  $X^2\Sigma^+$  e do primeiro estado excitado  $A^2\Pi$ .

### 5.1.1 BeF

Os estados de interesse deste trabalho foram destacados na figura 5.1 (em vermelho o estado fundamental  $X^2\Sigma^+$  e em azul o primeiro estado excitado  $A^2\Pi$ ). No caso do monofluoreto de berílio, foram utilizados 15 estados. Nesse gráfico, é possível visualizar a tendência desses estados para quatro níveis de distintos de energia, que são os os quatro canais de dissociação de mais baixa energia para essa molécula com os quais estão correlacionados a esses estados. Dois deles estão bem próximos, como era de se esperar a partir da tabela 3.5 apresentada no capítulo 3. Vários estados iônicos interagindo com outros estados de mais baixa energia e mesma simetria até chegar a distância de equilíbrio de cada curva. Essa interação produz os cruzamentos evitados nessas curvas de energia potencial, alterando o caráter dessas curvas, muitas vezes de maneira brusca.

O próximo passo é analisar as curvas de energia potencial dos estados de interesse utilizando métodos de correlação mais acurados. As curvas de energia potencial do mono-

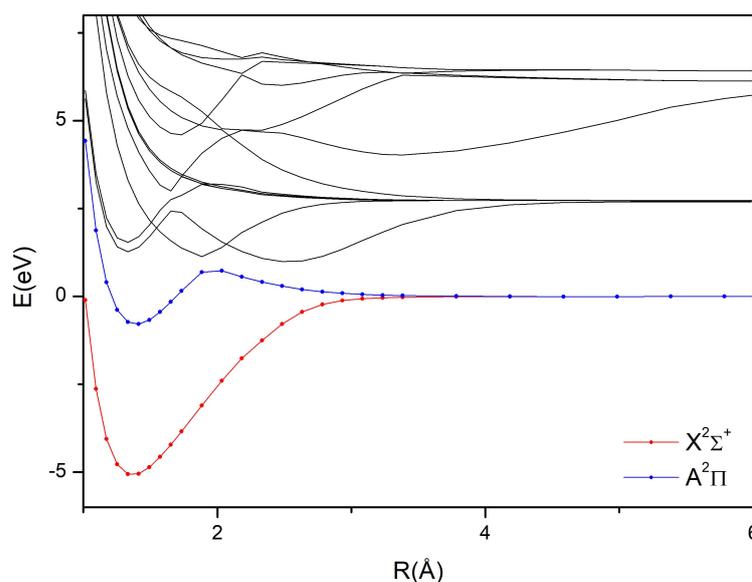


FIGURA 5.1 – Curvas de energia potencial calculadas pelo método de correlação estática CASSCF/A5Z para os estados referentes ao quatro primeiros canais de dissociação da molécula BeF

fluoreto de berílio foram calculadas empregando os métodos MRCI, CASPT2 e CASPT2'. Os resultados dos métodos MRCI e CASPT2, que possuem o mesmo espaço ativo, são comparados lado a lado na figura 5.2. As curvas são muito parecidas entre elas, mostrando que o método utilizado não influencia de maneira significativa na energia potencial medida para essa molécula. De fato, quando foram analisadas as constantes moleculares, foi possível verificar que essa molécula apresenta as menores variações para essas constantes.

Analisando o comportamento dessas curvas verifica-se que as curvas de energia potencial dos dois estados que estão correlacionados com o primeiro canal de dissociação neutro possuíam comportamentos bem diferentes. Antes de tender ao valor assintótico referente ao seu canal de dissociação, o estado  $X^2\Sigma^+$  possuía energia crescente enquanto o estado  $A^2\Pi$  apresentava comportamento decrescente. Essa característica está relacionada com a soma dos raios de Van der Waals ( $r_W$ ) dos átomos envolvidos. Essa distância corresponde ao ponto onde a sobreposição espacial das densidades eletrônicas dos átomos neutros começa a aumentar de forma significativa, começando a variação de energia que forma os orbitais ligantes e antiligantes. Para o BeF, esta distância é de 3,00 Å, ou seja, para distâncias de separação menores que essa espera-se que a energia do par de átomos neutros passe a aumentar ou diminuir. Essa distância é menor que a distância de transferência de carga para essa molécula, de acordo com os valores experimentais (2,43 Å). Isso indica que mesmo antes da transferência de carga a energia do sistema já se altera, por meio da interpenetração das nuvens eletrônicas ainda neutras.

As curvas de momento de dipolo para os estados analisados calculadas pelos métodos CASSCF/A5Z e MRCI/A5Z encontram-se comparadas lado a lado na figura 5.3. O

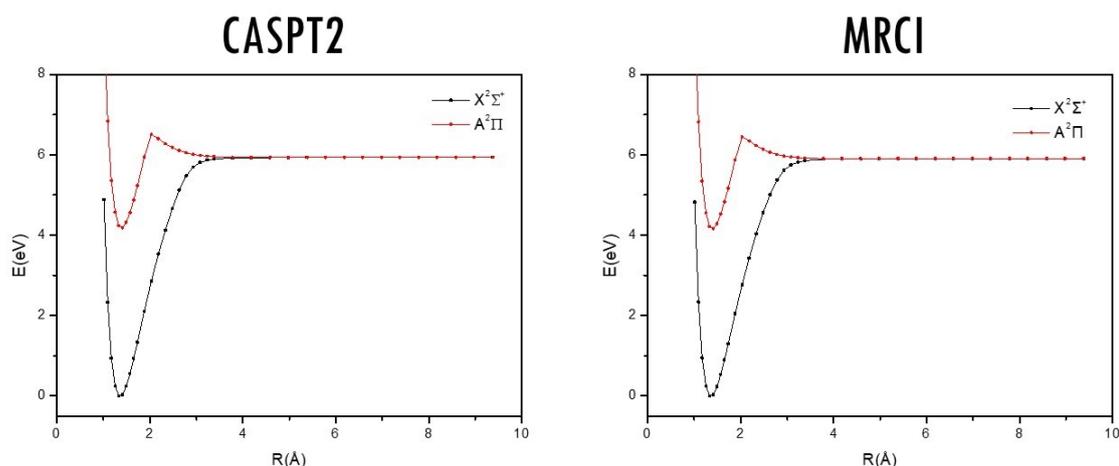


FIGURA 5.2 – Curvas de energia potencial dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula BeF utilizando os métodos de correlação dinâmica CASPT2/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita)

cálculo variacional utilizado para calcular a correlação dinâmica não realiza correções de segunda ordem na função de onda, apenas na energia do sistema. Isso baixo de maneira significativa o custo computacional, tornando o cálculo CASPT2 equivalente ao método CASSCF, em relação ao custo. Dessa forma, optou-se por calcular as curvas de momento de dipolo através da função de onda obtida no método CASSCF. Ambos os métodos apresentados na figura 5.3 mostram que a mudança do caráter covalente para o iônico acontece de maneira brusca, mas não de maneira descontínua como deveria acontecer se essa ligação fosse puramente iônica. A descrição dessa transição é mais detalhada quando se aumenta o número de pontos calculados da curva nessa região.

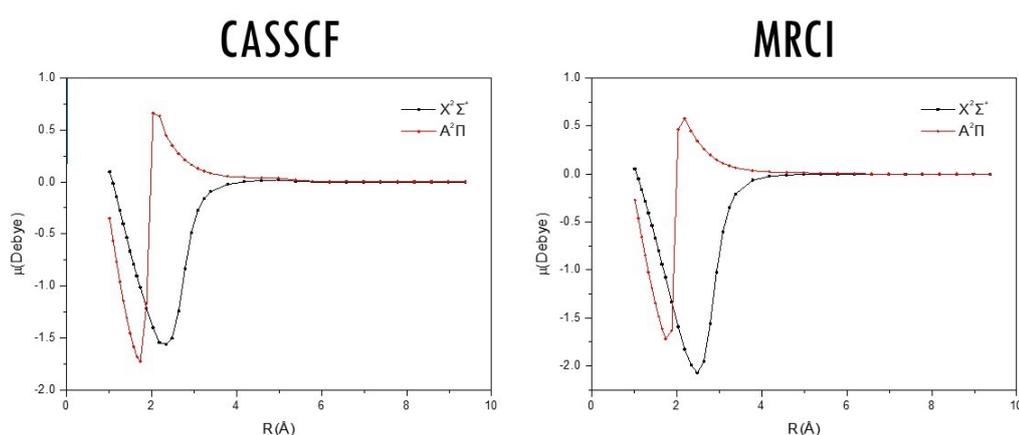


FIGURA 5.3 – Curvas de momento de dipolo dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula BeF utilizando os métodos de correlação CASSCF/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita)

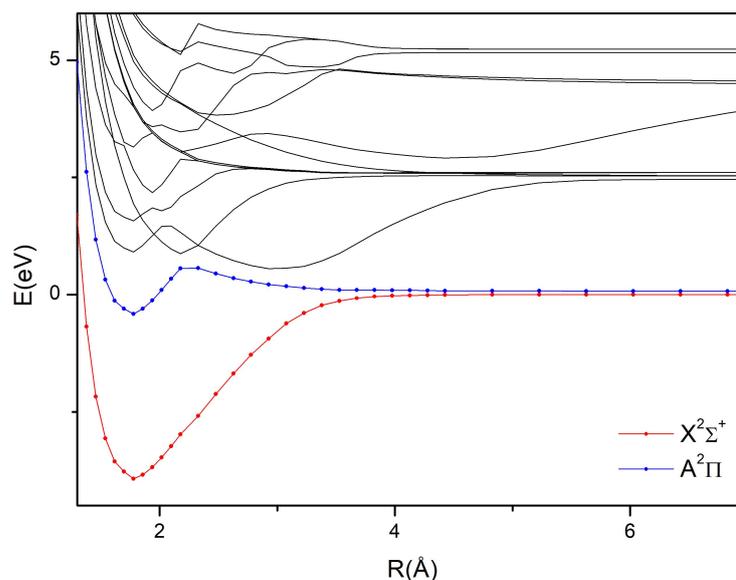


FIGURA 5.4 – Curvas de energia potencial calculadas pelo método de correlação estática CASSCF/A5Z para os estados referentes aos quatro primeiros canais de dissociação da molécula MgF

### 5.1.2 MgF

Assim como no monofluoreto de cálcio, para o monofluoreto de magnésio também são mostrados os 15 estados de menor energia, correlacionados com os quatro primeiros canais de dissociação dessa molécula. Pode-se perceber que os dois canais iônicos que resultam nos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  ficam mais evidentes para essa molécula, quando comparado ao sistema anterior. Nessa molécula, os estados eletrônicos estão mais próximos uns dos outros, ou seja, a diferença de energia entre eles é menor. Isso facilita a interação entre eles.

Para a molécula MgF também foram utilizados os métodos de correlação dinâmica CASPT2/A5Z e MRCI/A5Z para obter a curva de energia potencial da molécula. As curvas são apresentadas na figura 5.5. A soma dos raios de Van der Waals dos átomos que compõe essa molécula é 3,2 Å, sendo que a distância de transferência de carga calculada para essa molécula a partir dos valores experimentais foi de 3,38 Å, indicando que a sobreposição espacial das densidades começa a ocorrer em distâncias equivalentes a de transferência de carga do metal para o flúor. No cálculo de estrutura eletrônica essas distâncias estão próximas do limite assintótico e não causam mudanças perceptíveis na curvatura das curvas de energia potencial do MgF em relação ao BeF.

As curvas de momento de dipolo para o monofluoreto de magnésio calculadas com os métodos CASSCF/A5Z e MRCI/A5Z são mostradas na figura 5.6. Nela, é possível observar a transição de caráter da ligação química, mostrando que no método MRCI a curva se torna um pouco mais suave. Tanto a energia potencial quanto o momento de

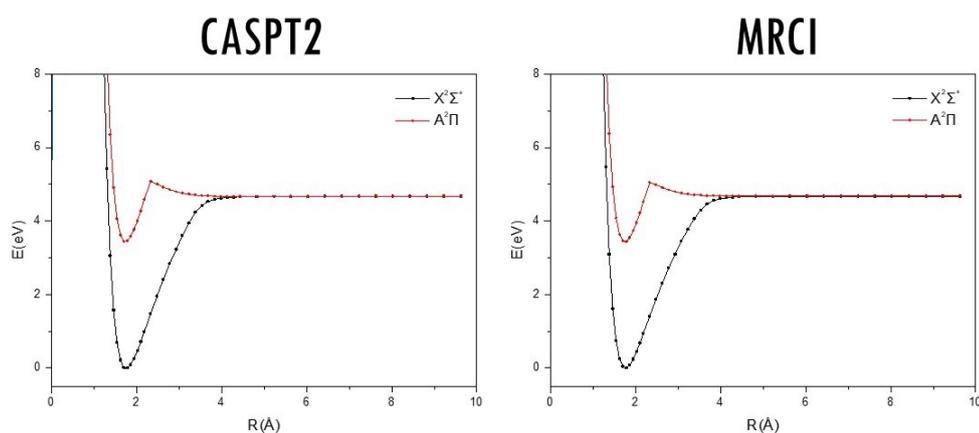


FIGURA 5.5 – Curvas de energia potencial dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula MgF utilizando os métodos de correlação dinâmica CASPT2/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita)

dipolo tendem a seus valores assintóticos logo após a distância internuclear ser maior que a soma dos raios de Van der Waals dos átomos. Essa molécula segue o comportamento do estado repulsivo  $A^2\Pi$  até uma distância internuclear menor do que a molécula anterior (BeF), apresentando uma região de pré-dissociação mais elevada.

### 5.1.3 CaF

Para a análise do monofluoreto de cálcio foram calculados os 27 estados de menor energia dessa molécula, excluindo os estados de simetria  $\Phi$ . Esses estados estão correlacionados com os cinco canais de dissociação de mais baixa energia para essa molécula, baseado nos dados experimentais disponíveis. Assim como nas moléculas anteriores, é possível observar os os estados iônicos interagindo com outros estados de menor energia

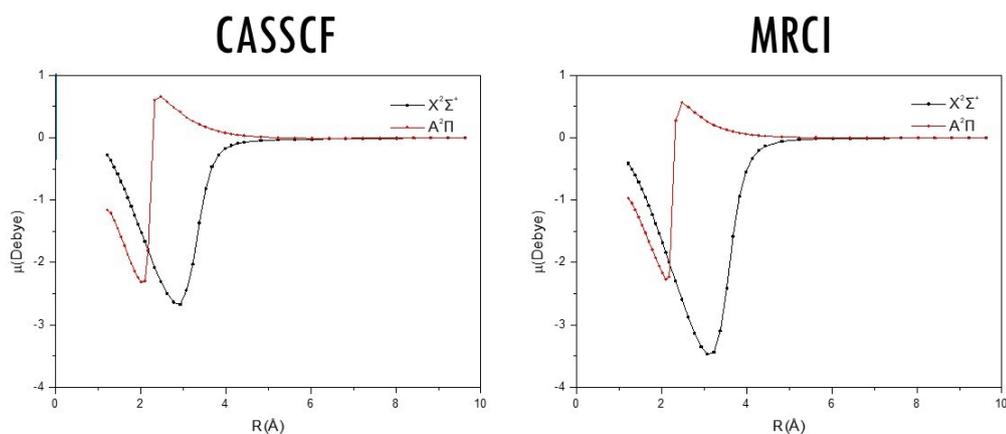


FIGURA 5.6 – Curvas de momento de dipolo dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula MgF utilizando os métodos de correlação CASSCF/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita)

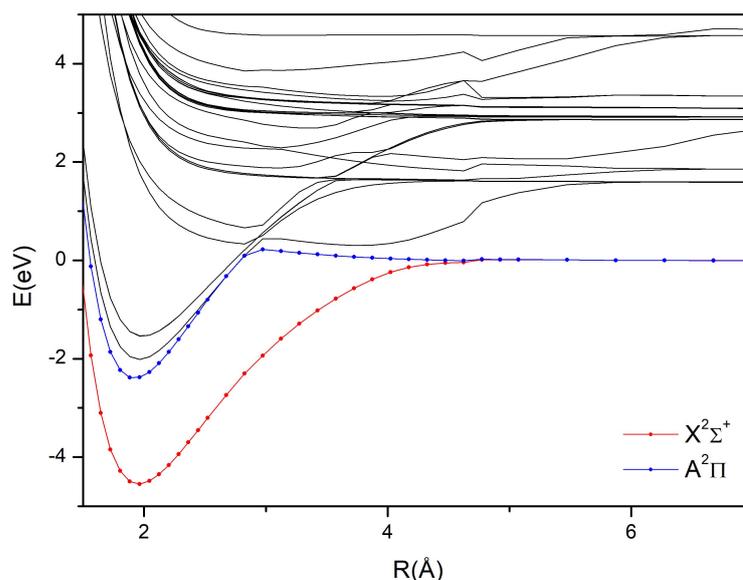


FIGURA 5.7 – Curvas de energia potencial calculadas pelo método de correlação estática CASSCF/A5Z para os estados referentes ao cinco primeiros canais de dissociação da molécula CaF

(e de mesma simetria). Os estados possuem certa descontinuidade por volta de 4,77 Å. Os estados encontram-se muito próximos uns dos outros, havendo diversas interações e apresentando diversos cruzamentos evitados.

A figura 5.8 mostra as curvas de energia potencial obtidas para o monofluoreto de cálcio através dos métodos de correlação dinâmica. Para essa molécula, só foi possível calcular os métodos CASPT2/A5Z e MRCI/A5Z para o espaço ativo que incluía menos orbitais internos na otimizando de energia, considerando todos os orbitais abaixo da valência como sendo de caroço. Optimizar a energia desses orbitais mais internos tornava o custo do cálculo mais alto, pois vários orbitais não-ocupados já estavam sendo incluídos na correlação. A soma dos raios de Van der Waals do cálcio e do flúor é 3,78 Å, valor consoante com os gráficos de energia. Já a distância de transferência de carga, cujo valor (5,30 Å) foi calculado através de valores experimentais disponíveis não se mostra de acordo com os resultados que aparecem no gráfico, onde a transferência parece ocorrer por volta de 3Å. Com o aumento do número atômico, o espaçamento entre os níveis energéticos dos átomos diminui, fazendo com que a interação entre os orbitais disponíveis mais próximos seja maior. Na molécula de CaF isso fica bem visível, como mostrado no capítulo 3. Os orbitais 3p do cálcio e 2p do flúor, mesmo não sendo de valência, alteram significativamente o suas energias e seu formato. Possivelmente a não inclusão desses orbitais na correlação estática pode ter ocasionado a perda de algumas informações desse sistema.

As curvas de momento de dipolo calculadas pelos métodos CASSCF e MRCI são apresentadas nas figuras 5.9. Nessa curva, o método MRCI apresenta-se mais suave.

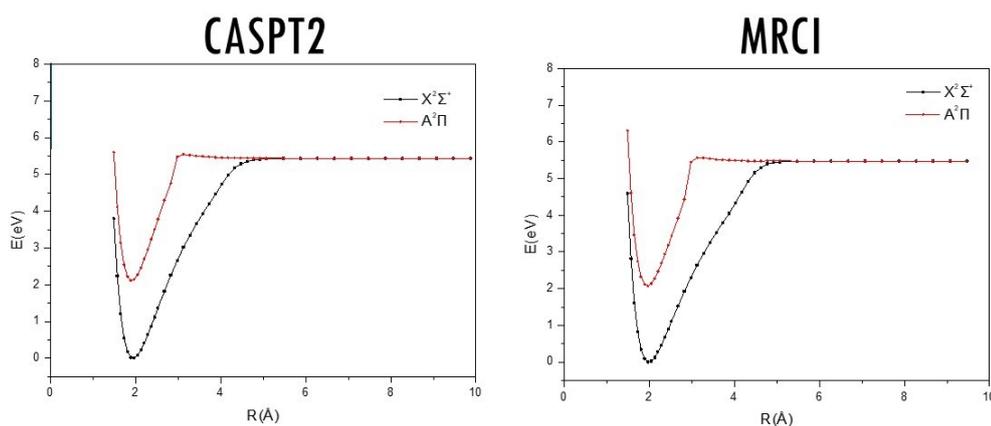


FIGURA 5.8 – Curvas de energia potencial dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula CaF utilizando os métodos de correlação dinâmica CASPT2/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita)

A curva CASSCF o momento de dipolo do estado  $A^2\Pi$  apresentou descontinuidade em algumas regiões. No caso do estado  $A^2\Pi$ , é possível perceber como a interação entre os estados covalente e iônico ocorrem em uma distância internuclear menor que em outras moléculas, deixando a região de pré-dissociação mais evidente para essa molécula.

## 5.2 Constantes moleculares de moléculas diatômicas

As curvas de energia potencial geradas através dos métodos de correlação servem de base para que sejam encontradas as constantes moleculares diatômicas referentes aos monofluoretos estudados. As constantes vibracionais foram calculadas pelo próprio *software* MOLPRO através da resolução da equação de movimento dos núcleos, encontrando os valores apresentados na tabela 5.1 para os estados analisados. Também estão na tabela os

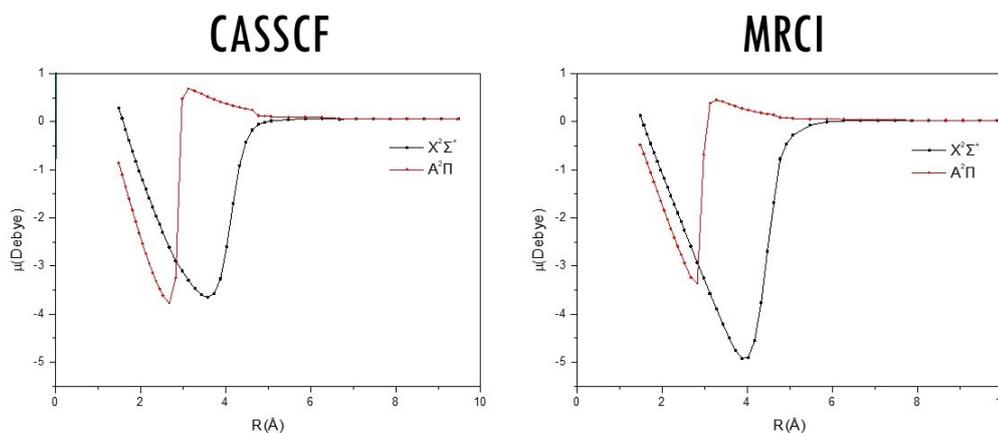


FIGURA 5.9 – Curvas de momento de dipolo dos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$  da molécula CaF utilizando os métodos de correlação CASSCF/A5Z (à esquerda) e MRCI/A5Z (à direita)

valores experimentais encontrados para esses sistemas. Essas constantes carregam importantes informações espectroscópicas, caracterizando a curva de energia potencial.

TABELA 5.1 – Distância de equilíbrio (em Å), constantes vibracionais diatômicas (em  $\text{cm}^{-1}$ ), energia de dissociação (em eV) e energia de excitação (em  $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas utilizando diversos métodos de correlação comparados com os valores experimentais disponíveis. Fonte: NIST WebBook

		BeF		MgF		CaF	
		X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	A <sup>2</sup> Π	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	A <sup>2</sup> Π	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	A <sup>2</sup> Π
$r_e$	CASSCF	1,368	1,394	1,795	1,790	1,952	1,927
	CASPT2	1,360	1,390	1,732	1,712	1,982	1,949
	CASPT2'	1,365	1,396	1,741	1,720	ND	ND
	MRCI	1,368	1,399	1,763	1,747	1,991	1,962
	EXP	1,361	1,393	1,750	1,747	1,967	1,952
$\omega_e$	CASSCF	1274	1179	760,4	782,3	619,9	655,8
	CASPT2	1267	1180	750,9	779,3	598,1	609,7
	CASPT2'	1286	1202	746,8	804,8	ND	ND
	MRCI	1253	1164	712,5	719,8	574,5	603,1
	EXP	1247	1154	711,7	740,1	581,1	586,8
$\omega_e x_e$	CASSCF	14,7	15,1	8,08	5,29	4,55	3,53
	CASPT2	9,4	9,5	22,4	20,9	7,99	4,51
	CASPT2'	10,2	12,6	31,2	35,2	ND	ND
	MRCI	9,4	8,9	-3,91	-11,4	5,58	5,34
	EXP	9,1	8,78	4,94	3,97	2,74	3,42
$D_0$	CASSCF	5,05	0,78	3,92	0,41	4,54	2,38
	CASPT2	5,80	1,63	4,75	1,27	5,43	3,28
	CASPT2'	5,93	1,74	4,67	1,26	ND	ND
	MRCI	5,90	1,76	4,67	1,23	5,48	3,45
	EXP	5,85	1,73	4,75	1,31	5,48	3,44
$T_e$	CASSCF	0	34641	0	28448	0	17375
	CASPT2	0	33720	0	28161	0	1730
	CASPT2'	0	33868	0	27540	ND	ND
	MRCI	0	33462	0	27870	0	16374
	EXP	0	33233	0	27816	0	16489

## 6 Conclusão

A análise qualitativa das moléculas estudadas foi muito importante para entender algumas propriedades das curvas de energia potencial e de momento de dipolo, sendo possível antecipar o acontecimento de diversos fenômenos relacionados com a ligação química entre halogênios como o flúor e metais alcalino-terrosos, como os cruzamentos evitados apresentados pelos estados que possuíam mesma simetria. O formato e o valor de alguns pontos das curvas de energia potencial, assim como os valores para a energia de alguns canais de dissociação puderam ser previstos, relacionando conceitos que iam desde a Química Geral até os postulados da Mecânica Quântica. Através de um modelo simplificado de ligação iônica, formado por duas cargas esféricas separadas no equilíbrio pela soma dos raios iônicos dos átomos foi possível fazer uma simulação gráfica de como as curvas de energia potencial se comportariam em diferentes distâncias.

Uma das grandes preocupações desse trabalho foi encontrar uma função de onda que fosse capaz de descrever de maneira correta as grandes transformações ocorridas nos orbitais de valência dos átomos envolvidos. Por isso, optou-se por uma análise multiconfiguracional, visto que o método Hartree-Fock é monoconfiguracional e não consegue descrever de maneira satisfatória o grupo de estados interagentes apresentados nesse trabalho. Sendo assim, esse método foi utilizado apenas para obter uma estimativa da distância de equilíbrio de cada molécula e gerar os vetores utilizados nos cálculos e também para fornecer uma ideia inicial do comportamento da curva em alguns pontos específicos, onde o caráter monoconfiguracional fosse realmente dominante, como no caso dos átomos infinitamente separados e nas distâncias de equilíbrio.

O método CASSCF foi utilizado por ter caráter multiconfiguracional e conseguiu descrever qualitativamente bem as deformações sofridas pelos orbitais moleculares, servindo de função de onda inicial para outros métodos de correlação. A cada ponto calculado, os orbitais das funções de onda de referência CASSCF eram otimizados assim como seus coeficientes. A deformação sofrida pelos orbitais moleculares durante a ligação química fica mais evidente quando se obtém impressões tridimensionais nas quais é possível ver a transferência de carga ocorrida na ligação iônica dessas espécies e a maneira como os orbitais mudam de formato.

Foram utilizados métodos de correlação dinâmica através de cálculos variacionais, como no caso do MRCI e também de maneira perturbativa como no caso do CASPT2. Embora o cálculo MRCI seja mais acurado, ele se torna mais caro em relação ao método perturbativo utilizado, sendo que em alguns casos não foi viável a realização do cálculo MRCI incluindo os orbitais mais internos. Na molécula CaF fica mais evidente uma característica que parece ser um indício da utilização de monofluoretos alcalino-terrosos em trabalhos experimentais de resfriamento à laser e desaceleração de feixes de moléculas. Ao se ionizar, o aumento do espaçamento entre os níveis de energia dos orbitais atômicos nos metais alcalinos é bem superior quando comparado ao seus vizinhos, os metais alcalino-terrosos. Isso torna a excitação entre dois estados de caráter iônico mais favorável em moléculas formadas com elementos desse segundo grupo. O próximo passo desse trabalho é refinar os cálculos de estrutura eletrônica, recuperando a energia de correlação de orbitais mais internos, fazendo uso de bases atômicas específicas e combinando métodos perturbativos e variacionais. Pretende-se incluir o efeito do acoplamento de spin-orbita para as moléculas maiores como o CaF a fim de obter uma melhor descrição qualitativa e constantes mais próximas do valor experimental, além de obter novas constantes como a probabilidade de transição de estado e o tempo de meia-vida do primeiro estado eletrônico excitado dessas moléculas. Pretende-se portanto fornecer informações de importância espectroscópica, além de uma compreensão abrangente e didática sobre os fenômenos envolvidos nessas transições.

# Referências

- ALLRED, A. Electronegativity values from thermochemical data. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 215 – 221, 1961.
- ANDERSON, M.; ALLEN, M.; ZIURYS, L. The millimeter-wave spectrum of the CaF radical ( $X^2\Sigma^+$ ). **Astrophysical Journal**, v. 424, n. 1, p. 503–506, 1994.
- BUCKINGHAM, A. D.; OLEGARIO, R. M. Hyperfine coupling in alkaline earth monofluorides. Limitations of the ionic model. v. 2, n. 3, p. 253–259, 1993.
- BÜNDGEN, P.; ENGELS, B.; PEYERIMHOFF, S. D. An MRD-CI study of low-lying electronic states in CaF. **Chem. Phys. Lett.**, v. 176, n. 5, p. 407–412, 1991.
- DULICK, M.; BERNATH, P. F.; FIELD, R. W. Rotational and vibrational analysis of the CaF  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  system. **Can. J. Phys.**, v. 58, n. 5, p. 703–712, 1980.
- HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1991.
- JAKUBEK, Z. J.; HARRIS, N. A.; FIELD, R. W.; GARDNER, J. A.; MURAD, E.; GARDNETT, J. A. Ionization potentials of CaF and BaF. **J. Chem. Phys.**, v. 100, n. 322, p. 622–627, 1994.
- KALEDIN, L. A.; BLOCH, J. C.; MCCARTHY, M. C.; FIELD, R. W. Analysis and deperturbation of the  $A^2\Pi$  and  $X^2\Sigma^+$  states of CaF. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 197, n. 2, p. 289 – 296, 1999.
- KNIGHT, L. B. Hyperfine interaction and chemical bonding in MgF, CaF, SrF, and BaF molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 54, n. 1, p. 322, 1971.
- KOBUS, J.; MONCRIEFF, D.; WILSON, S. Comparison of the electric moments obtained from finite basis set and finite-difference Hartree-Fock calculations for diatomic molecules. **Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.**, v. 62, n. 6, p. 062503, 2000.
- MURPHY, J. E.; BERG, J. M.; MERER, A. J.; HARRIS, N. A.; FIELD, R. W. Rydberg states and ionization potential of calcium monofluoride. **Phys. Rev. Lett.**, v. 65, n. 15, p. 1861–1864, 1990.
- NAKAGAWA, J.; DOMAILLE, P. J.; STEIMLE, T. C.; HARRIS, D. O. Microwave optical double resonance and reanalysis of the CaF  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  band system. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 70, n. 3, p. 374–385, 1978.

- PARTRIDGE, H.; LANGHOFF, R.; BAUSCHLICHER JR, W. The dissociation energy of ionic molecules; selected oxides and fluorides: LiO, LiF, BeO, BeF, MgF, CaF and SrF. v. 109, n. 5, p. 446–449, 1984.
- PELEGRINI, M.; ROBERTO-NETO, O.; ORNELLAS, F. R.; MACHADO, F. B. C. Radiative transition probabilities and lifetimes for the band systems  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  of the isovalent molecules BeF, MgF and CaF. **Chem. Phys. Lett.**, v. 383, n. 1-2, p. 143–148, 2004.
- PRASANNA, V. S.; S, S.; ABE, M.; BANNUR, V. M.; DAS, B. P. Permanent electric dipole moments of alkaline-earth monofluorides: Interplay of relativistic and correlation effects. **Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.**, v. 93, n. 4, p. 1–6, 2015.
- RICE, S. F.; MARTIN, H.; FIELD, R. W. The electronic structure of the calcium monohalides. A ligand field approach. **J. Chem. Phys.**, v. 82, n. 11, p. 5023, 1985.
- SCHUCHARDT, K.; DIDIER, B.; ELSETHAGEN, T.; SUN, L.; GURUMOORTHY, V.; CHASE, J.; LI, J.; WINDUS, T. Basis set exchange: A community database for computational sciences. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 47, n. 3, p. 1045–1052, 2007.
- TÖRRING, T.; ERNST, W. E.; KÄNDLER, J. Energies and electric dipole moments of the low lying electronic states of the alkaline earth monohalides from an electrostatic polarization model. **J. Chem. Phys.**, v. 90, n. 9, p. 4927–4932, 1989.
- YANG, C.-L.; ZHANG, X.; HAN, K.-L. Theoretical study on analytical potential function and spectroscopic parameters for CaF molecule. **J. Mol. Struct. THEOCHEM**, v. 678, n. 1-3, p. 183–188, 2004.
- YANG, C.-L.; ZHANG, X.-Y.; GAO, F.; REN, T.-Q. MRCI study on the potential energy curves and spectroscopic parameters of the ground and low-lying excited states in CaF. **J. Mol. Struct. THEOCHEM**, v. 807, n. 1-3, p. 147–152, 2007.
- ZHELYAZKOVA, V.; CURNOL, A.; WALL, T. E.; MATSUSHIMA, A.; HUDSON, J. J.; HINDS, E. A.; TAR BUTT, M. R.; SAUER, B. E. Laser cooling and slowing of CaF molecules. **Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.**, v. 89, n. 5, p. 2–6, 2014.
- ZHU, Z. L.; SONG, Q. P.; KOU, S. H.; LANG, J. H.; SUN, J. F. Spectroscopic parameter and molecular constant investigations on low-lying states of bef radical. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 13, n. 12, p. 2501–2514, 2012.

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">DM</p>	2. DATA <p style="text-align: center;">02 de agosto de 2017</p>	3. DOCUMENTO N <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/DM-064/2017</p>	4. N DE PAGINAS <p style="text-align: center;">57</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo multiconfiguracional de estados eletrônicos de moléculas diatômicas com caráter iônico e covalente			
6. AUTOR(ES): <b>Ulisses José de Faria Junior</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ES)/RGO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Estrutura eletrônica; Moléculas diatômicas; Análise qualitativa; Química industrial; Física molecular; Química.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Estrutura eletrônica; Moléculas diatômicas; Análise qualitativa; Química industrial; Física molecular; Química.			
10. APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Nacional    <input type="checkbox"/> Internacional</span> ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Araujo Ferrão. Defesa em 13/07/2017. Publicada em 13/07/2017.			
11. RESUMO: <p>Os monofluoretos alcalino-terrosos possuem aplicações em diversas áreas como química industrial e astrofísica. Recentemente, as moléculas diatômicas BeF, MgF e CaF têm sido utilizadas em processos de desaceleração e resfriamento à laser. Esses processos permitem medidas mais acuradas das propriedades desses sistemas. O objetivo deste trabalho é realizar tanto a descrição qualitativa e quanto a descrição quantitativa das curvas de energia potencial dos dois estados de menor energia <math>X^2\Sigma^+</math> e <math>A^2\Pi</math> das moléculas BeF, MgF e CaF. A análise qualitativa da ligação química entre halogênios e metais alcalino-terrosos foi realizada a partir das informações dos átomos separados, utilizando modelo simples para descrever o caráter iônico e covalente dessas ligações. Dessa maneira, foi possível fazer uma previsão do comportamento das curvas de energia potencial. A análise quantitativa dos estados eletrônicos <math>X^2\Sigma^+</math> e <math>A^2\Pi</math> de cada molécula foi realizada utilizando os métodos de correlação MRCI e CASPT2 atribuindo peso dinâmico aos estados envolvidos nos orbitais médios durante a etapa CASSCF. Os cálculos foram realizados utilizando o <i>software</i> MOLPRO e as bases cc-pV5Z para os metais e aug-cc-pV5Z para o flúor. As curvas de energia potencial apresentam interação entre estados de mesma simetria na distância internuclear onde há transferência de carga. Nessas distâncias surgem os cruzamentos evitados e acontece a mudança de caráter iônico para covalente. Algumas constantes espectroscópicas dessas moléculas diatômicas foram calculadas e comparadas ao valor experimental. Analisando os resultados foi possível observar que a escolha de métodos multiconfiguracionais permite que a função de onda descreva de maneira correta a mudança de caráter da ligação química e que os valores obtidos para as constantes se aproximam dos valores experimentais. O monofluoreto de cálcio apresenta a menor energia de excitação, sendo a transição <math>A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+</math> mais favorável para essa molécula.</p>			
12. GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO                      <input type="checkbox"/> RESERVADO                      <input type="checkbox"/> SECRETO                 </p>			