UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

APLICAÇÕES DO MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES AO ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA, FOTOELETRÔNICA E RESSONÂNCIA QUADRUPOLAR NUCLEAR

Antonio Carlos Borin

Fernando Rei Ornellas
orientador

SÃO PAULO
1993

Aplicações do Método Interação de Configurações ao Estudo de Espectroscopia Eletrônica, Fotoeletrônica e Ressonância Quadrupolar Nuclear

Antonio Carlos Borin

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. José Manuel Riveros Nigra
IQ - USP

Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos
IQ - USP

Prof. Dr. Rogério Custódio
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto
UFPE

SÃO PAULO - SP
10 DE DEZEMBRO DE 1993

Dedico esta tese a

Meus pais, Durval e Natividade,
por me darem a "luz e o norte".

Meu irmão, Luis Alberto,
por ter sido meu "braço direito"
nos vários momentos difíceis
que passamos juntos, e por me ensinar
que a "vida é boa, a vida é bela".

Minha esposa, Maria Renata,
"co-autora" desta tese, por estar
sempre ao meu lado, me apoiando
e me reconfortando com seus
"mais lindos sorrisos e mais tenros beijos..."

...sem eles, tudo isso não seria possível,
e nada disso teria muito sentido...

AGRADECIMENTOS

A realização desta tese não seria possível se eu não tivesse a quem recorrer nas horas mais difíceis, quando tudo parecia perdido. Essa pessoa, que sempre esteve presente me apoiando, incentivando e ajudando na solução dos problemas mais imprevisíveis é o Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, meu orientador. Muito obrigado, Fernando.

À Adélia, ao Alejandro, à Anna Regina, à Ana Maria, ao Francisco, ao Leonardo e ao Orlando, meus "colegas de trabalho", pelo muito que aprendi trabalhando ao lado deles.

Quando se ouve falar em Química "Teórica", logo se associa a imagem de computadores trabalhando DIA e NOITE, ininterruptamente. É por isso que sou muito grato ao pessoal do Centro de Computação (CCE–USP), principalmente à Isabel, à Marta e à Rose, e também ao Bonilha, ao Marcelo Machado e à Maria, que infelizmente não fazem mais parte deste "time".

Poucas pessoas têm a sorte de encontrar nos pais de seus cônjuges pessoas tão fraternas como eu tive. Muito obrigado, Sr. Oswaldo e Sra. Maria Luiza, pelo carinho com que vocês me tratam.

Apesar de ter trabalhado intensamente durante todos estes anos(!), às vezes eu sentia vontade de "bater um papinho".... Nestas horas, eu sempre pude contar com o Roberto ("Chileno"), Elena ("Uruguaja"), Helena Ferraz e sua turma, e com todo o pessoal do B–11 inferior. A todos eles, muito obrigado.

A todos os Professores e Funcionários deste Instituto pelo apoio constante e pela ajuda na solução dos "probleminhas" do dia a dia. Em especial aos Profs. Quina e Harrald, por terem me socorrido sempre que eu precisava de alguém para me ajudar em minhas atividades didáticas, e ao Francisco ("Chicão") e ao Jailton, pelo esmero e carinho com que me ajudam sempre que eu tenho que fazer "xerox", principalmente agora, na fase final deste trabalho.

"To Helena Khouri for being so kind to us!!"

CONTEÚDO

Resumo i

Abstract ii

Introdução iii

Parte I – Métodos Teóricos

1. O Método Hartree–Fock 1
2. O Método Interação de Configurações 8
3. Análise Espectroscópica de Sistemas Diatômicos 22
4. Espectroscopia Fotoeletrônica 29
5. Gradiente de Campo Elétrico 38

Parte II – Resultados e Discussões

1. A Theoretical Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties of a New Diatomic Molecule, BeC 49
2. An MRSD–CI Study of the Transition Moments, Einstein A Coefficients, and Radiative Lifetimes of the Lowest Triplet States of BeC 58
3. A Theoretical Study of the Transition Probabilities, Radiative Lifetimes and Infrared Spectrum of the Molecule BeC In Its Ground State, $X\ ^3\Sigma^-$ 80

4. A Theoretical Description of the Ion BeC^+ and the Photoelectron Spectrum of BeC 94

5. Nuclear Motion Dependence of the Electric Field Gradient at the ^9Be Nucleus in BeH^+ 115

6. The Electric Field Gradient at the ^9Be Nucleus in BeC 120

Parte III – Conclusões

1. Conclusões 137

Parte IV – Apêndices

1. Conjuntos de Bases Atômicas A-1

2. Energias dos Estados Eletrônicos do Íon BeC^+ A-3

3. Composição dos Orbitais Moleculares da Molécula BeC A-4

4. Gráficos Referentes ao Trabalho I A-6

Parte V – Curriculum Vitae

1. Curriculum Vitae C-1

RESUMO

Esta tese tem como objetivo central a descrição teórica rigorosa da estrutura, de propriedades e da espectroscopia de alguns sistemas diatômicos. Como abordagem de cálculo ela se serve da metodologia interação de configurações na sua forma conhecida como excitações simples e duplas a partir de um conjunto de múltiplas referências (MRSD-CI), além de conjuntos base relativamente extensos de funções Gaussianas Cartesianas contraídas. Ela propõe a existência de duas novas espécies moleculares, BeC e BeC^+, para as quais um total de 20 estados eletrônicos (13 para o BeC e 7 para o BeC^+) foram caracterizados através de suas curvas de potencial e de seus respectivos estados vibro-rotacionais. Constantes espectroscópicas para cada estado foram calculadas e os momentos elétricos das transições eletrônicas mais relevantes foram também estudados. Essas transições foram analisadas tanto em termos de probabilidades de transição calculadas via momento de transição como por meio de fatores de Franck-Condon. Transições vibro-rotacionais dentro de um mesmo estado eletrônico foram ainda examinadas. Para esses vários estados, tempos de vida radiativa foram também calculados. Complementando essa descrição espectroscópica, uma discussão sobre a natureza da ligação química nesses sistemas foi ainda apresentada. Conjugando os resultados obtidos para essas duas espécies, o espectro fotoeletrônico da molécula BeC foi simulado servindo-se da aproximação de Franck-Condon para estimar as intensidades das linhas de cada banda. Além de propriedades eletrônicas como o momento de dipolo, cálculos de gradiente de campo elétrico no átomo de berílio em função da distância internuclear foram também realizados com o propósito de fornecer dados teóricos confiáveis que permitam a determinação experimental do momento quadrupolar do núcleo de ^9Be sobre o qual existe certa controvérsia na literatura. Tais cálculos, realizados para os sitemas BeH^+ e BeC, além de incluirem o efeito da vibração molecular no gradiente de campo elétrico na forma de uma média vibracional, mostraram que a aproximação de Buckingham usada por alguns grupos não é apropriada para descrever tal efeito.

ABSTRACT

The aim of this thesis is to describe theoretically the structure, properties, and the spectroscopy of some diatomic species using the multirefence single and double excitations configuration interaction approach, and an extensive atomic basis set of contracted Cartesian Gaussian orbitals.

Two new diatomic species are proposed, BeC and BeC^+, for which twenty electronic states have been characterized (13 for BeC, and 7 for BeC^+) by means of their potential energy curves and vibro-rotational states. Spectroscopic constants for both of them have been computed, as well as electric moments of the most relevant electronic transitions. The transitions have been described by using either transitions probabilities computed with the aid of the theoretical transition moment functions, or by Franck–Condon factors. Vibro–rotational transitions within the same electronic state have also been described. Radiative lifetimes have been computed for several states. Complementing the spectroscopic description, a descussion on the nature of the chemical bonding has also been presented.

A combination of the results for the neutral and ionic species allowed the calculation of the vertical and adiabatic ionization potentials and the Franck–Condon distribution spectrum for transitions from the ground state of BeC to selected bound states of BeC^+.

Besides the electronic properties, as dipole moment, the electric field gradient at the ^9Be nucleus has also been computed as a function of the internuclear distance with the purpose of providing reliable theoretical results to help in the spectroscopic determination of the nuclear quadrupole moment of ^9Be, since the data reported to date do not seem to be so conclusive. This kind of analysis has been carried out for the species BeH^+ and BeC. By taking into account the nuclear motion effects on the electric field gradient as an average over the vibrational wavefunction, it was possible to show that the commom practice of using the Buckingham's expression to compute such correction is not recommended.

INTRODUÇÃO

... but remember, Quantum
Chemistry is application ...

Esta frase, dita pelo Prof. Siegbahn durante sua última aula no *European Summerschool in Quantum Chemistry 1991 (ESQC-91)*, reflete muito bem o objetivo desta tese e de muitos pesquisadores que trabalham atualmente na área conhecida com Química Quântica, que é entender determinados fenômenos físico-químicos utilizando métodos teóricos fundamentados, principalmente, na Mecânica-Quântica.

No laboratório de Química Teórica deste Instituto, a Química Quântica vem sendo utilizada, com sucesso, no estudo de propriedades edulcorantes, compostos orgânicos, espectroscopia de moléculas poliatômicas, estudo de colisões e, principalmente, para descrever detalhadamente a espectroscopia de sistemas diatômicos, sendo para este último item que o presente trabalho presta sua maior contribuição.

Até então, no caso particular de sistemas diatômicos, o método *ab-initio* conhecido como Interação de Configurações vinha sendo utilizado para se obter funções de onda eletrônica de sistemas neutros e iônicos, tanto no estado fundamental como em estados excitados. A partir destas funções de onda, um grande número de constantes espectroscópicas pôde ser calculado, bem como algumas transições eletrônicas descritas quantitativamente.

No entanto, praticamente sem nenhum esforço computacional extra, é possível obter das funções de onda calculadas pelo método Interação de Configurações informações relevantes sobre a distribuição de carga eletrônica em torno de um determinado núcleo. Esta informação pode ser obtida calculando-se o gradiente de campo elétrico gerado pelos elétrons situados ao redor do núcleo em questão. Além disso, sabendo-se o valor do gradiente de campo elétrico pode-se obter o momento quadrupolar nuclear deste mesmo núcleo, combinando-se o valor

teórico de gradiente de campo elétrico e o valor experimental da constante de acoplamento quadrupolar do sistema em estudo.

Por outro lado, se tivermos as funções de onda de um sistema neutro contendo N elétrons e do sistema iônico correspondente com (N - 1) elétrons, então podemos simular o espectro fotoeletrônico da espécie neutra. Analisando estes resultados, importantes aspectos sobre a estrutura molecular poderão ser compreendidos.

Em suma, neste trabalho pretendemos mostrar como o método *ab-initio* Interação de Configurações pode ser utilizado para caracterizar sistems diatômicos não somente da forma tradicionalmente empregada neste grupo de pesquisa, mas também para fornecer resultados relevantes sobre gradientes de campo elétrico e espectroscopia fotoeletrônica.

Assim sendo, esta tese foi dividida em duas partes. Na primeira serão discutidos sucintamente alguns aspectos teóricos do método Hartree-Fock e Interação de Configurações. A seguir, serão apresentados brevemente os procedimentos utilizados para se obter as constantes espectroscópicas e caracterizar as transições eletrônicas. Concluindo a primeira parte serão abordados alguns conceitos sobre Espectroscopia Fotoeletrônica e Gradiente de Campo Elétrico, relevantes a este trabalho.

A segunda parte desta tese contém os resultados e discussões referentes às aplicações dos métodos teóricos discutidos anteriormente ao estudo dos sistemas diatômicos BeC, BeC^+ e BeH^+. As espécies BeC e BeC^+ foram estudadas da forma tradicional, ou seja, descrevendo-se diversos estados eletrônicos, calculando-se várias constantes espectroscópicas e quantificando algumas transições eletrônicas. Além disso, combinando os resultados para estes dois sistemas, o espectro fotoeletrônico da espécie neutra foi estudado. Cabe ressaltar que o estudo de compostos diatômicos contendo berílio e outros elementos do primeiro período faz parte de um projeto a longo prazo, conduzido pelo Prof. Ornellas, visando compreender como a ligação química entre o berílio e os outros átomos é feita.

Finalmente, o gradiente de campo elétrico em torno do núcleo de ^9Be no estado fundamental das espécies BeC e BeH^+ foi calculado e as correções devidas à vibração e rotação molecular introduzidas na forma de uma média vibracional. Além da relevância dos resultados para o estudo dos sistemas acima e para a obtenção de valores precisos do momento quadrupo-

lar para o núcleo de ^{9}Be, com estes estudos mostramos que a aproximação de Buckingham, utilizada por alguns pesquisadores, não é apropriada para se fazer as correções mencionadas no início deste parágrafo.

PARTE I

MÉTODOS TEÓRICOS

1. O Método Hartree–Fock

Dentre os primeiros conceitos de que se ouve falar desde os cursos básicos de Química, sem dúvida nenhuma o conceito de *orbital* ocupa um lugar de destaque. Primeiro, durante o estudo da estrutura atômica são apresentados os *orbitais atômicos* do tipo s, p, d, etc.; a seguir, quando passamos a estudar as moléculas, o conceito de *orbital molecular* é utilizado freqüentemente.

Nos cursos básicos de Química Quântica é visto que os *orbitais* nada mais são do que as funções de onda de uma única partícula (por exemplo, um elétron), para as quais a parte angular é descrita na forma real. Como estamos lidando com moléculas, passaremos a usar *orbitais moleculares*, que são construídos a partir de combinações lineares de orbitais atômicos centrados nos átomos[1] que constituem a molécula em estudo. Esses orbitais moleculares são obtidos a partir da equação de Schrödinger, na qual o Hamiltoniano utilizado inclui os termos apropriados para a descrição do sistema molecular. Existem diversas maneiras de se resolver este tipo de equação, porém a aproximação mais simples, e que fornece as funções de onda mais fáceis de serem analisadas, é conhecida como Método Hartree–Fock.

Como veremos a seguir, a aproximação Hartree–Fock não é suficiente para se estudar vários processos que nos interessam. No entanto, ela ainda é utilizada para gerar o conjunto inicial de orbitais moleculares que serão empregados por métodos mais elaborados, desenvolvidos a partir desta mesma aproximação.

Devido a sua importância, este método é descrito em vários livros. No final deste capítulo relacionamos alguns que em nossa opinião discutem não somente os aspectos formais, mas também apresentam, através de exemplos, as utilidades e deficiências deste método para o estudo de problemas que possam interessar aos químicos. Dentre estes livros, recomendamos ao leitor mais interessado o de Szabo e Ostlund (1989) que descreve de uma forma muito acessível todas as etapas necessárias para se resolver as equações de Hartree–Fock, além de ilustrar o processo global por meio de exemplos resolvidos. Os livros de McWeeny (1989) e Christoffersen (1989) constituem excelentes complementos ao de Szabo e Ostlund (1989),

[1] Em alguns casos pode–se escolher outros pontos ao redor dos núcleos para centrar os orbitais atômicos.

podendo ser utilizados para uma consulta posterior. Os livros de Pilar (1990) e Levine (1991) são indispensáveis em qualquer curso de Química Quântica e devem ser utilizados em conjunto com o de Szabo e Ostlund (1989).

A seguir, apresentaremos de forma resumida alguns aspectos básicos da metodologia HF empregados no desenvolvimento desta tese.

1-1. Introdução

Em sua forma mais simples, a teoria Hartree–Fock supõe que a função de onda para um sistema qualquer pode ser representada como um único determinante de Slater escrito em termos de spin–orbitais (χ) como,

$$| \Psi_0 >=| \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N > . \tag{1}$$

Neste caso, encontrar a melhor função de onda para o sistema significa otimizar o conjunto de spin–orbitais $\{\chi_i\}$ ($\chi_i = \psi_i(\vec{r})\Theta(\omega)$, onde $\Theta(\omega)$ é igual a função de spin α ou β), isto é, a energia total,

$$E_0 =< \Psi_0 \mid \mathcal{H} \mid \Psi_0 > \tag{2}$$

deve ser minimizada otimizando–se os spin–orbitais, sujeitos ao vínculo de ortonormalidade.

Fisicamente, este modelo é conhecido como *Modelo da Partícula Independente*. Isto significa que cada elétron se movimenta em um campo eletrostático médio efetivo de todas as outras partículas. No entanto, os movimentos e posições instantâneas de duas ou mais partículas não são explicitamente correlacionados. O único efeito de correlação considerado é o contido no princípio de exclusão de Pauli.

Aplicando–se o método dos multiplicadores de Lagrange, para minimizar a energia, obtém–se as equações de Fock

$$f(1) \mid \chi_a >= \varepsilon_a \mid \chi_a > \quad (a = 1, 2, \ldots, N) \tag{3}$$

onde $f(1)$ é o operador de um elétron de Fock,

$$f(1) = h(1) + \sum_{b=1}^{N} [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \tag{4}$$

$h(1)$ o operador de energia cinética e potencial,

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{5}$$

$\mathcal{J}_b(1)$ o operador de Coulomb,

$$\mathcal{J}_b(1) = \int d\vec{x}_2 \mid \chi_b(2) \mid^2 r_{12}^{-1} \tag{6}$$

e $\mathcal{K}_b(1)$ o operador de troca

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^\star(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2)\right] \chi_b(1) \tag{7}$$

sendo que o índice (i) indica a dependência funcional nas coordenadas espaciais e de spin do elétron (i).

1-2. Método Hartree–Fock Restrito – Camada Fechada

Obter a solução das equações de Fock, na forma que foram apresentadas no item anterior, é uma tarefa bastante difícil. Então, para facilitar a resolução deste conjunto de equações, algumas aproximações devem ser feitas. Em primeiro lugar, vamos supor que os orbitais espaciais sejam os mesmos para funções de spin α e β, e que o sistema tenha um número par (N) de elétrons, sendo que todos eles estão emparelhados. Ou seja, o número de orbitais espaciais duplamente ocupados é $N/2$. Devido a estas aproximações adicionais, este método é conhecido como *Método Hartree-Fock Restrito de Camada Fechada (RHF-Closed Shell).*

As equações RHF (eq. 3–7) podem ser resolvidas numericamente para sistemas atômicos e para moléculas diatômicas. No entanto, para a maioria dos sistemas moleculares a solução destas equações é muito complexa. Contudo, se escolhermos alguns pontos numa molécula (centros) e escrevermos os orbitais moleculares (ψ_i) em termos de combinações lineares de funções atômicas conhecidas $\{\Phi_\mu(\vec{r}) \mid \mu = 1, 2, 3, \ldots, K\}$,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\Phi_\mu \tag{8}$$

a solução fica bem mais simples. O conjunto de funções atômicas é conhecido como conjunto base e o método como *Hartree-Fock-Roothaan Restrito.*[2]

Como o operador de Fock (eq. 4) é definido em termos dos orbitais, as equações não podem ser resolvidas pelos métodos convencionalmente utilizados para solucionar problemas de auto-valores. Então, numa primeira etapa procura-se definir um conjunto inicial de orbitais, a partir do qual define-se o operador de Fock. A seguir, resolve-se as equações, e obtém-se um novo conjunto de orbitais. Com este novo conjunto de orbitais repete-se todo o processo. A solução é encontrada quando o conjunto final de orbitais não diferir do conjunto de partida, isto é, o campo final obtido for igual ao campo de partida. Por isso, este método também é conhecido como *campo auto-consistente (SCF)* e, como estamos obtendo orbitais moleculares, SCF-MO. Estes orbitais são conhecidos também como *orbitais canônicos.*

A função de onda final, portanto, é escrita na forma de um único determinante de Slater, contendo $N/2$ orbitais moleculares duplamente ocupados,

$$| \Psi_0 >=| \chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N >=| \psi_1\overline{\psi_1} \ldots \psi_a\overline{\psi_a} \ldots \psi_N\overline{\psi_{N/2}} > \tag{9}$$

onde χ_i representa um spin-orbital descrito pela função espacial ψ_i e pela função de spin α; em $\overline{\psi_i}$ a função de spin é descrita agora pela função β.

1-3. Sistemas com Camadas Abertas

Pelo que foi discutido anteriormente, poderíamos concluir que o método RHF é recomendado somente para sistemas com camadas fechadas, uma vez que ele obriga que os elétrons estejam emparelhados num mesmo orbital. No entanto, existem inúmeros sistemas, e situações, onde o spin total do sistema não é zero e para os quais o estudo através da metodologia descrita acima ainda é recomendado. Para estes casos, um dos métodos que pode ser utilizado é o *Hartree-Fock Não-Restrito* (UHF), considerado uma extensão do formalismo de camada fechada proposto por Roothaan.

Na teoria UHF não existe restrição quanto ao número de elétrons com spin α e β

[2]Roothaan, C. C. J. (1951), *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69.

serem iguais. Além disso, o conjunto de orbitais espaciais utilizados para descrever elétrons com spin α é diferente do conjunto usado para os elétrons com spin β.[3] Portanto, o conjunto de spin-orbitais tem a seguinte forma:

$$\chi_i = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{10}$$

com $\{\psi_j^\alpha \mid j = 1, 2, \ldots, K\} \neq \{\psi_j^\beta \mid j = 1, 2, \ldots, K\}$.

Com isto, obtém-se um conjunto de equações análogas à equação (3)

$$\begin{aligned} f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) &= \varepsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha(1) \\ f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) &= \varepsilon_j^\beta \psi_j^\beta(1) \end{aligned} \tag{11}$$

onde,

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N_\alpha}[\mathcal{J}_b^\alpha(1) - \mathcal{K}_b^\alpha(1)] + \sum_b^{N_\beta} \mathcal{J}_b(1) \tag{12}$$

é o operador de Fock. $f^\beta(1)$ possui expressão semelhante.

Portanto, neste caso, é necessário resolver duas equações de Fock, sendo que o operador de Fock para um determinado tipo de spin-orbital contém contribuições dos outros spin-orbitais (eq. 12).

O método para resolver este sistema de equações foi proposto por Pople e Nesbet (PN).[4] De forma análoga ao de Roothaan, os orbitais moleculares são escritos na forma de combinações lineares de orbitais atômicos $\{\phi_\mu \mid \mu = 1, 2, \ldots, K\}$,

$$\begin{aligned} \psi_i^\alpha &= \sum_{\mu=1}^{k} C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \\ \psi_i^\beta &= \sum_{\mu=1}^{k} C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \end{aligned} \tag{13}$$

sendo que o mesmo conjunto base $\{\phi_\mu\}$ é utilizado para os dois conjuntos de orbitais moleculares.

Feita esta aproximação, obtém-se um novo conjunto de equações conhecidas como equações de Pople-Nesbet, que também são resolvidas iterativamente, como no método RHF.

[3] No caso RHF, $\psi_j^\alpha = \psi_j^\beta$.

[4] Pople, J. A. e Nesbet, R. K. (1954), *J. Chem. Phys.*, **22**, 571.

No entanto, como as equações para elétrons com spin-α estão acopladas às de spin-β, elas devem ser resolvidas simultaneamente. A solução final ainda é escrita na forma de um único determinante de Slater.

A principal desvantagem deste método, além das dificuldades computacionais, é que nem sempre um único determinante de Slater é autofunção de $\mathcal{S}^2$, nem de S_z. Portanto, as funções de onda UHF não são recomendadas para se descrever estados espectroscópicos reais, uma vez que elas são contaminadas com autofunções que apresentam uma multiplicidade de spin diferente da do estado que se deseja estudar. Para se obter uma autofunção de spin pura, poderíamos utilizar operadores de projeção de spin; porém, este processo gera funções de onda construídas por combinações lineares de determinantes de Slater, destruindo a característica principal da aproximação HF.

Outra alternativa para o estudo de sistemas com camadas abertas é conhecida como *Teoria Hartree-Fock Restrita aplicada a Camadas Abertas.* Ao contrário do caso de sistemas de camadas fechadas, para este caso alguns elétrons obrigatoriamente ocupam orbitais com camadas abertas, e os elétrons restantes são agrupados em pares eletrônicos e distribuídos entre os outros orbitais, formando a camada fechada. A função de onda obtida é autofunção de $\mathcal{S}^2$, porém é construída como uma combinação linear de determinantes de Slater. Dependendo do número de camadas abertas, diferentes estados podem ser obtidos por este método. A principal desvantagem, além de não descrever a função de onda por um único determinante, é que ao se impor a restrição de alguns orbitais serem ocupados com pares eletrônicos (orbitais de camada fechada) a energia obtida variacionalmente é um pouco maior do que a esperada.

Finalizando, vale lembrar que devido às inúmeras deficiências do método SCF, ele deve ser usado principalmente para gerar o conjunto inicial de orbitais que serão utilizados por métodos mais elaborados, como por exemplo o método interação de configurações. Além disso, em alguns casos, deve-se utilizar o método do campo auto-consistente com múltiplas referências (MC-SCF)[5] (ver pag. (12)), ao invés de projetar auto-funções de spin a partir de funções de onda obtidas pelo método UHF. Outras deficiências do método SCF serão discutidas no capítulo destinado ao Método Interação de Configurações. Algumas considerações

[5]Roos, B. O. (1987), *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 399.

sobre o significado físico dos orbitais moleculares serão feitas no capítulo sobre fotoionização.

1-4. Referências Bibliográficas

1. Szabo, A. e Ostlund, N.S. (1989). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* 1st edition, revised. McGraw–Hill, NY, NY.

2. McWeeny, R. (1989). *Methods of Molecular Quantum Mechanics.* 2nd edition. Academic Press, San Diego, CA.

3. Christoffersen, R.E. (1989). *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics.* Springer–Verlag. NY, NY.

4. Pilar, F.L. (1990). *Elementary Quantum Chemistry.* 2nd edition. McGraw–Hill International Editions, NY, NY.

5. Levine, I.N. (1991). *Quantum Chemistry.* 4th edition, Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ.

2. O Método Interação de Configurações

O estudo de sistemas químicos através da *Química Quântica* depende basicamente de dois fatores: desenvolvimento de métodos capazes de fornecer resultados comparáveis aos experimentais e disponibilidade de computadores que possam armazenar e processar rapidamente a enorme quantidade de dados gerados durante o tratamento do problema.

Atualmente, pode-se descrever teoricamente, com detalhes, tanto moléculas estáveis próximas ao equilíbrio, como curvas e superfícies de energia potencial, estados de transição, íons e estados excitados. Em muitos casos, os resultados obtidos são tão exatos quanto os experimentais, comprovando a utilidade dos métodos teóricos como subsidiários de futuros estudos experimentais visando a identificação de novas espécies. No entanto, como vimos anteriormente, o método SCF não é suficientemente elaborado para o estudo destes casos, para os quais métodos mais sofisticados devem ser utilizados, como por exemplo o método *Interação de Configurações*, que tem se mostrado bastante útil para esta finalidade.

A seguir, comparando alguns resultados obtidos em nível SCF com resultados experimentais, mostraremos outros problemas associados à metodologia SCF. Após identificarmos o que deve ser melhorado no método SCF, veremos que a metodologia CI é capaz de naturalmente minimizar esta deficiência. Mostraremos, também, que apesar de sua simplicidade formal, para utilizar o método CI é necessário dispor de recursos computacionais modernos com alta velocidade de processamento e grande capacidade de armazenamento.

Os mesmos livros já citados na seção relativa ao método SCF (pag. 7) também podem ser recomendados para se estudar a metodologia CI. Novamente, o livro de Szabo e Ostlund (1989) é altamente recomendado. No entanto, neste caso em particular, outras fontes também devem ser consultadas, dentre as quais destacamos o texto de Siegbahn (1991) e os artigos de Roos (1974) e Shavitt (1977). Para não sermos repetitivos, ao final deste capítulo (pag. 21) forneceremos somente as referências completas das últimas três citações, sendo que a elas devem ser somadas às já apresentadas na página 7.

2-1. A Importância da Energia de Correlação

Conforme discutido anteriormente, a maneira mais simples de se estudar teoricamente sistemas moleculares é através do método Hartree–Fock. Em muitos casos, a energia Hartree-Fock corresponde a 99% do autovalor exato do Hamiltoniano não–relativístico de um sistema. A diferença entre a energia Hartree–Fock e a energia exata não–relativística é chamada, historicamente, de *energia de correlação*,[6] normalmente uma pequena fração da energia total do sistema.

No entanto, os químicos raramente estão interessados em valores absolutos de energia. A maioria dos problemas de interesse, como por exemplo a diferença de energia entre vários estados eletrônicos ou entre dois isômeros de um mesmo composto, envolvem pequenas diferenças de energia, que são enormemente afetadas pelos erros de correlação. Para se ter um idéia do erro envolvido, vale citar o exemplo clássico do cálculo da energia de dissociação do N_2 em nível Hartree–Fock; a energia HF do N_2 é igual a -108,99 u. a. (95% da energia não–relativística total) e a do átomo de nitrogênio, -54,40 u. a. (energia não–relativística total, -54,59 u. a.). Portanto, o valor obtido para a energia de ligação do N_2 é 5,17 eV, quando o experimental é 9,9 eV. Com isto fica claro que apesar dos valores absolutos de energia serem muito próximos aos exatos, quando se está interessado em diferenças de energia deve–se ir além do método Hartree–Fock. De uma forma geral, a aplicabilidade do método HF restringe-se a sistemas onde não ocorre quebra ou formação de pares eletrônicos e os orbitais moleculares não são alterados significativamente. É óbvio que a maioria dos problemas de interesse químico não se incluem nesta categoria.

Portanto, para se descrever com exatidão sistemas de interesse químico deve–se utilizar métodos capazes de recuperar uma boa parte da energia de correlação. No entanto, antes de verificar como isso pode ser feito, deve–se ter uma idéia dos tipos de erros de correlação inerentes ao método Hartree–Fock.

O modelo da partícula independente, a principal suposição do método HF, também é uma de suas fontes de erro. Assumir que o movimento de um elétron específico é independente

[6] Löwdin, P. O. (1959), *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207.

da posição instantânea dos outros elétrons e representar a função de onda por um único produto antissimetrizado de spin-orbitais (determinante de Slater) indica que o movimento eletrônico não está correlacionado; o que significa negligenciar a chamada *correlação dinâmica*. É importante frisar, mais uma vez, que uma função de onda descrita por um determinante obedece ao princípio de Pauli (e.g., dois elétrons com spins paralelos não podem ocupar o mesmo orbital molecular), o que gera um tipo de correlação em nível HF chamada de correlação de Fermi (ou de troca). Matematicamente, ela é descrita na expressão de energia pelo operador de troca (eq. 7). Conseqüentemente, a este nível de teoria somente estão correlacionados elétrons com spins paralelos, sendo a correlação de elétrons com spins opostos completamente ignorada.

Outro tipo de correlação associada ao modelo Hartree-Fock é normalmente conhecida como *correlação não-dinâmica*. Em muitos sistemas existem diversas configurações de baixa energia que se misturam com a configuração Hartree-Fock, sendo impossível descrever o sistema por um único determinante de Slater. Um exemplo clássico desta situação ocorre no átomo de berílio, no qual o orbital 2p possui energia muito próxima à do 2s; logo a configuração $1s^2 2p^2$ também é muito importante para se descrever este átomo. Este exemplo serve, também, para se entender a origem de outro nome utilizado quando se menciona os efeitos de correlação não-dinâmica: *degenerate correlation ou near degenerate correlation*. Outro exemplo onde diversas configurações eletrônicas possuindo energias muito próximas podem ser encontradas ocorre em sistemas que podem ser descritos por um conjunto de estruturas ressonantes, ou seja, para os quais mais de uma estrutura de valência pode ser escrita. Por exemplo, a molécula de ozônio pode ser escrita de três formas diferentes, duas possuindo um ligação dupla oxigênio-oxigênio e uma terceira correspondendo a uma estrutura biradicalar.

Outra situação na qual se observa este tipo de correlação, porém de uma maneira mais indireta, é no estudo de curvas de energia potencial, como por exemplo no caso da molécula H_2. Neste caso, os orbitais moleculares $\Psi_i(1,2)$ podem ser escritos como combinações lineares de funções atômicas $1s_{iA}$ e $1s_{iB}$ do átomo de hidrogênio,

$$\Psi_i(1,2) = N_i(1s_{iA} \pm 1s_{iB}), \tag{14}$$

onde N_i é uma constante de normalização, e a combinação positiva gera o orbital molecular ligante, e a negativa o anti-ligante.

Na distância de equilíbrio a configuração eletrônica da molécula H_2 é dada por Φ_1^2, sendo

$$\Phi_1 = N_1(1s_{1A} + 1s_{1B}). \tag{15}$$

No modelo RHF este tipo de orbital molecular está duplamente ocupado, e a função de onda associada é escrita na seguinte forma

$$\Psi_{1,2} = \Phi_1(\vec{r_1})\Phi_1(\vec{r_2})(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)), \tag{16}$$

com $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ $(\Theta(1,2))$ a função de spin singleto. A constante de normalização foi omitida da eq. (16) por não ser relevante para esta discussão.

Expandindo-se a função de onda (16), obtém-se

$$\Psi(1,2) = N[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \tag{17}$$

onde $1s_a$ e $1s_b$ são as funções atômicas exatas do átomo de hidrogênio. A função $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ guarante que o sistema está no estado singleto, correspondente ao estado fundamental da molécula H_2. O termo $[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$ reflete a indistingüibilidade dos elétrons. Observa-se nesta expressão a presença de um par de termos iônicos $(1s_a(1)1s_a(2)$ e $1s_b(1)1s_b(2))$ participando da função de onda total com o mesmo peso que os termos $(1s_a(1)1s_b(2)$ e $1s_b(1)1s_a(2))$, chamados de covalentes.

O que aconteceria se tentássemos descrever a dissociação do H_2 utilizando a função de onda RHF (eq. 17)? Como todos os termos têm o mesmo peso, os termos iônicos continuariam contribuindo, gerando uma situação fisicamente irreal, ou seja, apareceriam estruturas correspondentes a H^+ e H^-.

Se analisarmos mais atentamente a função (17) verificamos que é possível reescrevê-la ponderando a participação de cada termo

$$\Psi = C_{ion}\Phi_{ion} + C_{cov}\Phi_{cov}, \tag{18}$$

onde,

$$\Phi_{ion} = \{1s_a(\vec{r_1})1s_a(\vec{r_2}) + 1s_b(\vec{r_1})1s_b(\vec{r_2})\}\Theta(1,2), \tag{19}$$

e,

$$\Phi_{cov} = \{1s_a(\vec{r_1})1s_b(\vec{r_2}) + 1s_b(\vec{r_1})1s_a(\vec{r_2})\}\Theta(1,2), \tag{20}$$

com C_{ion} e C_{cov} representando coeficientes variáveis. Novamente, as constantes de nomalização foram omitidas. Desta forma, em torno da distância de equilíbrio $C_{ion} \sim C_{cov}$, e no limite de dissociação $C_{ion} \simeq 0$. A teoria que introduz este tipo de solução, escrevendo a função de onda final na forma de orbitais atômicos, é conhecida como *ligação de valência* (*valence bond*).

Em termos de orbitais moleculares, a função de onda (18) pode ser escrita como

$$\Psi_{om} = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2, \tag{21}$$

onde $\Phi_2 \sim (\phi_2)^2$, sendo Φ_2 o orbital molecular antiligante

$$\Phi_2 = (1s_{2A} - 1s_{2B}). \tag{22}$$

Novamente, em torno da posição de equilíbrio $C_2 \simeq 0$ e $C_1 \simeq 1$, e em R grande, $C_1 \sim C_2$. Ou seja, em regiões de R grande as configurações Φ_1 e Φ_2 são degeneradas. É óbvio que neste caso o modelo RHF é incapaz de descrever corretamente o sistema.

Este método de se obter funções de onda, em nível SCF, utilizando-se uma combinação de configurações eletrônicas para descrever o estado fundamental do sistema é conhecido como *Multiconfigurational (MC) Self-Consistent Field (SCF) Theory.*[7] É importante frisar que no método MC-SCF os orbitais moleculares e seus coeficientes são otimizados simultaneamente, ao contrário do que acontece no método CI, no qual somente os coeficientes são otimizados variacionalmente.

Uma maneira natural de se tratar o problema de correlação não-dinâmica é incluir várias configurações no processo de autoconsistência utilizado para resolver as equações Hartree-Fock. Isto é feito utilizando-se o método MCSCF ou pelo método GVB.[8] Uma outra forma é utilizar a teoria Hartree-Fock não-restrita (UHF), na qual orbitais espaciais diferentes são utilizados para elétrons com spins opostos.

Além destes métodos, que são métodos variacionais, pode-se utilizar teoria de perturbação para incluir efeitos de correlação nos estudos de estrutura eletrônica. Nesta metodolo-

[7]Roos, B. O. (1987), *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 399.

[8]Goddard III, W. A., Dunning, Jr. , T. H., Hunt, W. J., e Hay, P. J. (1973), *Acc. Chem. Res.*, **6**, 368.

gia, o Hamiltoniano é dividido em duas partes, uma de ordem zero, que é obtida a partir da função de onda de Hartree–Fock, e outra parte correspondendo a uma pequena perturbação V. Os primeiros investigadores a utilizar este método em mecânica quântica para o estudo de sistemas contendo N partículas foram Møller e Plesset (MP),[9] daí o método ser conhecido por MBPT, *Teoria de Perturbação de Muitos Corpos*, ou *Teoria de Perturbação de Møller–Plesset*. Uma forma alternativa de tratar as perturbações é conhecida como *Coupled Cluster Theory*.[10]

No entanto, dentre os diversos métodos para se tratar dos efeitos de correlação tanto dinâmica como não–dinâmica, sem dúvida nenhuma o mais antigo e simples formalmente (mas não computacionalmente) é o método interação de configurações (CI).

Em suma, para se estudar propriedades de interesse químico, deve–se empregar métodos capazes de minimizar os erros inerentes ao método Hartree–Fock, isto é, energia de correlação dinâmica e não–dinâmica. Desta forma, deve–se utilizar um método capaz de recuperar a energia de correlação, principalmente se o objetivo for estudar curvas ou superfícies de energia potencial, diferentes estados eletrônicos de um sistema, energia de ionização e dissociação, etc. Apesar de muitas vezes não ser clara a divisão entre correlação dinâmica e não–dinâmica, ela é útil para o desenvolvimento de métodos mais sofisticados que o Hartree–Fock; além disso, de uma forma ou de outra, esses métodos nunca tratam somente de um único efeito de correlação. No presente trabalho escolheu–se o método interação de configurações para se descrever alguns sistemas. A seguir, ressaltar–se–á alguns aspectos formais sobre esta abordagem.

2-2. Alguns Aspectos Formais

Quando se aplica o método Hartree–Fock ao estudo de um sistema com n–partículas, utiliza–se uma função de onda formada apenas pelos n primeiros spin–orbitais de um conjunto (em princípio) completo. No entanto, conforme ressaltado no exemplo do átomo de berílio (pg. 10), para se ter uma descrição mais precisa é necessário utilizar configurações eletrônicas

[9] Møller, C. e Plesset, S. (1934), *Phys. Rev.*, **46**, 618.

[10] Bartlett, R. J. (1981), *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 359.

obtidas promovendo-se elétrons a partir da configuração HF para spin-orbitais não ocupados, chamados orbitais virtuais. Isto é, o conjunto completo de spin-orbitais é dividido da seguinte forma

$$\underbrace{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \ldots, \chi_n}_{\text{orbitais ocupados}}, \underbrace{\chi_{n+1}, \ldots}_{\text{orbitais virtuais}} \tag{23}$$

A partir deste conjunto é construído um conjunto completo de funções antissimetrizadas de n-elétrons (determinantes de Slater), o qual será utilizado como base para a expansão da função de onda do sistema

$$\Psi = \sum_{\nu} C_\nu \phi_\nu, \tag{24}$$

onde ϕ_ν é um determinante de Slater construído a partir de um conjunto ordenado de n spin-orbitais,

$$\phi_\nu = \hat{A}\chi_{\nu_1}(\vec{x_1})\chi_{\nu_2}(\vec{x_2})\ldots\chi_{\nu_n}(\vec{x_n}) \tag{25}$$

com $\nu = (\nu_1, \nu_2, \nu_3, \ldots, \nu_n)$ e $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3 < \ldots < \nu_n$ e

$$\hat{A} = (n!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P \hat{P} \tag{26}$$

é o antissimetrizador. Uma função de onda escrita na forma da eq. 24 é chamada de função de onda interação de configurações (CI). Os coeficientes de expansão são determinados variacionalmente,

$$\sum_{\nu} [H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}]C_\nu = 0 \tag{27}$$

e os autovalores obtidos a partir da seguinte equação secular

$$det[H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}] = 0 \tag{28}$$

Para se compreender como o método CI é capaz de fornecer resultados superiores ao HF, vamos analisar uma função de onda CI, para o estado fundamental do átomo de hélio, utilizando quatro termos na expansão 24, ou seja,

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_{\nu=1}^{4} C_\nu \phi_\nu \\ &= \sum_{\nu=1}^{4} C_\nu \psi_\nu(1)\psi_\nu(2)[\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1] \end{aligned} \tag{29}$$

com

$$\psi_1(\vec{r}) = e^{-ar}, \quad \psi_2(\vec{r}) = x\psi_1(\vec{r})$$
$$\psi_3(\vec{r}) = y\psi_1(\vec{r}) \qquad e \qquad \psi_4(\vec{r}) = z\psi_1(\vec{r})$$
$$C_2 = C_3 = C_4 \tag{30}$$

Substituindo a eq. 30 na eq. 29, obtém-se

$$\Psi = exp[-a(r_1 + r_2)][C_1 + C_2(r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2)/2][\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1]. \tag{31}$$

Como pode ser observado, a função de onda CI introduz indiretamente o termo r_{12}^2, o qual correlaciona o movimento dos dois elétrons. Assim, por correlacionar a posição instantânea dos dois elétrons, os resultados obtidos utilizando-se o método CI são superiores aos obtidos aplicando-se o método HF.

No entanto, nem tudo é tão simples. As equações (27) e (28) podem fornecer a solução exata da equação de Schrödinger somente se o conjunto base (23) for completo. Na prática é impossível trabalhar com um conjunto completo, o que implica na escolha de um conjunto base finito de spin-orbitais. O ponto é o seguinte: a partir de um conjunto base de spin-orbitais e de um determinado número de elétrons, quantos determinantes (eq. 25) podem ser construídos? Ou seja, quantas maneiras diferentes existem para se distribuir N elétrons em M spin-orbitais? Voltando ao exemplo do átomo de berílio, utilizando-se as funções 1s, 2s e 2p (10 spin-orbitais) obtém-se $\binom{10}{4} = 120$ determinantes! Outro exemplo: a molécula de água (N = 10) e 28 spin-orbitais (conjunto dupla-zeta) $\binom{28}{10} = 1.3\text{x}10^7$! Isso mostra que, mesmo utilizando um conjunto base finito é praticamente impossível resolver as equações seculares se forem incluídos todos os possíveis determinantes em um cálculo CI.

Para se reduzir o número de funções ϕ_ν (funções de configuração, FC) na expansão CI (eq. 24), faz-se uso de argumentos de simetria na escolha do tipo de orbital utilizado em ϕ_ν. Isto é, constroem-se funções de onda que sejam simultaneamente autofunções do Hamiltoniano do sistema e dos operadores que comutam com ele. A primeira condição de simetria imposta é que a função de onda seja antissimétrica em relação à permutação dos elétrons, uma característica de sistemas compostos por férmions. Esta condição é tacitamente imposta utilizando-se determinantes de Slater como base para a expansão CI. Na prática,

além desta restrição, impõem-se que os orbitais sejam ortogonais, o que facilita o cálculo dos elementos de matriz.

A segunda condição de simetria impõe que a função de onda tenha uma determinada simetria espacial. Para moléculas, a adaptação é feita utilizando-se as simetrias dos grupos pontuais. Neste caso, se os orbitais utilizados para construir as configurações pertencerem a uma determinada representação irredutível, a simetria espacial total é obtida pelo produto direto das simetrias dos orbitais que participam da configuração.

Como exemplo deste processo de adaptação à simetria pode-se utilizar um sistema diatômico hipotético A-B, com oito elétrons e cujo estado eletrônico que desejamos estudar tenha a seguinte simetria: $^1\Sigma^+$. Esta molécula pertence ao grupo pontual $C_{\infty v}$; porém, muitos programas normalmente utilizados estão restritos à simetria D_{2h}, o que implica na utilização do subgrupo C_{2v} para este caso. Suponha que para descrever o átomo A seja utilizada uma base atômica composta por três funções do tipo s e duas do tipo p ($3s2p$), e para o B, ($2s1p$)

$$\{\chi\} = \{(1s)_a, (2s)_a, (3s)_a, (1p_x)_a, \ldots, (1p_z)_a, (2p_x)_a, \ldots, (2p_z)_a, (1s)_b, (2s)_b, (1p_x)_b, \ldots, (1p_z)_b\} \tag{32}$$

Os orbitais moleculares serão formados a partir de combinações lineares das funções (32), e podem ser obtidos de diversas formas, sendo os orbitais canônicos HF uma escolha inicial razoável. Este conjunto de orbitais ortonormais, formando uma base para a representação irredutível do grupo de simetria espacial do sistema, neste caso C_{2v}, será utilizado para construir a expansão CI; ele pode ser representado da seguinte forma

$$\{\varphi\} = \{1a_1, 2a_1, 3a_1, 1b_1, 1b_2, 4a_1, 5a_1, 2b_1, 2b_2, 6a_1, 7a_1, 8a_1, 3b_1, 3b_2\}, \tag{33}$$

onde os orbitais estão ordenados em ordem crescente de energia. O conjunto $\{\varphi\}$ pode ser dividido em dois subgrupos: um conjunto de orbitais internos $\{\varphi_i; i = 1, n_i\}$ e um externo $\{\varphi_i; i = n_i + 1, n_i + n_e\}$. Quando se utiliza os orbitais HF em $\{\varphi\}$ o conjunto interno deve incluir pelo menos todos os orbitais ocupados, e os orbitais virtuais (ou parte deles) formam o conjunto externo.

O próximo passo é definir a configuração eletrônica, atribuindo-se números de ocupação (0, 1 ou 2) aos orbitais contidos em $\{\varphi\}$. No caso do estado $^1\Sigma^+$ sabe-se que na simetria

C_{2v}	$1b_2$	$4a_1$	$5a_1$	$2b_1$	$2b_2$
$3a_1$	b_2	a_1	a_1	b_1	b_2

Tabela 1: Produto direto das simetrias dos orbitais unicamente ocupados

$C_{\infty v}$ ele corresponde a uma representação irredutível totalmente simétrica. Portanto, no subgrupo C_{2v} ele será representado por uma configuração eletrônica na qual o produto direto dos orbitais ocupados se transforma como funções de simetria A_1. Para simplificar o exemplo, considere somente os nove primeiros orbitais em (33). Desta forma, a configuração HF possui dois elétrons em cada um dos quatro primeiros orbitais

$$(2,2,2,2,0,0,0,0,0) \tag{34}$$

Uma configuração correspondente à excitação simples $3a_1 \rightarrow 4a_1$ é representada da seguinte forma

$$(2,2,1,2,0,1,0,0,0) \tag{35}$$

e uma excitação dupla $3a_1 1b_1 \rightarrow 1b_2 4a_1$

$$(2,2,1,1,1,1,0,0,0) \tag{36}$$

Em princípio, se todas as possíveis configurações geradas a partir de (34) fossem incluídas na expansão CI, ter-se-ia uma expansão com $\binom{18}{8}$ determinantes. Como o estado em estudo tem simetria $^1\Sigma^+$, é suficiente incluir na expansão somente configurações cuja simetria espacial seja totalmente simétrica e tenha simetria de spin singleto. Por exemplo, de todas as excitações simples a partir de $3a_1$, quais devem ser incluídas? Em primeiro lugar, vamos analisar o problema da simetria espacial. Como os orbitais duplamente ocupados pertencem à simetria A_1, basta representar somente os parcialmente ocupados. Portanto, neste caso a simetria espacial será dada pelo produto direto das simetrias dos orbitais unicamente ocupados, por exemplo no caso da configuração (35) temos, $a_1 \otimes a_1 = a_1$. Como pode ser obsevado na Tabela 1, das cinco configurações possíveis somente duas pertencem à simetria a_1, ou seja,

$$3a_1 \rightarrow 4a_1 \qquad (2,2,1,2,0,1,0,0,0) \tag{37}$$

$$3a_1 \rightarrow 5a_1 \qquad (2,2,1,2,0,0,1,0,0) \tag{38}$$

O próximo passo é a obtenção de autofunções de spin com o autovalor desejado para as funções adaptadas à simetria espacial, neste caso S = 0 (singleto).

Para a configuração (37) pode–se construir quatro determinates, que em geral não são autofunções de spin ($\varphi_3 = 3a_1$ e $\varphi_6 = 4a_1$)

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= \{(\varphi_3\alpha)(\varphi_6\alpha)\} \\
\phi_2 &= \{(\varphi_3\alpha)(\varphi_6\beta)\} \\
\phi_3 &= \{(\varphi_3\beta)(\varphi_6\alpha)\} \\
\phi_4 &= \{(\varphi_3\beta)(\varphi_6\beta)\}
\end{aligned} \tag{39}$$

Uma maneira de se obter autofunções de spin a partir do conjunto (39) é utilizando o operador de projeção

$$\hat{O}_S = \prod_{S \neq S'} \frac{\hat{S}^2 - S'(S+1)}{S(S+1) - S'(S'+1)} \tag{40}$$

o qual fornece o valor zero operando em uma autofunção de spin com autovalor diferente de $S(S+1)$.

Neste exemplo das configurações (39), somente ϕ_1 e ϕ_4 são autofunções de spin com $S = 1$ e $M_S = 1$ e -1, respectivamente; a terceira autofunção ($M_S = 0$) é

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3). \tag{41}$$

A função singleto ($S = M = 0$) é ortogonal a este estado

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3). \tag{42}$$

Logo, dos quatro determinantes possíveis a partir de (37), somente uma combinação linear deles possui a simetria de spin desejada (eq. 42).

Portanto, considerando somente as excitações simples a partir de $3a_1$ teríamos cinco configurações, às quais estariam associados vinte determinates. Restringindo–se a simetria espacial, esse número se reduz a oito e, impondo-se a simetria de spin, somente dois. Com isto fica evidente a vantagem de se usar funções adaptadas à simetria na expansão CI.

Em termos das possíveis configurações adaptadas à simetria (CSF), a expansão CI pode ser escrita na seguinte forma

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j} \sum_{a,b} c_{ij}^a \Phi_{ij}^{ab} + \ldots, \tag{43}$$

onde Φ_0 é uma combinação linear de funções de referência e as funções $\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}$ são CSF onde os orbitais φ_i, φ_j, ... do estado de referência foram substituídos por novos orbitais φ_a, φ_b, ... Estas substituições são chamadas de excitações simples, duplas, etc., conforme o número de orbitais substituídos. A função de referência Φ_0 pode conter somente a configuração HF ou várias configurações. Quando Φ_0 for composto por diversas configurações, o método é conhecido como interação de configurações com multireferências (MR–CI).

Apesar do processo de adaptação à simetria reduzir drasticamente o número de determinantes a serem incluídos na expansão CI, na prática esse número ainda pode ser muito grande, dependendo do número de elétrons e do tamanho do conjunto base. Para uma redução adicional, deve–se incluir somente as configurações mais importantes, selecionando–as através de seus coeficientes, ou pela contribuição à energia total do sistema. Normalmente, a seleção é feita pelo critério energético, incluindo–se na expansão somente aquelas funções cuja contribuição para a energia total esteja acima de um determinado valor mínimo; isso é feito utilizando–se a teoria de perturbação de segunda–ordem de Rayleigh–Schrödinger.

A primeira etapa deste processo é a construção do Hamiltoniano de ordem zero

$$\hat{H}_0 = \sum_{CSF} |CSF >< CSF|\hat{H}|CSF >< CSF| \tag{44}$$

onde $|CSF >$ é cada uma das funções incluídas em (43). A parte do Hamiltoniano que define a perturbação é

$$\hat{H}_1 = \hat{H} - \hat{H}_0. \tag{45}$$

Tomando a função de ordem zero ($\Psi^{(0)}$) como sendo Φ_0, as contribuições de ordens superiores podem ser definidas como

$$\Psi^{(n)} = \sum_{CSF \neq 0} c_{ref}^{(n)} |CSF > . \tag{46}$$

Usando a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, o coeficiente de primeira ordem de um dada configuração é

$$c_{CSF}^{(1)} = -\frac{< CSF|\hat{H}|\Psi^{(0)} >}{< CSF|\hat{H}|CSF > - < \Psi^{(0)}|\hat{H}|\Psi^{(0)} >}, \tag{47}$$

e a energia em segunda ordem se reduz a

$$E_2 = -\sum_{CSF \neq 0} \left[\frac{| < CSF|\hat{H}|\Psi^{(0)} > |^2}{< CSF|\hat{H}|CSF > - < \Psi^{(0)}|\hat{H}|\Psi^{(0)} >} \right] \tag{48}$$

Analisando a equação (47) pode-se concluir que somente serão incluídas configurações que, na aproximação em primeira ordem, tenham ao menos um elemento de matriz com as configurações do estado de referência diferente de zero. Este subconjunto de configurações é chamado de "first order interacting space". Como em $\hat{H}$ tem-se somente operadores de um e dois elétrons, serão incluídas somente excitações simples e duplas em relação ao espaço de referência $\Psi^{(0)}$. Usando a equação (48) pode-se eliminar da expansão CI algumas configurações que contribuam muito pouco para a energia do sistema. É importante frisar que no caso de $\Psi^{(0)}$ ser uma configuração HF de camada fechada, as configurações resultantes de excitações simples seriam automaticamente excluídas (*teorema de Brillouin*). No entanto, como o número destas excitações é pequeno, e por serem importantes no estudo de propriedades, elas são incluídas na expansão CI.

No início desta discussão, mencionou-se que os orbitais (χ_i) empregados para construir os determinantes de Slater utilizados na expansão CI (24) poderiam ser obtidos de diversas formas, sendo os orbitais canônicos HF os escolhidos em alguns casos. No entanto, sabe-se que quando estes orbitais são usados, a expansão (24) converge muito lentamente, isto é, é necessário incluir muitos termos. Por isso, mesmo utilizando os processos de adaptação à simetria e seleção de configurações descritos anteriormente, usando-se os orbitais HF a expansão CI pode ser muito grande. Fica então a pergunta: que tipo de orbital deve ser usado na expansão CI para que a sua convergência seja mais rápida?

Pode-se mostrar que a melhor escolha de spin-orbitais a serem usados em uma expansão CI são os spin-orbitais naturais. O uso desses orbitais acelera a convergência da expansão CI, ou seja, para se recuperar uma determinada parte da energia de correlação,

quando a expansão CI é escrita em termos de orbitais naturais ela contém menos termos do que quando se utiliza os orbitais HF.

2-3. Referências Bibliográficas

Além das referências da seção 1, as seguintes referências são recomendadas.

1. Roos, B. (1974). *The Configuration Interaction Method*, em *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics.* NATO–ASI–series. (G.H.F. Diercksen, B.T. Sutcliffe e A. Veillard, editores). D.Reidel Publising Company. Boston. USA.

2. Shavitt, I. (1977). *The Method of Configuration Interaction*, em *Methods of Electronic Structure Theory, Vol. 3.* (H.F.Schaefer III, editor). Plenum Press. NY, NY.

3. Siegbahn, Per E.M. (1991). *The Configuration Interaction Method.* European Summer-school in Quantum Chemistry. Tjornap, Suécia.

3. Análise Espectroscópica de Sistemas Diatômicos

O cálculo de constantes espectroscópicas pode ser considerado como umas das aplicações mais importantes da Química–Quântica. Para ilustrar como os métodos teóricos podem ser úteis na obtenção destas constantes vamos citar dois exemplos. Em primeiro lugar, existem certos casos para os quais os valores experimentalmente obtidos para algumas constantes não podem ser interpretados baseando–se nos modelos de estrutura eletrônica que o espectroscopista idealiza. Nestes casos, os métodos teóricos podem reproduzir diversos estados eletrônicos para o sistema estudado, fornecer as constantes espectroscópicas e gerar subsídios adicionais para interpretá–las, como por exemplo através de perturbações devido a estados eletrônicos não observados experimentalmente ou analisando–se a composição dos orbitais moleculares.

No entanto, com os recursos computacionais e os métodos teóricos disponíveis atualmente pode–se ir muito além do que foi exposto no parágrafo anterior. Por isso, outra importante aplicação dos métodos teóricos é que eles podem ser utilizados para complementar estudos espectroscópicos, por meio de cálculos de propriedades que não podem ser observadas experimentalmente, ou que foram determinadas de forma não conclusiva.

Em nosso grupo de pesquisa diversos sistemas diatômicos e poliatômicos têm sido estudados. Para estes sistemas, diversos estados eletrônicos foram descritos e um grande número de constantes espectroscópicas calculadas. Além disso, as transições eletrônicas possíveis foram descritas quantitativamente. Nesta seção, vamos mostrar brevemente como podemos obter algumas grandezas espectroscópicas usando as funções de onda eletrônicas obtidas teoricamente, restringindo a nossa discussão a sistemas diatômicos.

3-1. Funções de Onda Vibracionais e Rotacionais de Moléculas Diatômicas

Para obtermos as informações desejadas é necessário resolver a seguinte equação de

Schrödinger

$$H\Psi_i^T = E_i^T \Psi_i^T, \tag{49}$$

onde Ψ_i^T é a função de onda total correspondente ao estado i, e E_i^T a energia total deste mesmo estado. H é o operador Hamiltoniano molecular, podendo ser aproximado pela seguinte soma de operadores

$$H = T_N(\vec{R}) + T_{el}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}), \tag{50}$$

na qual $T_N(\vec{R})$ e $T_{el}(\vec{r})$ são os operadores de energia cinética nuclear e eletrônica, respectivamente. Os termos V_{ij} representam as energias potenciais de repulsão entre núcleos ($V_{NN}(\vec{R})$), atração entre elétrons e núcleos ($V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r})$) e repulsão eletrônica ($V_{ee}(\vec{r})$).

Na forma em que a equação (49) está escrita, é muito difícil de ser obter sua solução. Uma maneira de simplificar o problema é supor que os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser separados, pois sendo os elétrons muito mais leves que os núcleos o movimento eletrônico é muito mais rápido que o nuclear. Essa suposição constitui a base da aproximação de *Born–Oppenheimer* (BO),[11] segundo a qual a energia total aproximada (E_{ap}^T) pode ser escrita como uma soma de contribuições individuais envolvendo diferentes tipos de interações,

$$E_{ap}^T = E^{el} + G(v) + F(J), \tag{51}$$

onde E^{el} é a energia eletrônica, $G(v)$ a energia de vibração nuclear e $F(J)$ a energia de rotação da molécula no espaço.

Matematicamente, a aproximação de BO implica que os termos do Hamiltoniano (eq. (50)) correspondentes às diversas contribuições individuais descritas na eq. (51) comutam entre si e, portanto, a função de onda aproximada associada à expressão (51) pode ser escrita como um produto de duas funções

$$\Psi_i^{BO} = \Phi_{i,\Lambda,S,\Sigma}(\vec{r}, \vec{R})\chi_v(R, \Theta, \phi), \tag{52}$$

onde o primeiro termo é a função de onda eletrônica e o segundo a função vibro–rotacional. Λ é a projeção do momento angular orbital eletrônico no eixo internuclear, S é o momento

[11] Lefebvre–Brion, H. e Field, R. W. (1986), *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, NY, NY.

angular de spin e Σ sua projeção no eixo internuclear; R é a distância internuclear e os ângulos Θ e ϕ definem a orientação do eixo internuclear (fixo na molécula) em relação ao sistema de coordenadas fixo no laboratório; r representa as coordenadas dos elétrons no sistema fixo na molécula.

Como pode ser visto na equação (52) a função de onda eletrônica depende parametricamente da configuração nuclear, sendo obtida como solução da equação eletrônica de Schrödinger

$$[T_{el}(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{R},\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R})]\Phi_i(\vec{r},\vec{R}) = E_i^{el}(R)\Phi_i(\vec{r},\vec{R}). \tag{53}$$

O operador de energia cinética nuclear também pode ser separado em uma parte radial e outra angular e, portanto, $\chi_v(R,\Theta,\phi)$ pode ser escrita da seguinte forma

$$\chi_v(R,\Theta,\phi) = \chi_{v,J}(R)\mathcal{Y}_{J\Lambda M}, \tag{54}$$

onde $\mathcal{Y}_{J\Lambda M}$ é função de onda de um rotor rígido e $\chi_{v,J}(R)$ é a autofunção vibracional da equação radial nuclear de Schrödinger

$$\{T^N(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}[J(J+1) - \Omega^2] + E_i^{el}(R)\}\chi_{v,J}(R) = E^T\chi_{v,J}(R), \tag{55}$$

onde $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

Em suma, para facilitar a solução da equação de Schrödinger de um sistema molecular (eq. (49)) aplica-se a aproximação de Born-Oppenheimer, obtendo-se duas equações. A primeira delas (eq. (53)) nos fornece o potencial eletrônico ($E_i^{el}(R)$), que depende parametricamente da geometria nuclear (R). Resolvendo-se a eq. (53) para uma série de distâncias internucleares obtém-se uma função que é normalmente conhecida como curva de energia potencial. A seguir, a função $E_i^{el}(R)$ é utilizada para se resolver a equação nuclear radial de Schrödinger (eq. (55)), cuja solução fornece as autofunções vibracionais $\chi_{v,J}$ do sistema.

A equação (55) é resolvida numericamente pela técnica desenvolvida por Numerov.[12] Em primeiro lugar vamos reescrever a eq. (55) adaptando-a para um sistema diatômico

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{d}{dR}(R^2\frac{d\chi_{v,J}(R)}{dR}) + (E^T - V^{ef}(R))\chi_{v,J}(R) = 0, \tag{56}$$

[12]Hirst, D. M. (1990), *A Computational Approach to Chemistry*, Blackwell Scientific Publication, Oxford.

onde μ é a massa reduzida do sistema e $V^{ef}(R)$ é dado por

$$V^{ef}(R) = E_i^{el}(R) + \frac{h^2}{8\pi^2\mu R^2}[J(J+1) - \Omega^2]. \tag{57}$$

Definindo,

$$\chi_{v,J}(R) = \frac{1}{R}S(R), \tag{58}$$

a equação (56) pode ser reescrita como

$$\frac{d^2S(R)}{dR^2} + [E^T - V^{ef}(R)]S(R) = 0. \tag{59}$$

No método de Numerov a equação (59) é reescrita na forma de uma equação de diferenças de sexta-ordem

$$Y_{i+1} + Y_{i-1} - 2Y_i = h^2(V_i^{ef} - E)S_i, \tag{60}$$

onde h é o intervalo de integração, V_i^{ef} é o potencial efetivo (eq. (57)) no ponto de integração R_i e Y_i é dado por

$$Y_i = [1 - \frac{h}{12}(V_i^{ef} - E)]S_i, \tag{61}$$

sendo S_i inicialmente igual a uma solução não normalizada da equação de Schorödinger obtida, por exemplo, pelo método WKB

$$S_n = S_{n+1}exp(R_{n+1}\sqrt{V_{n+1}^{ef} - E} - R_n\sqrt{V_n^{ef} - E}) \tag{62}$$

Dado um valor estimado de E e a curva de energia potencial ($E_i^{el}(R)$) obtida resolvendo-se a equação eletrônica de Schrödinger para diversas distâncias internucleares entre R_{min} e R_{max}, o processo de integração da eq. (60) é iniciado em R_{max}, atribuindo-se um valor muito pequeno para a função de onda neste ponto (S_{n+1}), que é utilizado na equação (62) para se obter o valor de S_n. A partir de então, com o auxílio de (60) a integração é realizada caminhando-se para R menores ("inward integration") até se obter um valor máximo para S_i (S_i^{in}), localizado no ponto R_m. A seguir, iniciando-se em R_{min}, onde $S_0 = 0$ e S_1 assume um valor muito pequeno, a equação (60) é usada para integrar em direção de R maiores ("outward integration") até que o ponto R_m seja atingido, sendo S_i igual a S_m^{out}. Neste ponto (R_m) as

soluções S_m^{in} e S_m^{out} são normalizadas e a diferença entre os dois valores de energia (E_m^{in} e E_m^{out}, respectivamente) calculada da seguinte forma

$$\Delta E = \frac{(-Y_{m-1} + 2Y_m - Y_{m+1})/h^2}{\sum_{i=1}^{n} S_i^2} + (V_m^{ef} - E)S_m \tag{63}$$

Todo o processo descrito acima é repetido até que o valor de ΔE seja tão pequeno quanto o desejado. Finalmente, a função de onda é normalizada. Com este processo obtemos o conjunto de autofunções vibracionais ($\chi_{v,J}(R)$ e seus respectivos autovalores ($E_{v,J}$) que são as energias dos níveis vibracionais.

3-2. Cálculo de Constantes Espectroscópicas

Agora que já sabemos como obter as funções de onda vibro–rotacionais e suas respectivas energias, só nos resta calcular as constantes que nos interessam.[13] Normalmente o que se mede experimentalmente não são energias, e sim freqüências, sendo a diferença entre dois níveis vibracionais expressa da seguinte forma

$$\Delta G_{v+1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e + \omega_e y_e[1 + 3(v + 1/2)^2] + \omega_e z_e[1 + 4(v + 1/2) + 6(v + 1/2)^2 + 4(v + 1/2)^3] \tag{64}$$

Portanto, com o auxílio da equação (64) pode–se obter os valores das constantes vibracionais (ω_e, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e $\omega_e z_e$) por ajuste de mínimos quadrados.

Da mesma forma, para uma transição puramente rotacional, a diferença de energia entre dois níveis rotacionais é dada por

$$F_v(J+1) - F_v(J) = 2(J+1)B_v - 4(J+1)^3 D_v \tag{65}$$

a partir da qual as constantes rotacionais B_v e D_v também são obtidas por ajuste de mínimos quadrados.

A partir de um conjunto de valores para B_v e D_v envolvendo vários níveis vibracionais, as constantes vibro–rotacionais (B_e, α_e, γ, D_e e β_e) são obtidas a partir das seguintes ex-

[13] Herzberg, G. (1950), *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, NY,NY.

pressões

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma(v + 1/2)^2 \tag{66}$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + 1/2) \tag{67}$$

3-3. Probabilidades de Transição

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o momento de transição eletrônico (R_e) envolvendo um estado eletrônico superior ($\Lambda', S'\Sigma'$) e um inferior ($\Lambda'', S''\Sigma''$) é obtido da seguinte forma[14]

$$R_e =< \Lambda', S'\Sigma' | \sum_i z_i | \Lambda'', S''\Sigma' >, \tag{68}$$

para o caso de $\Delta\Lambda = 0$ (transições paralelas), ou

$$R_e =< \Lambda', S'\Sigma' | \sum_j \frac{1}{\sqrt{2}}(x_j \pm iy_j) | \Lambda'', S''\Sigma' >, \tag{69}$$

quando $\Delta\Lambda = \pm 1$ (transições perpendiculares).

Utilizando os momentos de transição definidos acima e as funções de onda vibrorotacionais obtidas resolvendo-se a equação nuclear radial de Schrödinger, a probabilidade de transição $A_{v',J';v'',J''}$ (coeficiente A de Einstein) radiativa espontânea (em s^{-1}) de um estado excitado (n', v', J', Σ') com energia E' para um estado (n'', v'', J'', Σ'') com energia E'' é dada por

$$A_{v',J';v'',J''} = \frac{64\pi^4 e^2 a_0^2}{3h} \nu^3_{v',J';v'',J''} \frac{S_{J',J''}}{2J' + 1} \tag{70}$$

onde $\nu_{v',J';v'',J''}$ é a diferença de energia entre os níveis vibrorotacionais $v'J' - v''J''$ (cm^{-1}) e $S_{J'J''}$ é a intensidade de linha definida como

$$S_{J'J''} = | < \chi_{v'J'} | R_e | \chi_{v''J''} > |^2 \mathcal{S}_{J'J''} \tag{71}$$

com R_e em ea_0, e $\mathcal{S}_{J'J''}$ representando o fator de Hönl-London.

O tempo de vida radiativa ($\tau_{v'J'}$, em segundos) do estado (n', v', J', Σ') é igual a

$$\tau_{v'J'} = \frac{1}{\sum_{v'J'} A_{v'J',v''J''}}. \tag{72}$$

[14] Larsson, M. (1983), *Astron. Astrophys.*, **128**, 291.

Para o caso de uma transição eletrônica–vibracional, a probabilidade de transição média é dada por

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4 e^2 a_0^2}{3h} \nu^3_{v',v''} \frac{2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2-\delta_{0,\Lambda'}} | < \chi_{v',J'} | < R_e(R) > |\chi_{v'',J''} > |^2 \tag{73}$$

onde $\nu_{v'v''}$ é o valor médio para a freqüência de transição da banda vibracional. O fator $(2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})/(2-\delta_{0,\Lambda'})$ é igual a 1.0 para todas as transições, exceto para transições $\Sigma \rightarrow \Pi$ quando é igual a 2.0. Os valores de $R_e(R)$ são obtidos das equações (68) e (69).

O correspondente tempo de vida radiativa ($\tau_{v'}$, em segundos) do estado $n'v'$ é obtido diretamente de (73)

$$\tau_{v'} = \frac{1}{\sum_{v''} A_{v'v''}}. \tag{74}$$

Para transições vibro–rotacionais em estados $^1\Sigma^+$, a probabilidade de transição total é dada por

$$A_{v'J'} = \frac{1}{2J'+1}\{J' \sum_{v''=0}^{v'} A_{v'J';v'',J'-1} + (J'+1) \sum_{v''=0}^{v'-1} A_{v'J';v'',J'+1}\} \tag{75}$$

Finalizando, é importante ressaltar que quando se usa orbitais do tipo Slater como base atômica nos cálculos de funções de onda calculadas por métodos *ab-initio*, obtém-se funções para $\Lambda_+ = +|M_L|$ e $\Sigma = S$, resultando, assim, Π_+ e Π_- como estados degenerados, e o mesmo ocorrendo com Δ_{+2} e Δ_{-2}. Quando se utiliza funções base Gaussianas Cartesianas, obtém-se como autofunções degeneradas Π_x e Π_y, e $\Delta_{x^2-y^2}$ e Δ_{xy}. Portanto, deve-se tomar cuidado ao se comparar valores de momento de transição. No caso de transições $\Pi \leftrightarrow \Sigma$, a relação entre os valores de R_e obtidos utilizando bases atômicas do tipo Slater e Cartesianas Gaussianas é dada por

$$< \Pi_+ | \frac{x+iy}{\sqrt{2}} | \Sigma > = < \Pi_x | x | \Sigma > \tag{76}$$

e para transições $\Delta \leftrightarrow \Pi$

$$< \Delta_{+2} | \frac{x+iy}{\sqrt{2}} | \Pi_+ > = \sqrt{2} < \Delta_{x^2-y^2} | y | \Pi_x > \tag{77}$$

Essas relações mostram a conveniência de se utilizar as definições de R_e dadas pelas equações (68) e (69).

4. Espectroscopia Fotoeletrônica

Nas próximas seções discutiremos a aplicação do método ab–initio MRSD–CI ao estudo de espectroscopia fotoeletrônica. Nesta técnica, um feixe de luz monocromático é dirigido a uma amostra e os elétrons com energia inferior à dos fótons incidentes são ionizados. Estes elétrons são recolhidos e analisados por um detector, gerando uma série de linhas cuja intensidade e posição dependem de propriedades diretamente relacionadas à natureza dos orbitais moleculares dos quais eles foram removidos. Assim, esta técnica é uma ferramenta poderosa para se obter informações quantitativas sobre os orbitais moleculares dos sistemas que se deseja estudar.

Uma boa introdução aos conceitos teóricos e técnicas experimentais necessários para a compreensão deste tipo de espectroscopia é encontrado no livro de Eland (1984). Nele é apresentada uma discussão bastante sucinta de como os métodos teóricos podem ser úteis para a interpretação dos espectros fotoeletrônicos, além de vários exemplos muito ilustrativos de aplicações desta técnica ao estudo de sistemas atômicos e moleculares. Além disso, o livro serve como uma fonte de referência para muitos trabalhos originais publicados em diversas revistas, nos quais detalhes de interpretação dos dados podem ser encontrados. Outros dois livros clássicos também devem ser recomendados. O de Ballard (1978), que além de descrever de uma forma bem clara a parte teórica, também contém vários exercícios e apêndices nos quais alguns detalhes podem ser esclarecidos. O outro livro é o de Turner et al. (1970), que foi o primeiro livro desta área, no qual podem ser encontrados vários espectros de compostos simples. Outra leitura bastante interessante é o artigo do Schwartz (1977). Apesar de não discutir aspectos experimentais, ele descreve muito bem as dificuldades teóricas que devem ser transpostas para se obter boa concordância com os resultados experimentais.

4-1. Introdução

A incidência de luz sobre uma determinada espécie química pode causar basicamente dois efeitos, e. g. , o deslocamento de um elétron de um orbital ocupado para um vazio

(excitação) ou, se a luz tiver energia suficiente, a remoção do elétron desta espécie, sendo este processo conhecido como fotoionização. Simbolicamente, ele pode ser representado pela equação

$$M + h\nu \rightarrow M^{+} + e^{-} \tag{78}$$

onde M representa a espécie que será ionizada (átomo ou molécula). Neste caso, parte da energia do fóton é utilizada para vencer a energia de ligação (I_j) e, se a espécie for atômica, o restante da energia aparecerá como energia cinética do elétron removido (EC)

$$EC = h\nu - I_j. \tag{79}$$

Os fotoelétrons removidos podem ser separados de acordo com a energia cinética que possuem, utilizando-se um analisador de elétrons, detectados, e os sinais obtidos impressos, gerando os espectros fotoeletrônicos, técnica conhecida como *espectroscopia fotoeletrônica (PES)*. O espectro fotoeletrônico nada mais é que um registro do número de elétrons detectados com determinadas energias, representados por uma série de picos que aparecem em regiões correspondentes à energia cinética dos elétrons removidos, que por sua vez está diretamente relacionada ao potencial de ionização, I_j, do sistema através da equação(79). Se a espécie for molecular, existem possibilidades adicionais de excitações vibracionais e rotacionais, o que reduz a energia dos fotoelétrons a

$$EC = h\nu - I_j - E^{\star}_{vib}. \tag{80}$$

Neste caso, o espectro pode conter uma estrutura vibracional[15] para cada elétron ionizado, sendo o sistema de linhas correspondente à ionização de um único orbital molecular conhecido como uma banda.

A energia da luz incidente, $h\nu$, determina o tipo de elétron que será removido. Neste ponto é importante que saibamos distinguir entre elétrons de valência e do caroço, em PES. Elétrons de caroço são aqueles com energia de ligação (EL) da ordem de algumas centenas de eletrons-volt (no caso de elementos do primeiro e segundo períodos da tabela periódica), sendo estudados utilizando-se fontes de raios-X (Mg ou Al κ_α, com energias de 1254 eV e 1487

[15] A estrutura rotacional não é resolvida em PES.

eV, respectivamente), sendo a técnica conhecida como XPS. Como as energias dos elétrons $1s$ diferem consideravelmente de um átomo para o outro, devido a diferenças na carga nuclear, a XPS pode ser usada tanto para análises qualitativas como quantitativas. Por isso, a XPS normalmente é conhecida pelas iniciais ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), sendo que espectrofotômetros deste tipo são disponíveis comercialmente.

Elétrons de valência possuem energia de ionização (PI) da ordem de dezenas de elétrons-volt e neste caso a fonte utilizada é um tubo de descarga de gás hélio, no qual a maior parte da radiação é proveniente da transição do estado $1s2p\ ^1P$, He I (hélio neutro), para o estado fundamental, cuja linha de emissão ocorre em 584 Å (21,2 eV).

É importante salientar que os termos potencial de ionização (PI) e energia de ligação (EL) podem ser usados indiscriminadamente; no entanto, freqüentemente se usa PI para ionização de elétrons de baixa energia (valência) e EL para os de alta energia (caroço).

Desta breve introdução podemos concluir que a PES é uma técnica muito poderosa que correlaciona resultados teóricos e experimentais. A partir de uma análise detalhada dos dados pode-se obter informações importantes sobre a natureza do orbital molecular do qual o elétron foi removido, e. g. , ligante, antiligante ou não-ligante.

Nesta tese mostraremos como esta técnica pode ser utilizada para se obter informações sobre a natureza dos orbitais moleculares de valência da espécie BeC, simulando o espectro fotoeletrônico com resolução vibracional. Além disto, pretendemos também dar um exemplo claro e objetivo da importância da ferramenta teórica para o estudo de mais uma técnica espectroscópica.

4-2. Teorema de Koopmans e Energias Orbitais

O processo de ionização é muito rápido, sendo necessários aproximadamente $10^{-15}s$ para remover um elétron de um orbital molecular e levá-lo para bem distante do íon formado. O tempo médio de vibração de núcleos atômicos em um molécula é da ordem de $10^{-13}s$. Portanto, pode-se considerar que a distância internuclear não varia durante a transição, e o processo de ionização seja representado por uma linha vertical em um diagrama de energia

potencial. Isto é, pode-se considerar que a geometria do cátion e da molécula são as mesmas; o potencial de ionização obtido desta forma é conhecido como *potencial de ionização vertical.*

Os picos obtidos por ionização de elétrons das camadas de valência normalmente são muito bem resolvidos. Em sistemas de camada fechada, cada elétron de valência removido origina somente um estado iônico, o que implica que para cada orbital molecular corresponde uma única banda. Os picos originados a partir da ionização de elétrons de valência são conhecidos como *picos principais.*

O modelo teórico mais simples que correlaciona o potencial de ionização de uma espécie com a natureza do orbital de onde o elétron é retirado é conhecido como *Teorema de Koopmans (TK).* Segundo este teorema, a diferença de energia entre um íon com $(2n-1)$-elétrons e a espécie neutra com $(2n)$-elétrons é igual ao negativo da energia SCF, $-\varepsilon_i$, do orbital duplamente ocupado no estado fundamental e unicamente ocupado no íon. Esta diferença é, também, numericamente igual ao potencial de ionização do sistema, e. g.

$$\Delta E_i = E^+ - E^0 = -\varepsilon_i = PI \tag{81}$$

Associada a esta definição de potencial de ionização estão duas aproximações importantes. A primeira delas é inerente ao método SCF, ou seja, a energia de correlação dos sistemas não é considerada; a segunda, conhecida como aproximação do *orbital congelado*, está diretamente ligada ao TK. Conforme podemos observar na equação (81), considerar o PI como sendo igual ao negativo da energia orbital implica em supor que a remoção de um elétron do sistema não afeta em nada a energia dos outros elétrons, isto é, os orbitais moleculares da espécie neutra e do íon são os mesmos.

Estes efeitos contribuem de forma oposta para o PI do sistema. Como a energia de correlação é sempre maior para sistemas com maior número de elétrons, não considerá-la implica em obter valores de PI menores do que os verdadeiros. No entanto, os elétrons contidos em um cátion são menos estabilizados do que na molécula neutra; isto é, como os orbitais utilizados para descrever o sistema com $(2n-1)$-elétrons não foram otimizados, a energia obtida para o íon dentro da aproximação do orbital congelado é maior do que a que seria obtida caso os orbitais fossem otimizados através de um novo cálculo SCF-MO para o íon. Portanto, supor que os orbitais moleculares são iguais para as espécies iônica e neutra

implica em obter valores de PI maiores do que os reais. Em alguns sistemas estes efeitos podem contribuir com a mesma ordem de grandeza, fornecendo bons resultados para o PI através do TK.

Apesar destes pontos negativos, este modelo extremamente simples é muito importante, podendo ser utilizado em aplicações qualitativas, ou como ponto inicial para tratamentos mais rigorosos.

Existe, ainda, um outro ponto que deve ser considerado. Na formulação da teoria SCF–MO, os orbitais moleculares são construídos a partir de combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). Portanto, a base atômica utilizada dever ser suficientemente flexível para descrever com igual precisão tanto a espécie neutra como a iônica, o que implica na utilização de extensos conjuntos base. Um teste simples de ser realizado para se verificar a qualidade da base atômica é confrontar os resultados SCF com os obtidos através de métodos numéricos (HF–numérico), quando estes forem disponíveis para o sistema em estudo. Diferenças entre os dois valores da ordem de 10^{-3} u. a. indicam que o conjunto base escolhido é suficiente. Quando os resultados numéricos não forem acessíveis, recomenda–se que a base atômica utilizada seja no mínimo um conjunto dupla–zeta com as devidas funções de polarização.

Para sistemas com camadas abertas, a correspondência de um orbital molecular para cada banda não é mantida porque diferentes acoplamentos dos elétrons contidos na camada aberta podem resultar em diferentes estados iônicos. Neste caso, não se deve utilizar o método RHF, sendo necessário aplicar alguma metodologia desenvolvida especialmente para este tipo de sistema.

Outro ponto desfavorável à utilização do TK para se obter o PI é que nem sempre o método SCF–MO é capaz de fornecer a ordem energética correta dos orbitais moleculares.

4-3. Inclusão da Relaxação: o cálculo da energia de reorganização.

Dentro do modelo SCF–MO a energia de reorganização do sistema devido à remoção de um elétron pode ser calculada realizando–se um novo cálculo SCF–MO para o íon, e usando

a expressão

$$\Delta E_{SCF} = E^{+}_{SCF} - E^{0}_{SCF} \tag{82}$$

para se obter o valor do potencial de ionização, ao invés de $-\varepsilon_i$.

Desta forma, supondo-se que a base atômica seja suficientemente extensa, as diferenças entre os valores de ΔE_{SCF} e os valores experimentais do PI são atribuídos exclusivamente a diferenças entre as energias de correlação dos sistemas em estudo.

Apesar desta ser a forma mais precisa de se obter o PI utilizando o modelo SCF-MO, ela ainda possui sérios problemas técnicos e práticos. Em primeiro lugar, este método é falho quando se estuda vários estados iônicos de uma mesma simetria, localizados na mesma região do espaço, o que é conhecido como quase-degenerescência. Neste caso, utilizando-se o modelo de uma única configuração torna-se praticamente impossível obter uma função de onda SCF, devido à tendência de colapso variacional na direção da configuração de menor energia deste sistema. Neste caso, a solução seria utilizar um modelo multiconfiguracional (MCSCF), no qual seriam utilizadas tantas configurações quantas fossem necessárias para se obter as n mais baixas energias verdadeiras do sistema.

O segundo problema surge quando, mesmo utilizando-se vários estados eletrônicos de energia mais baixa para uma dada simetria, o efeito de correlação é diferente para os diversos estados. Neste caso, o método pode não ser capaz de prever a ordem correta dos PIs.

Portanto, quando se deseja estudar os PIs de um sistema deve-se utilizar não somente métodos capazes de descrever a reorganização do sistema devido à remoção de elétrons, mas também considerar a possibilidade de aplicar métodos que considerem a energia de correlação.

4-4. Métodos que Incluem a Correlação Eletrônica

Conforme discutido anteriormente, o uso de métodos capazes de recuperar a energia de correlação dos sistemas é de fundamental importância para se obter valores precisos de PIs.

No início desta tese discutimos, de uma forma geral, o conceito de energia de correlação, e a sua importância para o estudo de sistemas de interesse químico. Além disso, o método

interação de configurações, como uma alternativa para se incluir estes efeitos na função de onda do sistema, também foi abordado. O leitor mais interessado neste assunto pode recorrer àquela seção para encontrar detalhes sobre este assunto.

4-5. A Estrutura Vibracional nos Espectros Fotoeletrônicos

No início deste capítulo frisamos a utilidade da espectroscopia fotoeletrônica na compreensão da natureza dos orbitais moleculares. Neste sentido, a análise da estrutura vibracional é de fundamental importância.

Já foi dito anteriormente que, no caso de espectros fotoeletrônicos moleculares, cada banda pode ser constituída por uma série de linhas, devido às diferentes possibilidades de excitações vibracionais. A forma do espectro depende do tipo de orbital do qual o elétron é removido.

De uma maneira bastante simplificada, a energia vibracional de um sistema diatômico é expressa da seguinte forma

$$E_{vib} = (v + 1/2)h\nu, \tag{83}$$

onde v é o número quântico vibracional, e ν a freqüência de vibração da ligação,

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{K}{\mu}\right)^2 \tag{84}$$

com K representando a constante de força da ligação e μ a massa reduzida do sistema.

Suponha que o elétron ionizado saia de um orbital ligante. Neste caso, a constante de força da ligação do íon é menor do que a da molécula, diminuindo a freqüência de vibração. Analisando o espaçamento das linhas do espectro pode-se obter ν para o íon e compará-la com o valor da espécie neutra. Se o ν_{ion} for menor que o $\nu_{molécula}$, então o orbital de onde o elétron foi retirado é ligante, e vice-versa.

Outro aspecto que deve ser observado é a intensidade relativa das linhas vibracionais de uma banda, que podem ser analisadas baseando-se no fator de *Franck-Condon (FFC)*, segundo o qual a intensidade relativa de uma transição é proporcional ao quadrado da integral de recobrimento entre as funções de onda vibracionais do estado fundamental ($\chi_{v''}$) e excitado

$(\chi_{v'})$

$$FFC \propto |< \chi_{v'} \mid \chi_{v''} |^2 \tag{85}$$

Portanto, a transição mais intensa será aquela para a qual o recobrimento das funções de onda vibracionais dos estados correspondentes for maior.

Vamos supor que o elétron seja removido de um orbital não–ligante. Logo, as curvas de potencial da molécula e do íon serão praticamente paralelas, e as distâncias de equilíbrio as mesmas. Portanto, segundo o FFC, a transição mais intensa será aquela para a qual não há mudança no número quântico vibracional. Como a molécula está no estado fundamental, esta transição corresponde a $v'' = 0 \leftarrow v' = 0$, que é a linha na posição de maior energia da banda[16].

No entanto, quando se remove um elétron de um orbital ligante, ou anti–ligante, ocorre uma mudança na posição de equilíbrio em relação à molécula neutra. Neste caso, FCF maiores corresponderão a transições do estado fundamental ($v'' = 0$) para estados vibracionais excitados do íon. Logo, a linha de maior intensidade estará situada em uma região de menor energia.

A posição da linha mais intensa de uma banda revela também o valor do *potencial de ionização vertical* do sistema, uma vez que ela corresponde à situação em que as distâncias de equilíbrio do íon e da molécula são as mesmas. Por outro lado, o *potencial de ionização adiabático* corresponde à primeira linha da banda (localizada na região de maior energia).

Portanto, associando–se as informações extraídas da análise de um espectro fotoeletrônico com resolução vibracional (e.g. espaçamento e intensidades das linhas vibracionais de uma banda) e as distâncias de equilíbrio dos diversos estados espectroscópicos do íon, com as informações disponíveis para a espécie neutra, importantíssimas informações sobre o caráter dos orbitais moleculares podem ser obtidas.

[16]O que se mede em PES é a energia do elétron emitido. Portanto, uma transição de $v'' = 0$ para $v' = 0$ é a que requer a menor energia, sendo, portanto, emitido um elétron com maior energia do que a das outras transições ($1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 0$, etc.).

4-6. Referências Bibliográficas

1. Eland, J.H.D. (1984). *Photoelectron Spectroscopy*, 2nd edition. Butterworths, London, England.

2. Ballard, R.E. (1978). *Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory.* Adam Hilger Ltd., Bristol.

3. Turner, A.D., Baker, A.D., Baker, C., Brundle, C.R. (1970). *Molecular Photoelectron Spect copy.* Wiley, London.

4. Schwartz, M.E. (1977). *Electron Spectroscopy*, em *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 4*, (H.F.Schaefer III, editor), Plenum Press, N.Y., NY.

5. O Gradiente de Campo Elétrico

Até agora discutimos algumas formas de minimizar os problemas que surgem quando tentamos descrever o comportamento dos elétrons em sistemas moleculares de tal modo a obtermos métodos que possam ser utilizados para estudar diferentes aspectos da espectroscopia eletrônica.

No entanto, os mesmos métodos descritos anteriormente podem ser empregados para o estudo de estruturas hiperfinas e para as quais algumas propriedades nucleares são importantes, como é o caso do gradiente de campo elétrico ao redor de um determinado núcleo em um molécula.

Sem dúvida nenhuma o livro de Townes e Schawlow (1975) sobre espectroscopia de microondas é um clássico nesta área. Outro livro no qual a estrutura hiperfina de vários sistemas é discutida, inclusive fazendo comparações entre resultados obtidos por método teóricos (SCF, IC) e experimentais, é o de Weltner (1983). Além destes, podemos citar o livro de Lucken (1969), que também discute aspectos teóricos (em nível SCF) e experimentais relevantes à determinação de constantes de acoplamentos quadrupolares e, finalmente, o de Davies (1967) que coloca mais ênfase no tratamento teórico.

5-1. Introdução

Em 1935, Schüler and Schmidt[17] observaram que a estrutura atômica hiperfina de dois isótopos de európio (^{151}Eu e ^{153}Eu) não obedecia as regras de Landé, as quais foram obtidas supondo-se que o núcleo atômico era muito pequeno e de simetria esférica. Para explicar suas observações, Schüler e Schmidt propuseram uma nova propriedade nuclear, representando um desvio da esfericidade, chamada posteriormente de **quadrupolo**. Em moléculas, estes fenômenos foram observados pela primeira vez em torno de 1940, por Zacharias, em estudos com D_2 e HD.

[17]Schüler, H. e Schmidt, T. (1935), *Z. Phys.*, **94**, 457.

Logo após a publicação destes resultados, Casimir[18] apresentou uma análise teórica para os fenômenos observados nos espectros de europio correlacionando as interações quadrupolares e espectroscopia atômica e molecular com a física nuclear. Casimir explicou a estrutura hiperfina em termos de interações entre o núcleo com momento quadrupolar elétrico nuclear, **Q**, e spin, **I**, e o gradiente de campo elétrico (**q**) produzido pelos elétrons vizinhos ao núcleo; o produto eqQ/h é conhecido como constante de acoplamento quadrupolar.

Portanto, a determinação de constantes de acoplamento quadrupolar pode trazer informações úteis a respeito da estrutura eletrônica e molecular de substâncias contendo núcleos quadrupolares, uma vez que esta quantidade está relacionada diretamente à distribuição de carga ao redor do núcleo. Por exemplo, medindo o valor de eqQ/h em uma série de compostos contendo um núcleo comum, pode-se comparar os valores relativos de q, obtendo-se assim uma idéia de como a distribuição eletrônica varia dentro da série em estudo.

Do ponto de vista do químico, interessado em estudar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas, o problema se resume a combinar valores de constantes de acoplamento quadrupolar e momento quadrupolar nuclear para se obter valores de gradientes de campo elétrico e, a partir destes, estudar a estrutura eletrônica.

As interações quadrupolares podem ser medidas em amostras gasosas, líquidas ou sólidas: em amostras gasosas, através de espectroscopia atômica de alta resolução, ou espectroscopia molecular na região de microondas; em líquidos, através de estudos de soluções em mesofases orientadas, ressonância magnética nuclear de moléculas parcialmente alinhadas via anisotropia magnética, ou com moléculas polares aplicando-se um campo elétrico externo. Em sólidos, essas interações podem ser medidas diretamente, até mesmo em pós, e sem qualquer campo magnético. O principal problema associado aos métodos experimentais, com exceção das medidas diretas, é conhecido como fator de Sternheimer.[19] Este fator se deve à deformação da nuvem eletrônica dos elétrons do caroço, causada pelo gradiente de campo elétrico e pelo momento quadrupolar nuclear.

Os métodos experimentais existentes atualmente permitem obter valores precisos de

[18]Casimir, H. B. G. (1963), *On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons*, W. H. Freeman, San Francisco.

[19]R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 736.

eqQ/h porém, devido ao fator de Sternheimer, o momento quadrupolar (Q) dificilmente é obtido experimentalmente com a precisão desejada, a não ser em experimentos envolvendo medidas de valores absolutos de Q, como por exemplo no caso de espalhamento núcleo–núcleo em um campo de Coulomb, no qual a contribuição quadrupolar pode ser calculada precisamente. Contudo, esta técnica é restrita aos átomos mais leves.

Neste ponto o químico teórico entra em ação. Os sofisticados métodos teóricos, existentes nos dias de hoje, permitem obter funções de onda com alta exatidão, a partir das quais valores de gradiente de campo elétrico podem ser obtidos. Desta forma, combinando–se os valores teóricos de q com os experimentais para eqQ/h, calcula–se Q para um determinado núcleo. Como o momento quadrupolar nuclear é um propriedade intrínsica do estado em que o núcleo se encontra, e quase sempre ele está no estado fundamental, Q pode ser considerado um constante. Então, uma vez obtido um valor exato para Q de um determinado núcleo, poderão ser determinados diferentes valores de gradiente de campo elétrico para um mesmo núcleo em diversas moléculas e a partir dai estudar a estrutura eletrônica dos compostos em questão.

Portanto, tendo em mente a importância que a química teórica possui na determinação de valores precisos de Q, resta saber como calculá–los. A seguir mostraremos, sucintamente, como q é definido, como ele está relacionado com Q, e como ele pode ser calculado. Na seção Resultados, aplicaremos a teoria a um problema real, mostrando a importância do conjunto base utilizado para o cálculo, a influência da energia de correlação no valor calculado de q, além de mostrar que a forma pela qual as contribuições vibracionais e rotacionais estão sendo incorporadas por alguns autores não é correta. Para resolver este problema, propomos uma nova maneira de se calcular tais correções.

5-2. A Expansão Multipolar

Para se obter as expressões matemáticas que descrevem os diversos multipolos, é necessário analisar o potencial elétrico de uma determinada distribuição de carga. De uma forma geral, o potencial $\phi(r)$ em um ponto P gerado por uma distribuição de carga ($\rho(\vec{r})$) é

dada por

$$\Phi(r) = \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3\vec{r'} \tag{86}$$

O termo $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r'}|}$ pode ser expandido em termos dos harmônicos esféricos da seguinte forma

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l(\cos\alpha), \tag{87}$$

onde α é o ângulo entre $\vec{r}$ e $\vec{r'}$.

Se, $\rho(\vec{r'}) = 0$ para $|\vec{r'}| > R$, então para $r > R$ tem-se

$$\Phi(r) = \sum_{l,m} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Q_l^{m^*} \frac{Y_l^m(\theta, \phi)}{r^{l+1}}, \tag{88}$$

com os termos $Q_l^{m^*}$ conhecidos como momentos multipolares (dipolo, quadrupolo, octupolo, etc), dados por

$$Q_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \rho(\vec{r'}) r'^l Y_l^m(\theta', \phi') d^3\vec{r'}. \tag{89}$$

Um caso particularmente interessante de ser estudado é aquele para o qual a distribuição de carga possui simetria axial (ρ^a). Neste caso a distribuição de carga pode ser escrita da seguinte forma

$$\Phi^{axial}(r) = \sum_l Q_l^0 \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \frac{P_l(\cos\theta)}{r^{l+1}} \tag{90}$$

onde

$$Q_l^0 \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} = \int \rho^a(\vec{r'}) r'^l P_l(\cos\theta') d^3\vec{r'} \tag{91}$$

Antes de prosseguirmos analisando a expansão multipolar em um sistema cuja densidade de carga apresenta simetria axial, vale a pena identificar alguns termos da expansão multipolar com grandezas conhecidas.

A menos de uma constante, os termos da expansão multipolar podem ser expressos da seguinte forma

$$Q_l = \int \rho^a(r') r'^l P_l(\cos\theta') d^3\vec{r'} \tag{92}$$

No caso de $l = 1$, obtemos o momento de dipolo

$$Q_1 = \mu = \int \rho^a(r')r' \cos\theta' d^3\vec{r'} \tag{93}$$

e para $l = 2$,

$$Q_2 = \Theta = \int \rho^a(\vec{r})r'^2 \left(\frac{3\cos^2\theta' - 1}{2}\right) d^3\vec{r'} \tag{94}$$

que é normalmente conhecido como *momento quadrupolar*. É importante ressaltar que o momento multipolar na forma em que foi definido na equação (89) é um tensor esférico irredutível de ordem l. No caso de distribuições de carga com simetria axial, os termos não diagonais do momento quadrupolar são iguais a zero, e

$$\Theta_{xx} = \Theta_{yy} = -\frac{1}{2}\Theta_{zz}, \tag{95}$$

uma vez que o traço do tensor é zero. Por definição, o momento quadrupolar é expresso como

$$\Theta = \Theta_{zz}, \tag{96}$$

sendo escrito da forma apresentada em (94).

Agora que já sabemos expressar um potencial em termos dos componentes multipolares, vamos estudar o momento quadrupolar. No caso de $\rho(r)$ ser a densidade de carga nuclear (com sinal positivo), o momento quadrupolar desta distribuição de carga é definido a partir da equação (94) como ($-e$ é a carga do elétron)

$$eQ = \Theta = e\int \rho_N^a(\vec{r})r'^2 \left(\frac{3\cos^2\theta' - 1}{2}\right) d^3\vec{r'} \tag{97}$$

Como pode ser visto, Q possue dimensões de área, sendo da ordem de grandeza da seção de choque nuclear $(10^{-14})^2$ ou 10^{-28}m^2, o que define uma unidade conhecida como *barn*, igual a 100 fm^2. Para um núcleo leve, por exemplo deutério, $Q = +2,86\ mb$ (0,286 fm^2); para um núcleo pesado como ^{223}Ra, $Q = 1200\ mb$ (120 fm^2).

Observando a eq. (97) podemos tirar uma conclusão importante imposta pela simetria da densidade de carga nuclear. É claro que o núcleo que apresentar uma distribuição de carga simetricamente esférica, não possuirá momento quadrupolar, uma vez que o valor de $3z^2$ será igual a r^2 $(x^2 + y^2 + z^2)$, tornando o integrando igual a zero. O que determina a simetria da distribuição de carga nuclear é o valor do número quântico de spin nuclear **I**. Os

prótons e nêutrons possuem spin 1/2 e, dependendo de como os spins estiverem acoplados, o spin total, **I**, será ou não igual a zero. Se todos os spins estiverem emparelhados, o spin total será igual a zero, e a distribuição de carga será simétrica. Se um único núcleon estiver desemparelhado, ($I = 1/2$), gerando um momento dipolar nuclear, μ, a distribuição de carga ainda será simétrica e, portanto, o núcleo não apresentará momento quadrupolar. No entanto, quando $I \geq 1$, a distribuição de carga nuclear não será esfericamente simétrica e o núcleo possuirá um momento quadrupolar Q. Na prática, Q é uma medida de como a distribuição de carga nuclear se desvia da esfericidade. Se a distribuição de carga for alongada na direção de I, então $Q \geq 0$; por outro lado, $Q < 0$ se a distribuição de carga for achatada.

Como foi dito no início desta seção (seção 5-1., pg. 38), a interação entre o momento quadrupolar nuclear e o gradiente de campo elétrico produzido pelos elétrons vizinhos ao núcleo é responsável pela estrutura hiperfina observada por Schüler e Schmidt. Para calcular o valor da energia desta interação, vamos começar estudando o caso particular de um átomo, no qual o gradiente de campo elétrico q na posição do núcleo é devido somente à distribuição de carga dos elétrons.

Neste caso, a energia de interação H_{EQ} entre o momento quadrupolar elétrico nuclear e o potencial eletrostático V_e gerado pelos elétrons é dada por

$$H_{EQ} = B\frac{\frac{3}{2}\vec{I}\vec{J}(2\vec{I}\vec{J}+1) - \vec{I}^2\vec{J}^2}{2I(2I-1)J(2J-1)} \tag{98}$$

onde B é a constante de acoplamento quadrupolar, dada por

$$B = eQ < \frac{\partial^2 V_e}{\partial z^2} > \tag{99}$$

e $\vec{I}$ e $\vec{J}$ representam o momento angular de spin nuclear e momento angular eletrônico total, respectivamente; onde o termo $< \partial^2 V_e/\partial z^2 >$ é o gradiente de campo elétrico médio sobre o núcleo produzido pelos elétrons.

O potencial eletrostático em um núcleo localizado na origem do sistema de coordenadas devido a um densidade de carga eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ contida num elemento de volume $d\tau$ e situada a uma distância r do núcleo é

$$dV_e = \rho_e(\vec{r})\frac{d\tau}{r} \tag{100}$$

Portanto, o campo elétrico ao longo do eixo z é

$$E_z = -\frac{\partial V_e}{\partial z} = \int \rho_e(\vec{r})(\frac{z}{r^3})d\tau = \int \rho_e(\vec{r})\frac{\cos\theta}{r^2}d\tau \tag{101}$$

onde θ é o ângulo entre $\vec{r}$ e o eixo z.

Assim sendo, o componente do gradiente de campo elétrico ao longo do eixo z é expresso como

$$q_{zz} = \frac{\partial V_e^2}{\partial z^2} = \int \rho_e(\vec{r})(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3})d\tau \tag{102}$$

que normalmente é conhecido somente por "gradiente do campo elétrico".

Os componentes nas direções x e y são dados por

$$q_{xx} = \int \rho_e(\vec{r})(\frac{3\sin^2\theta\cos\phi - 1}{r^3})d\tau \tag{103}$$

$$q_{yy} = \int \rho_e(\vec{r})(\frac{3\sin^2\theta\sin^2\phi - 1}{r^3})d\tau \tag{104}$$

Além destes termos temos também as contribuições das derivadas cruzadas $(\partial^2 V_e/\partial x\partial y)$. Somando-se as equações (102), (103) e (104) obtém-se

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0 \tag{105}$$

que é equivalente à equação de Laplace em eletrostática.

No caso de uma molécula, deve-se considerar também as contribuições dos outros núcleos. Supondo que os núcleos, com carga $Z_i e$, estão situados a uma distância R_i do núcleo (N) em estudo, o gradiente de campo elétrico total em N é representado por

$$q_{zz}^{N,mol} = -e\int_{elétrons} \Psi^* \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)\Psi d\tau + \sum_{núcleo} Z_i e\left(\frac{3\cos^2\theta_i - 1}{R_i^3}\right) \tag{106}$$

onde $\Psi^*\Psi = \rho_e(\vec{r})$, sendo Ψ a função de onda eletrônica. As expressões para q_{xx} e q_{yy} são obtidas de forma análoga.

Como pode ser visto na eq. (105), o gradiente de campo elétrico é um tensor simétrico de segunda ordem e, portanto, é possível se encontrar um sistema de referência para o qual as derivadas cruzadas são iguais a zero e somente os elementos q_{xx}, q_{yy} e q_{zz} sejam finitos. Neste caso estes componentes do gradiente de campo elétrico são conhecidos como *componentes principais*. Por convenção

$$|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}| \tag{107}$$

Para átomos e moléculas diatômicas $q_{xx} = q_{yy} = -\frac{1}{2}q_{zz}$. Como somente dois componentes de q são verdadeiramente independentes, é comum definir-se um parâmetro de assimetria, η, dado pela equação

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \tag{108}$$

que varia entre 0 e 1.

Portanto, como foi dito na Introdução (pag. 38), o valor do gradiente de campo elétrico é uma propriedade molecular que pode ser usada para analisar a distribuição de cargas em uma molécula, como demonstrado pelas equações 106 e 108.

De acordo com a eq. (106), o gradiente de campo elétrico total em um determinado núcleo, $q_{zz}^{N,mol}$, é uma medida bastante sensível da densidade de carga eletrônica nas vizinhanças do núcleo, pois está relacionado diretamente ao valor médio $< 1/r^3 >$. O segundo termo da equação, envolvendo a contribuição nuclear, é fácil de ser calculado. O primeiro, representando a contribuição eletrônica para o gradiente elétrico na molécula é um pouco mais difícil de calcular.

No entanto, fazendo-se certas aproximações na função de onda utilizada no cálculo de $q_{zz}^{N,mol}$, pode-se obter expressões correlacionando a constante de acoplamento quadrupolar e o tipo de hibridização utilizado pelo átomo para se ligar ao seu vizinho, bem como sobre o caráter iônico da ligação.

Antes de finalizar, é importante ressaltar que o valor calculado para o gradiente de campo elétrico em um átomo também pode ser utilizado como um indicativo sobre a qualidade da base atômica utilizada na descrição do sistema em estudo.

5-3. Referências Bibliográficas

1. Townes, C.H. e Schawlow, A.L. (1975). *Microwave Spectroscopy.* Dover, N.Y., NY.

2. Weltner, W.Jr. (1983). *Magnetic Atoms and Molecules.* Van Nostrand Reinhold Company Inc., Melbourne, Austrália.

3. Lucken, E.A.C. (1969). *Nuclear Quadrupole Coupling Constants.* Academic Press, N.Y., NY.

4. Davies, D.W. (1967). *The Theory of the Electric and Magnetic Properties of Molecules.* John Wiley and Sons, N.Y., NY.

PARTE II

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados das aplicações dos métodos teóricos descritos anteriormente ao estudo dos sistemas diatômicos BeC, BeC^+ e BeH^+.

Esses resultados foram organizados na forma de seis artigos que procuram destacar a contribuição desta tese para cada um dos problemas estudados.

O primeiro deles, utilizando a metodologia interação de configurações, prediz a existência de uma nova molécula, a espécie BeC, e procura caracterizar treze de seus estados eletrônicos, discutindo detalhadamente como a composição de cada um deles varia com a distância internuclear. São também identificadas regiões de cruzamentos evitados e calculadas todas as constantes espectroscópicas, além das funções momento de dipolo para cada estado.

O segundo trabalho trata das transições eletrônicas entre os estados tripletos energeticamente mais baixos, procurando caracterizar as regiões espectrais correspondentes às transições mais intensas. Nele, utilizando as funções de onda obtidas na primeira etapa, foram calculadas as funções momento de transição envolvendo esses estados e a partir delas obtidos os coeficientes de emissão de Einstein e os tempos de vida radiativa. Complementando esses dois trabalhos anteriores, o terceiro artigo se ocupa em descrever a espectroscopia no infravermelho correspondente às transições vibrorotacionais no estado fundamental ($X\ ^3\Sigma^-$). Nele foram também calculadas probabilidades de transição e tempos de vida radiativa que possibilitam simular o espectro infravermelho do estado fundamental da molécula BeC.

O quarto trabalho também descreve uma nova espécie molecular, o íon BeC^+, nos moldes usados para caracterizar a espécie neutra. Nele, os sete primeiros estados eletrônicos resultantes da remoção de um elétron dos dois orbitais de energia mais alta do BeC são estudados. Servindo-se da aproximação de Franck–Condon uma simulação do espectro fotoeletrônico com resolução vibracional da molécula BeC é também apresentada.

Esses trabalhos, no seu todo, fornecem informações detalhadas e confiáveis que certamente serão de grande relevância para a obtenção e caracterização experimental desses sistemas.

Nos dois últimos trabalhos, a metodologia interação de configurações é usada para calcular o gradiente de campo elétrico no átomo de berílio nas moléculas BeH^+ e BeC. A motivação para tal estudo se prende ao fato de existirem discrepâncias experimentais quanto

ao valor do momento quadrupolar nuclear do ^{9}Be. Uma alternativa para essa determinação é combinar dados experimentais para a constante de acoplamento quadrupolar nuclear e dados teóricos relativos ao gradiente de campo elétrico. Além de se fazer um estudo detalhado sobre o gradiente de campo elétrico para esses dois sistemas, no caso específico do sistema BeH^+ mostrou-se que a metodologia normalmente empregada por alguns grupos de pesquisa para incluir correções devidas à vibração e rotação não é a mais apropriada.

Relação dos Trabalhos

- A Theoretical Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties of a New Diatomic Molecule, BeC 49
- An MRSD–CI Study of the Transition Moments, Einstein A Coefficients, and Radiative Lifetimes of the Lowest Triplet States of BeC 58
- A Theoretical Study of the Transition Probabilities, Radiative Lifetimes and Infrared Spectrum of the Molecule BeC In Its Ground State, $X\ ^3\Sigma^-$ 80
- A Theoretical Description of the Ion BeC^+ and the Photoelectron Spectrum of BeC 94
- Nuclear Motion Dependence of the Electric Field Gradient at the ^{9}Be Nucleus in BeH^+ 115
- The Electric Field Gradient at the ^{9}Be Nucleus in BeC 120

OBSERVAÇÃO

NÃO FOI AUTORIZADA A INCLUSÃO DOS TRABALHOS NESTE ARQUIVO

PARTE III

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Esta tese teve como objetivo central o estudo das espectroscopias eletrônica e fotoeletrônica bem como de várias propriedades eletrônicas, inclusive do gradiente de campo elétrico, de alguns sistemas diatômicos através da metodologia *ab-initio* Interação de Configurações.

Os estudos sobre as espectroscopias eletrônica e fotoeletrônica foram realizados para os sistemas BeC e BeC^+, até então não pesquisados por métodos teóricos ou experimentais. Para a molécula neutra foram descritos 13 estados eletrônicos, tendo sido encontrado que o estado fundamental é um $^3\Sigma^-$, com uma energia de dissociação igual a 2,39 eV e uma distância internuclear de equilíbrio igual a 3,150 a_0. Além das várias constantes espectroscópicas caracterizando esses vários estados eletrônicos, outros aspectos merecem também destaque. O primeiro diz respeito à existência de um estado $^5\Sigma^-$ localizado muito próximo do fundamental (T_e = 1781 cm^{-1}) e o segundo está relacionado à observação de um cruzamento evitado envolvendo os dois primeiros estados excitados de simetria $^3\Pi$, em torno de 2,9 a_0, o que certamente acarretará perturbações no espectro deste sistema. Completando esse estudo, foram calculadas as funções momento de dipolo e as funções momento de transição envolvendo os estado eletrônicos mais baixos apresentando simetria de spin tripleto. Com esses dados pudemos concluir que a transição $C\ ^3\Sigma^- - X\ ^3\Sigma^-$ é a mais intensa, e que, como fora previsto anteriormente, devido ao cruzamento evitado envolvendo os dois estados de simetria $^3\Pi$, diversas irregularidades serão observadas nas transições que envolverem estes dois estados.

Para o sistema iônico BeC^+ foram descritos sete estados eletrônicos, sendo que o estado fundamental é um $X\ ^4\Sigma^-$, com uma distância de equilíbrio de 2,960 a_0 e uma energia de dissociação igual a 3,18 eV. Portanto, mais fortemente ligado que a espécie neutra. Este estado é obtido removendo-se um elétron do orbital molecular 4σ da espécie neutra, o que nos permite concluir que ele possui um caráter anti-ligante. O primeiro estado excitado é obtido removendo-se um elétron do orbital molecular 1π da molécula BeC e possui simetria $^2\Pi$, apresentando uma distância de equilíbrio de 3,420 e uma energia de dissociação igual a 2,57 eV. Portanto, ao contrário do orbital 4σ, o orbital 1π da espécie neutra possui um

caráter ligante. Dentre os outros estados excitados, vale destacar que o estado $d\ ^2\Sigma^+$ possui uma curva de energia potencial com dois mínimos separados por uma barreira energética de 0,25 eV.

Combinando os resultados obtidos para as espécies BeC e BeC^+ pudemos calcular os potenciais de ionização verticais e adiabáticos do BeC, além de simular o espectro fotoeletrônico da molécula neutra, descrevendo a distribuição de Franck–Condon envolvendo o estado fundamental do BeC e alguns estados excitados do BeC^+. É importante salientar que dos sete estados eletrônicos previstos para o íon BeC^+ somente quatro ($X\ ^3\Sigma^-$, $a\ ^2\Pi$, $b\ ^2\Delta$ e $c\ ^2\Sigma^-$) seriam observados por meio de espectroscopia fotoeletrônica, pois podem ser obtidos pela simples remoção de um elétron do sistema neutro. Para obter os outros três estados ($A\ ^4\Pi$, $d\ ^2\Sigma^+$ e $e\ ^2\Pi$) é necessário que ocorrram simultaneamente a remoção de um elétron do sistema neutro e a excitação de um outro.

Por último, em vista das discrepâncias experimentais na determinação de um valor definitivo para o momento quadrupolar nuclear (Q) do isótopo ^{9}Be, procurou-se através do cálculo do gradiente de campo elétrico (q) em torno deste núcleo nos sistemas BeH^+ e BeC oferecer uma alternativa de obtenção de Q, combinando-se os valores teóricos de q com os experimentais da constante de acoplamento quadrupolar nuclear. Para tal, o gradiente de campo elétrico no núcleo de berílio foi calculado como uma função da distância internuclear e os efeitos de rotação e vibração molecular tratados como uma média de q(R) sobre as funções de onda vibracionais. Comparando-se os resultados deste trabalho para o sistema BeH^+ com outros existentes na literatura pôde-se mostrar que a forma tradicionalmente utilizada para se calcular tais correções, conhecida por aproximação de Buckingham, não é suficientemente precisa.

Estas aplicações mostram de forma clara a viabilização da metodologia *ab-initio* Interação de Configurações no cálculo de propriedades eletrônicas (espectroscopia eletrônica e fotoeletrônica) e nucleares (gradiente de campo elétrico), fornecendo dados confiáveis que certamente servirão de subsídios ao espectroscopista no estudo experimental desses sistemas.

PARTE IV

APÊNDICES

Apêndice I.
Conjunto de base atômica para o átomo de Berílio.

Orbital	Tipo	Coeficiente	Expoente
1SBE	S	0,000053	22631,5890
		0,000418	3372,3181
		0,002227	760,35849
		0,009558	211,74048
		0,034842	67,22346
		0,105837	23,37218
2SBE	S	0,246099	8,721373
		0,386776	3,460891
3SBE	S	1,0	1,452144
4SBE	S	1,0	0,608615
5SBE	S	1,0	0,257696
6SBE	S	1,0	0,104176
7SBE	S	1,0	0,042427
8SBE	S	1,0	0,015
1PBE	P	0,0118613	6,05456
		0,070056	1,158140
		0,276717	0,3022
2PBE	P	1,0	0,0922883
3PBE	P	1,0	0,0292641
4PBE	P	1,0	0,23
5PBE	P	1,0	0,010
1DBE	D	1,0	0,20
2DBE	D	1,0	0,6
1FBE	F	1,0	0,56

Apêndice I. (Cont.).
Conjunto de base atômica para o átomo de Carbono.

Orbital	Tipo	Coeficiente	Expoente
1SC	S	0,000776	9471,0
		0,006218	1398,0
		0,033575	307,5
		0,134278	84,54
		0,393668	26,91
		0,544169	9,409
2SC	S	0,248075	9,409
		0,782844	3,500
3SC	S	1,0	1,068
4SC	S	1,0	0,4002
5SC	S	1,0	0,1351
6SC	S	1,0	0,05889
7SC	S	1,0	0,01963
1PC	P	0,038802	25,37
		0,243118	5,776
		0,810162	1,787
2PC	P	1,0	0,6577
3PC	P	1,0	0,2480
4PC	P	1,0	0,09106
5PC	P	1,0	0,05889
6PC	P	1,0	0,01963
1DC	D	1,0	0,228
2DC	D	1,0	0,649
3DC	D	1,0	1,848
1FC	F	1,0	0,761

Apêndice II.
Energias (em hartree) para os estados eletrônicos do íon BeC^+. Os valores reais correspondem a (−51,0 − valor tabelado).

R(a_0)	$X\ ^4\Sigma^-$	$a\ ^2\Pi$	$b\ ^2\Delta$	$A\ ^4\Pi$	$c\ ^2\Sigma^-$	$d\ ^2\Sigma^+$	$e\ ^2\Pi$
2,40	1,081786	1,006288	1,021666	0,924346	1,007544	0,993718	0,961901
2,50	1,108614	1,035697	1,048909	0,962573	1,033837	1,021555	0,990762
2,60	1,127138	1,060966	1,067852	0,992381	1,052032	1,040890	1,007813
2,70	1,139506	1,081598	1,080509	0,015588	1,064130	1,054071	1,017352
2,80	1,146782	1,097661	1,088169	1,033426	1,071461	1,062203	1,022827
2,90	1,150072	1,109778	1,091771	1,047058	1,074976	1,066344	1,028774
3,00	1,150370	1,118561	1,092334	1,057314	1,075788	1,067471	1,035893
3,10	1,148145	1,124545	1,090619	1,064904	1,074595	1,066105	1,041098
3,20	1,144184	1,128382	1,086991	1,070288	1,071970	1,063020	1,044410
3,30	1,138754	1,130433	1,082008	1,074039	1,068515	1,061848	1,046053
3,40	1,132459	1,131143	1,076114	1,076354	1,064699	1,065722	1,046477
3,50	1,125429	1,130843	1,069518	1,077688	1,060886	1,068372	1,046037
3,60	1,118121	1,129672	1,062600	1,078148	1,057383	1,069783	1,044936
3,70	1,110653	1,127901	1,055597	1,078024	1,054377	1,070346	1,043424
3,80	1,103242	1,125606	1,048701	1,077414	1,051840	1,070070	1,041680
3,90		1,122954	1,041956	1,076493	1,049700	1,069266	1,039852
4,00	1,089223	1,120032	1,035658	1,075264	1,048009	1,067932	1,037947
4,10		1,116976	1,029777	1,073887	1,046673	1,066366	1,036091
4,20	1,077160	1,113712	1,024435	1,072409	1,045514	1,064436	1,034237
4,30		1,110429	1,019681	1,070943	1,044586	1,062358	1,032532
4,40	1,067404	1,107037	1,015492	1,069398	1,043824	1,060076	1,030807
4,50		1,103691		1,067967		1,057747	1,029198
4,60	1,059779	1,100280	1,008574	1,066442	1,042544	1,055307	1,027605
4,70		1,096933		1,064990		1,052801	1,026095
4,80	1,054040	1,093620	1,003330	1,063579	1,041564	1,050276	1,024604
4,90		1,090407		1,062237		1,047702	1,023224
5,00	1,049677	1,087256	0,999451	1,060911	1,040786	1,045214	1,021840
5,20	1,046354	1,081227	0,996481	1,058544	1,040115	1,040325	1,019247
5,40	1,043863	1,075575	0,994254	1,056403	1,039554	1,035494	1,016754
5,60	1,042077	1,070481	0,992593	1,054519	1,039055	1,031024	1,014455
5,80	1,040675	1,065836	0,991300	1,052771	1,038606	1,026642	1,012212
6,00	1,039555	1,061684	0,990276	1,051232	1,038166	1,022564	1,010043
6,50	1,037774	1,053612	0,988478	1,048054	1,037318		1,005169
7,00	1,036867	1,048252	0,987698	1,045755	1,036712		1,000830
20,00	1,033725	1,036621	0,984775	1,036414	1,033623	0,988863	0,987763

Apêndice III.
Composição dos orbitais moleculares da espécie BeC no estado $X\ ^3\Sigma^-$ ($R = 3,150$ a_0).

Orbital	Tipo	1a1	2a1	3a1	4a1	5a1	6a1
1SBE	S	0,000035	-0,142352	-0,015003	-0,022883	-0,007689	-0,019171
2SBE	S	0,000053	-0,609768	-0,073451	-0,116067	-0,041361	-0,101495
3SBE	S	-0,001257	-0,309785	-0,074287	-0,131133	-0,053569	-0,125890
4SBE	S	-0,001647	-0,058220	-0,018491	-0,040224	-0,021079	-0,044636
5SBE	S	0,025902	0,008240	0,118030	0,266309	0,145437	0,589080
6SBE	S	-0,000963	-0,014026	0,126861	0,421502	0,344791	0,124031
7SBE	S	0,008525	-0,001130	-0,012765	0,174172	0,111086	0,092440
8SBE	S	0,000966	0,000538	-0,000096	0,005753	-0,011035	0,040741
1SC	S	0,576356	0,004234	-0,117491	0,041656	-0,019357	0,108428
2SC	S	0,458193	0,006886	-0,197288	0,076756	-0,033173	0,180941
3SC	S	0,040344	0,025119	-0,020022	0,029904	-0,023275	-0,315393
4SC	S	-0,022050	-0,058420	0,868655	-0,438611	0,232248	-0,949940
5SC	S	0,051111	-0,021931	-0,014607	-0,056860	-0,003912	1,180953
6SC	S	-0,014474	0,007007	0,068755	-0,113884	0,041917	-0,288296
7SC	S	-0,001966	-0,000972	-0,002846	-0,013600	0,024583	-0,085530
1PBE	P(Z)	0,001332	0,004543	0,154491	-0,000514	-0,323301	0,458170
2PBE	P(Z)	0,001519	-0,000816	0,041119	-0,090658	-0,278416	0,375975
3PBE	P(Z)	0,001545	-0,000341	-0,009030	-0,018091	-0,045095	0,093657
4PBE	P(Z)	0,012433	0,003128	-0,049362	-0,032736	0,001772	0,094839
5PBE	P(Z)	-0,000164	0,000020	0,002797	0,002421	0,000652	-0,004033
1PC	P(Z)	-0,003302	0,005533	-0,043021	-0,126294	0,150463	0,161875
2PC	P(Z)	0,001050	0,007565	-0,063256	-0,196758	0,248686	0,379596
3PC	P(Z)	0,012515	0,013627	-0,077296	-0,214902	0,271426	0,250822
4PC	P(Z)	0,000519	0,003068	-0,021269	-0,108074	0,102906	-0,053081
5PC	P(Z)	0,001913	-0,002153	0,007503	0,019036	-0,049271	0,140449
6PC	P(Z)	0,000409	0,000418	-0,002539	-0,000517	-0,000524	0,013859
1DBE	D(ZZ)	0,004735	0,004306	-0,005918	0,004920	0,006566	0,072023
1DBE	D(YY)	0,000734	0,005147	-0,015801	-0,009013	0,007737	0,016730
1DBE	D(XX)	0,000734	0,005147	-0,015816	-0,009058	0,007662	0,016557
2DBE	D(ZZ)	-0,000676	-0,005214	0,009496	0,000056	-0,016160	0,012792
2DBE	D(YY)	-0,001266	0,003109	-0,012567	-0,013500	0,001992	-0,016600
2DBE	D(XX)	-0,001266	0,003109	-0,012554	-0,013485	0,002041	-0,015985
1DC	D(ZZ)	-0,018723	-0,000151	0,088002	-0,027465	0,003034	-0,170245
1DC	D(YY)	-0,015673	0,005003	0,074817	-0,037267	0,012629	-0,298520
1DC	D(XX)	-0,015673	0,005003	0,074795	-0,037301	0,012544	-0,298615
2DC	D(ZZ)	-0,005848	0,009627	-0,038039	0,039966	-0,022712	0,022820
2DC	D(YY)	-0,006299	0,016985	-0,052273	0,029546	-0,018869	-0,125844
2DC	D(XX)	-0,006299	0,016985	-0,052269	0,029565	-0,018889	-0,125848
3DC	D(ZZ)	0,002456	-0,001704	-0,002905	0,003973	-0,000555	0,004315
3DC	D(YY)	0,001185	0,001953	-0,004878	0,001560	-0,000258	-0,034453
3DC	D(XX)	0,001185	0,001953	-0,004880	0,001557	-0,000270	-0,034775
1FBE	F(ZZZ)	-0,000683	-0,007481	0,003458	0,003235	-0,001112	0,014162
1FBE	F(YYZ)	-0,000346	-0,000488	-0,001871	-0,000890	0,002633	-0,001268
1FBE	F(XXZ)	-0,000346	-0,000488	-0,001862	-0,000888	0,002695	-0,001040
1FC	F(ZZZ)	-0,001607	0,001816	-0,005443	-0,004702	0,005143	-0,024830
1FC	F(YYZ)	-0,000573	-0,003003	0,000732	-0,000787	-0,000997	-0,008568
1FC	F(XXZ)	-0,000573	-0,003003	0,000729	-0,000774	-0,000979	-0,008741

Apêndice III. (Cont.).
Composição dos orbitais moleculares da espécie BeC no estado $X\ ^3\Sigma^-$ ($R = 3,150\ a_0$).

Orbital	Tipo	1b1	2b1	3b1	Orbital	Tipo	1b2	2b2	3b2
1PBE	P(X)	-0,146987	0,391993	0,028582	1PBE	P(Y)	-0,147097	0,391525	0,028018
2PBE	P(X)	-0,094157	0,378986	-0,072528	2PBE	P(Y)	-0,094292	0,378685	-0,074513
3PBE	P(X)	-0,002764	0,015587	-0,023441	3PBE	P(Y)	-0,002846	0,016095	-0,023738
4PBE	P(X)	-0,001719	0,095624	-0,036926	4PBE	P(Y)	-0,001729	0,096085	-0,034828
5PBE	P(X)	0,003248	-0,004882	0,015095	5PBE	P(Y)	0,003261	-0,005154	0,014810
1PC	P(X)	-0,195812	-0,164779	0,149567	1PC	P(Y)	-0,195770	-0,164877	0,148416
2PC	P(X)	-0,309171	-0,356136	0,382529	2PC	P(Y)	-0,309116	-0,355564	0,380950
3PC	P(X)	-0,379530	-0,167520	-0,150902	3PC	P(Y)	-0,379485	-0,168588	-0,147436
4PC	P(X)	-0,210357	0,121178	-0,532216	4PC	P(Y)	-0,210590	0,124102	-0,531815
5PC	P(X)	0,012769	-0,034579	0,082906	5PC	P(Y)	0,013012	-0,037105	0,082537
6PC	P(X)	-0,011301	0,015870	-0,033158	6PC	P(Y)	-0,011338	0,016389	-0,032711
1DBE	D(XZ)	-0,030539	0,038318	0,036931	1DBE	D(YZ)	-0,030415	0,038110	0,038825
2DBE	D(XZ)	-0,015783	0,021049	0,092144	2DBE	D(YZ)	-0,015768	0,020654	0,090167
1DC	D(XZ)	0,021893	-0,127253	-0,268892	1DC	D(YZ)	0,022026	-0,127149	-0,271206
2DC	D(XZ)	0,008578	-0,102817	-0,463541	2DC	D(YZ)	0,008540	-0,102577	-0,463469
3DC	D(XZ)	0,000788	-0,022239	-0,094294	3DC	D(YZ)	0,000787	-0,022138	-0,094435
1FBE	F(XZZ)	-0,006102	0,010503	0,065857	1FBE	F(YZZ)	-0,006080	0,010259	0,063928
1FBE	F(XYY)	0,003213	-0,000263	0,010313	1FBE	F(YYY)	0,007323	0,000274	0,026815
1FBE	F(XXX)	0,007335	0,000211	0,028039	1FBE	F(XXY)	0,003224	0,000067	0,010732
1FC	F(XZZ)	-0,005475	0,012181	0,077622	1FC	F(YZZ)	-0,005491	0,012141	0,079090
1FC	F(XYY)	-0,000780	0,004191	-0,026228	1FC	F(YYY)	-0,001571	0,012563	-0,055132
1FC	F(XXX)	-0,001606	0,012947	-0,053257	1FC	F(XXY)	-0,000774	0,004132	-0,026560

Fig. 1: Potential–energy curves for the triplet and quintet states of the molecule BeC.

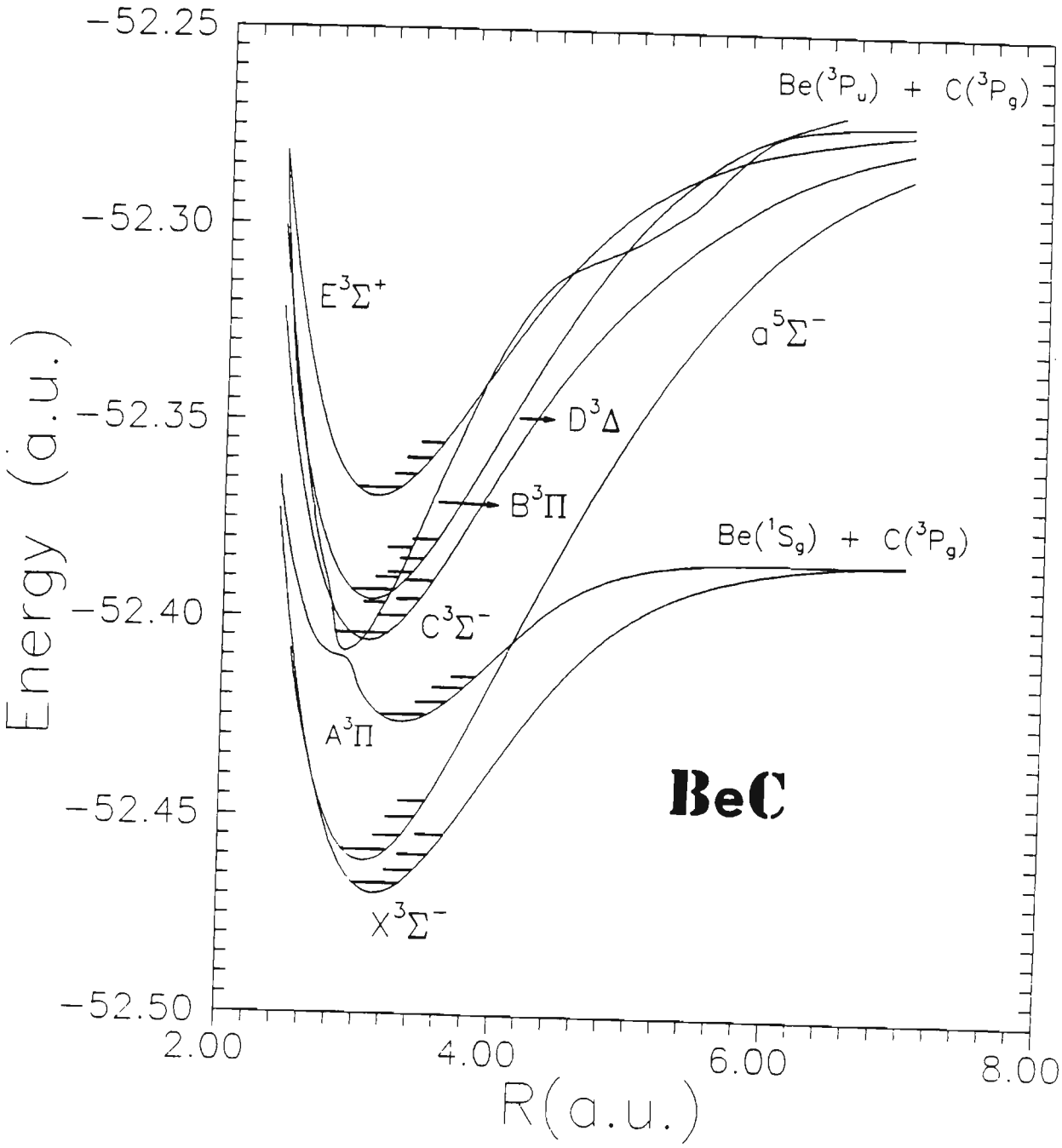

Fig. 2: Potential–energy curves for the singlet states of the molecule BeC.

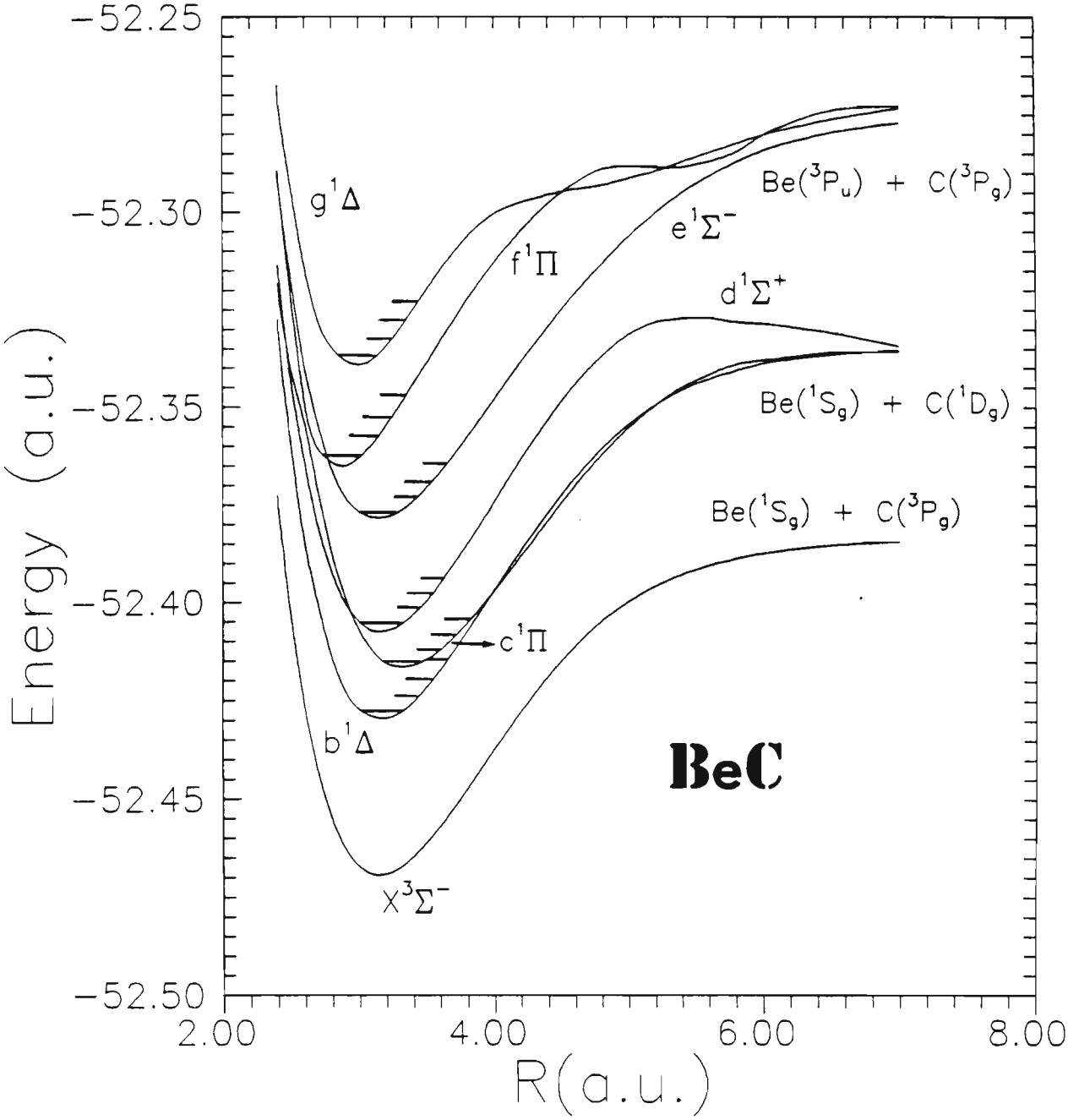

Fig. 3: Contribution of the various configurations to the total CI expansion for the $^3\Pi$ states (solid line, $A\ ^3\Pi$ and dashed line, $B\ ^3\Pi$).

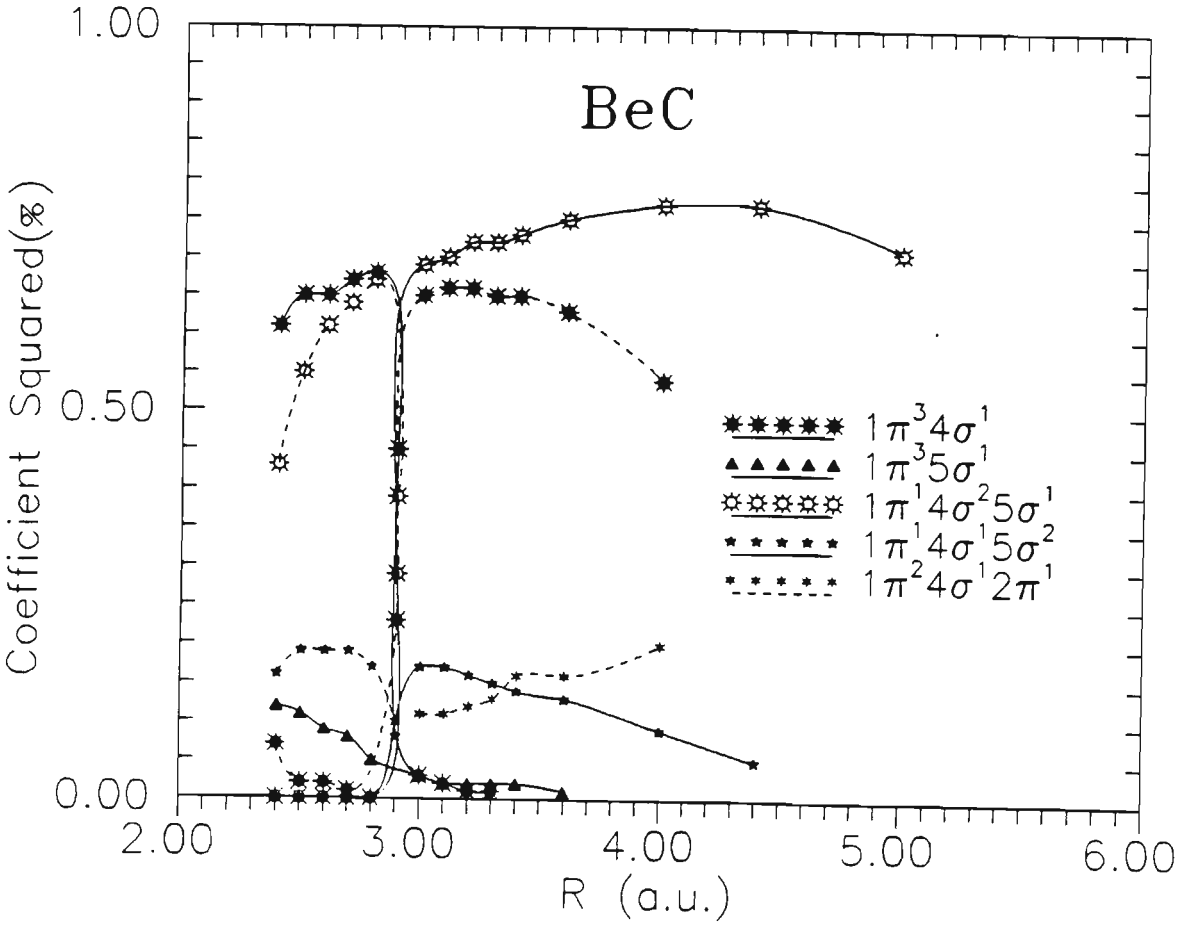

Fig. 4: Contribution of the various configurations to the total CI expansion for the $^1\Pi$ states (solid line, $b\ ^1\Pi$ and dashed line, $e\ ^1\Pi$).

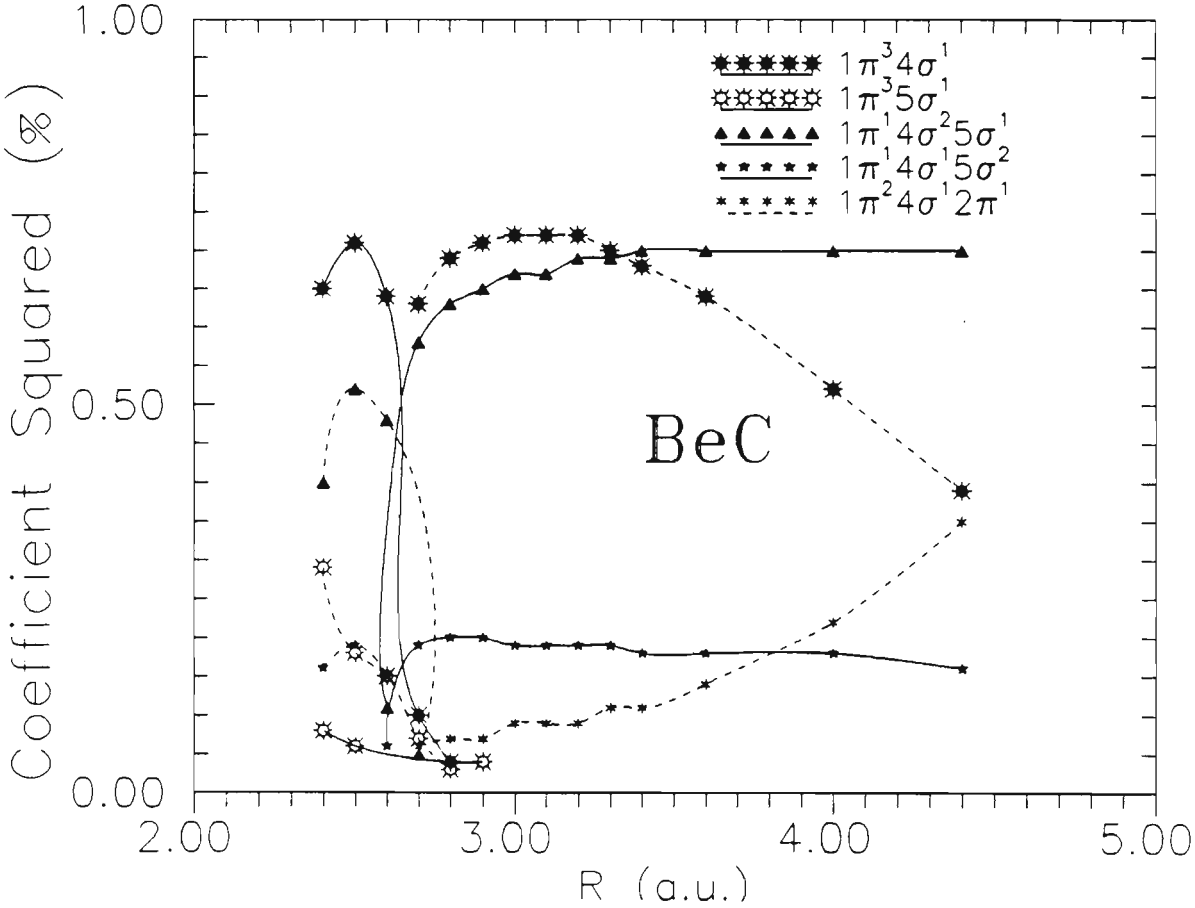

Fig. 5: The dipole moment function $\mu(R)$, in ea_0 units, for the $^{1,3,5}\Sigma$ and $^{1,3}\Delta$ states.

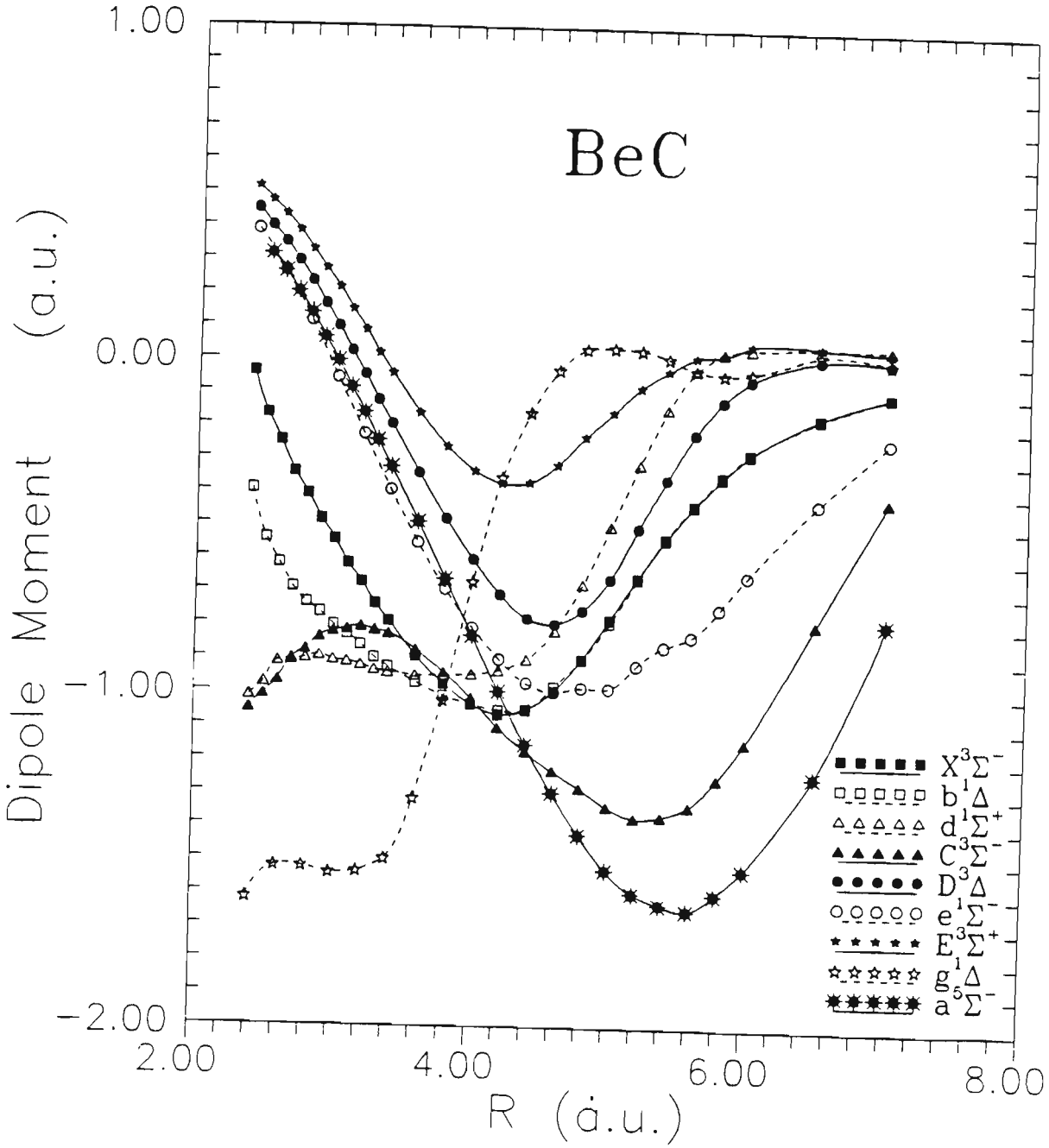
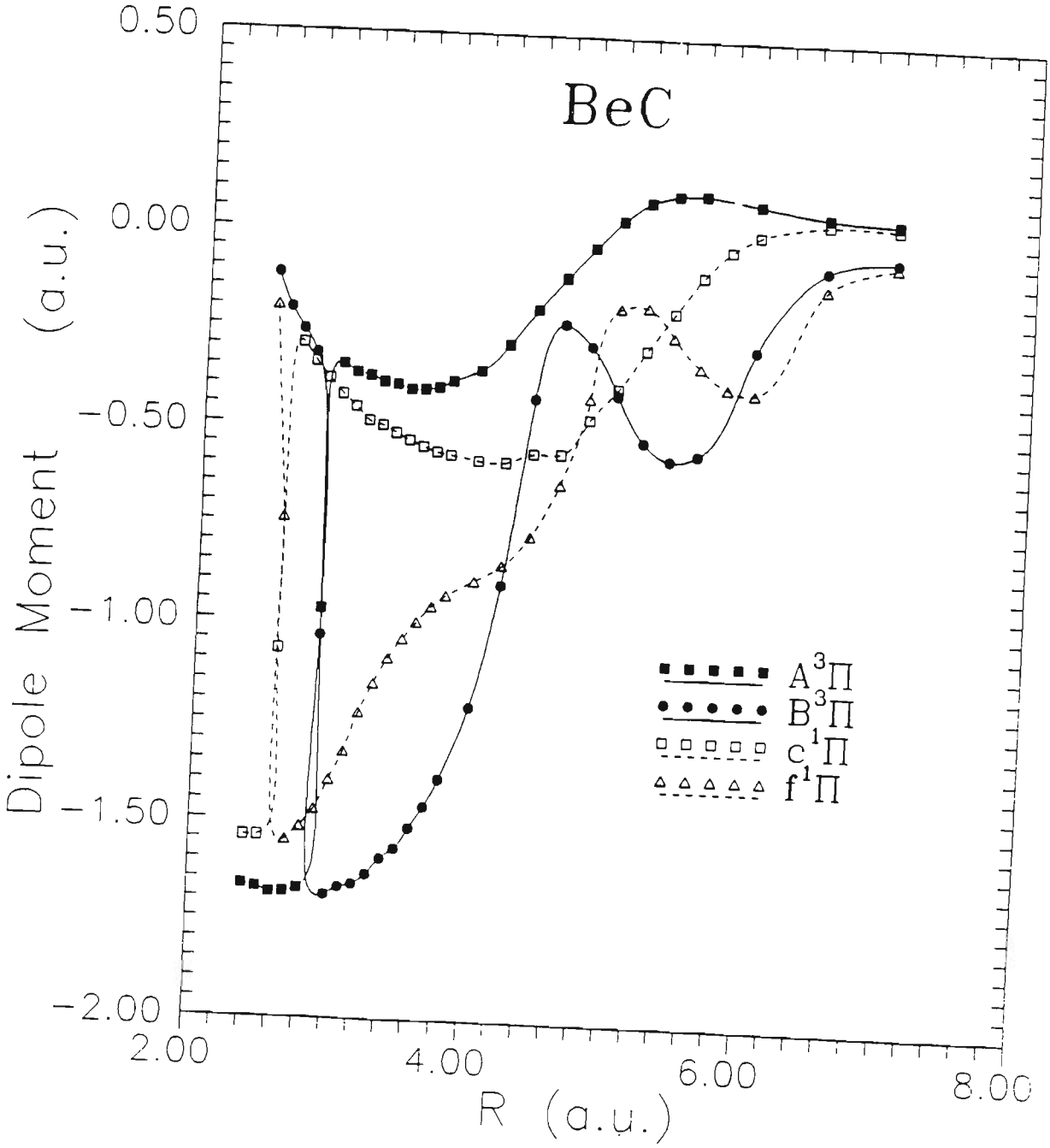
Fig. 6: The dipole moment function $\mu(R)$, in ea_0 units, for the $^{1,3}\Pi$ states showing the effect of the avoided crossings in their potential–energy curves.