Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Programa de Pós - Graduação em Química

João Paulo Gobbo

*Estudo Teórico de Diatômicas Homo e Heteronucleares de
Metais de Transição*

São Paulo

Data de Depósito na SPG

31/07/2009

João Paulo Gobbo

*Estudo Teórico de Diatômicas Homo e Heteronucleares de
Metais de Transição*

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Físico - Química

Orientador: Prof. Dr. 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.

Aprovado por:

Prof. Dr. Antonio Carlos Borin

IQ – USP

(Orientador e Presidente)

Prof. Dr.

Endereço

Prof. Dr.

Endereço

Prof. Dr.

Endereço

Prof. Dr.

Endereço

Agradecimentos

Ao Prof. Antonio Carlos Borin pela cuidadosa orientação durante esses 6 anos de trabalho.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo financiamento deste trabalho, através de uma Bolsa de Doutorado (Processo 2005/04578-0).

Aos meus pais, meus irmãos e a Elaine que tornaram o caminho mais fácil.

Resumo

Gobbo, J. P. **Estudo teórico de diatômicas homo e heteronucleares de metais de transição**. 2009. 181p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, métodos *ab initio* multiconfiguracionais de alto nível com extenso conjunto base e inclusão de correções relativísticas foram empregados para estudar vários sistemas diatômicos contendo metais de transição. As abordagens de Teoria de Perturbação de Segunda Ordem Multiconfiguracional (CASPT2) ou sua versão *Multi-State* (MS-CASPT2), baseadas em funções de onda do tipo *Complete-Active-Space Self-Consistent-Field* (CASSCF) foram utilizadas, com o conjunto base do tipo Orbitais Naturais contraídas em ambiente relativístico (ANO - RCC) com qualidade quádrupla- ζ , para se estudar esses sistemas.

Em relação aos dímeros de metais de transição homonucleares (Re_2 , Tc_2 , Ta_2 , Mo_2 e W_2), caracterizamos seu estado fundamental e diversos estados excitados através das curvas de energia potencial, constantes espectroscópicas e ordens de ligação efetiva. Todos os dímeros estudados por nós apresentam multiplicidades de ligação acima de quatro. Para esses sistemas também estudamos os efeitos do desdobramento causado pelo acoplamento spin-órbita com o intuito de determinar inequivocadamente a simetria do estado fundamental e, também, de auxiliar na interpretação dos espectros experimentais, quando existentes.

Sobre as diatômicas formadas pela junção de um átomo de metal de transição e um elemento do grupo principal, enfocamos principalmente os nitretos e os boretos de metais de transição (CoN , MnN , TcN e RhB). Da mesma maneira, os sistemas foram descritos em termos de suas curvas de energia potencial e constantes espectroscópicas e foram comparadas com outros resultados teóricos e experimentais. Todas as moléculas estudadas nessa parte são caracterizadas por ligações triplas, com um par de elétrons sobre o átomo não metálico e os elétrons restantes localizados sobre o metal, acoplados de diferentes formas.

Palavras-chave: dímeros, estados excitados, CASPT2, metal de transição.

Abstract

Gobbo, J. P. **Theoretical studies of homo and heteronuclear diatomic molecules.** 2009. 181p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, high level ab initio multiconfigurational methods with extensive basis set and inclusion of relativistic effects were employed to study several diatomic systems containing transition metals. The Multiconfiguration Second Order Perturbation Theory (CASPT2) or its Multi-State version (MS-CASPT2) approaches, based on Complete-Active-Space Self-Consistent-Field (CASSCF), were employed, with the Atomic Natural Orbital contracted in a relativistic environment (ANO-RCC) with quadruple- ζ quality, in order to study these systems.

In relation to the homonuclear dimers of transition metals atoms (Re_2 , Tc_2 , Ta_2 , Mo_2 , and W_2), we have characterized their ground state and several excited states through potential energy curves, spectroscopic constants and effective bond orders. All dimers we studied have the multiplicity of the chemical bond above four. To these kind of systems, we have also studied the splitting caused by spin-orbit coupling with the aim of determine the symmetry of the ground state and help in the interpretation of the experimental spectras.

About the diatomic formed by joining of a transition metal atom and an atom of the main group, we have focused, mainly, the transition metal nitrides and borides (CoN , MnN , TcN , and RhB) In the same way, these systems were described in terms of their potential energy curves, spectroscopic constants and wavefunctions and we have compared to other theoretical and experimental results. All molecules studied in this part were characterized as triple bonded, with a pair of electrons on the non-metalic center and the remaining electrons localized on the metal, coupled on different forms.

Key-words: dimers, excited state, CASPT2, transition metal.

Conteúdo

I	Introdução	4
II	Introdução aos sistemas estudados	10
1	Compostos diatômicos homonucleares	12
1.1	Re ₂	12
1.2	Tc ₂	13
1.3	Ta ₂	13
1.4	Mo ₂	14
1.5	W ₂	15
2	Compostos diatômicos heteronucleares	16
2.1	CoN	16
2.2	MnN	17
2.3	TcN	18
2.4	RhB	18
III	Introdução aos métodos teóricos	19
3	Estrutura eletrônica de espécies diatômicas	20
4	As regras de Wigner–Witmer	22
4.1	Acoplamento spin–órbita fraco	22
4.1.1	Moléculas diatômicas heteronucleares	22
4.1.2	Moléculas diatômicas homonucleares	26
4.1.3	Acoplamento spin–órbita intermediário	29

5	Métodos computacionais	35
5.1	O método Hartree–Fock	35
5.2	Segunda quantização	37
5.3	Métodos multiconfiguracionais: CASSCF e CASPT2	41
5.3.1	O método CASSCF	45
5.3.2	O método CASPT2	49
IV	Resultados e Discussões	58
6	Metodologia geral a todos os casos	60
7	Sistemas diatômicos homonucleares	63
7.1	Re ₂	63
7.1.1	O estado fundamental	66
7.1.2	Estados eletrônicos excitados	69
7.1.3	Efeito do acoplamento spin–órbita	75
7.1.4	Conclusão	78
7.2	Tc ₂	79
7.2.1	O estado fundamental	79
7.2.2	Os estados excitados	82
7.2.3	Acoplamento spin–órbita	87
7.2.4	Conclusão	89
7.3	Ta ₂	91
7.3.1	O estado fundamental e os estados excitados mais baixos	91
7.3.2	Os estados tripletos	99
7.3.3	Os estados singletos	101
7.3.4	Os estados quintetos	104
7.3.5	Acoplamento spin–órbita	105
7.3.6	Conclusão	106
7.4	Mo ₂	106
7.4.1	O estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$: ligação e características espectroscópicas	109
7.4.2	Os estados eletrônicos excitados	110
7.4.3	Conclusão	114
7.5	W ₂	114

7.5.1	O estado eletrônico fundamental e o sistema de bandas $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$	115
7.5.2	Os estados eletrônicos singletos excitados	119
7.5.3	Conclusão	121
8	Sistemas diatômicos heteronucleares	122
8.1	CoN	122
8.1.1	Os estados eletrônicos mais baixos do CoN	123
8.1.2	A transição eletrônica $B^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$	133
8.1.3	Conclusão	136
8.2	MnN	136
8.2.1	Os estados $X^3\Sigma^-$ e $a^5\Pi$	138
8.2.2	Os estados tripletos	141
8.2.3	Os estados quintetos	141
8.2.4	Os estados heptetos	142
8.2.5	Conclusão	143
8.3	TcN	144
8.3.1	O estado fundamental e os estados eletrônicos mais baixos do TcN	146
8.3.2	Os estados Ω mais baixos	150
8.3.3	Os estados eletrônicos mais altos do TcN	152
8.3.4	Conclusão	154
8.4	RhB	154
8.4.1	Estados eletrônicos singletos	154
8.4.2	Os estados eletrônicos tripletos	161
8.4.3	Conclusão	162
V	Apêndice	172
A	Curriculum Vitae	173
A.1	Formação Acadêmica	173
A.2	Bolsas e Auxílios Recebidos	174
A.3	Comunicações em Congressos	174
A.4	Artigos Publicados	175
A.5	Cursos	175

Parte I

Introdução

Um aspecto fundamental da química é compreender como surgem as ligações químicas. Para isso, é necessário conhecer os tipos, a natureza e a multiplicidade das ligações químicas. No século XIX, os químicos perceberam que os átomos poderiam estar conectados por mais de uma ligação química, sendo que entre dois átomos poderia haver ligações simples, duplas, ou triplas. Por muitos anos, a ligação tripla foi assumida como o limite máximo de multiplicidade para uma ligação química entre dois átomos, como pode ser constatado pelo Prof. L. Pauling em 1960 [1]:

"It is customary to describe molecules not only in terms of single bonds, each involving a pair of electrons held jointly by two atoms, but also in terms of double bonds and triple bonds (no one has yet found evidence justifying the assignment to any molecule of a structure involving a quadruple bond between a pair of atoms".

Recentemente, Gagliardi e Roos [2] publicaram um interessante estudo sobre o composto U_2 , afirmando que neste os átomos de urânio estão unidos por uma ligação quártupla:

"The U_2 chemical bond is thus more complex than any other known diatomic bond, with summation of the bonding electrons suggesting a quintuple bond. It is also unusual that strong bonding (see below) and strong ferromagnetism coexist as they do here. Moreover, its multi-radical nature (six electrons are available for binding) may support chemical bonds to a variety of ligands, such as in NU_2N or $Cl_3U_2Cl_3$. So far, the molecules OU_2O (ref. 4) and $H_2U_2H_2$ (ref. 3) have been detected."

As afirmações mencionadas acima ilustram a evolução da nossa compreensão sobre ligação química nos últimos cinquenta anos. Aquilo que não era possível afirmar em 1960 por falta de evidências teóricas e experimentais, é justificado atualmente através de evidências obtidas experimentalmente e, em muitos casos, através de cálculos *ab initio*.

Os *clusters* atômicos têm atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos. Com o intuito de se compreender as propriedades e o comportamento dos aglomerados atômicos, várias teorias e experimentos foram utilizados. Obviamente, os *clusters* menores exibem propriedades químicas, físicas, magnéticas e eletrônicas desconhecidas e diferentes daquelas obtidas na fase *bulk*. No entanto, o conhecimento da estrutura eletrônica e geometria dos aglomerados menores auxilia o estudo das características

dos *clusters* em função de seu tamanho. O entendimento de propriedades dinâmicas e eletrônicas e sua relação com os fenômenos macroscópicos é uma das áreas mais ativas da ciência moderna; com base nisso, pretendemos esclarecer a estrutura eletrônica de diversos compostos diatômicos homo e heteronucleares.

Para ilustrar o crescente interesse pelos compostos com ligações químicas metal-metal, podemos mencionar alguns estudos recentes publicados na literatura. O primeiro trabalho, revisando os resultados teóricos e experimentais sobre dímeros hetero e homonucleares de metais de transição foi publicado em 1986 por Morse [3]. Mais recentemente, em 2002, Lombardi e Davis [4] publicaram uma revisão atualizada sobre os dímeros homonucleares. Alguns estudos sistemáticos também têm sido realizados, como os de Yanasigawa *et al.* [5] e Barden *et al.* [6] que testaram a aplicabilidade de métodos baseados em funcional densidade para prever propriedades de dímeros de metais de transição. Em 2004, Gutsev *et al.* [7], também empregando métodos baseados em funcional densidade, publicaram estudos referentes aos possíveis dímeros metálicos de metais de transição $3d$, incluindo espécies neutras e iônicas. Compostos envolvendo metais de transição $4d$ e $5d$ são menos estudados.

Apesar da aparente simplicidade dos sistemas diatômicos, eles colocam vários desafios aos pesquisadores. A ligação entre átomos de metais de transição é um dos tópicos mais desafiadores da química teórica. Por exemplo, o estudo do dímero Cr_2 , no qual os átomos podem estar unidos por uma ligação sêxtupla, foi definida por Barden *et al.* [6] como: "... an infamous problem in quantum chemistry". As dificuldades para o tratamento teórico desses sistemas têm origem nos efeitos de correlação eletrônica não dinâmica provenientes da formação de ligações químicas envolvendo orbitais atômicos d , nos efeitos de correlação dinâmica provenientes do denso empacotamento dos elétrons existentes na camada d [8, 9] e nos efeitos relativísticos. Além disso, deve-se levar em conta o grande número de estados eletrônicos de diversas simetrias espaciais e multiplicidades de spin.

Por outro lado, somente com a evolução dos métodos experimentais, em especial ao surgimento dos que empregam diversas técnicas de detecção de massa, foi possível avançar no estudo desses compostos. Contudo, trabalhos experimentais dessa natureza ainda estão longe de serem aplicações diretas de técnicas bem estabelecidas.

Os primeiros experimentos no assunto utilizavam equipamentos que atingiam temperaturas, permitindo combinar a espectrometria de massa e a de efusão de massa de Knudsen, resultando em uma boa alternativa para a determinação de energias de dissociação. A dificuldade nesses casos está na necessidade de ter valores confiáveis de parâmetros moleculares, tais como comprimentos de ligações, frequências de vibração e

degenerescências do estado fundamental, além de parâmetros para os estados eletrônicos excitados mais baixos.

Técnicas de isolamento em matriz também foram e vem sendo utilizadas para se realizar os mais variados tipos de estudo (UV/VIS, Raman, IV, Mössbauer, ESR, EXAFS e etc.) sobre os aglomerados de metais de transição. Fotólise relâmpago é uma outra opção que tem sido utilizada, na qual os dímeros são gerados pela fotólise em fase gasosa de complexos carbonílicos e separados por seleção de massas, possibilitando a análise de ânions.

Um grande impulso no estudo desses sistemas foi dado pelo desenvolvimento das técnicas de vaporização em laser pulsado em um jato supersônico, acopladas com técnicas espectroscópicas de fluorescência induzida por laser ou de ionização de dois fótons ressonantes (R2PI). Nos últimos anos, a técnica R2PI vem gozando de crescente popularidade para o estudo de diatômicas.

Em uma das etapas de nosso trabalho, pretendemos descrever a estrutura e a espectroscopia eletrônica de algumas diatômicas homonucleares de metais de transição, que podem ser consideradas como os menores *clusters* metálicos. Escolhemos sistemas que possam ter uma alta multiplicidade da ligação química e cuja natureza do estado fundamental é desconhecida ou não se tem certeza (Mo_2 , W_2 , Re_2 , Tc_2 e Ta_2).

A ordem de ligação máxima que pode ser atingida por um dímero de metal de transição é seis, envolvendo os orbitais nd e $(n + 1)s$. Seis elétrons são necessários em cada átomo e, portanto, os candidatos naturais são os dímeros de Cr, Mo e W. O Cr_2 foi estudado extensivamente tanto por métodos teóricos como experimentais e se chegou a conclusão de que os doze orbitais e os doze elétrons são necessários para se descrever sua ligação química [10] e, ainda que a ordem de ligação formal seja de 6, algumas dessas ligações são bem fracas uma vez que seus orbitais antiligantes estão fortemente populados [11]. A continuação desse trabalho seria estudar as espécies Mo_2 e W_2 . Motivados pela possibilidade de se estudar as espécies com as maiores ordens de ligação da tabela periódica, com o intuito de se resolver os problemas experimentais que existem acerca do espectro eletrônico do Mo_2 , pelo fato do W_2 ser o dímero mais desconhecido do grupo VIB e pela possibilidade de se comparar a estrutura eletrônica de todos os dímeros homonucleares do grupo VIB, as espécies Mo_2 e W_2 foram estudadas nesse trabalho.

O rênio ocupa uma posição especial na química inorgânica, uma vez que o $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ foi o primeiro composto para o qual uma ligação múltipla metal-metal foi estabelecida. Em 1965, Cotton e Harris [12] mostraram que o comprimento de ligação entre os dois

átomos metálicos no complexo $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ é 2,24 Å, muito mais curta que a distância obtida para o rênio metálico (2,75 Å), evidenciando pela primeira vez uma ligação quádrupla na história da química. Uma vez que a estrutura eletrônica do Mn_2 foi elucidada recentemente [13] e a ligação do Tc_2 é completamente desconhecida, o dímero de Tc também foi estudado, tornando possível uma comparação do tipo e força da ligação dos três dímeros homonucleares do grupo VIIB.

Os compostos do primeiro e segundo períodos de transição do grupo 5 foram estudados por várias técnicas espectroscópicas e métodos teóricos, sendo consenso que a natureza eletrônica do estado fundamental do V_2 e do Nb_2 é $^3\Sigma_g^-$, oriundo da função de onda $\sigma_g^2\pi_2^4\sigma_g^2\delta_g^2$ [3, 14–16]. Estudos computacionais [15, 16] mostraram que há dois estados eletrônicos singletos isoconfiguracionais ($^1\Sigma_g^+$ e $^1\Gamma_g$), em regiões de energia muito baixa, sendo que o estado $^1\Sigma_g^+$ pode ser o responsável pelo grande desdobramento spin-órbita registrado nessas duas espécies. Curiosamente, sobre o Ta_2 quase não há estudos teóricos e experimentais, apesar de suas propriedades anômalas de acoplamento de spin a baixas temperaturas, resultando em um grande momento magnético. O Ta_2 , portanto, foi incluído em nosso trabalho para fechar o estudo da ligação química entre os dímeros homonucleares do grupo VB e tornar possível a comparação entre eles.

Na segunda parte de nosso trabalho, estudamos as moléculas diatômicas formadas por um átomo de metal de transição e um átomo do grupo principal, que são modelos capazes de ampliar o nosso conhecimento sobre a ligação química formada pelos metais em uma grande variedade de compostos. Esse tipo de sistema, embora mais simples que as espécies envolvendo dois metais citadas anteriormente, possuem uma estrutura eletrônica que pode, também, ser muito complexa e frequentemente apresentam as mesmas dificuldades experimentais e teóricas. Há quase uma década, Harrison publicou uma excelente revisão sobre os trabalhos feitos para diatômicas contendo metais do primeiro período de transição (3d) e um elemento do grupo principal [17], em que muitos autores contribuíram para o detalhamento da estrutura eletrônica dessas espécies, entre eles Aristides Mavridis, que auxiliou muito a elucidação da ligação química nos carbetos [18–25], nos boretos [26] e nos fluoretos [27, 28] de metais de transição.

Espécies contendo metais de transição e átomos do grupo principal são importantes em diversas áreas do conhecimento, abrangendo da química dos organometálicos até a química de altas temperaturas e astroquímica. Os compostos coordenadamente insaturados, ML (L = ligante), despertam um interesse especial na área de catálise homogênea e heterogênea uma vez que podem atuar como intermediários do processo catalítico. Os carbetos de metais de transição, por exemplo, que também foram estudados em

nosso grupo de pesquisa [29–32], podem ter aplicações devido à sua dureza e suas propriedades refratárias. Os boretos metálicos são espécies refratárias interessantes para o recobrimento por filmes finos devido às propriedades atrativas de sua superfície e à excepcional resistência a corrosão; alguns boretos metálicos também são conhecidos por suas propriedades catalíticas para a hidrogenação de alcenos e alcinos, redução de grupos funcionais nitrogenados e reações de desoxigenação [33]. Os nitretos, por sua vez, têm recebido atenção especial devido às suas propriedades eletrônicas e magnéticas [34–37], além de serem importantes em diversos processos industriais e biológicos [38, 39] como, por exemplo, catalisadores em processos de fixação de nitrogênio. Além disso, sabe-se, que a presença de nitretos intersticiais é um dos fatores responsáveis pelo aumento da dureza e força do aço inoxidável contendo cromo, níquel e manganês [40].

Devido à relevância desses compostos e ao fato de sua literatura não ser muito informativa, decidimos empregar cálculos multiconfiguracionais altamente correlacionados para estudar a estrutura eletrônica de uma série de sistemas que julgamos importantes. Como em trabalhos anteriores descrevemos alguns carbeto de metais de transição [29–32], uma extensão natural e necessária dos nossos projetos é o estudo de diatômicas com outros elementos do grupo principal. Por serem compostos de interesse teórico e prático, escolhemos os mononitretos e os monoboretos, uma vez que ainda restam dúvidas quanto a natureza eletrônica do estado fundamental de vários nitretos e, no caso dos boretos, há uma completa ausência de informações de suas diatômicas com metais do segundo período de transição. Queremos iniciar uma discussão na literatura sobre a ligação química existente nos boretos e nos nitretos, além de inspirar futuros estudos experimentais sobre essas espécies.

Parte II

Introdução aos sistemas estudados

Para compreender melhor como são formadas as ligações químicas nesses dímeros é necessário fazer algumas observações sobre as propriedades dos metais de transição.

Um dos fatores que governam a tendência dos metais de transição de formar ligações químicas múltiplas está relacionado ao tamanho relativo dos orbitais atômicos $(n+1)s$ e nd . Ao caminharmos num mesmo período da tabela periódica, observamos a contração dos orbitais d com o aumento da carga nuclear. No caso extremo, a contração será tão grande que inviabilizará o recobrimento entre os orbitais d de átomos vizinhos, ou seja, não haverá ligações químicas envolvendo esses orbitais. A contração nd é muito mais acentuada na série de metais de transição $3d$ do que nas séries $4d$ e $5d$, o que significa que a participação de elétrons d na formação das ligações químicas é mais significativa para os elementos do segundo e terceiro períodos de transição dos metais. Aliado ao efeito de contração dos orbitais d , temos a energia necessária para promover elétrons da camada cheia $(n+1)s$ para a camada nd dos metais de transição. Nos casos em que a energia é negativa, não há necessidade de haver essa promoção para a formação de ligações $s\sigma$ porque a camada $(n+1)s$ semipreenchida tem as características necessárias para a formação da ligação. No entanto, para os elementos que apresentam a configuração $(n+1)s^2nd^m$ é necessário, primeiro, excitar um elétron s para o orbital d , antes que ocorra a formação de alguma ligação química relevante. Quanto maior for essa energia de excitação, mais fraca será a ligação química formada. O caso extremo ocorre com os elementos do grupo VIIB, no qual a energia de excitação correspondente para o átomo de Mn é de 2,14 eV, para o Tc de 0,41 eV e para o Re 1,74 eV.

Do ponto de vista químico quântico, a ocupação parcial dos orbitais d origina um grande número de estados atômicos numa região energética muito pequena (alta densidade de estados eletrônicos). Para descrever adequadamente esses estados é necessário utilizar métodos químicos quânticos de alto nível, capazes de descrever todos os estados excitados de uma maneira balanceada. Em outras palavras, a presença de vários estados eletrônicos de diferentes naturezas em regiões de baixa energia originam os problemas de quase-degenerescência que devem ser tratados com métodos multiconfiguracionais.

Nesta subseção, resumimos todas as informações teóricas e experimentais pertinentes sobre os dímeros estudados. Esperamos, assim, dar uma visão geral sobre o conhecimento que se tinha dessas espécies antes de nossas contribuições e quais os problemas que queremos solucionar através de cálculos quânticos *ab initio*.

Capítulo 1

Compostos diatômicos homonucleares

1.1 Re_2

Para a espécie Re_2 apenas 2 estudos foram realizados nos últimos 20 anos e propriedades básicas, como a simetria do estado fundamental, ainda são alvos de debates. No primeiro estudo, realizado em 1994 [41], espectros Raman, de fluorescência e de absorção foram realizados em matriz de argônio. O espectro de absorção do dímero consiste de sete sistemas de bandas nomeadas de A até G, estendendo-se desde a região do infravermelho próximo até a do ultravioleta. Para o sistema A foi encontrado $T_0 = 10.817 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 317,1 \text{ cm}^{-1}$. O sistema B começa em 13.250 cm^{-1} e tem um espaçamento vibracional médio de 270 cm^{-1} . Os outros 5 sistemas (C ($T_0 = 22.300 \text{ cm}^{-1}$), D ($T_0 = 24.500 \text{ cm}^{-1}$), E ($T_0 = 29.150 \text{ cm}^{-1}$), F ($T_0 = 32.900 \text{ cm}^{-1}$) e G ($T_0 = 36.100 \text{ cm}^{-1}$)), encontram-se em regiões de energias muito mais altas. No segundo estudo [42], cálculos empregando teoria do Funcional Densidade com diferentes funcionais foram realizados para caracterizar as espécies Re_2 , Os_2 e Ir_2 . Como esperado, a multiplicidade do estado fundamental muda com o funcional utilizado e conclusões definitivas acerca da natureza dos respectivos estados fundamentais não puderam ser obtidas. Os autores também não forneceram a simetria espacial dos estados eletrônicos, limitando-se apenas a relatar a multiplicidade de spin.

Experimentalmente, Hu *et al.* [41] encontraram uma constante de força equivalente a $6,26 \text{ mdinas}/\text{\AA}$, o que representaria a segunda maior constante de força para os dímeros homonucleares conhecidos, inferior somente a do Mo_2 . A espécie Mn_2 , em contraste ao

Re_2 , é caracterizada como um complexo de van der Waals, cuja ordem de ligação efetiva é zero [4].

Ambos os metais têm a configuração s^2d^5 em seu estado fundamental e sua configuração s^1d^6 está em regiões energéticas altas (1,75 eV para o Re e 2,14 eV para o Mn). Assim, a mudança de caráter da ligação química entre os metais é resultado da sobreposição dos orbitais $5d$ do Re, que é muito maior do que a dos orbitais $3d$ do Mn. Como já é sabido, a grande sobreposição dos orbitais é favorecida nos casos onde os orbitais nd são difusos quando comparados aos orbitais $(n+1)s$. Para o Re a razão $\langle r_{5d} \rangle / \langle r_{6s} \rangle = 0,570$, que é maior que a relação correspondente para o Mn ($\langle r_{3d} \rangle / \langle r_{4s} \rangle = 0,357$) [3].

1.2 Tc_2

Dentro do contexto citado no final da explanação sobre o Re_2 , é interessante saber sobre a ligação entre os átomos de Tc, porque devido a sua radioatividade e alto custo o estudado experimental é muito difícil. No átomo de Tc, a energia de excitação $s^1d^6 \rightarrow s^2d^5$ é de 0,41 eV e $\langle r_{4d} \rangle / \langle r_{5s} \rangle = 0,474$, valor intermediário entre os obtidos para os átomos de Mn e Re. Espera-se, portanto, que o Tc_2 tenha uma ligação mais próxima a do Re_2 (embora mais fraca) do que a do Mn_2 . Mesmo que alguns compostos com ligação Tc-Tc tenham sido sintetizados [43], sua ligação permanece ainda uma incógnita.

1.3 Ta_2

O primeiro estudo sobre o dímero de Ta foi feito por Hu *et al.* [44], empregando técnicas espectroscópicas Raman e de absorção em matriz de argônio. O espectro de absorção, de 200 até 700 nm, revelou seis esquemas de bandas, sendo 4 fracas em 235, 247, 600 e 640 nm, respectivamente, com uma banda larga em 300 nm e outra relativamente intensa em 480 nm. A análise desta última banda levou a $\omega'_0 = 260 \text{ cm}^{-1}$ e $T_0 = 21.330 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. O espectro Raman, obtido em seis comprimentos de onda diferentes, registrou $\omega''_e = 300,2 \pm 1,2 \text{ cm}^{-1}$.

No ano seguinte, Colling *et al.* [45], através do espectro de eficiência de fotoionização para uma série de pequenos *clusters* de Ta, estimaram o potencial de ionização do dímero entre 5,98 – 6,42 eV, a partir do qual a energia de dissociação foi estimada em 4,96 – 5,40 eV. Em 1994, Simard *et al.* [46], através de estudos espectroscopia induzida por laser, espectroscopia de fotoionização de dois fótons e de espectroscopia de eficiência

de fotoionização, conseguiram estimar a frequência harmônica de vibração (ω_e) em 280 cm^{-1} . No artigo de revisão de Morse [3] é sugerido uma energia de dissociação de $4 \pm 1 \text{ eV}$.

Em 2000, Heaven *et al.* [47], estudando *clusters* neutros de Ta_nC_m em experimentos de espectroscopia multifotônica, mostraram, através de cálculos DFT/B3P86, que o estado fundamental para o dímero teria simetria $^1\Sigma_g^+$, com uma distância internuclear de equilíbrio de $2,15 \text{ \AA}$ e uma frequência de vibração (ω_e) igual a 354 cm^{-1} . Mais recentemente, Fa *et al.* [48], estudando a coexistência de ferroeletricidade e ferromagnetismo nos Ta_n ($n = 2 - 23$), publicaram resultados obtidos em nível DFT (CGA) para o dímero, sendo $R_e = 2,308 \text{ \AA}$, $\omega_e = 319 \text{ cm}^{-1}$ e energia de ligação de $4,55 \text{ eV}$. Os autores também perceberam que a distância entre os centros metálicos encontrada para a diatômica de Ta é muito menor que a distância experimental encontrada no *bulk* ($2,859 \text{ \AA}$), indicando que os orbitais *d* participam ativamente da ligação química. Portanto, há uma grande probabilidade de se tratar de uma ligação química com alta multiplicidade.

1.4 Mo₂

Os metais de transição do grupo VIB podem formar 6 ligações químicas com um outro átomo metálico, devido a sua natureza eletrônica. A distribuição eletrônica do estado fundamental desses átomos é $nd^5(n+1)s^1$, o que facilita a formação de múltiplas ligações químicas, caracterizando-os como fortes candidatos a formarem compostos contendo ligações químicas de altas multiplicidades [11].

Em relação à espécie Mo_2 , existem vários estudos espectroscópicos em fase gasosa e em matriz [3,4,49–57]. A espécie Mo_2 possui em seu estado fundamental camada fechada com simetria $^1\Sigma_g^+$, uma distância de ligação pequena ($1,938 \text{ \AA}$), uma grande energia de dissociação ($4 - 5 \text{ eV}$) e a mais alta constante de força ($6,43 \text{ mdyn/\AA}$) já reportada para um dímero de metal de transição. Esses dados indicam que a ligação química entre dois átomos de molibdênio possui uma alta multiplicidade. A partir dos anos 80, vários métodos teóricos começaram a ser utilizados para investigar seu estado eletrônico fundamental, entre eles o método de interação de configurações [58], ligação de valência generalizada [59,60] e os métodos multiconfiguracionais [61]. Começaram também a surgir estudos sobre os estados eletrônicos excitados mais baixos por Klotzbucher *et al.* [49] e Goodgame *et al.* [60], confirmando a força de ligação extraordinariamente alta. Goodgame *et al.* [59] a descreveram como uma ligação quártupla enquanto Atha *et al.* [58] e o grupo de Bursten [61] a descreveram como uma ligação sêxtupla.

Nesta década, estudos teóricos voltaram a ser feitos para se discutir a natureza dos estados excitados. Em 2001, Kraus *et al.* [56] calcularam, através de DFT/B3LYP, o estado $^3\Sigma_u^+$. Em 2002, Balasubramanian e Zhu [62] reportaram curvas de energia potencial, calculadas através do método de interação de configurações multi-referencial, de vários estados de diferentes multiplicidades de spin. Apesar de todo esse conjunto de dados, ainda existem algumas questões que precisam ser respondidas como, por exemplo, a energia de dissociação do estado eletrônico fundamental.

1.5 W₂

Os resultados experimentais de Hu, Dong, Lombardi e Lindsay [63], obtidos em matriz pela técnica de isolamento por seleção de massa, permitiram identificar o estado fundamental como sendo um estado $^1\Sigma_g^+$, com $\omega_e = 336,8 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e x_e < 1 \text{ cm}^{-1}$. Os mesmos autores teceram comentários sobre uma banda eletrônica de absorção entre 434 – 436 nm, análoga ao sistema $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$, observado no Cr₂ (460 – 469 nm) e no Mo₂ (524 nm). Kraus *et al.* [56] também sintetizaram o W₂ em seus estudos sobre os *clusters* moleculares de W. Os aglomerados foram estudados em fase gasosa, empregando a técnica de fluorescência induzida por laser e técnicas de absorção em *cavity ringdown*, porém nenhum dos espectros observados pode ser atribuído com clareza ao W₂. A energia de ligação foi estimada, experimentalmente, em $5 \pm 1 \text{ eV}$ [3].

O primeiro estudo teórico sobre o W₂ foi realizado por Kraus, Lorenz e Bondybey [56] que investigaram apenas o estado fundamental ($R_e = 2,048 \text{ Å}$ and $\omega_e = 401,2 \text{ cm}^{-1}$), empregando a Teoria do Funcional Densidade. Em outro trabalho, Wu e Ma [64] empregaram o mesmo método (DFT), obtendo os seguinte resultados: $R_e = 2,039 \text{ Å}$ e $\omega_e = 410,6 \text{ cm}^{-1}$. Recentemente, Cavallini e Cimiraglia [13], empregando teoria de perturbação multiconfiguracional de segunda e terceira ordem, também publicaram informações sobre a natureza do estado fundamental ($R_e = 2,0561 \text{ Å}$, $\omega_e = 326,69 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 0,81 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 4,5110 \text{ eV}$), em bom acordo com os resultados experimentais relatados por Hu *et al.* [63].

Capítulo 2

Compostos diatômicos heteronucleares

2.1 CoN

Os estudos sobre essa espécie começaram com Andrews e seus colaboradores [65,66] quando estudaram as reações de átomos de Co com nitrogênio em uma matriz de Ar a 10K, concluindo que a espécie CoN absorve em $826,5\text{ cm}^{-1}$. Com o auxílio de cálculos DFT, sugeriram que o estado eletrônico fundamental apresentava simetria $^5\Delta$, além da existência de um estado eletrônico $^3\Pi$ localizado 5 kcal/mol acima, seguido de um estado $^1\Sigma^+$ em 6 kcal/mol. Atualmente, sabemos que em regiões próximas a do equilíbrio, o método DFT pode produzir resultados precisos; no entanto, a precisão depende muito do funcional utilizado para se descrever os termos de troca e correlação [6]. Além disso, o método não é muito adequado para se descrever estados excitados.

Com base em resultados não publicados, Yamaki *et al.* [67] fizeram cálculos do tipo MRCI empregando funções do tipo Slater (Co: $9s7p5d3f1g$ e N: $7s5p2d1f$) aumentadas com funções difusas e de polarização. Na etapa CASSCF, utilizaram como espaço ativo os orbitais $3d$ e $4s$ do átomo de Co e os orbitais $2p$ do átomo de N. Na etapa MRCI, o espaço ativo foi ampliado para englobar os elétrons $2s2p$ e nenhum tipo de correção relativística foi incluída. Depois de alguns testes, os autores concluíram que existiam quatro candidatos a estado fundamental: $^5\Delta$, $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$ e $^3\Phi$, concluindo que no nível MRCI o estado fundamental seria o estado $^5\Delta$, seguido pelo estado $^1\Sigma^+$ localizado 0,183 eV acima. Após incluírem a correção de Davidson para estimar as contribuições das excitações quádruplas, o estado $^1\Sigma^+$ ficou mais próximo do $^5\Delta$ por 0,067 eV, ou

seja, quanto mais energia de correlação é adicionada mais próximo o estado singlete fica do quinteto. Para melhor verificar esse efeito, os autores usaram a aproximação de pares acoplados multi-referencial (MRCPA) para calcular a energia desses estados em um único ponto próximo do mínimo e se descobriu que o estado $^1\Sigma^+$ passa a ser o estado fundamental, com o estado $^5\Delta$ localizado 0,223 eV acima.

Restam, ainda, dúvidas sobre a natureza do estado eletrônico fundamental e sua curva de energia potencial ainda não havia sido reportada. Estados eletrônicos excitados com transição permitida também não tinham sido estudados e, conseqüentemente, as possíveis bandas eletrônicas também não.

2.2 MnN

Há vários estudos teóricos e experimentais sobre os mononitretos de metais de transição $3d$ [17], mas para o MnN podemos citar apenas dois. Andrews, Bare e Cherthin [68] empregaram as técnicas de vaporização por laser e espectroscopia de infravermelho em matrizes para investigar o espectro dos compostos VN, CrN e MnN. Os espectros dos nitretos metálicos contendo metais de transição são muito complexos devido à multitude de estados que podem ser gerados. Para auxiliar em suas análises, foram empregados cálculos de Teoria da Funcional Densidade (DFT), com os funcionais BPL e B3LYP e com o conjunto base 6-311+G*. Wu estudou todo o conjunto de mononitretos de metais $3d$ no nível DFT, com diversos funcionais e conjuntos base 6-311++G(3df) [69]. Em ambos os casos, o estado fundamental previsto para a espécie MnN é o estado eletrônico $X^5\Pi$, com distância internuclear de equilíbrio variando de 1,63 – 1,78 Å, frequência de vibração entre 703 – 916 cm^{-1} e energia de dissociação entre 2,22 – 2,96 eV, dependendo do funcional e do conjunto base utilizado. Andrews *et al.* reportaram a presença de um estado tripleto em uma região muito baixa de energia (0,8 kcal/mol acima do estado fundamental). Mostraremos que o método DFT falha em prever a natureza da ligação na espécie CoN que, de acordo com os nossos cálculos, é $^1\Sigma^+$ e não $^5\Delta$ [70], e é possível que isso ocorra para o MnN também.

Ressaltamos que o conhecimento atual sobre o MnN é insuficiente e impreciso. As curvas de energia potencial para o estados fundamental e excitados são desconhecidas, a ligação química ainda não é muito bem entendida e os métodos teóricos utilizados até aqui não são os mais apropriados. Com base nesses fatos, decidimos investigar os estados eletrônicos singletos, tripletos, quintetos e heptetos mais baixos do MnN com métodos *ab initio* multiconfiguracionais de alto nível.

2.3 TcN

Existem poucos estudos das diatômicas formadas pela junção do átomo de tecnécio com um elemento do grupo principal. Jackson *et al.* [71] utilizaram métodos experimentais (efusão de massa de Knudsen) e teóricos (DFT) para se estimar a energia de dissociação do TcC. No nível DFT com o funcional B3LYP, o estado fundamental encontrado pelos autores foi um estado $^4\Sigma^-$ ($R_e = 1,710 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 937 \text{ cm}^{-1}$), com uma energia de dissociação ($D_0 = 6,94 \text{ eV}$) em boa concordância com o valor experimental ($D_0 = 6,02 \pm 0,1 \text{ eV}$). TcO e TcS foram investigados teoricamente por Langhoff *et al.* [72] através de cálculos de interação de configuração multi-referencial (MRCI) com correções relativísticas e descobriram que o estado fundamental de ambos é representado por um estado $^6\Sigma^+$, com $R_e = 1,772 \text{ \AA}$, $\omega_e = 795 \text{ cm}^{-1}$ e $D_0 = 3,55 \text{ eV}$ para o TcO e $R_e = 2,168 \text{ \AA}$, $\omega_e = 492 \text{ cm}^{-1}$ e $D_0 = 2,61 \text{ eV}$ para o TcS. Nosso grupo de pesquisa está tentando elucidar as propriedades espectroscópicas dos mononitretos de metais de transição do grupo VIIB e esperamos que em breve possamos explicar também o ReN.

2.4 RhB

A molécula RhB foi estudada pela primeira vez por Chowdhury e Balfour [73], usando fluorescência induzida por laser na região de 430–550 nm. As análises de seus resultados os levaram a crer que o estado eletrônico fundamental possui simetria $^1\Sigma^+$ ($R_e = 1,961 \text{ \AA}$ e $\Delta G_{1/2} = 920 \text{ cm}^{-1}$) com uma função de onda caracterizada pela configuração $10\sigma^2 11\sigma^2 5\pi^4 2\delta^4$, ou seja, uma ligação tripla uniria os átomos de Rh e B. Neste mesmo trabalho, os autores reportaram a existência de um estado eletrônico excitado, $[20.0]^1\Sigma^+$, localizado ao redor de 20.000 cm^{-1} acima do estado fundamental, com $R_e = 1,870 \text{ \AA}$ e $\Delta G_{1/2} = 628 \text{ cm}^{-1}$, para o qual a função de onda não pôde ser determinada de maneira inequívoca. Poucos meses mais tarde, através de cálculos CASSCF/MS-CASPT2 [74] conseguimos caracterizar a transição eletrônica $[20.0]^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ como sendo oriunda de uma única excitação eletrônica ($11\sigma \rightarrow 12\sigma$), além de propormos a existência de um estado $^1\Delta$ ao redor de 9000 cm^{-1} .

Em seguida, Chowdhury e Balfour [75] publicaram outro trabalho sobre a espécie RhB, reportando um novo sistema de bandas localizada em 20.110 cm^{-1} , que foi atribuído a uma transição eletrônica $^1\Pi - X^1\Sigma^+$. Novamente, os autores não conseguiram determinar a função de onda de maneira inequívoca.

Parte III

Introdução aos métodos teóricos

Capítulo 3

Estrutura eletrônica de espécies diatômicas

A descrição quântica de um sistema molecular supõe que sejamos capazes de resolver a equação de Schrödinger

$$\mathbf{H}\psi_i^T = E_i^T \psi_i^T.$$

Nesta expressão, $\mathbf{H}$ corresponde ao operador Hamiltoniano molecular exato, ψ_i^T representa a função de onda total exata, que corresponde aos valores exatos (E_i^T) dos níveis energéticos observados. Se os efeitos relativísticos não forem considerados, o operador Hamiltoniano é escrito como

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}^N(R, \theta, \phi) + \mathbf{T}^e(r) + V(r, R),$$

no qual o operador $\mathbf{T}^N(R, \theta, \phi)$ representa a energia cinética nuclear, $\mathbf{T}^e(r)$ a energia cinética eletrônica e $V(r, R)$ a energia potencial eletrostática envolvendo os elétrons e núcleos da molécula; R representa a distância internuclear e θ e ϕ especificam a orientação do eixo internuclear (sistema de coordenadas fixo na molécula) em relação ao sistema de coordenadas fixo no laboratório.

Na prática não podemos obter a solução exata da equação de Schrödinger molecular. A aproximação mais empregada para resolver essa equação é a aproximação de Born–Oppenheimer. De uma forma geral, utilizando a aproximação de Born–Oppenheimer, podemos separar os movimentos eletrônicos e nucleares; essa separação é possível porque os elétrons são muito mais leves que os núcleos e, por isso, podem ser considerados como fixos no espaço. Dentro desta aproximação, a função de onda molecular é aproximada

da seguinte forma:

$$\psi_{i,v}^{BO} = \phi_{i,\Lambda,S,\Sigma}(r, R) \chi_v(R, \theta, \phi),$$

na qual o primeiro termo representa uma função de onda eletrônica do estado eletrônico i e o segundo uma função de onda que representa o movimento vibro-rotacional nuclear. Os significados dos números quânticos Λ, S, Σ será apresentado nas próximas seções.

A função de onda eletrônica $\phi_{i,\Lambda,S,\Sigma}(r, R)$ é obtida a partir da equação eletrônica de Schrödinger

$$\mathbf{H}^{el} \phi_{i,\Lambda,S,\Sigma}(r, R) = E_i^{el} \phi_{i,\Lambda,S,\Sigma}(r, R),$$

sendo

$$\mathbf{H}^{el} = \mathbf{T}^e(r) + V(r, R)$$

o Hamiltoniano eletrônico.

Após obter as soluções para a equação eletrônica de Schrödinger, essas podem ser utilizadas para resolver a equação nuclear

$$\left[\mathbf{T}^N(R, \theta, \phi) + E_i^{el}(R) \right] \chi_v(R, \theta, \phi) = E^T \chi_v(R, \theta, \phi).$$

Obtemos assim, os autovalores e autofunções para os movimentos nucleares.

Neste trabalho, empregaremos métodos quânticos *ab initio* altamente correlacionados para obter as soluções da equação eletrônica de Schrödinger. A partir delas, analisaremos importantes aspectos sobre a estrutura molecular, como por exemplo a ligação química, para diversos estados eletrônicos.

Maiores detalhes sobre a aproximação de Born–Oppenheimer podem ser encontrados em diversas obras, dentre as quais destacamos a seguinte referência [76]. Para uma discussão resumida sobre como se obter as soluções para a equação nuclear de Schrödinger indicamos nosso trabalho de mestrado [77], no qual poderão ser encontrados, também, alguns comentários sobre a aproximação de Born–Oppenheimer e a descrição da estrutura eletrônica de moléculas diatômicas.

Capítulo 4

As regras de Wigner–Witmer

Como mencionamos anteriormente, as espécies diatômicas possuem um número muito grande de estados eletrônicos, principalmente se um dos átomos envolvidos for um metal de transição. O conhecimento prévio de quais estados eletrônicos (representados por termos espectroscópicos) podem ser formados é muito importante para o planejamento dos cálculos e a interpretação dos resultados. Para isso, temos ao nosso dispor algumas opções, dentre as quais destacamos as regras de Wigner–Witmer [78, 79], que permitem prever os estados moleculares que serão formados a partir dos estados dos átomos constituintes separados. Isto é, podemos prever quais estados moleculares serão formados combinando os momentos angulares orbitais L_1 e L_2 e momentos angulares de spin S_1 e S_2 dos átomos (1 e 2) separados. Podemos, também, obter a correlação entre os estados moleculares e os diversos canais atômicos de dissociação. A seguir, ilustraremos o uso dessas regras em moléculas diatômicas hetero e homonucleares.

4.1 Acoplamento spin–órbita fraco

4.1.1 Moléculas diatômicas heteronucleares

Vamos iniciar considerando que o acoplamento spin–órbita nos átomos é fraco no limite de dissociação adiabático não relativístico. Ou seja, ao se dissociar, o estado molecular estará correlacionado com estados atômicos, nos quais os acoplamentos spin–órbita dos átomos são fracos.

Considere dois átomos diferentes separados por uma distância internuclear suficientemente grande para que não ocorra nenhuma interação entre eles. Quando os átomos se aproximam adiabaticamente, surge um campo elétrico na direção do eixo internuclear,

produzindo a quantização espacial dos momentos angulares L_1 e L_2 em relação ao eixo, com componentes M_{L_1} e M_{L_2} . O momento angular orbital resultante sobre a linha que une os dois núcleos é $M_{L_1} + M_{L_2}$, e o número quântico de momento angular molecular, Λ , é dado por:

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}| \quad (4.1)$$

Ou seja, o valor absoluto da soma $M_{L_1} + M_{L_2}$ determina o valor do momento angular Λ .

Lembrando que os valores de $\Lambda \neq 0$ são duplamente degenerados, temos que o número de ocorrência de cada valor de Λ pode ser inferida de acordo com a listagem abaixo (sendo $L_1 \geq L_2$):

Número de termos	Momento orbital angular resultante
1	$\Lambda = L_1 + L_2$
2	$\Lambda = L_1 + L_2 - 1$
...	...
$2L_2 + 1$	$\Lambda = L_1 - L_2$
$2L_2 + 1$	$\Lambda = L_1 - L_2 - 1$
...	...
$2L_2 + 1$	$\Lambda = 0$

Resta, ainda, determinar a multiplicidade de spin dos estados eletrônicos com momento angular Λ . Supondo que o acoplamento spin-órbita seja fraco e que o campo elétrico axial não tenha nenhuma influência no spin, podemos acoplar o número quântico de spin S_1 e S_2 segundo as regras de adição de momento angular:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (4.2)$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

Para exemplificar o que foi exposto acima, utilizaremos as regras de Wigner-Witmer para duas diatômicas heteronucleares que serão estudadas nessa tese: RhB e TcN. Os estados espectroscópicos dos átomos podem ser obtidos no site do *National Institute of Standards and Technologies* (NIST) [80], no qual as funções ímpares são representadas pelo sobrescrito o ; por exemplo, o estado fundamental do nitrogênio é $^4S^o$, representando um termo espectroscópico ímpar.

Regras de Wigner–Witmer aplicadas ao RhB

A questão que iremos responder nesse exemplo é: quais os possíveis estados moleculares que podem ser formados quando um átomo de Rh (4F) se aproxima adiabaticamente de um átomo de B ($^2P^o$)? Para responder essa pergunta, vamos adotar como átomo 1 o Rh e como átomo 2 o B; assim, $L_1 = 3$ e $L_2 = 1$, logo $L_1 \geq L_2$. Para o átomo 1 temos $M_{L_1} = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ e para o átomo 2 temos $M_{L_2} = -1, 0, +1$.

Para obtermos todos os valores $\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|$, podemos empregar o seguinte quadro:

M_{L_2}/M_{L_1}	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
-1	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2
0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
+1	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4

onde no topo colocamos todos os valores possíveis de M_{L_1} e na coluna a esquerda todos os valores possíveis de M_{L_2} ; cada entrada representa um valor $M_{L_1} + M_{L_2}$. Temos, portanto:

$ M_{L_1} + M_{L_2} $	Entradas	Aparições	Símbolo
$\Lambda = 4$	+4, -4	1	Γ
$\Lambda = 3$	+3, -3	2	Φ
$\Lambda = 2$	+2, -2	3	Δ
$\Lambda = 1$	+1, -1	3	Π
$\Lambda = 0$	0	3	Σ

Resta determinar se o estado Σ ($\Lambda = 0$) é Σ^+ ou Σ^- , isto é, se ele é simétrico ou antissimétrico em relação aos planos de reflexão vertical (σ_v). Sabemos que temos $2L_2 + 1$ termos com $\Lambda = 0$. Quando houver um número par de estados Σ , metade deles será Σ^+ e outra metade será Σ^- , mas quando houver um número ímpar de estados Σ , como no caso do RhB, o estado excedente será Σ^+ se $L_1 + L_2 + p_1 + p_2$ for par e Σ^- se a equação resultar em um número ímpar. Nessa equação, p_i representa a paridade (par ou ímpar) dos estados atômicos ($\sum l_i$; l_i é o momento angular dos elétrons).

Voltando ao nosso exemplo, temos que o estado fundamental do átomo de Rh é par (4F) e do átomo de B é ímpar ($^2P^o$), portanto, $L_1 + L_2 + p_1 + p_2 = 3 + 1 + \text{par} + \text{ímpar} = \text{ímpar}$ e o estado extra será Σ^- . Dessa forma, a partir dos estados eletrônicos dos átomos separados podemos ter os seguintes estados moleculares: $\Gamma(1)$, $\Phi(2)$, $\Delta(3)$,

$\Pi(3)$, $\Sigma^-(2)$ e $\Sigma^+(1)$, onde o número entre parênteses corresponde ao número de vezes que o termo aparece.

Supondo que o acoplamento spin–órbita seja fraco e que o campo elétrico axial não tenha nenhuma influência no spin, podemos acoplar o número quântico de spin s_1 e s_2 segundo as regras de adição de momento angular:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

No nosso caso, temos $S_1 = 3/2$ para o Rh ($2S + 1 = 4$) e $S_2 = 1/2$ para o B ($2S + 1 = 2$), portanto podemos ter $S = 3/2 + 1/2 = 2$ ($2S + 1 = 5$; quinteto) e $S = 3/2 - 1/2 = 1$ ($2S + 1 = 3$; tripleto). Combinando todos os valores possíveis de S como todos os valores de Λ , obtemos os termos moleculares completos dados por:

$$^{3,5}\Gamma(1), ^{3,5}\Phi(2), ^{3,5}\Delta(3), ^{3,5}\Pi(3), ^{3,5}\Sigma^-(2) \text{ e } ^{3,5}\Sigma^+(1)$$

resultando em 24 estados moleculares possíveis só para o canal de dissociação atômico fundamental.

Regras de Wigner–Witmer aplicadas ao TcN

Aplicando a mesma metodologia utilizada anteriormente para o RhB, mostraremos quais os possíveis estados moleculares formados pela aproximação de um átomo de Tc(6S) e um átomo de N($^4S^o$). Os estados obtidos nessa seção serão os mesmos estados que obteremos ao se aplicar as regras de Wigner–Witmer para a espécie MnN, isovalente com o TcN.

Para iniciar chamaremos o Tc de átomo 1 e o N de átomo 2; das configurações atômicas citadas acima temos que $L_1 = 0$ e $L_2 = 0$, e portanto, $M_{L_1} = 0$ e $M_{L_2} = 0$. Para obtermos todos os valores $\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|$, utilizaremos o seguinte quadro:

$$\begin{array}{c|c} M_{L_2}/M_{L_1} & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array}$$

sendo que no topo colocamos todos os valores possíveis de M_{L_1} , na coluna da esquerda todos os valores possíveis de M_{L_2} e a entrada representa o único valor $M_{L_1} + M_{L_2}$ possível. Como temos só uma entrada com $\Lambda = 0$, o estado molecular terá simetria Σ . Para decidir

entre Σ^+ ou Σ^- , utilizaremos a equação $L_1 + L_2 + p_1 + p_2$ e verificaremos se o resultado é par ou ímpar. No nosso exemplo, temos $0 + 0 + \text{par} + \text{ímpar} = \text{ímpar}$ e, portanto, o estado eletrônico molecular formado pela aproximação adiabática dos átomos será Σ^- .

Para saber as multiplicidades de spin, acoplaremos o spin do átomo 1 ($S_1 = 5/2$) e do átomo 2 ($S_2 = 3/2$), resultando em $S = 5/2 + 3/2 = 4$ ($2S + 1 = 9$; noneto), $S = 5/2 + 3/2 - 1 = 3$ ($2S + 1 = 7$; hepteto), $S = 5/2 + 3/2 - 2 = 2$ ($2S + 1 = 5$; quinteto) e $S = 5/2 + 3/2 - 3 = 5/2 - 3/2 = 1$ ($2S + 1 = 3$; tripleto). Combinando todos os valores possíveis de S como todos os valores de Λ , obtemos os termos moleculares completos dados por:

$$3,5,7,9\Sigma^-$$

resultando em 4 estados moleculares possíveis para o canal de dissociação fundamental.

4.1.2 Moléculas diatômicas homonucleares

Ainda considerando que o acoplamento spin-órbita dos átomos que compõem o limite de dissociação é fraco, vamos analisar o caso no qual dois átomos do mesmo elemento se aproximam adiabaticamente para formar uma molécula diatômica homonuclear.

Para sabermos quais os estados eletrônicos formados pela aproximação adiabática de dois átomos do mesmo elemento, seguiremos as mesmas etapas da determinação dos estados eletrônicos moleculares para moléculas diatômicas heteronucleares, determinando os possíveis valores de Λ e S . No caso de moléculas diatômicas homonucleares, teremos que determinar as propriedades de simetria *par* ou *ímpar*.

Quando os dois átomos estiverem separados e em estados eletrônicos diferentes, eles podem ser tratados como se fossem átomos diferentes e vai ocorrer degenerescência nuclear (o átomo 1 pode estar no estado fundamental e o átomo 2 no estado excitado e vice-versa), fazendo com que cada estado eletrônico molecular apareça duas vezes. Por exemplo, quando dois átomos de Mg em diferentes estados eletrônicos se aproximam, podemos ter $\text{Mg}^1(^1\text{S})$ e $\text{Mg}^2(^1\text{P}^o)$ e $\text{Mg}^1(^1\text{P}^o)$ e $\text{Mg}^2(^1\text{S})$ e as duas combinações gerarão estados eletrônicos moleculares $^1\Sigma^+$ e $^1\Pi$. Esses quatro estados (2 para cada combinação: $^1\text{S} + ^1\text{P}^o$ ou $^1\text{P}^o + ^1\text{S}$) serão degenerados em grandes separações no espaço, mas se tornarão quatro estados diferentes conforme a distância entre eles diminuir. De acordo com as regras de Wigner e Witmer, a cada par de estados obtidos ($^1\Sigma^+(2)$ e $^1\Pi(2)$) haverá um estado *par* (g) e um *ímpar* (u); em nosso exemplo os estados eletrônicos formados terão simetrias $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\Pi_g$ e $^1\Pi_u$.

Quando os dois átomos estiverem no mesmo estado, utilizamos as regras explicadas para as moléculas diatômicas heteronucleares para se determinar os possíveis valores de Λ e S , e dividiremos o problema em duas partes:

1. Quando houver um número par de estados com $\Lambda \neq 0$ metade deles será *par* (g) e metade será *ímpar* (u), por exemplo, para quatro estados Π obtidos teremos dois estados Π_g e dois estados Π_u . No caso de haver um número ímpar de estados com $\Lambda \neq 0$, o estado excedente será *par* (g) se o valor de spin (S) for par e ímpar se o valor for *ímpar* (u).
2. No caso de $\Lambda = 0$, os estados Σ^+ terão simetria g e os estados Σ^- terão simetria u para um valor de spin (S) par e para um valor de spin ímpar, os estados Σ^+ terão simetria u e os estados Σ^- terão simetria g .

Para facilitar o entendimento, mostrarei como foram utilizadas essas regras para dois dímeros estudados em nosso trabalho.

Regras de Wigner–Witmer aplicadas ao Ta_2

Exemplificaremos os conceitos apresentados acima estudando a aproximação adiabática de dois átomos de Ta em seu estado fundamental (^4F). Para iniciar, precisamos encontrar os possíveis valores de Λ e S . Identificando $L_1 = 3$ e $L_2 = 3$, teremos $M_{L_1} = M_{L_2} = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, e poderemos obter os valores de Λ no quadro abaixo:

M_{L_2}/M_{L_1}	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
-3	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0
-2	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1
-1	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2
0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
+1	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
+2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
+3	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6

Perceba o grande número de estados que podem ser formados quando estamos estudando moléculas diatômicas de metais de transição homonucleares. Para facilitar ainda mais, mostramos no quadro abaixo o número de termos em conjunto com o valor de Λ e o símbolo correspondente:

$ M_{L_1} + M_{L_2} $	Entradas	Aparições	Símbolo
$\Lambda = 6$	$+6, -6$	1	I
$\Lambda = 5$	$+5, -5$	2	H
$\Lambda = 4$	$+4, -4$	3	Γ
$\Lambda = 3$	$+3, -3$	4	Φ
$\Lambda = 2$	$+2, -2$	5	Δ
$\Lambda = 1$	$+1, -1$	6	Π
$\Lambda = 0$	0	7	Σ

Para determinar a simetria $+$ ou $-$ dos estados Σ , resolveremos, como nos casos anteriores, a equação $L_1 + L_2 + p_1 + p_2$ para L_1 e L_2 iguais a 3; teremos portanto $3 + 3 + par + par = par$ e o estado Σ excedente terá simetria Σ^+ . Até agora, as regras de Wigner-Witmer nos forneceu o seguinte conjunto:

$$I, H(2), \Gamma(3), \Phi(4), \Delta(5), \Pi(6), \Sigma^+(4) \text{ e } \Sigma^-(3)$$

Determinaremos, sabendo que $S_1 = S_2 = 3/2$, as possíveis multiplicidades de spin. Aplicando-se a regra para soma de momentos angulares, temos $S = 3/2 + 3/2 = 3$ ($2S+1 = 7$; hepteto), $S = 3/2 + 3/2 - 1 = 2$ ($2S+1 = 5$; quinteto), $S = 3/2 + 3/2 - 2 = 1$ ($2S+1 = 3$; tripleto) e $S = 3/2 + 3/2 - 3 = 0$ ($2S+1 = 0$; singleto).

Como a designação g ou u aparece em pares, já podemos definir a maioria dos estados: $^{1,3,5,7}H_g, ^{1,3,5,7}H_u, ^{1,3,5,7}\Gamma_g, ^{1,3,5,7}\Gamma_u, ^{1,3,5,7}\Phi_g(2), ^{1,3,5,7}\Phi_u(2), ^{1,3,5,7}\Delta_g(2), ^{1,3,5,7}\Delta_u(2), ^{1,3,5,7}\Pi_g(3), ^{1,3,5,7}\Pi_u(3)$, restando para serem definidos apenas os estados excedentes que apareceram um número ímpar de vezes e os estados com $\Lambda = 0$, isto é, os estados moleculares $I, \Gamma, \Delta, \Sigma^+$ e Σ^- das diferentes multiplicidades de spin.

S par: Para os estados singletos ($S = 0$) e quintetos ($S = 2$), temos que para os estados com $\Lambda \neq 0$ os estados excedentes terão simetria g . Para $\Lambda = 0$, de acordo com a nossa regra número 2, temos que os estados $^{1,5}\Sigma^+$ terão simetria g e os estados $^{1,5}\Sigma^-$ terão simetria u . Para os singletos e quintetos obtemos:

$$^{1,5}I_g, ^{1,5}H_g, ^{1,5}H_u, ^{1,5}\Gamma_g(2), ^{1,5}\Gamma_u, ^{1,5}\Phi_g(2), ^{1,5}\Phi_u(2),$$

$$^{1,5}\Delta_g(3), ^{1,5}\Delta_u(2), ^{1,5}\Pi_g(3), ^{1,5}\Pi_u(3), ^{1,5}\Sigma_g^+(4) \text{ e } ^{1,5}\Sigma_u^-(3)$$

S ímpar: Para os estados tripletos ($S = 1$) e heptetos ($S = 3$), os estados excedentes com $\Lambda \neq 0$ serão *ímpares* (u), e para $\Lambda = 0$ os estados $^{3,7}\Sigma^+$ terão simetria u e os estados $^{3,7}\Sigma^-$ terão simetria g . Para os tripletos e heptetos obtemos:

$${}^{3,7}I_u, {}^{3,7}H_g, {}^{3,7}H_u, {}^{3,7}\Gamma_g, {}^{3,7}\Gamma_u(2), {}^{3,7}\Phi_g(2), {}^{3,7}\Phi_u(2),$$

$${}^{3,7}\Delta_g(2), {}^{3,7}\Delta_u(3), {}^{3,7}\Pi_g(3), {}^{3,7}\Pi_u(3), {}^{3,7}\Sigma_u^+(4) \text{ e } {}^{3,7}\Sigma_g^-(3)$$

Apenas da aproximação adiabática de dois átomos de Ta em seu estado fundamental pode-se gerar 112 estados eletrônicos!

Regras de Wigner–Witmer aplicadas ao Re_2

Como último exemplo de aplicação das regras de Wigner–Witmer estudaremos o canal de dissociação atômico fundamental e excitado do Re_2 , cujos resultados poderão ser utilizados para o estudo do dímero Tc_2 .

Como sabemos, o estado fundamental do átomo de Re é ${}^6\text{S}$ ($M_{L_1} = 0$; $S_1 = 5/2$), e quando se aproxima adiabaticamente de outro átomo de Re no estado fundamental, podemos produzir somente um único estado Σ , que terá simetria $+$ uma vez que $L_1 + L_2 + p_1 + p_2 = 0 + 0 + \text{par} + \text{par} = \text{par}$. As multiplicidades de spin possíveis são $2S + 1 = 1, 3, 5, 7, 9, 11$, portanto $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5$.

S par: Para os estados com $S = 0, 2$ e 4 , temos a simetria *par* (g).

S ímpar: Para os estados com $S = 1, 3$ e 5 , temos a simetria *ímpar* (u).

Os estados formados serão: ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^5\Sigma_g^+$, ${}^7\Sigma_u^+$, ${}^9\Sigma_g^+$ e ${}^{11}\Sigma_u^+$.

Para exemplificar a aplicação das regras de Wigner–Witmer para moléculas diatômicas homonucleares com os átomos em diferentes estados eletrônicos, estudaremos o seguinte caso $\text{Re}({}^6\text{S}) + \text{Re}({}^6\text{D})$. Aplicando a metodologia descrita anteriormente para se encontrar os possíveis valores de Λ e S , encontramos estados de simetria Δ , Π e Σ^+ com $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. Por causa da degenerescência nuclear ($\text{Re}({}^6\text{S}) + \text{Re}({}^6\text{D})$ ou $\text{Re}({}^6\text{D}) + \text{Re}({}^6\text{S})$), temos que o número total de estados será $\Delta(2)$, $\Pi(2)$ e $\Sigma^+(2)$. Para estados eletrônicos atômicos diferentes, um estado de cada par será g e outro u ; portanto ${}^{1,3,5,7,9,11} \{ \Delta_g, \Delta_u, \Pi_g, \Pi_u, \Sigma_g^+ \text{ e } \Sigma_u^+ \}$.

4.1.3 Acoplamento spin–órbita intermediário

Em algumas situações, o desdobramento spin–órbita dos estados atômicos separados é comparável à separação energética entre os diferentes estados $(L_1, S_1) + (L_2, S_2)$, que são situações que correspondem a um limite de acoplamento spin–órbita intermediário. Nestes casos, é adequado introduzir correlações adiabáticas relativísticas. Ou seja, os

estados moleculares serão correlacionados com cada um dos J estados atômicos separados. Ao invés de representar os estados moleculares pelos números quânticos Λ e S , eles serão representados pelo número quântico Ω , definido como:

$$|\Omega| = |M_{J_1} + M_{J_2}|.$$

Neste caso, os $2J_1 + 1$ M_{J_1} componentes ($-J_1 \leq M_{J_1} \leq J_1$) do átomo 1 serão desdobrados pelo campo elétrico axial do átomo 2 e vice-versa.

Para se obter o momento angular eletrônico total de um átomo (J), somamos os momentos angular orbital e de spin dos elétrons. A existência do spin pressupõe um termo adicional no operador Hamiltoniano, chamado de interação spin-órbita, que desdobra os termos eletrônicos em vários níveis energéticos diferentes. Para a formulação não-relativística da química quântica a simetria é descrita por grupos pontuais usuais, nenhuma dos quais contém a operação $\bar{E}$ (operação de rotação de 360° que nos grupos pontuais usuais é equivalente a operação identidade) que muda o sinal da função quando aplicado em funções com spin semi-inteiro [81, 82].

Para ser mais exato, o grupo relativístico é obtido pelo produto direto do grupo não relativístico com o grupo $\{E, \bar{E}\}$, onde E é o operador identidade e deve ser encarado como uma rotação de 0 ou 4π ao redor de um eixo arbitrário, uma vez que a rotação 2π é descrita pelo operador $\bar{E}$. O efeito de tudo isso é que o grupo não-relativístico de ordem n com n operações de simetria (g_i) é expandido para ordem $2n$ adicionando-se as operações $g_{n+i} = g_i \bar{E}$, e esse novo grupo é chamado de grupo duplo. Esse grupo retém as n representações irredutíveis do grupo pontual simples que não mudam de sinal após $\bar{E}$. As representações irredutíveis (IRREPS) do grupo pontual usual são chamadas de representações *single-valued* e as novas são chamadas de representações *double-valued*.

A principal diferença na simetria do tratamento relativístico surge do acoplamento spin-órbita, que muda a simetria do problema relativístico para o grupo duplo. Os grupos pontuais de simetria normais são suficientes para se correlacionar os estados eletrônicos com os momentos angulares inteiros, mas para os casos em que os momentos angulares são semi-inteiros é necessária a utilização dos grupos relativísticos.

Explicaremos abaixo, um método para saber quais valores de $\Omega = |M_{J_1} + M_{J_2}|$ poderiam ser formados por uma dada configuração eletrônica da molécula diatômica. Para facilitar a explicação, as tabelas foram extraídas da referência [82]. Primeiro, devemos saber como as representações irredutíveis (RI) do grupo duplo não-relativístico se correlacionam com as designações relativísticas, mostradas na tabela 4.1. Depois, é preciso saber quais representações irredutíveis de grupo duplo serão geradas pelos

produtos diretos das mesmas. Os produtos diretos, as RI geradas e sua correspondência com as designações relativísticas para quase todos os casos de interesse estão mostrados nas tabelas 4.2 e 4.3. A multiplicidade de spin com número quântico s correspondente a um determinado estado eletrônico se correlaciona com os grupos duplos $D_{\infty h}^2$ e $C_{\infty v}^2$ (sobrescrito indica que é um grupo duplo) de acordo com a tabela 4.4.

Tabela 4.1: IRREPS do grupo duplo e suas designações relativísticas.

Representação irredutível	Designação relativísticas
Σ^+	0^+
Σ^-	0^-
Π	1
Δ	2
Φ	3
Γ	4
$E_{1/2}$	$1/2$
$E_{3/2}$	$3/2$
$E_{n/2}$	$n/2$

Para classificar os estados que surgem de um determinado estado não-relativístico são necessárias três etapas:

1. Encontrar as representações irredutíveis englobadas pela multiplicidade de spin usando a tabela 4.4;
2. Obter o produto direto entre cada IRREP contida na multiplicidade de spin e a IRREP correspondendo a simetria espacial da molécula;
3. Verificar a designação relativística correspondente consultando a tabela 4.1.

Para exemplificar mostraremos os estados relativísticos obtidos dos estados tripletos mais baixos do dímero de Tc_2 , ou seja, os estados eletrônicos $^3\Sigma_g^-$ e $^3\Delta_g$. Para iniciar, temos que $S = 1$ para um estado tripleto. Ao consultarmos a tabela 4.4, verificamos que as representações irredutíveis que se correlacionam com $S = 1$ são Σ^- e Π . Para o estado $^3\Sigma_g^-$, temos as seguintes multiplicações (veja tabela 4.2):

Tabela 4.2: Representações irredutíveis formadas pelo produto direto entre as representações *single – valued* do grupo duplo e suas respectivas designações relativísticas.

Produto direto	Representações irredutíveis	Designação relativísticas
$\Sigma^+ \otimes \Sigma^+$	Σ^+	0^+
$\Sigma^+ \otimes \Sigma^-$	Σ^-	0^-
$\Sigma^- \otimes \Sigma^-$	Σ^+	0^+
$\Sigma^+ \otimes \Pi$	Π	1
$\Sigma^+ \otimes \Delta$	Δ	2
$\Pi \otimes \Pi$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta$	$0^+, 0^-, 2$
$\Pi \otimes \Delta$	$\Phi \oplus \Pi$	3, 1
$\Pi \otimes \Phi$	$\Gamma \oplus \Delta$	4, 2
$\Pi \otimes \Gamma$	$H \oplus \Phi$	5, 3
$\Delta \otimes \Delta$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Gamma$	$0^+, 0^-, 4$
$\Delta \otimes \Phi$	$H \oplus \Pi$	5, 1
$\Delta \otimes \Gamma$	$I \oplus \Delta$	6, 2
$\Phi \otimes \Phi$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus I$	$0^+, 0^-, 6$
$\Phi \otimes \Gamma$	$J \oplus \Pi$	7, 1
$\Gamma \otimes \Gamma$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus K$	$0^+, 0^-, 8$

Tabela 4.3: Representações Irredutíveis dadas pelo produto direto entre as representações *double – valued* do grupo duplo e suas respectivas designações relativísticas.

Produto direto	Representações irredutíveis	Designação relativísticas
$E_{1/2} \otimes E_{1/2}$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Pi$	$0^+, 0^-, 1$
$E_{1/2} \otimes E_{3/2}$	$\Delta \oplus \Pi$	$2, 1$
$E_{1/2} \otimes E_{5/2}$	$\Phi \oplus \Delta$	$3, 2$
$E_{3/2} \otimes E_{3/2}$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Phi$	$0^+, 0^-, 3$
$E_{3/2} \otimes E_{5/2}$	$\Gamma \oplus \Pi$	$4, 1$
$E_{5/2} \otimes E_{5/2}$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus H$	$0^+, 0^-, 5$
$E_{j/2} \otimes E_{j/2}$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Lambda_j$	$0^+, 0^-, j$
$E_{j/2} \otimes E_{k/2}$	$R_{(j+k)/2} \oplus R_{(j-k)/2}$	$(j+k)/2, (j-k)/2$
$E_{1/2} \otimes \Sigma^+$	$E_{1/2}$	$1/2$
$E_{1/2} \otimes \Sigma^-$	$E_{1/2}$	$1/2$
$E_{1/2} \otimes \Pi$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$1/2, 3/2$
$E_{1/2} \otimes \Delta$	$E_{5/2} \oplus E_{3/2}$	$5/2, 3/2$
$E_{1/2} \otimes \Lambda_j$	$E_{j+1/2} \oplus E_{j-1/2}$	$j+1/2, j-1/2$
$E_{3/2} \otimes \Sigma^+(\Sigma^-)$	$E_{3/2}$	$3/2$
$E_{3/2} \otimes \Pi$	$E_{5/2} \oplus E_{1/2}$	$5/2, 1/2$
$E_{3/2} \otimes \Delta$	$E_{7/2} \oplus E_{1/2}$	$7/2, 1/2$
$E_{3/2} \otimes \Lambda_j$	$E_{j+3/2} \oplus E_{ j-3/2 }$	$j+3/2, j-3/2 $
$E_{5/2} \otimes \Sigma^+(\Sigma^-)$	$E_{5/2}$	$5/2$
$E_{5/2} \otimes \Pi$	$E_{7/2} \oplus E_{3/2}$	$7/2, 3/2$
$E_{5/2} \otimes \Delta$	$E_{9/2} \oplus E_{1/2}$	$9/2, 1/2$
$E_{5/2} \otimes \Lambda_j$	$E_{j+5/2} \oplus E_{ j-5/2 }$	$j+5/2, j-5/2 $
$E_{j/2} \otimes \Lambda_k$	$E_{k+j/2} \oplus E_{ k-j/2 }$	$k+j/2, k-j/2 $

R_n é a representação irredutível correspondendo ao momento angular n

Tabela 4.4: Tabela de correlação dos estados de spin para uma molécula diatômica.

Spin	$D_{\infty h}^2$ ou $C_{\infty v}^2$
0	Σ^+
1/2	$E_{1/2}$
1	$\Sigma^- \oplus \Pi$
3/2	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
2	$\Sigma^+ \oplus \Pi \oplus \Delta$
5/2	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
3	$\Sigma^+ \oplus \Pi \oplus \Delta \oplus \Phi$
7/2	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2} \oplus E_{7/2}$
4	$\Sigma^+ \oplus \Pi \oplus \Delta \oplus \Phi \oplus \Gamma$
n par	$\Sigma^+ \oplus \Pi \oplus \Delta \oplus \dots \oplus R_n$
n ímpar	$\Sigma^- \oplus \Pi \oplus \Delta \oplus \dots \oplus R_n$
$n/2$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2} \oplus \dots \oplus E_{n/2}$

$$\Sigma^-(spin) \otimes \Sigma^-(espacial) = \Sigma^+$$

$$\Pi(spin) \otimes \Sigma^-(espacial) = \Pi$$

cuja designações relativísticas serão 0_g^+ e 1_g , respectivamente. Para o estado ${}^3\Delta_g$ teremos os seguintes produtos:

$$\Sigma^-(spin) \otimes \Delta(espacial) = \Delta$$

$$\Pi(spin) \otimes \Delta(espacial) = \Phi \oplus \Pi$$

portanto os estados relativísticos serão 1_g , 2_g e 3_g . Para os casos com valores de spin semi-inteiros, consultar a Tabela 4.3.

Capítulo 5

Métodos computacionais

5.1 O método Hartree–Fock

As curvas de energia potencial para espécies diatômicas são obtidas resolvendo-se a equação eletrônica de Schrödinger para diversas distâncias internucleares. Ou seja, supomos que a aproximação de Born–Oppenheimer é válida e, a seguir, escolhemos um método químico quântico computacional para obter as energias eletrônicas dos diversos estados eletrônicos moleculares em diversas distâncias internucleares. O conjunto de energias e distâncias internucleares é empregado para gerar as curvas de energia potencial que serão utilizadas para se calcular as equações rovibracionais [77]. A maneira mais simples de se resolver a equação eletrônica de Schrödinger é através do método Hartree–Fock restrito, no qual a função de onda é descrita por apenas um único determinante de Slater.

Resumidamente, no método Hartree–Fock empregamos o método variacional para obter o melhor conjunto de orbitais para descrever a função de onda do sistema molecular, representada por um único determinante de Slater. Utilizando-se o método variacional e a técnica dos operadores de Lagrange, a equação eletrônica de Schrödinger se reduz a um conjunto de equações de um único elétron, chamadas de equações de Fock, que podem ser escritas, em sua forma canônica, como:

$$f|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (5.1)$$

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} (2J_a(1) - K_a(1))$$

Nessas equações, $h(1)$ representa o operador de um elétron que engloba os termos de energia cinética e potencial, J_a e K_a são as integrais de Coulomb e troca, respectivamente, e ambas são operadores de dois elétrons. Como essas equações são muito difíceis de serem resolvidas para a maioria dos sistemas químicos de interesse, Roothaan [83] introduziu a idéia de expandir os orbitais desconhecidos em função de um conjunto de funções conhecidas, reduzindo o problema de se resolver equações integro-diferenciais de grande complexidade para o de se resolver um conjunto de equações algébricas por meio de matrizes.

Sabendo que os operadores de Fock dependem de suas próprias autofunções para serem formados, via integrais de dois elétrons, é necessário resolver as equações por meio de um método iterativo, chamado método do campo autoconsistente (SCF). Em resumo, os orbitais gerados pela resolução das equações de Fock são utilizados para se formar novos operadores de Coulomb e de Troca. Com os novos operadores, as equações são resolvidas novamente, gerando um novo conjunto de orbitais que serão empregados para construir novos operadores e assim sucessivamente. O processo é repetido até que os orbitais calculados e os orbitais de entrada difiram por uma quantidade inferior a um certo limite pré-estabelecido. Diz-se que o cálculo convergiu ou atingiu a auto-consistência. Para maiores detalhes, veja [77, 84].

Mesmo empregando um conjunto completo de funções base, o resultado obtido com o método Hartree-Fock não é o exato. A energia de correlação foi definida por Löwdin como a diferença entre a energia exata não-relativística, obtida através do método *Full CI*, e a energia obtida pelo método Hartree-Fock com o mesmo conjunto base, ou seja:

$$E_{corr} = E_{ex,nr} - E_{HF} \quad (5.2)$$

Os métodos pós Hartree-Fock têm como objetivo recuperar essa energia de correlação, que embora represente menos de 1% da energia total, é quimicamente muito importante. A falha do método Hartree-Fock está em supor que a interação entre os elétrons possa ser descrita pela interação de um elétron com o campo médio gerado por todos os outros. Ou seja, as interações específicas são substituídas por interações de campo médio.

Em termos metodológicos a energia de correlação pode ser dividida em duas contribuições:

1. Energia de correlação estática ou de longa distância. Essa porção da energia de correlação está relacionada com a separação espacial dos elétrons que ocorre, por exemplo, quando se adiciona a função de onda configurações nas quais os orbitais

antiligantes estejam ocupados. Uma visão mais precisa, no entanto, para esse tipo de energia é que ela leva em conta a forte mistura que pode ocorrer entre as configurações Hartree–Fock e as configurações excitadas que têm energias próximas.

2. Energia de correlação dinâmica, ou de curta distância, surge do termo r_{ij}^{-1} do operador Hamiltoniano. Quando a distância entre dois elétrons se aproxima de zero ($r_{ij} \rightarrow 0$), a energia de interação dessas duas partículas tende ao infinito. Obviamente, isto não é possível pois a energia é constante e a função de onda deve ser contínua, portanto, ela deve apresentar um *cusp*. A energia de correlação dinâmica descreve essa região do *cusp* e, por conseguinte, a interação instantânea entre os elétrons.

Os métodos utilizados nesse trabalho recuperam os dois tipos de energia de correlação. Em particular, o método CASSCF recupera a energia de correlação estática do sistema ao se introduzir as configurações mais importantes para se descrever corretamente o comportamento do sistema, enquanto que o método CASPT2, utilizando a função de onda CASSCF, recupera a energia de correlação dinâmica do sistema.

5.2 Segunda quantização

Na formulação mais usual da química quântica, as propriedades (observáveis) são representadas por operadores e os estados por funções de onda. Espera-se que para cada propriedade clássica, consigamos montar um operador quântico correspondente. Na segunda quantização [85–87], as funções de onda são, também, expressas por meio de operadores: os de criação e os de aniquilação que atuam sobre um estado "vácuo". Esses operadores podem construir os operadores da formulação quântica usual, produzindo uma descrição unificada e elegante em termos de um único conjunto de operadores, tornando mais fácil a manipulação matemática dos métodos quânticos que serão mostrados em outras seções.

Para começar, precisamos definir o espaço de Fock como um espaço vetorial onde cada determinante é representado por um vetor de número de ocupação $|\mathbf{k}\rangle$,

$$|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_M\rangle, \quad (5.3)$$

onde k_p é igual a zero se ϕ_p não for ocupado e igual a um se for ocupado. Estamos aqui, para ficar claro, utilizando uma base de M spin-orbitais ortonormais. Um sistema de duas partículas poderia ser descrito, por exemplo, por:

$$|\mathbf{a}\rangle = |1_1, 0_2, 1_3, \dots, 0_M\rangle, \quad (5.4)$$

que indica que os orbitais 1 e 3 estão ocupados, enquanto todos os outros estão vazios.

Este espaço de Fock pode ser decomposto em uma soma de subespaços $S(M, N)$ que contém todos os vetores de número de ocupação obtidos distribuindo-se N elétrons entre M spin-orbitais, ou seja:

$$E(M) = S(M, 0) \oplus S(M, 1) \oplus \dots \oplus S(M, M) \quad (5.5)$$

Um subespaço especial desse conjunto é o $S(M, 0)$, que consiste em um vetor com todos os seus elementos iguais a zero:

$$|\mathbf{vac}\rangle = |0_1, 0_2, 0_3, \dots, 0_M\rangle, \quad (5.6)$$

este vetor é chamado de estado "vácuo", que é postulado que seja normalizado, portanto $\langle \mathbf{vac} | \mathbf{vac} \rangle = 1$.

Definiremos o operador de aniquilação, $\hat{a}_p$, tal que quando aplicado em um elemento do espaço de Fock, ocorre a remoção de um elétron do spin-orbital p , produzindo um determinante com $N - 1$ elétrons:

$$\hat{a}_p |m_1, m_2, \dots, m_p, \dots, m_M\rangle = m_p (-1)^t |m_1, m_2, \dots, 0_p, \dots, m_M\rangle \quad (5.7)$$

sendo t o número de transposições necessárias para levar o orbital p até a primeira posição no *ket*. Observe que quando o operador de aniquilação é aplicado em um vetor cuja população do orbital em questão já é zero, produz-se o resultado zero.

Da mesma maneira, definiremos um operador de criação, $\hat{a}_p^\dagger$, tal que quando aplicado em um elemento do espaço de Fock, adiciona um elétron ao orbital p , ou seja:

$$\hat{a}_p^\dagger |m_1, m_2, \dots, m_p, \dots, m_M\rangle = (1 - m_p) (-1)^t |m_1, m_2, \dots, 1_p, \dots, m_M\rangle. \quad (5.8)$$

Os operadores mencionados acima, criação e aniquilação, obedecem as relações dos anticomutadores, mostradas abaixo:

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i &= 0 \\ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger &= 0 \\ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (5.9)$$

e todos os resultados que poderiam ser obtidos com as propriedades dos determinantes podem ser obtidos através das equações algébricas mostradas acima. Perceba que um determinante de Slater pode ser representado por sucessivas aplicações dos operadores de criação no $|\mathbf{vac}\rangle$.

Outros operadores são muito importantes na segunda quantização, entre eles estão os operadores que conservam o número de elétrons no sistema, ou seja, continuam pertencendo ao mesmo subespaço $S(M, N)$. Dentre esses, um dos mais simples são os operadores de excitação, que são definidos por:

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j |m_1, m_2, \dots, 0_i, \dots, 1_j, \dots, m_M\rangle = (-1)^{t_j - t_i} |m_1, m_2, \dots, 1_i, \dots, 0_j, \dots, m_M\rangle. \quad (5.10)$$

Temos que ter em mente que a ordem dos operadores é importante e também assumimos que j está mais afastado do início do ket do que o i . O efeito do operador é excitar um elétron do orbital j para o orbital i .

Como o operador Hamiltoniano não tem termos dependentes do spin, podemos formular as expressões de energia na linguagem da segunda quantização em termos dos operadores de excitação singletos [86], definidos por:

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \quad (5.11)$$

e os índices i e j se referirão a orbitais espaciais e não mais a spin-orbitais. Os operadores $\hat{E}_{ij}$ satisfazem a seguinte relação de comutação:

$$[\hat{E}_{ij}, \hat{E}_{kl}] = \hat{E}_{il} \delta_{jk} - \hat{E}_{kj} \delta_{il} \quad (5.12)$$

Agora podemos escrevê-lo em termos dos operadores de segunda quantização e dividi-lo em duas classes principais: operadores de um elétron e operadores de dois elétrons. Os operadores de um elétron, como por exemplo, o operador de energia cinética pode ser descrito em termos de segunda quantização como:

$$\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (5.13)$$

sendo F_{ij} o elemento de matriz do operador sobre a base de spin-orbitais:

$$F_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}) \hat{F}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}) \phi_j(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}). \quad (5.14)$$

Em um esquema que não dependa do spin, podemos utilizar a equação 5.11 para tratar das excitações, ou seja,

$$\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij} \hat{E}_{ij}. \quad (5.15)$$

O elemento de matriz xy do operador $\hat{F}$ pode ser dado em termos dos coeficientes de acoplamento de um elétron, D_{ij}^{xy} , definidos por:

$$D_{ij}^{xy} = \langle x | \hat{E}_{ij} | y \rangle; \quad (5.16)$$

quando se faz a soma sobre todas as configurações possíveis, pesadas pelos respectivos coeficientes no caso de uma função de onda multiconfiguracional, temos a matriz densidade de primeira ordem:

$$D_{ij} = \sum_{x,y} c_x^* c_y D_{ij}^{xy} \quad (5.17)$$

O operador de dois elétrons, $\hat{G}$, definido como:

$$\hat{G} = \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_r \hat{a}_s \quad (5.18)$$

tendo g_{pqrs} definição análoga àquela para F_{ij} , mas agora para um operador de dois elétrons. Em um sistema independente do spin, podemos reescrevê-lo em termos dos operadores $\hat{E}_{ij}$, como:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs} \left(\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{pq} \right) \quad (5.19)$$

e os elementos de matriz xy desse operador são dados pelos coeficientes de acoplamento de dois elétrons, D_{pqrs}^{xy} , definidos como:

$$D_{pqrs}^{xy} = \frac{1}{2} \langle x | \left(\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{pq} \right) | y \rangle. \quad (5.20)$$

A matriz densidade de segunda ordem, analogamente ao que foi feito para a matriz densidade de primeira ordem, é obtida por:

$$D_{pqrs} = \sum_{x,y} c_x^* c_y D_{pqrs}^{xy} \quad (5.21)$$

O valor esperado para o operador Hamiltoniano, que é classicamente descrito como duas somas, sendo uma de operadores de um elétron e outra de operadores de dois elétrons, é:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs} D_{pqrs} \quad (5.22)$$

5.3 Métodos multiconfiguracionais: CASSCF e CASPT2

De forma geral, os processos químicos envolvem a formação e quebra de ligações químicas, a excitação de um átomo ou molécula para um estado eletrônico mais alto, ionização molecular e atômica, caracterizações de superfícies de energia e etc., nos quais pares de elétrons podem ser separados. Embora seja comum que os sistemas (reagentes e produtos) ao redor de sua geometria de equilíbrio possam ser descritos por uma única estrutura de Lewis, o mesmo não pode ser dito em relação ao que ocorre em estados de transição, espécies reativas e estados intermediários [88].

Particularmente difícil é a descrição de sistemas que envolvem metais de transição, por dois motivos:

1. As ligações químicas formadas são, em sua maioria, fracas, ou seja, a população dos orbitais antiligantes são altas;
2. Os átomos de metais de transição possuem estados eletrônicos (s^2d^n , s^1d^{n+1} e s^0d^{n+2}) com multipletos muito próximos em energia.

Como um exemplo, podemos citar o átomo de níquel, cujo estado eletrônico fundamental, 3F , oriundo da configuração s^2d^8 está separado do estado 3D (s^1d^9) por 205 cm^{-1} e do estado 1D (s^1d^9) por 3410 cm^{-1} . Para efeito de comparação, o estado eletrônico 1S (s^0d^{10}) está localizado 14.729 cm^{-1} acima do estado 3F [89]. Essas pequenas separações de energia entre os primeiros estados eletrônicos fundamental e excitados do Ni irão influenciar sua química fortemente, levando a uma forte mistura das configurações atômicas. Devemos salientar, todavia, a dificuldade para se obter valores quantitativos para as energias de excitação do átomo de Ni, uma vez que é necessário incluir grandes porções da energia de correlação (estática e dinâmica) e correções relativísticas.

O método SCF multiconfiguracional (*multiconfiguration self-consistent field*, MC-SCF) é o que apresenta a maior flexibilidade para explorar as situações expostas anteriormente. Suas primeiras aplicações foram feitas na década de 30 [90,91], mas a primeira

utilização prática das funções de onda MCSCF foi realizada em 1966, quando Das e Wahl publicaram seus estudos sobre o H_2 , o Li_2 e o F_2 utilizando o modelo *optimization valence configuration*, onde primeiro se diagonalizava o Hamiltoniano para obter os coeficientes CI (coeficientes que retratam a importância da configuração na função de onda) seguido por uma mudança (rotação) nos orbitais [92].

Sabemos que se usarmos uma função de onda escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater formados a partir de um conjunto completo de orbitais moleculares, obteremos a solução exata da equação de Schrödinger dentro desse espaço restrito. Contudo, devido às limitações computacionais que nos são impostas, nos restringimos a expansões menores.

Descrevendo o sistema como uma combinação linear de configurações, otimizando os orbitais moleculares e os coeficientes CI, obteremos uma função de onda multiconfiguracional autoconsistente [93, 94], que com uma pequena modificação é transformada no método CASSCF [87, 95–98]. O método MCSCF pode ser considerado como um método interação de configurações onde não apenas os coeficientes CI são otimizados, mas também são otimizados os orbitais moleculares utilizados na construção dos determinantes.

A forma geral de uma função de onda multiconfiguracional é dada por:

$$\Psi = \sum_K A_K \Phi_K = A_1 \Phi_1 + A_2 \Phi_2 + \dots + A_M \Phi_M \quad (5.23)$$

$$\Phi_K = \hat{A} \left\{ \prod_{i \in K} \phi_i \right\} \quad (5.24)$$

$$\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} C_{\mu i} \quad (5.25)$$

onde A_K são os coeficientes das configurações, Φ_K , ϕ_i são os orbitais moleculares expandidos em termos dos orbitais atômicos, χ_{μ} , cujos pesos são dados pelos coeficientes $C_{\mu i}$. É importante ressaltar que as configurações Φ_K são combinações lineares de determinantes de Slater e só serão incluídas na expansão as configurações que possuírem a mesma simetria espacial e de spin.

O Hamiltoniano eletrônico, expresso em segunda quantização, utilizando a notação do físico [85] é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \langle i | \hat{h} | j \rangle \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | kl \rangle \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_k \hat{a}_l \quad (5.26)$$

em que a somatória percorre todo o conjunto de spin-orbitais. Integrando as variáveis de spin chegamos a:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (5.27)$$

onde $h_{ij} = (i|\hat{h}|j)$, $g_{ijkl} = (ij|kl)$ e $\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} = \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta}$.

O valor de energia, para uma função de onda multiconfiguracional, dado pelo valor esperado do operador Hamiltoniano é:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle =$$

$$\sum_{i,j} h_{ij} \sum_{M,N} A_M^* \langle \Phi_M | \hat{E}_{ij} | \Phi_N \rangle A_N + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} \sum_{M,N} A_M^* \langle \Phi_M | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \Phi_N \rangle = \quad (5.28)$$

$$\sum_{i,j} h_{ij} \sum_{M,N} A_M^* D_{ij}^{MN} A_N + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} \sum_{M,N} A_M^* P_{ijkl}^{MN} A_N = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl}$$

sendo:

$D_{ij}^{MN} = \langle \Phi_M | \hat{E}_{ij} | \Phi_N \rangle$, os coeficientes de acoplamento de um elétron. Seus possíveis valores são -1, 0, 1 e 2 quando as bases são os determinantes de Slater.

$P_{ijkl}^{MN} = \langle \Phi_M | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \Phi_N \rangle$, os coeficientes de acoplamento de dois elétrons e

$D_{ij} = \sum_{M,N} A_M^* D_{ij}^{MN} A_N$ e $P_{ijkl} = \sum_{M,N} A_M^* P_{ijkl}^{MN} A_N$ as matrizes densidade de um e dois elétrons e podem ser entendidas como os valores médios dos coeficientes de acoplamento D_{ij}^{MN} e P_{ijkl}^{MN} .

Todas as informações sobre os orbitais moleculares estão contidas nas integrais de um e dois elétrons e as informações sobre os coeficientes A_K estão contidas nas matrizes **D** e **P**.

Há vários métodos para se otimizar os parâmetros variacionais (q), e estes se dividem basicamente em duas classes: métodos de primeira ou segunda ordem. Métodos de primeira ordem se baseiam no cálculo da energia e de sua primeira derivada em relação aos parâmetros variacionais, enquanto que de segunda ordem se baseiam no cálculo da energia e das suas primeira e segunda derivadas. Uma grande vantagem dos métodos de segunda ordem é que os pontos estacionários são prontamente caracterizados, ou seja,

a condição suficiente para se alcançar o mínimo é satisfeita. De todos os métodos que existem atualmente, o que mais se destaca é o método de Newton–Rhapson, onde a energia é expandida, em relação aos parâmetros variacionais, em uma série de Taylor e truncada em segunda ordem.

Para começarmos um olhar mais aprofundado no algoritmo de Newton–Rhapson [99], precisamos da direção oposta à do vetor gradiente, i. e., a direção que ocasionará o maior abaixamento de energia. Essa direção, em relação a todos os parâmetros variacionais, é dada por $\mathbf{g}(\mathbf{q})$ e mostrada abaixo:

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial E}{\partial q_1} \\ \frac{\partial E}{\partial q_2} \\ \frac{\partial E}{\partial q_3} \\ \vdots \\ \frac{\partial E}{\partial q_N} \end{bmatrix} \quad (5.29)$$

Como dito no parágrafo anterior, a energia é expandida em uma série de Taylor e truncada em segunda ordem:

$$E(q) = E(q_1^0, \dots, q_N^0) + \sum_{i=1}^N (q_i - q_i^0) \frac{\partial E}{\partial q_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (q_i - q_i^0)(q_j - q_j^0) \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \quad (5.30)$$

ou em notação matricial:

$$E(\mathbf{q}^{(k+1)}) = E(\mathbf{q}^{(k)}) + (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)}) \mathbf{g}^{(k)} + \frac{1}{2} (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)})^\dagger \mathbf{H}^{(k)} (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)}) \quad (5.31)$$

sendo $\mathbf{q}^{(k)}$ o ponto de referência, $\mathbf{g}^{(k)}$ o vetor gradiente para esse ponto e $\mathbf{H}^{(k)}$ a matriz Hessiana, cujos elementos são dados pela derivada segunda da energia, para o ponto de referência. Se diferenciarmos a equação anterior em relação a i -ésima ($i = k + 1$) coordenada de $\mathbf{q}^{(k+1)}$ e igualarmos a zero (lembre-se de que queremos obter o ponto de mínimo), obteremos:

$$\frac{\partial E(\mathbf{q}^{(k+1)})}{\partial q_i^{k+1}} = \frac{\partial \mathbf{q}^{(k+1)}}{\partial q_i^{k+1}} \mathbf{g}^{(k)} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{q}^{(k+1)\dagger}}{\partial q_i^{k+1}} \mathbf{H}^{(k)} (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)}) + \frac{1}{2} (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)})^\dagger \mathbf{H}^{(k)} \frac{\partial \mathbf{q}^{(k+1)}}{\partial q_i^{k+1}} = 0$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{g}^{(k)} + \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)}) \text{ ou } \mathbf{q}^{(k+1)} = \mathbf{q}^{(k)} - \frac{\mathbf{g}^{(k)}}{\mathbf{H}^{(k)}} \quad (5.32)$$

Assim, de um ponto de referência com as coordenadas $\mathbf{q}^{(k)}$, computamos o gradiente $\mathbf{g}^{(k)}$ e a matriz Hessiana $\mathbf{H}^{(k)}$ para obtermos as coordenadas $\mathbf{q}^{(k+1)}$, que serão utilizadas para se formar novas matrizes $\mathbf{g}$ e $\mathbf{H}$ em que novas coordenadas $\mathbf{q}^{(k+2)}$ serão obtidas. O processo iterativo é continuado até que coordenadas difiram por uma quantidade abaixo de um limiar previamente estabelecido, atingindo a convergência.

5.3.1 O método CASSCF

O método CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) [87, 98, 100] foi desenvolvido para tornar possível o estudo de situações com configurações eletrônicas degeneradas e forte mistura configuracional. Esse é o método MCSCF mais utilizado atualmente.

Para utilizar o método MCSCF, as configurações a serem incluídas na função de onda eram cuidadosamente escolhidas, para descrever os eventos que se pretendia estudar. Obviamente, isto envolvia conhecer a estrutura eletrônica *a priori*. Embora em alguns casos não seja muito difícil saber quais as configurações mais importantes, como, por exemplo, na molécula de H_2 em que são necessárias pelo menos duas configurações para se descrever a sua dissociação, em outros como no caso de um estado de transição, torna-se muito difícil saber de antemão quais configurações eletrônicas serão importantes para sua caracterização.

Do exposto acima conclui-se que o problema central do método MCSCF é encontrar uma maneira de gerar as configurações adequadas à descrição do sistema, os quais serão utilizadas na expansão da função de onda. O método CASSCF tenta solucionar esse problema, gerando-as de forma automática através da divisão do espaço de orbitais em quatro subespaços:

1. Orbitais congelados: são os orbitais moleculares mais internos, que se mantêm com características atômicas durante todo o processo que se pretende estudar, sejam eles reações químicas, ionização ou excitação de elétrons, por exemplo. Esses orbitais são mantidos sempre duplamente ocupados e não são otimizados durante o cálculo, permanecendo iguais aos orbitais obtidos em um cálculo SCF. Os orbitais mais internos de um átomo pesado, por exemplo, podem ser congelados.

2. Orbitais inativos: são orbitais mantidos duplamente ocupados em todas as configurações da função de onda, e ao contrário dos orbitais congelados, são otimizados durante o cálculo para melhorar a descrição do sistema. Em sistemas contendo metais de transição é extremamente importante que os orbitais ns e np sejam mantidos, pelo menos, no espaço inativo.
3. Orbitais ativos: são aqueles diretamente envolvidos nos processos que se pretenda estudar e, obviamente, serão otimizados novamente. Atualmente, o número de orbitais ativos que pode ser tratado em um cálculo computacional está ao redor de 12–16 orbitais dependendo do número de elétrons.
4. Orbitais virtuais: são os orbitais que terão ocupação igual a zero, em todas as configurações da expansão.

O grande trunfo do método CASSCF é trocar o problema de escolher quais configurações utilizar na expansão da função de onda pelo problema de escolher quais orbitais serão utilizados no espaço ativo e inativo. A função de onda CASSCF é construída distribuindo-se todos os elétrons de todas as maneiras possíveis dentro do espaço ativo (*full CI*, interação de configurações completa no espaço ativo), gerando todas as configurações adaptadas a simetria espacial e de spin possíveis para o problema. Dessa forma, o método CASSCF correlaciona somente os elétrons localizados nos orbitais ativos e, por isso, o método recupera apenas uma parte da energia de correlação eletrônica conhecida como correlação não-dinâmica ou estática.

Do ponto de vista do usuário do programa, a etapa mais importante para se fazer o cálculo é a escolha dos orbitais que irão compor o espaço ativo de modo que se possa descrever todos os processos que se queira estudar. Uma vez escolhido o espaço ativo, os outros espaços são definidos mais facilmente. A grande questão agora é: como escolher o espaço ativo?

Antes de respondermos essa questão, temos que falar um pouco sobre o cálculo simultâneo de vários estados eletrônicos. Uma maneira de se fazer isso seria calcular as funções de onda para cada estado eletrônico separadamente. Uma vez que as funções de onda foram geradas independentemente por diferentes cálculos, elas não serão ortogonais entre si e é necessário um cálculo subsequente de interação de configurações onde as funções MCSCF são utilizadas como base. Um outro procedimento, muito mais utilizado, é o chamado *state-averaged* CASSCF (SA-CASSCF) [101,102], na qual todos os estados eletrônicos são otimizados simultaneamente, com um mesmo conjunto de or-

bitais. Neste procedimento, ao invés de se otimizar os orbitais separadamente para cada estado, otimiza-se uma energia média dada por

$$E_{md} = \sum_I \omega_I E_I \quad (5.33)$$

onde ω_I corresponde aos pesos das energias de cada um dos estados I incluídos na média. Computacionalmente, esse método é implementado substituindo a matriz densidade para cada um dos estados por uma matriz densidade média. As grandes vantagens do método SA-CASSCF são a obtenção de estados eletrônicos ortonormais entre si, facilitando o cálculo de propriedades de transição e a convergência mais fácil. A principal desvantagem é a piora na precisão dos resultados, uma vez que os orbitais não são mais os orbitais ótimos para a descrição de cada um separadamente.

A escolha do espaço ativo

Não há um procedimento definitivo para a escolha correta dos orbitais que serão colocados no espaço ativo. Cada sistema é um problema que merece ser analisado isoladamente, e com cuidado, e o que iremos falar aqui é resultado de anos de experiência de vários pesquisadores que trabalharam ou trabalham com cálculos multiconfiguracionais para se descrever seus sistemas. Algumas vezes, a escolha do espaço é óbvia, mas na maioria das vezes não [87, 98].

Inicialmente, o espaço ativo deveria englobar todos os elétrons de valência dos átomos que participam do processo, por exemplo, para a molécula Li_2 deveriam ser incluídos no espaço ativo os orbitais $2s$ e $2p$ de cada um dos átomos de lítio, gerando um espaço ativo de 8 orbitais e 2 elétrons ($\text{Li}: 1s^2 2s^1$). Como se pode imaginar, quando aumentamos o sistema, o número de orbitais chega rapidamente ao limite, inviabilizando o cálculo. Felizmente, há algumas "regras" que podem facilitar a vida de quem queira utilizar o método CASSCF, que serão mostradas abaixo.

Para o estudo da estrutura e do espectro eletrônico de cromóforos orgânicos, o espaço ativo ideal deve conter todos os orbitais π e π^* , os orbitais que apresentam pares de elétrons isolados necessários para se descrever as transições $n \rightarrow \pi^*$ e, caso necessário, os orbitais de Rydberg (orbitais com extensão espacial muito maior que os orbitais de valência). No caso de reações químicas, o espaço ativo deve ser flexível o suficiente para garantir que todos os orbitais que participam do processo sejam incluídos nos cálculos de toda superfície de energia potencial.

A construção do espaço ativo para sistemas contendo metais de transição (objeto de estudo dessa tese) requer determinados cuidados, uma vez que apresentam vários elétrons desemparelhados e um grande número de estados excitados muito próximos energeticamente. Por exemplo, em grande parte dos metais de transição, o estado fundamental é descrito pela configuração eletrônica $nd^m(n+1)s^2$, mas nas moléculas a ligação química envolve, frequentemente, a configuração $nd^{m+1}(n+1)s^1$, que pode ser energeticamente muito próxima da anterior. De uma forma geral, os sistemas contendo átomos de metais de transição com menos da metade da camada d preenchida pode ser descrito por uma função de onda construída com os orbitais $nd(n+1)s$, mas o restante dos metais de transição deveria, idealmente, ter uma outra camada d (efeito da camada dupla [103]) para a sua descrição; além desses, é necessária a inclusão dos orbitais dos ligantes que interagem com os orbitais atômicos d do metal de transição. Com esse espaço ativo somos capazes de descrever as transições $d-d$ e as transferências de carga.

Seleção do espaço ativo para o sistema Mo_2

O átomo de Mo possui 42 elétrons e configuração eletrônica $[Kr] 4d^5 5s^1$ em seu estado fundamental. Posicionando os dois átomos de Mo equidistantes da origem do centro de sistemas de coordenadas ao longo do eixo z , isto é, as coordenadas espaciais de um dos átomos de Mo é $(0,0,+z)$ e do outro $(0,0,-z)$.

Como o programa MOLCAS [104] não trabalha com grupos pontuais infinitos, escolhamos o grupo pontual C_{2h} para fazer nossos cálculos, pois as componentes dos estados com $\Lambda > 0$ (Π_x e Π_y , por exemplo) aparecerão na mesma representação irredutível e garantiremos que serão degeneradas. Nesse grupo pontual, os estados $\Sigma_{g,u}^{\pm}$ e ambas componentes dos estados $\Delta_{g,u}$ ($\Lambda = 2$) e $\Gamma_{g,u}$ ($\Lambda = 4$) aparecerão nas representações irredutíveis A_g e A_u , respectivamente; enquanto ambas as componentes dos estados $\Pi_{g,u}$ ($\Lambda = 1$) e $\Phi_{g,u}$ ($\Lambda = 3$) aparecerão nas IRREPS B_g e B_u .

Os orbitais atômicos $4d5s$ de cada átomo de Mo sozinho não pertencem a nenhuma representação irredutível do grupo pontual C_{2h} . Por isso, precisam ser tratados em conjunto; desta maneira formarão uma base para a representação. Os traços dessa nova representação redutível são: $12E \oplus 4C_2(z) \oplus 0i \oplus 0\sigma_h$; aplicando a equação de redução chegaremos a $4A_g \oplus 2B_u \oplus 4A_u \oplus 2B_g$ que serão os 12 orbitais que farão parte do espaço ativo. A etapa CASSCF pode ser chamada também de [12,12]CASSCF, ou seja, 12 elétrons em 12 orbitais.

Figura 5.1: 1H-Benzotriazol

Seleção do espaço ativo para o sistema 1H-Benzotriazol

O benzotriazol (Figura 5.1) foi estudado em nosso grupo de pesquisa [105]. Estudou-se o espectro eletrônico, na simetria C_S , em relação às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Como pode ser visto na Figura 5.1, o 1H-Benzotriazol possui nove orbitais π , formados pelos nove orbitais p_z que estão perpendiculares ao plano da molécula (xy), onde residem 10 elétrons. Como esses orbitais são todos anti-simétricos em relação ao plano de reflexão, temos 9 orbitais pertencentes a IRRPEP A'' ; com esse espaço ativo ($A' = 0$ e $A'' = 9$) conseguimos estudar as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Entretanto, as transições $n \rightarrow \pi^*$ também foram estudadas, sendo necessária a incorporação dos pares isolados dos átomos de N envolvidos na ligação dupla. Uma vez que esses átomos estão hibridizados em sp^2 e o orbital p_z perpendicular está sendo usado para formar a ligação π entre os átomos de N, os pares de elétrons estão ocupando um dos orbitais híbridos que repousam sobre o plano. Esses orbitais têm, portanto, simetria A' e são em número de 2. Esse novo espaço ativo, que foi utilizado no cálculo, ($A' = 2$ e $A'' = 9$) é capaz de descrever o espectro eletrônico da molécula como mostrado em [105].

5.3.2 O método CASPT2

A teoria da perturbação, inicialmente formulada para se entender os resultados experimentais do átomo de hidrogênio na presença de um campo elétrico [106], é uma alternativa ao método variacional para calcular a energia de correlação. Em sua formulação mais popular, a teoria de perturbação de Rayleigh–Schrödinger [85, 107] se baseia na partição do Hamiltoniano em duas partes: H_0 ou Hamiltoniano de ordem zero, cujas autofunções e autovalores são conhecidos, e H' ou perturbação. Em termos gerais:

$$H|\Psi_0\rangle = (H_0 + H')|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (5.34)$$

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad n = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (5.35)$$

Essa teoria parte da suposição de que a perturbação representa uma pequena correção ao problema de ordem zero já conhecido e que as soluções de H_0 formem um conjunto completo. Para facilitar o ordenamento das correções de energia e das funções de onda é conveniente introduzir um parâmetro λ ($0 \leq \lambda \leq 1$), que está conectado com a intensidade da perturbação e será igualado a unidade no fim do processo. Expandindo a autofunção, $|\Psi_0\rangle$, e o autovalores, E_0 , exatos em uma série de Taylor em λ , temos:

$$\Psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda\psi_0^{(1)} + \lambda^2\psi_0^{(2)} + \dots \quad (5.36)$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (5.37)$$

onde $\psi_0^{(n)}$ e $E_0^{(n)}$ são as correções de n-ésima ordem na função de onda e na energia do estado eletrônico i . Escolhendo as funções de onda de tal modo que elas obedeçam a condição de normalização intermediária ($\langle \psi_0^{(0)} | \Psi_0 \rangle = 1$) e substituindo as equações expandidas para a função de onda e para a energia na equação de Schrödinger com o Hamiltoniano particionado, teremos:

$$(H_0 + H') |\psi_0^{(0)} + \lambda\psi_0^{(1)} + \lambda^2\psi_0^{(2)} + \dots\rangle = (E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots) |\psi_0^{(0)} + \lambda\psi_0^{(1)} + \lambda^2\psi_0^{(2)} + \dots\rangle$$

separando os termos com igual potência de λ , encontramos o seguinte conjunto de equações:

$$\lambda^0 : H_0|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(0)}\rangle \quad (5.38)$$

$$\lambda^1 : H_0|\psi_0^{(1)}\rangle + H'|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(1)}\rangle + E_0^{(1)}|\psi_0^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^2 : H_0|\psi_0^{(2)}\rangle + H'|\psi_0^{(1)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(2)}\rangle + E_0^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle + E_0^{(2)}|\psi_0^{(0)}\rangle$$

$\vdots$

$$\lambda^k : H_0|\psi_0^{(k)}\rangle + H'|\psi_0^{(k-1)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(k)}\rangle + E_0^{(1)}|\psi_0^{(k-1)}\rangle + \dots + E_0^{(k)}|\psi_0^{(0)}\rangle$$

As expressões para as correções de energia, mostradas abaixo, podem ser obtidas multiplicando-se pela esquerda as equações por $\langle \psi_0^{(0)} |$:

$$\begin{aligned}
E_0^{(0)} &= \langle \psi_0^{(0)} | H_0 | \psi_0^{(0)} \rangle \\
E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle \\
E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(1)} \rangle \\
&\vdots \\
E_0^{(n)} &= \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(n-1)} \rangle
\end{aligned} \tag{5.39}$$

Como o conjunto $\{\psi_n^{(0)}\}$ é completo, podemos, em princípio, expandir as correções na função de onda em termos desse conjunto, ou seja, a correção em primeira ordem à função de onda é:

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} c_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \tag{5.40}$$

que substituindo na equação para λ^1 mostrada anteriormente obteremos:

$$\sum_{n \neq 0} c_n^{(1)} (H_0 - E_0^{(0)}) \psi_n^{(0)} = (E_0^{(1)} - H') \psi_0^{(0)} \tag{5.41}$$

que quando multiplicada por $\langle \psi_j^{(0)} |$ obteremos os coeficientes da expansão como:

$$c_j^{(1)} = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}}, \tag{5.42}$$

portanto, a correção da função de onda em primeira ordem é:

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} \tag{5.43}$$

Com a expressão para $\psi_0^{(1)}$ podemos calcular o valor para a correção de energia em segunda ordem como:

$$E_0^{(2)} = \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{5.44}$$

A teoria da perturbação mais utilizada hoje em dia é a teoria de Moller–Plesset de segunda ordem, ou popularmente MP2. Nesse método o Hamiltoniano de ordem zero é dado pela somatória dos operadores de Fock

$$H_0 = \sum_i F_i \quad (5.45)$$

e a perturbação é definida como o potencial de flutuação do sistema, ou seja,

$$H' = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,j} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (5.46)$$

em que o primeiro termo do lado direito da equação é a energia eletrônica exata e o segundo termo é a energia eletrônica média. A perturbação tem como objetivo corrigir a sobrecontagem das interações elétron-elétron que ocorre na somatória dos operadores de Fock e também de corrigir a energia de interação instantânea entre os elétrons.

Dentro dessa divisão do Hamiltoniano podemos calcular a correção de energia como o valor médio do operador de perturbação (veja 5.39), ou seja,

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle = \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle - 2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = - \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad (5.47)$$

Portanto, no método de Moller-Plesset a correção de energia em primeira ordem corrige as interações elétron-elétron em excesso do operador H_0 , obtendo assim o mesmo valor de energia que o método Hartree-Fock. A energia de correlação só começa a ser obtida após a inserção de termos de segunda ordem.

Antes de partirmos para a correção da energia em segunda ordem, devemos ter em mente que o determinante Hartree-Fock não interage com determinantes unicamente excitados (teorema de Brilloin [85,99]) e como o Hamiltoniano contém, no máximo, operador com dois elétrons, não interage também com determinantes com excitações tripla ou superior. Assim, $\langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_a^r \rangle = 0$, onde a e r indicam um determinante formado pela excitação do elétron do orbital a para o orbital r , em relação ao determinante Hartree-Fock.

A correção em energia para segunda ordem (veja 5.39) passa então a ser:

$$E_0^{(2)} = \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (5.48)$$

$$\sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_{ab}^{ij} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{ij(0)}} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle ab || ij \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

sendo ϵ_a , ϵ_b , ϵ_i e ϵ_j as energia dos orbitais a , b , i e j , respectivamente. A correção na função de onda de primeira ordem passa a ser:

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{\langle \psi_{ab}^{ij} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{ij(0)}} \psi_{ab}^{ij} \quad (5.49)$$

Dentre as vantagens do método MP2, podemos destacar a que ele é *size-extensive* e que é extremamente eficiente para o tratamento computacional, por isso durante muitos anos foi o método para a obtenção da energia de correlação mais popular. Entretanto, para se obter resultados precisos, é necessário que a função de onda de ordem-zero tenha uma boa descrição inicial do problema, falhando em sistemas que não podem ser descritos por uma única configuração.

No método CASPT2 (*Multiconfigurational second order perturbation theory*) [108], a função de onda de referência será uma função CASSCF, ao contrário do método MP2 em que a função de referência é a função Hartree-Fock. O método recupera grande parte da energia de correlação, tanto estática quanto dinâmica, transformando-o em um dos métodos mais precisos e eficientes da atualidade. O Hamiltoniano não-perturbado pode ser escolhido de várias maneiras, mas escolheremos um parecido ao empregado na teoria MP2:

$$H_0 = \mathbf{P}_0 \mathbf{F} \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_{SD} \mathbf{F} \mathbf{P}_{SD} + \mathbf{P}_X \mathbf{F} \mathbf{P}_X \quad (5.50)$$

que foi criado para ter como autofunção a função de onda CASSCF e, caso a função de onda se reduza a uma única configuração, o Hamiltoniano se reduzirá ao de Moller-Plesset: $H_0 = \mathbf{P}_0 \mathbf{F} \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_{SD} \mathbf{F} \mathbf{P}_{SD}$. Na equação 5.50 (Os operadores $\mathbf{P}_i$ são os correspondentes operadores de projeção e $\mathbf{F}$ é chamado de operador de Fock generalizado) está subentendido que o espaço de configurações está subdividido em quatro subespaços:

1. o espaço de configurações de referência, $|0\rangle$,
2. o espaço de configurações interagentes que é representado por todas as configurações simples e duplamente excitadas em relação a $|0\rangle$, V_{SD} ,
3. o espaço contido pelos complementos ortogonais a $|0\rangle$ no subespaço *full CI* restrito para gerar a função CASSCF, V_k e
4. o espaço das configurações que não interagem com a função de referência, X .

Uma vez que os subespaços 3 e 4 não interagem com a função de referência, ou seja, $\langle j|\hat{H}|0 \rangle = 0$ se $|j \rangle \subset V_k + V_{TQ}...$, a correção da função de onda está contida no subespaço de configurações interagentes. As funções no espaço V_{SD} podem ser obtidas através dos operadores de excitações *spin-averaged*, $\hat{E}_{pq}$ e podem ser classificadas de acordo com as designações abaixo:

- excitações internas

$$\begin{aligned}\hat{E}_{ti}\hat{E}_{uv}|0 &> \\ \hat{E}_{ti}\hat{E}_{uj}|0 &>\end{aligned}$$

- excitações semi-internas

$$\begin{aligned}\hat{E}_{at}\hat{E}_{uv}|0 &> \\ \hat{E}_{ai}\hat{E}_{tu}|0 &> \text{ e } |\hat{E}_{ti}\hat{E}_{au}|0 > \\ \hat{E}_{ti}\hat{E}_{aj}|0 &>\end{aligned}$$

- excitações externas

$$\begin{aligned}\hat{E}_{at}\hat{E}_{bu}|0 &> \\ \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bt}|0 &> \\ \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bj}|0 &>\end{aligned}$$

sendo que os índices (i, j) se referem aos orbitais inativos, os índices (t, u, v) aos orbitais ativos e os índices (a, b) aos orbitais secundários, respectivamente. $\mathbf{F}$ que é definido por:

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \\ f_{p,q} &= h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right]\end{aligned}\tag{5.51}$$

em que os seus elementos diagonais são iguais ao potencial de ionização do orbital quando este estiver duplamente ocupado ou então igual a afinidade eletrônica quando este estiver vazio. Rearranjando a equação 5.38 para λ^1 , temos:

$$\left(H_0 - E_0^{(0)}\right) |\psi_0^{(1)}\rangle = - (H' - H_0) |\psi_0^{(0)}\rangle \quad (5.52)$$

Com o Hamiltoniano definido como na equação 5.50, apenas as funções pertencentes ao V_{SD} irão contribuir para a correção da função de onda em primeira ordem, ou seja:

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{j=0} c_j^{(1)} |j\rangle, \quad |j\rangle \in V_{SD} \quad (5.53)$$

sendo que $\{c_j^{(1)}, j = 1, \dots, M\}$ é a solução do sistema de equações lineares obtidas através da inserção da equação acima em 5.52 e multiplicando pela esquerda por $\langle i|$, conforme mostrada abaixo:

$$\sum_{j=1} c_j^{(1)} \langle i|F - E_0^{(0)}|j\rangle = - \langle i|H'|0\rangle, \quad i = 1, \dots, M \quad (5.54)$$

A energia corrigida em segunda ordem é dada pela mesma expressão da obtida pela teoria de perturbação de Rayleigh–Schrödinger na equação 5.39.

A função de onda normalizada corrigida até primeira ordem é dada por:

$$|\Psi\rangle = C_0|0\rangle + C_1|\psi_0^{(1)}\rangle \quad (5.55)$$

com $C_0^2 + C_1^2 = 1$. O peso da função de onda de referência (C_0^2) pode ser usado como um critério rápido e simples da qualidade do tratamento perturbativo. Idealmente, esse valor deveria ser próximo a 1. Entretanto, quando aumentamos o número de elétrons correlacionados no sistema, o peso diminui. Ao se estudar estados eletrônicos excitados, deve-se garantir que seus pesos sejam próximos dos pesos do estado eletrônico fundamental para garantir que o cálculo consiga tratar todos os estados de forma balanceada.

O método CASPT2 tem várias vantagens, entre elas está o fato dele ser computacionalmente eficiente, uma vez que há um grande número de publicações utilizando-o. O CASPT2 pode utilizar funções de onda com vários milhares de funções de configuração de estado em sua função de referência e além de tudo é *size-extensive*, se o espaço ativo for escolhido criteriosamente. Como já dito anteriormente, uma vez que as funções de referência são completamente genéricas, pode ser usado para se descrever superfícies

de energia de estados excitados, barreiras de energia, intersecções cônicas, formação e quebra de ligação química e etc. com grande precisão.

Entre as desvantagens, temos a limitação do espaço ativo e o problema de estados intrusos [100]. Na equação 5.48, correção de energia em segunda ordem, podemos inferir que o denominador não será pequeno, uma vez que a separação energética HOMO–LUMO é, geralmente, grande. Esse não é o caso para o método CASPT2 porque as energias orbitais são intermediárias entre as dos orbitais duplamente ocupados e os orbitais virtuais, podendo produzir correções na energia que sejam artificialmente altas. Ao fazermos um cálculo CASPT2 no MOLCAS [104], para se identificar os estados intrusos, precisamos verificar com cuidado o denominador da expressão para a energia e o coeficiente $c_j^{(1)}$; denominadores muito pequenos ou mesmo negativos, significam uma grande contribuição para a correção da segunda ordem na energia e coeficientes grandes indicam a presença de um estado intruso. Dependendo da interação causada pelo estado intruso, os resultados do cálculo podem se tornar errados.

Existem duas opções para se evitar o problema dos estados intrusos no método CASPT2: a primeira é ampliar o espaço ativo de modo a incluir os orbitais implicados na descrição do estado intruso e a outra é utilizar a técnica conhecida como *level shift* que foi desenvolvida para remover estados intrusos, mas só pode ser usada para estados intrusos fracos e que terão apenas um pequeno efeito na energia de correlação computada. A técnica *level shift* está descrita em [109].

O método CASPT2 se baseia em uma função de referência CASSCF que não será fortemente afetada pela adição da energia de correlação dinâmica. Normalmente, esse modelo é bastante razoável, mas em alguns casos mais complexos, como quando há vários estados eletrônicos da mesma simetria muito próximos em energia, o modelo pode falhar. Esses estados podem interagir fortemente, acarretando grandes mudanças na função de referência, como por exemplo em intersecções cônicas ou regiões de cruzamento evitado.

O procedimento *multi-state* CASPT2 (MS–CASPT2) [110, 111] é uma extensão do método CASPT2 para o tratamento perturbativo de situações químicas que necessitem de dois ou mais estados de referência. No método MS–CASPT2, uma matriz do operador Hamiltoniano efetivo é construída onde os elementos diagonais são as energias CASPT2 e os elementos fora das diagonais introduzem o acoplamento até a segunda ordem da energia de correlação dinâmica. Em termos práticos, ao fazermos o cálculo SA–CASSCF e CASPT2, obteremos as funções de onda corrigidas em primeira ordem (veja equação 5.53) para cada um dos estados calculados; podemos, então, montar um Hamiltoniano efetivo para esses estados dado por:

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_i^0 + \mathbf{H}_i \quad (5.56)$$

onde é importante ressaltar que aqui $H_{ij} \neq H_{ji}$; e que na prática matrizes não-simétricas são utilizadas. Resolvendo as equações seculares do operador Hamiltoniano acima, os autovalores e as autofunções podem ser obtidas. As autofunções desse operador são combinações lineares das autofunções CASSCF acrescidas da correção perturbativa na função de onda para o estado em questão, ou seja:

$$\psi_p^{MS} = \sum_i C_{pi} |i\rangle + \psi_p^{(1)}, \quad (5.57)$$

essas novas funções $\left(\sum_i C_{pi} |i\rangle\right)$ são chamadas de *perturbed modified CAS* (PMCAS) e podem ser vistas como uma nova função de referência para o estado p . Elas são utilizadas para computar propriedades de transição e valores esperados no nível MS-CASPT2.

Para o uso correto do método MS-CASPT2, é necessário que os valores de H_{ij} e H_{ji} não sejam muito diferentes, ou será necessário incluir mais orbitais no espaço ativo CASSCF, caso contrário poderão levar a resultados errados.

Parte IV

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos em nosso trabalho serão apresentados, discutidos e comparados com a literatura nas seções seguintes. Esta etapa está dividida em duas seções. Na primeira, abordaremos os sistemas diatômicos homonucleares (Re_2 , Tc_2 , Ta_2 , Mo_2 e W_2) e os heteronucleares (CoN , MnN , TcN e RhB) na segunda.

Como apresentado anteriormente, empregamos o mesmo protocolo computacional em todos os casos. Em resumo, extensos conjuntos de bases atômicas foram empregados para descrever os átomos. As funções de onda de todos os estados eletrônicos foram obtidas incorporando-se efeitos relativísticos e correlação eletrônica. Os efeitos relativísticos foram introduzidos via aproximação de Douglas–Kroll–Hess, enquanto a correlação eletrônica foi tratada através do método CASPT2. Detalhes computacionais comuns a todos os sistemas serão descritos conjuntamente, sem prejuízo de eventuais peculiaridades serem abordadas nos casos específicos.

A maioria das discussões realizadas nesse relatório também pode ser encontrada em nossos artigos publicados (ver Apêndice).

Capítulo 6

Metodologia geral a todos os casos

As espécies diatômicas foram estudadas empregando-se a teoria de perturbação multiconfiguracional de segunda ordem (*Multiconfiguration Second-Order Perturbation Theory*, CASPT2) [103, 112, 113]. Ou seja, a função de onda de ordem zero é obtida empregando-se o método CASSCF (*Complete-Active-Space Self-Consistent-Field*) [98], incluindo os orbitais de valência de cada átomo no espaço ativo, conforme a Tabela 6.1.

Em seguida, efeitos de correlação dinâmica são incluídos através do método CASPT2, empregando o Hamiltoniano de ordem zero sugerido por Ghigo *et al.* [114] com um parâmetro de 0,25 Hartree. Estados intrusos foram tratados utilizando um *imaginary shift* [115] de 0,1 Hartree. Elétrons do semi-carço correspondentes aos orbitais atômicos $3s$ e $3p$, $4s$ e $4p$ e $4f$, $5s$ e $5p$ também foram correlacionados para átomos do primeiro, segundo e terceiro período de transição, respectivamente. Efeitos relativísticos escalares foram adicionados utilizando a aproximação de Douglas-Kroll-Hess de segunda ordem (DKH2) [116, 117].

O tratamento da parte de spin-órbita do operador Hamiltoniano DHK baseou-se na suposição de que os maiores efeitos no acoplamento spin-órbita surgem da interação de estados eletrônicos que estão próximos em energia. As funções de onda CASSCF desses estados são então utilizadas como funções base para os cálculos do acoplamento spin-órbita. Os elementos diagonais do Hamiltoniano spin-órbita foram modificados para levar em conta os efeitos de correlação dinâmica na energia, substituindo as energias CASSCF por energias CASPT2. Esse tipo de abordagem foi utilizado por Roos *et al.* no estudo de dímeros de lantanídeos [118].

Tabela 6.1: Espaços ativos e números de elétrons utilizados no cálculo CASSCF.

	Espaço Ativo	Simetria dos OM	Nº de e ⁻
MnN	Mn: $3s, 3p, 3d, 4s$ N: $2s, 2p$	C_2 : $A = 8$ e $B = 6$	20
TcN	Tc: $4d, 5s$ N: $2s, 2p$	C_2 : $A = 6$ e $B = 4$	12
CoN	Co: $3d, 4s$ N: $2s, 2p$	C_2 : $A = 6$ e $B = 4$	14
RhB	Rh: $4d, 5s$ B: $2s, 2p$	C_2 : $A = 6$ e $B = 4$	12
Ta ₂	Ta: $5d, 6s$	C_{2h} : $A_g = A_u = 4$ e $B_g = B_u = 2$	10
Re ₂	Re: $5d, 6s$	C_{2h} : $A_g = A_u = 4$ e $B_g = B_u = 2$	14
Tc ₂	Tc: $4d, 5s$	C_{2h} : $A_g = A_u = 4$ e $B_g = B_u = 2$	14
Mo ₂	Mo: $4d, 5s$	C_{2h} : $A_g = A_u = 4$ e $B_g = B_u = 2$	12
W ₂	W: $5d, 6s$	C_{2h} : $A_g = A_u = 4$ e $B_g = B_u = 2$	12

Conjuntos de bases atômicas do tipo orbitais naturais, obtidos incluindo-se efeitos relativísticos escalares através do Hamiltoniano DKH2 (ANO-RCC) [119–121], foram utilizados para descrever todos os átomos dessa tese. Em resumo, para os átomos de metais de transição, os conjuntos de bases atômicas foram obtidos através da média das matrizes densidades para os estados fundamental e excitados mais baixos do átomo, dos íons positivos e negativos, e dos orbitais naturais para o átomo em um campo elétrico; além disso, os orbitais do semi-carço também foram correlacionados. Em nosso trabalho, conjuntos bases com qualidade quádrupla- ζ foram utilizados para se descrever quase todas as espécies, com exceção do MnN onde usamos um conjunto base com qualidade tripla- ζ . Em nosso trabalho, os conjuntos bases para os metais podem ser descritos como [21s15p10d6f4g2h/7s6p4d3f2g] para o átomo de Co, [21s15p10d6f4g2h/8s7p5d3f2g1h] para os átomos de Rh, Tc e Mo e [24s21p15d11f4g2h/9s8p6d4f3g2h] para os átomos de Ta, Re e W e, finalmente, para o átomo de Mn [21s15p10d6f4g2h/6s5p3d2f1g]; para os átomos do grupo principal o conjunto base utilizado foi [14s9p4d3f/5s4p3d2f], com exceção da espécie MnN, cujo N foi descrito por [14s9p4d3f/4s3p2d1f].

Todos os cálculos foram realizados utilizando-se o programa MOLCAS-7.0 [104] .

Por razões técnicas, não é possível obter uma média sobre estados de diferentes simetrias e multiplicidades de spin, o que significa que fazer o cálculo empregando o grupo pontual D_{2h} causaria uma quebra de simetria dos estados que têm componentes em diferentes representações irredutíveis. Para evitar esse problema, todos os cálculos de moléculas homonucleares foram feitos na simetria C_{2h} , porque nesse caso os pares degenerados pertencem à mesma representação irredutível (por exemplo, os estados Π_g pertencem a representação irredutível B_g e os Δ_u à representação irredutível A_u), e todos os cálculos de moléculas heteronucleares foram feitos na simetria C_2 , pelo mesmo motivo. Para evitar mistura entre orbitais moleculares de diferentes momentos angulares pertencentes à mesma representação irredutível, as rotações dos orbitais foram restritas.

Funções de energia potencial foram obtidas ajustando-se *splines* cúbicas às energias calculadas com o método CASPT2, que foram utilizadas para calcular as funções de onda e energias vibracionais por integração numérica da equação vibro-rotacional de Schrödinger. As constantes espectroscópicas foram determinadas por ajuste de mínimos quadrados dos níveis rovibracionais calculados.

Para obter a ordem da ligação química existente nos dímeros de metais de transição, empregamos a proposta elaborada por Roos *et al.* [11], que utiliza as populações dos orbitais naturais obtidos através de cálculos multiconfiguracionais, definindo a ordem de ligação efetiva (EBO) como:

$$\text{EBO} = \sum \frac{(b_i - ab_i)}{2}$$

A ordem de ligação efetiva é definida em termos da população dos orbitais ligantes (b_i) e dos antiligantes (ab_i). A EBO pode ser um número não inteiro, e foi sugerido que a multiplicidade da ligação química seja o número inteiro imediatamente superior ao valor da EBO.

Capítulo 7

Sistemas diatômicos homonucleares

7.1 Re₂

Devido à falta de informações teóricas e experimentais sobre a natureza dos estados eletrônicos do dímero Re₂, utilizamos as regras de Wigner–Witmer para determinar a natureza dos possíveis estados eletrônicos formados a partir dos primeiros canais atômicos de dissociação. Como esperado, os resultados (Tabela 7.1) indicam a existência de vários estados excitados de diferentes simetrias espaciais e multiplicidades de spin.

Na primeira seção apresentaremos e discutiremos os estados eletrônicos obtidos com o método CASPT2, em termos das funções de onda e das constantes espectroscópicas. Na segunda parte do trabalho, falaremos sobre o efeito do desdobramento spin–órbita nos estados eletrônicos mais baixos.

Tabela 7.1: Estados eletrônicos mais baixos do dímero, seus canais atômicos e suas energias relativas.

Estados Atômicos	Estados Moleculares	T _e (eV)
Re(5d ⁵ 6s ² ⁶ S) + Re(5d ⁵ 6s ² ⁶ S)	¹ Σ _g ⁺ , ³ Σ _u ⁺ , ⁵ Σ _g ⁺ , ⁷ Σ _u ⁺ , ⁹ Σ _g ⁺ , ¹¹ Σ _u ⁺	0,00
Re(5d ⁶ 6s ¹ ⁶ D) + Re(5d ⁵ 6s ² ⁶ S)	^{1,3,5,7,9} {Σ _g ⁺ , Σ _u ⁺ , Π _g , Π _u , Δ _g , Δ _u }	1,74

As constantes espectroscópicas obtidas com o método CASPT2 estão mostradas na Tabela 7.2 e as curvas de energia potencial estão mostradas na Figura 7.1

Tabela 7.2: Constantes espectroscópicas do Re_2 .

Estado	$R_e(\text{\AA})$	$\varpi_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$G_0(\text{cm}^{-1})$	$\Delta G_{1/2}(\text{cm}^{-1})$
$1^1\Sigma_g^+$	2,064	311	0	155	309
$2^3\Delta_g$	2,039	350	1.884	175	349
$3^1\Delta_g$	2,043	344	3.764	172	342
$4^3\Sigma_u^+$	2,153	307	5.985	152	300
$5^5\Delta_u$	2,102	325	7.592	163	326
$6^3\Pi_u$	2,105	299	7.716	149	298
$7^3\Sigma_g^-$	2,026	366	7.872	183	365
$8^1\Pi_u$	2,092	303	9.538	151	301
$9^1\Sigma_g^+$	2,030	364	9.580	182	363
$10^1\Gamma_g$	2,033	359	9.667	179	358
$11^5\Pi_g$	2,167	288	10.033	144	286
$12^3\Delta_u$	2,114	358	10.799	179	346
$13^5\Sigma_g^+$	2,208	265	11.232	132	263
$14^1\Delta_u$	2,126	300	11.326	150	298
$15^3\Phi_u$	2,067	328	11.680	163	329
$16^3\Pi_u$	2,067	352	12.652	176	346
$17^3\Pi_g$	2,188	269	15.089	134	267
$18^5\Sigma_u^+$	2,213	257	15.394	128	256
$19^1\Pi_g$	2,193	264	16.341	132	263
$20^1\Phi_u$	2,067	325	16.446	162	323
$21^1\Pi_u$	2,086	326	16.615	163	325
$22^3\Pi_g$	2,178	279	16.631	139	277
$23^5\Delta_g$	2,200	279	18.413	139	288
$24^5\Pi_u$	2,257	248	19.062	124	247
$25^3\Delta_g$	2,205	286	20.204	142	279
$26^5\Pi_u$	2,222	276	21.336	138	275
27^5H_u	2,207	294	21.573	147	294
$28^1\Phi_g$	2,141	299	21.703	149	298
$29^5\Phi_u$	2,209	292	22.234	146	292
$30^1\Pi_g$	2,145	299	22.297	149	297

Figura 7.1: Estados eletrônicos singletos, tripletos e quintetos do Re₂ obtidos com o método CASPT2.

7.1.1 O estado fundamental

Conforme comentários apresentados na Introdução, é sabido que a tendência dos metais de transição para formar ligações múltiplas envolvendo os orbitais nd tem relação direta com o tamanho relativo dos orbitais atômicos $(n+1)s$ e nd e com a energia necessária para promover elétrons da camada cheia $(n+1)s$ para a camada nd dos metais de transição. Para a configuração eletrônica $(n+1)s^2nd^5$ dos metais de transição do grupo VIIB, os orbitais nd sofrem expansão com o aumento do número atômico ($\langle r_{(n+1)s} \rangle / \langle r_{nd} \rangle$: 2,99 (Mn), 2,27 (Tc) e 2,11 (Re)) [3], sugerindo uma participação mais efetiva dos orbitais atômicos nd na ligação química para os átomos de Tc e Re do que para o átomo de Mn. Em relação à energia de excitação $(n+1)s \rightarrow nd$, os elementos do grupo VIIB apresentam os seguintes valores: Mn: 2,14 eV, Tc: 0,41 eV e Re: 1,74 eV.

Esperamos, portanto, que o dímero Re_2 apresente uma ligação química mais forte do que a encontrada no Mn_2 (caracterizado como uma molécula de van der Waals). Além disso, por questões energéticas, o estado fundamental molecular deve estar correlacionado com o segundo canal atômico, ou seja, com aquele no qual um dos átomos de Re se encontra no estado excitado. Hu *et al.* [41] sugeriram que o estado fundamental tem origem na componente 1_g do estado eletrônico $^3\Delta_g$ ($R_e = 2,1 \text{ \AA}$, $\omega_e = 337,9 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 4 \pm 1 \text{ eV}$), descrito pela seguinte configuração eletrônica: $s\sigma_g^2 d\sigma_g^2 d\pi_u^4 d\delta_g^4 s\sigma_u^1 d\delta_u^1$. Além disso, os autores reportaram a existência de um outro estado eletrônico, designado por X' ($T_0 = 357,6 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 332,3 \text{ cm}^{-1}$), muito próximo ao estado fundamental. A natureza eletrônica do estado X' não pôde ser identificada precisamente pelos autores.

Analisando as curvas de energia potencial apresentadas na Figura 7.1, identificamos os estados eletrônicos $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Delta_g$ como sendo os possíveis candidatos ao estado fundamental do Re_2 , sendo o tripleto localizado (Tabela 7.2) 1.884 cm^{-1} acima do estado singleto. É importante ressaltar que esses resultados não incorporam o acoplamento spin-órbita, que pode alterar a ordem energética dos estados. Assim, ao invés de utilizarmos a nomenclatura tradicional, iremos numerar os estados em ordem crescente de energia.

A distância internuclear de equilíbrio do estado eletrônico $^1\Sigma_g^+$ é de $2,06 \text{ \AA}$, com $\omega_e = 311 \text{ cm}^{-1}$. Esses valores estão próximos dos obtidos por Hu *et al.* [41], tanto para o estado fundamental como para o X' . A função de onda que caracteriza o estado eletrônico $^1\Sigma_g^+$ pode ser representada como uma combinação linear de duas configurações

principais:

$$\Psi(^1\Sigma_g^+) = (51\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^2\rangle + (12\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^2\rangle,$$

sendo que o orbital molecular $13\sigma_g$ é formado pela combinação ligante de dois orbitais híbridos ($6s$ e $5d\sigma$, distorcido para o $d\sigma$) de cada um dos átomos, o $7\delta_g$ é um orbital ligante formado pelos orbitais atômicos $5d_\delta$ ($7\delta_u$ é o equivalente antiligante), o $14\sigma_g$ é um orbital ligante formado pelos híbridos ($6s$ e $5d\sigma$, distorcido para o s) de cada átomo de Re, o $14\pi_u$ é um orbital π ligante formado pela sobreposição de dois orbitais $5d_\pi$ e, finalmente, o $13\sigma_u$ é um orbital antiligante formado pela combinação dos orbitais $6s$ de cada átomo, mostrados na Figura 7.2.

A análise populacional de Mulliken para o estado $1^1\Sigma_g^+$ é $6s^{1,65}5d_\sigma^{1,15}5d_\pi^{1,96}5d_\delta^{2,16}$ e sua ordem de ligação efetiva é 4, 1, sugerindo a existência de uma ligação quártupla.

O estado $2^3\Delta_g$ ($R_e = 2,06$ Å, $\omega_e = 350$ cm $^{-1}$ e $T_e = 1.884$ cm $^{-1}$) é outro candidato ao estado fundamental. Novamente, salientamos que este resultado foi obtido sem a inclusão dos efeitos de spin-órbita. Observamos, também, uma boa concordância entre os valores experimentais e teóricos para as constantes espectroscópicas. A função de onda obtida para este estado tem um caráter multiconfiguracional menos acentuado, como pode ser visto a seguir:

$$\Psi(^3\Delta_g) = (70\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^1 7\delta_u^1\rangle + (6\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 13\sigma_u^1 7\delta_u^3\rangle$$

sendo que os orbitais moleculares foram descritos anteriormente. A análise da ligação química fornece uma EBO = 4, 3. Novamente um alto valor para a ordem de ligação efetiva é obtida e a existência de uma ligação quártupla é sugerida. A distância de ligação para esse estado é menor do que a distância para o estado $1^1\Sigma_g^+$, o que concorda com a sua maior ordem de ligação. A análise de Mulliken é dada por $6s^{1,49}5d_\sigma^{1,03}5d_\pi^{1,94}5d_\delta^{2,49}$.

De acordo com Hu *et al.* [41] o estado fundamental é um dos componentes (1_g) do estado $^3\Delta_g$, com o outro (2_g) sendo responsável pela existência de um estado X' ; nesse esquema nada é sugerido para o estado $1^1\Sigma_g^+$ que eles supõem estar em uma região de energia bem mais alta. Os autores especulam, ainda, que a ordem de ligação do dímero esteja na faixa de 4, 5 – 5, 0, mostrando um grande contraste em relação ao dímero Mn_2 , cujo estado fundamental é melhor representado como uma molécula de van der Waals, i.e., possui uma ordem de ligação próxima a zero [3, 123].

Nossos cálculos corroboram a maior parte das análises feitas por Hu *et al.* [41] sobre a ligação química do estado fundamental, como pode ser vista pelas ordens de ligação efetiva e sobre as configurações eletrônicas. Após a inclusão dos efeitos de spin-órbita, a

Figura 7.2: Orbitais moleculares para o Re_2 e suas respectivas populações.

mesma simetria para o estado fundamental é encontrada e as constantes espectroscópicas também concordam dentro da faixa de erro do método. Entretanto, nossos cálculos mostram que o estado X' pode não ser a componente 2_g do estado ${}^3\Delta_g$, mas sim a componente 0_g^+ oriunda do estado ${}^1\Sigma_g^+$ que também está em uma região de baixa energia.

Em relação ao dímero de manganês, a diferença pode ser atribuída a uma maior sobreposição dos orbitais $5d$ do Re, do que dos orbitais $3d$ do Mn. Sabe-se que a sobreposição é favorecida nos casos em que os orbitais nd são mais difusos em relação aos orbitais $(n+1)s$, que pode ser medida pela relação entre os valores médios das distribuições radiais dos orbitais atômicos envolvidos ($\langle r_{5d} \rangle / \langle r_{6s} \rangle$). Para o átomo de Re, a relação ($\langle r_{5d} \rangle / \langle r_{6s} \rangle = 0,570$), é muito maior do que o valor de 0,375 relativo ao átomo de Mn [3]. Uma peça chave para a completa elucidação dessa tendência é o dímero Tc_2 , cuja razão $\langle r_{5d} \rangle / \langle r_{6s} \rangle = 0,475$, ocupa uma posição intermediária entre aquelas dos dímeros Re_2 e Mn_2 . Pode-se, ainda, supor que a ligação química no Tc_2 é muito mais próxima do Re_2 do que do Mn_2 . Uma descrição completa de diversos estados eletrônicos da espécie Tc_2 será apresentada a seguir.

Em estudo teórico recente empregando o método DFT, Wu *et al.* [42] investigaram as possíveis multiplicidades de spin que correlacionavam com o canal de dissociação fundamental das espécies Re_2 , Os_2 e Ir_2 empregando diferentes funcionais. Para o Re_2 duas multiplicidades de spin foram consideradas como as mais prováveis candidatas ao estado fundamental, o tripleto e o quinteto. Para os funcionais B3LYP, B3PW91 e B3P86 o estado quinteto foi obtido como o estado fundamental, enquanto que os funcionais BLYP e BP86 e o método híbrido BHLYP indicam o estado tripleto como fundamental. Vale ainda ressaltar que o estado singleto está localizado (DFT/B3LYP) a 0,82 eV acima do estado fundamental. Por outro lado, é interessante observar que embora o método DFT não consiga reproduzir a ordem energética dos estados, as constantes espectroscópicas (DFT/B3LYP) para os estados tripleto e singleto ($R_e = 2,08 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 382 \text{ cm}^{-1}$ para os singletos e $R_e = 2,07 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 388 \text{ cm}^{-1}$ para o estado tripleto) estão em boa concordância com os nossos resultados obtidos com o método CASPT2.

7.1.2 Estados eletrônicos excitados

O estado excitado singleto energeticamente mais baixo é o ${}^3{}^1\Delta_g$, localizado (T_e) 3.764 cm^{-1} acima do fundamental, com distância internuclear de equilíbrio de $2,04 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 344 \text{ cm}^{-1}$. Ao redor da distância internuclear de equilíbrio, a função de onda para

o estado $3^1\Delta_g$ é dada por

$$\Psi(3^1\Delta_g) = (65\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^1 7\delta_u^1\rangle + (6\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 13\sigma_u^1 7\delta_u^2\rangle,$$

com os elétrons desemparelhados acoplando para formar um estado singlete. As funções de onda para os estados $3\Delta_g$ e $1\Delta_g$ são as mesmas, diferindo apenas no acoplamento entre os spins. O estado $3\Delta_g$ é obtido através de uma excitação do tipo $\sigma_u \rightarrow \delta_u$ em relação ao estado $1\Sigma_g^+$. A população dos orbitais atômicos ($6s^{1,48}5d_\sigma^{1,02}5d_\pi^{1,94}5d_\delta^{2,49}$) mostra uma transferência de carga dos orbitais $6s$ para os orbitais $5d_\delta$. A EBO = 4,18 está próxima a dos estados eletrônicos mais baixos descritos anteriormente. Conforme citado em [41], o estado $1\Delta_g$ que origina 2_g deve ficar acima das componentes 1_g , 2_g e 3_g oriundas do estado $3\Delta_g$.

Os estados $4^3\Sigma_u^+$ ($T_e = 5.985 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,15 \text{ Å}$ e $\omega_e = 307 \text{ cm}^{-1}$) e $6^3\Pi_u$ ($T_e = 7.716 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,10 \text{ Å}$ e $\omega_e = 299 \text{ cm}^{-1}$) são os dois próximos estados eletrônicos excitados. As respectivas funções de onda CASSCF são

$$\begin{aligned}\Psi(4^3\Sigma_u^+) &= (56\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 14\pi_u^4 7\delta_g^3 13\sigma_u^2 7\delta_u^1\rangle + (14\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 14\pi_u^4 7\delta_g^1 13\sigma_u^2 7\delta_u^3\rangle \\ \Psi(6^3\Pi_u) &= (51\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 14\pi_u^4 7\delta_g^4 13\sigma_u^1 14\pi_g^1\rangle + (13\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 14\pi_u^4 7\delta_g^2 13\sigma_u^1 7\delta_u^2 14\pi_g^1\rangle,\end{aligned}$$

em que o orbital molecular de valência $14\pi_g$ é a combinação linear antiligante dos orbitais $5d_\pi$. O estado $3\Sigma_u^+$ difere do estado *fundamental* por uma excitação $\delta_g \rightarrow \delta_u$ e do estado $3\Delta_g$ por uma excitação do tipo $\delta_g \rightarrow \sigma_u$, o que explicaria o aumento na sua distância de ligação e a diminuição da ordem de ligação efetiva (EBO = 2,58). A população atômica, $6s^{1,86}5d_\sigma^{1,12}5d_\pi^{1,94}5d_\delta^{2,00}$, mostra que há mais elétrons no orbital $6s$ desse estado do que no dos estados $1\Sigma_g^+$ e $3\Delta_g$. O estado eletrônico $3\Pi_u$ difere do $1\Sigma_g^+$ por uma excitação do tipo $\sigma_u \rightarrow \pi_g$, ou seja, transição de orbital ligante para antiligante, diminuindo a EBO (3,82) e transferindo elétrons para o sistema π ($6s^{1,35}5d_\sigma^{1,08}5d_\pi^{2,00}5d_\delta^{2,44}$).

Os estados $4^3\Sigma_u^+$ e $6^3\Pi_u$ são possíveis candidatos aos estados localizados experimentalmente por Leopold *et al.* [122] em 5.100 cm^{-1} e 6.200 cm^{-1} acima do fundamental. Se o estado fundamental tiver a simetria 1_g , como sugerido por Hu e colaboradores [41], a transição para esses dois estados seria permitida por spin. Considerando também a localização das bandas, sugerimos que esses estados podem ter relação com os estados detectados por Leopold *et al.* [122].

Entre os estados $4^3\Sigma_u^+$ e $6^3\Pi_u$ encontramos o $5^5\Delta_u$ ($T_e = 7.592 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,10 \text{ Å}$ e $\omega_e = 325 \text{ cm}^{-1}$). A ordem de ligação efetiva (EBO) é 3,5 e análise populacional de Mulliken é representada por $6s^{1,49}5d_\sigma^{1,02}5d_\pi^{1,94}5d_\delta^{2,49}$. Ao redor da região internuclear de

equilíbrio, a função de onda para o estado $5^5\Delta_u$ é descrita por uma única configuração,

$$\Psi(5^5\Delta_u) = (76\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 13\sigma_u^1 7\delta_u^2 >,$$

diferindo da que representa o estado $1^1\Sigma_g^+$ por duas transições representadas por $\sigma_u, \delta_g \rightarrow \delta_u$.

O estado $7^3\Sigma_g^-$, situado 7.872 cm^{-1} do estado eletrônico mais baixo, tem uma distância de equilíbrio igual a $2,03 \text{ Å}$ e uma frequência de vibração igual 366 cm^{-1} ; sua configuração eletrônica pode ser descrita pela configuração mostrada a seguir:

$$\Psi(7^3\Sigma_g^-) = (73\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^2 >$$

diferindo em relação ao estado $1^1\Sigma_g^+$ na ocupação dos orbitais δ_u e no acoplamento dos *spins*; a ordem de ligação efetiva (4,4) é a mais alta de todos os estados. A análise populacional de Mulliken, $6s^{1,02} 5d_\sigma^{1,00} 5d_\pi^{1,94} 5d_\delta^{2,96}$, mostra que os estados 1 e 7 devem pertencer a canais de dissociação diferentes.

O próximo estado investigado em nosso trabalho é o $8^1\Pi_u$, com $R_e = 2,09 \text{ Å}$, $\omega_e = 303 \text{ cm}^{-1}$ e $T_e = 9.538 \text{ cm}^{-1}$. Por estar muito próximo ao sistema de bandas A de Hu [41], ele é uma peça importante para a correta designação da simetria deste estado, devido às possíveis interações spin-órbita. No artigo de Hu *et al.*, o sistema A é dado como $3^3\Sigma_u^+$ em uma região de energia próxima a 10.000 cm^{-1} e, ainda de acordo com aqueles autores, o sistema A deveria ser formado por um estado que se dissocia no canal atômico fundamental. A configuração eletrônica do estado $8^1\Pi_u$ é descrita por:

$$\Psi(8^1\Pi_u) = (36\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 > + (22\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^1 14\pi_g^1 >,$$

indicando a combinação de dois tipos de excitação $\sigma_u \rightarrow \pi_g$ e $\sigma_u \rightarrow \delta_u$ em relação ao $1^1\Sigma_g^+$. Sua EBO = 4,1 reflete o fato das transições serem entre orbitais do mesmo tipo. A população atômica é $6s^{1,24} 5d_\sigma^{1,07} 5d_\pi^{1,44} 5d_\delta^{2,18}$.

O estado $9^1\Sigma_g^+$, localizado em 9.580 cm^{-1} ($R_e = 2,03 \text{ Å}$ e $\omega_e = 364 \text{ cm}^{-1}$), é descrito por duas configurações principais

$$\Psi(9^1\Sigma_g^+) = (54\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^2 > + (8\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^2 >$$

sendo caracterizado por uma excitação dupla do tipo $\sigma_u \rightarrow \delta_u$, em relação ao estado 1. Como a transição se dá entre orbitais antiligantes, a EBO (4,1) permanece inalterada, entretanto a população dos orbitais é bastante diferente ($6s^{1,18} 5d_\sigma^{1,02} 5d_\pi^{1,99} 5d_\delta^{2,78}$) da do estado mais baixo.

O último estado dessa lista é o $10^1\Gamma_g$, localizado 9.667 cm^{-1} acima do fundamental. A distância internuclear de equilíbrio é igual a $2,03 \text{ \AA}$ e sua frequência de vibração é igual a 359 cm^{-1} . Sua função de onda pode ser descrita por uma única configuração:

$$\Psi(10^1\Gamma_g) = (69\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^2 >$$

caracterizada por uma excitação dupla do tipo $\sigma_u \rightarrow \delta_u$, em relação ao estado eletrônico CASPT2 mais baixo. Da análise de Mulliken, $6s^{1,02}5d_\sigma^{1,00}5d_\pi^{1,94}5d_\delta^{2,96}$, e da EBO = 4,3 as mesmas afirmações feitas para o estado anterior são válidas.

Os dois próximos estados eletrônicos, o $11^5\Pi_g$ ($R_e = 2,167 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 288 \text{ cm}^{-1}$) e o $12^3\Delta_u$ ($R_e = 2,114 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 358 \text{ cm}^{-1}$), estão localizados 10.033 e 10.799 cm^{-1} acima do estado $1^1\Sigma_g^+$. O estado $11^5\Pi_g$ é descrito pela configuração

$$\Psi(11^5\Pi_g) = (60\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^2 14\pi_g^1 > + (14\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 14\pi_u^4 7\delta_u^3 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 >,$$

ou seja, a excitação em relação ao estado fundamental é do tipo $\delta \rightarrow \pi^*$, diminuindo a EBO para 3,13 e aumentando a população atômica dos orbitais π ($6s^{1,42}5d_\sigma^{1,04}5d_\pi^{2,43}5d_\delta^{2,00}$). Em relação ao estado $12^3\Delta_u$, cuja transição para o estado $2^3\Delta_g$ é permitida pelas regras de seleção, temos como função de onda

$$\Psi(12^3\Delta_u) = (64\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^1 >,$$

sendo que acontecem transições do tipo $\delta_g, \sigma_u \rightarrow \delta_u$. A análise de Mulliken para esse estado é dada por ($6s^{1,88}5d_\sigma^{1,11}5d_\pi^{1,94}5d_\delta^{2,00}$) e a EBO = 3,5.

O estado $13^5\Sigma_g^+$ ($T_e = 11.232 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,208 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 265 \text{ cm}^{-1}$) é bem descrito por uma única configuração:

$$\Psi(13^5\Sigma_g^+) = (66\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^2 >$$

obtido a partir de uma excitação dupla do tipo $\delta_g \rightarrow \delta_u$. A grande distância de ligação (e consequentemente um pequeno ω_e) pode ser devida a excitações de orbitais ligantes para antiligantes, enfraquecendo a ordem de ligação efetiva, como é de se esperar para multiplicidades de *spin* muito grande, de acordo com a regra de Badger [79]. A ordem de ligação efetiva para esse estado é de apenas 2,5 e a população atômica é $6s^{1,82}5d_\sigma^{1,15}5d_\pi^{1,94}5d_\delta^{2,00}$.

Os próximos três estados serão descritos em conjunto, enfatizando a proximidade energética e a forte interação que pode ocorrer entre eles após considerar os efeitos do acoplamento spin-órbita. Os estados $14^1\Delta_u$ ($T_e = 11.326 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,126 \text{ \AA}$,

$\omega_e = 300 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 3, 3$), $15^3\Phi_u$ ($T_e = 11.680 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,067 \text{ \AA}$, $\omega_e = 328 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 4, 3$) e $16^3\Pi_u$ ($T_e = 12.652 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,067 \text{ \AA}$, $\omega_e = 352 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 4, 2$) podem auxiliar na interpretação dos resultados já existentes ou estimular novos estudos experimentais no dímero em questão, uma vez que todos eles têm componentes que podem interagir com os estados mais baixos. As funções de onda dos três estados são mostradas abaixo:

$$\Psi(14^1\Delta_u) = (52\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^1 > + (9\%)|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^1 13\sigma_u^2 >,$$

$$\Psi(15^3\Phi_u) = (67\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^1 14\pi_g^1 >,$$

$$\Psi(16^3\Pi_u) = (60\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^1 14\pi_g^1 > .$$

Para o estado $14^1\Delta_u$ ocorrem, principalmente, excitações do tipo $\delta_g, \sigma_u \rightarrow \delta_u$, e para os estados $15^3\Phi_u$ e $16^3\Pi_u$ ocorrem excitações $\sigma_u \rightarrow \delta_u, \pi_g$, em relação ao estado 1. Os estados $15^3\Phi_u$ ($6s^{1,00} 5d_{\sigma}^{1,00} 5d_{\pi}^{2,44} 5d_{\delta}^{2,24}$) e $16^3\Pi_u$ ($6s^{1,03} 5d_{\sigma}^{1,00} 5d_{\pi}^{2,44} 5d_{\delta}^{2,24}$) devem pertencer ao canal de dissociação atômico ($s^1 d^6 + s^1 d^6$), enquanto que o estado $14^1\Delta_u$ ($6s^{1,52} 5d_{\sigma}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,94} 5d_{\delta}^{2,47}$) pertence ao canal de dissociação misto ($s^2 d^5 + s^1 d^6$).

Os próximos dois estados localizados em 15.089 cm^{-1} e 15.394 cm^{-1} são os estados $17^3\Pi_g$ ($R_e = 2,188 \text{ \AA}$, $\omega_e = 269 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 3, 1$) e $18^5\Sigma_u^+$ ($R_e = 2,213 \text{ \AA}$, $\omega_e = 257 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 3, 1$), com distribuições de Mulliken dadas por $6s^{1,47} 5d_{\sigma}^{1,01} 5d_{\pi}^{2,44} 5d_{\delta}^{2,00}$ e $6s^{1,05} 5d_{\sigma}^{1,47} 5d_{\pi}^{1,94} 5d_{\delta}^{2,00}$, respectivamente. Esses estados excitados são descritos pelas seguintes configurações eletrônicas

$$\Psi(17^3\Pi_g) = (42\%)C|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^1 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 > + (5\%)|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^2 14\pi_g^1 >$$

$$\Psi(18^5\Sigma_u^+) = (56\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^1 13\sigma_u^1 14\sigma_u^1 > + (15\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^1 13\sigma_u^1 14\sigma_u^1 >,$$

sendo ambos representados por excitações dos orbitais δ_g, σ_u para os orbitais δ_u, π_g ($17^3\Pi_g$) ou δ_u, σ_u ($18^5\Sigma_u^+$).

Numa região de aproximadamente 300 cm^{-1} encontramos os próximos quatro estados; o $19^1\Pi_g$ ($T_e = 16.341 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,193 \text{ \AA}$, $\omega_e = 264 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 3, 0$), o $20^1\Phi_u$ ($T_e = 16.446 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,067 \text{ \AA}$, $\omega_e = 325 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 4, 1$), o $21^1\Pi_u$ ($T_e = 16.615 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,086 \text{ \AA}$, $\omega_e = 326 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 4, 0$) e o $22^3\Pi_g$ ($T_e = 16.631 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,178 \text{ \AA}$, $\omega_e = 279 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 3, 1$). Em torno da distância internuclear de equilíbrio, as funções de onda são assim representadas

$$\Psi(19^1\Pi_g) = (39\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^1 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 > + (11\%)|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^2 14\pi_g^1 >$$

$$\Psi(20^1\Phi_u) = (60\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^1 14\pi_g^1 >,$$

$$\Psi(21^1\Pi_u) = (40\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^1 14\pi_g^1 > + (16\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 >$$

$$\Psi(22^3\Pi_g) = (42\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^1 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 >,$$

sendo os estados $20^1\Phi_u$ e $21^1\Pi_u$ originados principalmente através de excitações $\sigma^* \rightarrow \delta^*, \pi^*$ e os estados $19^1\Pi_g$ e $22^3\Pi_g$ de excitações $\delta, \sigma^* \rightarrow \delta^*, \pi^*$. As análises de Mulliken para os estados 19, 20, 21 e 22 são, respectivamente: $6s^{1,39}5d_{\sigma}^{1,08}5d_{\pi}^{2,45}5d_{\delta}^{2,00}$, $6s^{1,01}5d_{\sigma}^{1,00}5d_{\pi}^{2,44}5d_{\delta}^{2,48}$, $6s^{1,15}5d_{\sigma}^{1,05}5d_{\pi}^{2,30}5d_{\delta}^{2,45}$ e $6s^{1,47}5d_{\sigma}^{1,03}5d_{\pi}^{2,43}5d_{\delta}^{2,00}$.

Os próximos 3 estados, o $23^5\Delta_g$ ($T_e = 18.413 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,200 \text{ \AA}$, $\omega_e = 279 \text{ cm}^{-1}$), o $24^5\Pi_u$ ($T_e = 19.062 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,257 \text{ \AA}$, $\omega_e = 248 \text{ cm}^{-1}$) e o $25^3\Delta_g$ ($T_e = 20.204 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,205 \text{ \AA}$, $\omega_e = 286 \text{ cm}^{-1}$) possuem o mesmo valor de ordem de ligação efetiva (2,6), representando uma ligação tripla. As configurações para cada estado são:

$$\Psi(23^5\Delta_g) = (62\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 7\delta_u^3 13\sigma_u^1 >$$

$$\Psi(24^5\Pi_u) = (38\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 > + (16\%)|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^1 13\sigma_u^2 14\pi_g^1 >$$

$$\Psi(25^3\Delta_g) = (33\%)13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 7\delta_u^3 13\sigma_u^1 + (21\%)13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^2$$

Os estados $23^5\Delta_g$ e $25^3\Delta_g$ são obtidos através de excitações do tipo $\delta_g, \sigma_u \rightarrow \delta_u$, i.e., também contém excitações para orbitais antiligantes. A semelhança entre as funções de onda se reflete nos valores das constantes espectroscópicas, embora as populações atômicas de $6s^{1,82}5d_{\sigma}^{1,15}5d_{\pi}^{1,94}5d_{\delta}^{2,00}$ e $6s^{1,45}5d_{\sigma}^{1,03}5d_{\pi}^{1,94}5d_{\delta}^{2,48}$ ($23^5\Delta_g$ e $25^3\Delta_g$, respectivamente) indiquem correlações com canais atômicos diferentes. O estado $24^5\Pi_u$, representado por transições $\sigma_g, \delta_g, \sigma_u \rightarrow \delta_u, \pi_g$, têm população atômica de $6s^{1,42}5d_{\sigma}^{1,01}5d_{\pi}^{2,43}5d_{\delta}^{2,02}$.

Os últimos cinco estados pertencem à representação irredutível B do grupo pontual C_{2h} , multiplicidades de spin quinteto ou singlete. Temos o estado $26^5\Pi_u$ ($T_e = 21.336 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,222 \text{ \AA}$, $\omega_e = 276 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 2,6$), o 27^5H_u ($T_e = 21.573 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,207 \text{ \AA}$, $\omega_e = 294 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 2,6$), o $28^1\Phi_g$ ($T_e = 21.703 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,141 \text{ \AA}$, $\omega_e = 299 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 3,2$), o $29^5\Phi_u$ ($T_e = 22.234 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,209 \text{ \AA}$, $\omega_e = 292 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 2,6$) e, finalmente, o $30^1\Pi_g$ ($T_e = 22.297 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,145 \text{ \AA}$, $\omega_e = 299 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{EBO} = 2,6$). A análise de Mulliken para cada um desses estados é, respectivamente: $6s^{1,43}5d_{\sigma}^{1,05}5d_{\pi}^{2,43}5d_{\delta}^{1,98}$, $6s^{1,43}5d_{\sigma}^{1,05}5d_{\pi}^{2,44}5d_{\delta}^{1,98}$, $6s^{1,02}5d_{\sigma}^{1,00}5d_{\pi}^{2,44}5d_{\delta}^{2,46}$, $6s^{1,42}5d_{\sigma}^{1,05}5d_{\pi}^{2,42}5d_{\delta}^{2,00}$ e $6s^{1,03}5d_{\sigma}^{1,00}5d_{\pi}^{2,44}5d_{\delta}^{2,46}$. Essas análises mostram que os estados singletos devem vir de um canal de dissociação excitado ($s^1d^6 + s^1d^6$) enquanto os quintetos deve pertencer a um canal de dissociação misto ($s^1d^6 + s^2d^5$). As funções de onda para esses estados são:

$$\Psi(26^5\Pi_u) = (60\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 >$$

$$\begin{aligned}
\Psi(27^5H_u) &= (65\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 > \\
\Psi(28^1\Phi_g) &= (46\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^2 14\pi_g^1 > \\
\Psi(29^5\Phi_u) &= (72\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 14\pi_u^4 7\delta_u^2 13\sigma_u^1 14\pi_g^1 > \\
\Psi(28^1\Pi_g) &= (33\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 14\pi_u^4 7\delta_u^2 14\pi_g^1 > .
\end{aligned}$$

Os estados quintetos são representados por transições $\delta_g, \sigma_u \rightarrow \delta_u, \pi_g$ e os estados singletos são obtidos através de excitações $\delta_g, \sigma_u \rightarrow \delta_u, \pi_g$ em relação ao estado fundamental e diferem apenas no acoplamento de spin entre eles. É importante ressaltar que esta não é uma lista completa e podem existir estados que se localizem em regiões de energia semelhantes às discutidas, entretanto, não foi possível estudá-los.

7.1.3 Efeito do acoplamento spin-órbita

Para determinar corretamente a natureza do estado fundamental e as transições obtidas experimentalmente [41], é fundamental considerar o acoplamento spin-órbita. A Tabela 7.3 resume os resultados obtidos, fornecendo as constantes espectroscópicas e as funções de onda para algumas componentes escolhidas.

De acordo com esses resultados, o estado fundamental é a componente 1_g do estado $2^3\Delta_g$ e não a componente 0_g^+ do estado $1^1\Sigma_g^+$ (estado fundamental obtido sem a inclusão dos efeitos spin-órbita). Embora a diferença de energia entre os dois estados esteja dentro do erro da metodologia empregada em nosso estudo, podemos considerar esse resultado como mais um indício de que a previsão feita por Hu *et al.* [41] está correta.

As constantes espectroscópicas obtidas para a componente 1_g do estado $2^3\Delta_g$ são $R_e = 2,037 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 346 \text{ cm}^{-1}$, e em acordo com os resultados experimentais para o estado fundamental ($R_e = 2,1 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 337,9 \text{ cm}^{-1}$). É importante frisar que o valor experimental para a distância internuclear de equilíbrio não é conhecido com exatidão, como reconhecem os autores. A componente 1_g é formada, em sua quase totalidade, pelo estado $2^3\Delta_g$.

Os experimentalistas encontraram dois estados excitados abaixo de 1.000 cm^{-1} . O primeiro deles, chamado de X' [41], localiza-se a 357 cm^{-1} acima do estado fundamental, tendo sido atribuído como a componente 2_g do estado $2^3\Delta_g$, embora os autores não soubessem explicar o motivo do desdobramento devido ao acoplamento spin-órbita ser tão pequeno. O segundo ($T_0 = 890 \text{ cm}^{-1}$) foi obtido por Leopold *et al.* [122], e sua natureza permanece desconhecida. A Tabela 7.3 nos mostra que há somente duas componentes com $T_e < 1.000 \text{ cm}^{-1}$, a (B) 0_g ($T_e = 77 \text{ cm}^{-1}$) e a (C) 2_g ($T_e = 718 \text{ cm}^{-1}$).

Tabela 7.3: Constantes espectroscópicas e funções de onda para as componentes dos estados eletrônicos do Re_2 após a inclusão dos acoplamentos spin-órbita.

Estado	Função de Onda	R_e (Å)	ϖ_e (cm^{-1})	T_e (cm^{-1})	G_0 (cm^{-1})	$\Delta G_{1/2}$ (cm^{-1})
(A) 1_g	$(0, 69)2^3\Delta_g$	2,037	346	0	173	348
(B) 0_g^+	$(0, 90)1^1\Sigma_g^+$	2,052	321	77	160	318
(C) 2_g	$(0, 68)2^3\Delta_g + (0, 31)3^1\Delta_g$	2,039	343	718	172	344
(D) 3_g	$(0, 66)2^3\Delta_g$	2,052	328	4.617	164	326
(E) 0_g^+	$(0, 49)7^3\Sigma_g^+ + (0, 41)7^1\Sigma_g^+$	2,041	344	5.121	172	345
(F) 2_g	$(0, 26)2^3\Delta_g + (0, 61)3^1\Delta_g$	2,049	333	6.022	166	331
(G) 2_u	$(0, 72)5^5\Delta_u + (0, 25)12^3\Delta_u$	2,104	329	6.499	164	329
(H) 1_u	$(0, 96)4^3\Sigma_u^+$	2,157	296	6.571	147	288
(I) 0_u^-	$(0, 97)4^3\Sigma_u^+$	2,159	312	6.646	154	300
(J) 0_u^-	$(0, 54)6^3\Pi_u + (0, 21)4^3\Sigma_u^+$	2,105	319	6.704	158	311
(K) 1_u	$(0, 37)5^5\Delta_u + (0, 21)6^3\Pi_u$	2,103	372	7.663	183	357
(L) 1_u	$(0, 58)6^3\Pi_u + (0, 16)8^1\Pi_u$	2,100	259	7.873	135	276
(M) 2_u	$(0, 69)15^3\Phi_u$	2,062	334	8.181	167	335
(N) 1_u	$(0, 34)8^1\Pi_u + (0, 28)16^3\Pi_u + (0, 23)6^3\Pi_u$	2,044	234	8.590	126	253
(O) 1_g	$(0, 99)7^3\Sigma_g^-$	2,031	360	8.599	182	367
(P) 2_u	$(0, 62)6^3\Pi_u$	2,115	291	9.901	145	288
(Q) $0_u^\pm$	$(0, 69)5^5\Delta_u$	2,104	326	10.457	163	324
(R) 2_u	$(0, 87)5^5\Delta_u$	2,122	305	12.300	152	303
(S) $0_u^\pm$	$(0, 69)16^3\Pi_u$	2,067	352	12.598	175	346
(T) 2_u	$(0, 22)6^5\Delta_u + (0, 70)12^3\Delta_u$	2,111	335	13.093	165	325
(U) 1_u	$(0, 37)12^3\Delta_u$	2,099	347	13.123	175	340
(V) 1_u	$(0, 33)16^3\Pi_u + (0, 27)8^1\Pi_u$	2,100	248	14.022	127	245
(X) 2_u	$(0, 69)15^3\Phi_u$	2,072	354	14.319	175	342

A componente 0_g^+ , que não foi levada em conta pelos experimentalistas, origina-se do estado $1^1\Sigma_g^+$ e é, provavelmente, o estado encontrado por Leopold *et al.* [122] estado X' encontrado em [41]. Já a componente (C) 2_g corresponderia ao estado X' encontrado em [41]. Embora o valor do desdobramento ainda seja menor do que o esperado para metais do terceiro período de transição, a Tabela 7.3 nos mostra que o estado $3^1\Delta_g$ interage significativamente com o estado $2^3\Delta_g$, abaixando a energia da componente 2_g .

A análise feita por Hu *et al.* [41] sobre a ordem de energia das componentes oriundas dos estados $2^3\Delta_g$ e $3^1\Delta_g$ ($1_g(^3\Delta_g) < 2_g(^3\Delta_g) < 3_g(^3\Delta_g) < 2_g(^1\Delta_g)$) concorda com os nossos cálculos; além disso, mostramos que há grande interação entre as componentes 2_g dos dois estados eletrônicos em questão.

Os autores desse mesmo estudo consideraram a hipótese do estado fundamental ser um estado $^3\Pi_u$, mas como pode ser visto pelos nossos resultados, essa possibilidade está completamente descartada.

Abaixo de 10.000 cm^{-1} foram analisados 16 componentes pertencentes aos estados eletrônicos ($2^3\Delta_g$, $1^1\Sigma_g^+$, $3^1\Delta_g$, $5^5\Delta_u$, $4^3\Sigma_u^+$, $6^3\Pi_u$, $8^1\Pi_u$, $7^3\Sigma_g^-$ e $15^3\Phi_u$), sendo que a lista de componentes e estados eletrônicos não está esgotada. As distâncias de ligação variam de 2,037 até 2,157 Å e as frequências harmônicas de 291 até 372 cm^{-1} . Desses estados, cabe destacar que o estado eletrônico $4^3\Sigma_u^+$, cujas componentes são 0_u^- e 1_u , foi encontrado por nós em regiões ao redor de $6.500 - 6.700\text{ cm}^{-1}$, sendo que o próximo estado de simetria A_u é o $12^3\Delta_u$ que está localizado acima de 13.000 cm^{-1} acima do estado fundamental. Dessa maneira, podemos especular que o estado A ($T_0 = 10.807\text{ cm}^{-1}$) obtido pelos experimentalistas [41] não é um estado de simetria $^3\Sigma_u^+$, mas sim $^3\Pi_u$.

Leopold *et al.* [122], baseados em espectroscopia fotoeletrônica, encontraram dois estados localizados em 5.100 e 6.200 cm^{-1} acima do fundamental. Analisando a Tabela 7.3, podemos observar que existem vários candidatos para esses estados. Destacamos os estados (D) 3_g e (E) 0_g^+ em 4.617 e 5.121 cm^{-1} , respectivamente, e os estados (F) 2_g , (G) 2_u , (H) 1_u e (I) 0_u^- entre 6.022 e 6.704 cm^{-1} .

Acima de 10.000 cm^{-1} foram analisados 7 componentes, sendo que todas podem ter transições para o estado fundamental 1_g e a maioria para o estado X'. Como dito anteriormente, uma possibilidade para o estado A obtido pelos experimentalistas [41] ($T_0 = 10807\text{ cm}^{-1}$) é uma das componentes do estado $^3\Pi_u$, mais provavelmente a (S) 0_u ($R_e = 2,067\text{ Å}$, $T_e = 12.598\text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 352\text{ cm}^{-1}$), que possui a seguinte função de onda:

$$\Psi(16^3\Pi_u) = (60\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^4 14\pi_u^4 7\delta_u^1 14\pi_g^1 >$$

que corresponde a dissociação em um canal excitado. Hu *et al.* estimaram a diferença da distância de ligação entre o estado A e o estado fundamental comparando as intensidades medidas em relação àsquelas calculadas, assumindo um potencial harmônico para o estado mais baixo e anarmônico para o mais alto, e concluíram que o melhor ajuste seria feito com $\Delta r_e = -0,073 \text{ \AA}$. Entretanto, o ajuste também encontrou um mínimo em $\Delta r_e = +0,084 \text{ \AA}$, resultado esse que concordaria qualitativamente com os valores encontrados por nós $\Delta r_e = +0,030 \text{ \AA}$ (considerando o estado A como o $(S)0_u^\pm$).

Em relação ao sistema B ($T_e = 13.251 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 281 \text{ cm}^{-1}$) relatado pelos mesmos autores [41], nossos resultados são menos precisos, pois não podemos garantir que obtivemos todos os estados dessa região ou, ao menos, todos os estados que teriam energias próximas o suficiente para interagirem no tratamento do acoplamento spin-órbita. Entretanto, algumas considerações podem ser feitas. Em primeiro lugar, o sistema B é um sistema complexo que contém vários subsistemas bastante perturbados. Atribui-se os 4 subsistemas a um mesmo estado por possuírem características semelhantes. Contudo, como pode ser visto pela Tabela 7.3, vários estados têm transições permitidas para o estado fundamental, o que poderia explicar os 4 subsistemas. Outra informação relevante é que a transição $X' \leftarrow B$ é uma transição proibida. Supondo o estado X' como a componente 2_g , a nossa sugestão é que as transições eletrônicas responsáveis pelo sistema B não sejam causadas por apenas 1 estado eletrônico.

7.1.4 Conclusão

Um total de 30 estados eletrônicos do Re_2 foram estudados e descritos em termos de constantes espectroscópicas e funções de onda obtidas através de cálculos *ab initio* de alto nível (CASSCF/CASPT2), onde os efeitos de correlação do semi-carço foram levados em conta. Cálculos de acoplamento spin-órbita foram feitos para alguns estados eletrônicos selecionados e um total de 23 componentes foram analisadas e descritas em termos de função de onda e constantes espectroscópicas. Dessa forma, pudemos obter algumas conclusões sobre as transições obtidas por Hu *et al.* [41] e Leopold *et al.* [122]. Embora não seja possível concluir com certeza a natureza do estado fundamental, indícios teóricos e experimentais apontam que a componente 1_g do estado $2^3\Delta_g$ o descreva. Além disso, dois estados muito baixos energeticamente foram encontrados (em 357 e 890 cm^{-1} , respectivamente), que podem ser descritos como a componente 0_g^+ do estado $1^1\Sigma_g^+$ e a componente 2_g do estado $2^3\Delta_g$, respectivamente. A ordem de ligação efetiva de $4,3$ nos permite dizer que uma ligação quártupla une os dois átomos de Re. A energia de ligação

computada por nós, 5,0 eV, mostra a forte ligação existente entre os dois átomos.

Os estados obtidos por Leopold *et al.* [122] foram analisados por nós e algumas opções tornaram-se possíveis, mas acreditamos que as componentes responsáveis por essas transições possa estar entre os estados (D) 3_g , (E) 0_g^+ , (F) 2_g , (G) 2_u , (H) 1_u ou (I) 0_u^- . Embora os resultados obtidos por Hu *et al.* [41] para o sistema de bandas A e B ainda necessite de mais estudos experimentais para uma designação absoluta, apresentamos hipóteses coerentes para a natureza desses estados. O estado A encontrado pelos experimentalistas é provavelmente um estado $^3\Pi_u$ e não $^3\Sigma_u^+$.

7.2 Tc₂

Como no caso da espécie Re₂, o primeiro passo para investigar os estados eletrônicos do Tc₂ é determinar os possíveis estados moleculares a partir dos estados atômicos dos diferentes canais de dissociação. Para isso, empregamos as regras de Wigner–Witmer [79], coletando os resultados na Tabela 7.4. Novamente, vale ressaltar a existência de um grande número de estados eletrônicos numa pequena faixa energética.

Tabela 7.4: Estados Eletrônicos mais baixos do Tc₂, seus canais atômicos de dissociação e suas energias relativas.

Estados Atômicos	Estados Moleculares	T _e (eV) ^{a)}
Tc($5d^5 6s^2 \ ^6S$) + Tc($5d^5 6s^2 \ ^6S$)	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$, $^9\Sigma_g^+$, $^{11}\Sigma_u^+$	0,00
Tc($5d^6 6s^1 \ ^6D$) + Tc($5d^5 6s^2 \ ^6S$)	$^{1,3,5,7,9,11}\{\Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Pi_g, \Pi_u, \Delta_g, \Delta_u\}$	0,41

^{a)} Ref. [80].

As constantes espectroscópicas e as curvas de energia potencial estão mostradas na Tabela 7.5 e na Figura 7.3, respectivamente.

7.2.1 O estado fundamental

Conforme apresentado no início dos resultados referentes à espécie Re₂, espera-se que o Tc₂ exiba uma ligação química intermediária entre as do Re₂ e Mn₂. Entretanto, devido a maior possibilidade de formação de estados ligantes em regiões de baixa energia (energia de excitação do Tc atômico é de apenas 0,41 eV), a natureza da ligação química nessa espécie pode ser diferente. Pelos resultados mostrados na Tabela 7.5 e na Figura

Tabela 7.5: Distâncias de ligação, frequências harmônicas de vibração, energias de excitação, termos e espaçamentos vibracionais do Tc_2 .

Estado	R_e (Å)	ϖ_e (cm^{-1})	T_e (cm^{-1})	G_0 (cm^{-1})	$\Delta G_{1/2}$ (cm^{-1})	EBO
$X^3\Sigma_g^-$	1,939	492	0	245	489	4,44
$1^1\Gamma_g$	1,959	458	1.285	229	455	4,28
$2^1\Sigma_g^+$	1,966	450	1.797	225	226	4,25
$3^3\Delta_g$	2,010	351	4.946	176	358	4,30
$4^3\Phi_u$	2,028	404	5.254	202	402	4,14
$5^3\Pi_u$	2,033	392	6.553	196	390	4,14
$6^1\Sigma_u^+$	2,042	415	8.114	207	410	3,38
$7^1\Pi_u$	2,034	386	8.148	193	383	4,06
$8^5\Pi_g$	2,110	347	9.309	175	341	3,32
$9^5\Phi_g$	2,100	397	9.317	200	393	3,12
$10^5\Delta_u$	2,139	394	9.454	197	382	3,41
$11^3\Sigma_u^-$	2,050	403	9.582	202	403	3,45
$12^3\Gamma_u$	2,050	395	9.660	199	398	3,45
$13^1\Phi_u$	2,042	374	10.193	187	372	4,03
$14^3\Phi_g$	2,107	381	12.219	190	379	3,25
$15^3\Pi_g$	2,119	360	12.501	180	356	3,20
$16^1\Delta_u$	2,123	283	13.156	142	289	3,10
$17^1\Phi_g$	2,136	327	14.427	164	325	3,12
$18^1\Pi_g$	2,141	326	15.010	164	322	3,10
$19^5\Delta_g$	2,255	386	17.195	190	374	2,35
$20^5\Pi_u$	2,206	326	17.474	163	324	2,42
$21^5\Phi_u$	2,202	336	17.799	168	335	2,42

Figura 7.3: Estados eletrônicos singletos, tripletos e quintetos mais baixos do Tc_2 .

7.3, podemos inferir que o estado fundamental é o $X^3\Sigma_g^-$, cuja natureza é distinta do Re_2 ($\Omega = 1(^3\Delta_g)$) e do Mn_2 ($^1\Sigma_g^+$).

A distância internuclear de equilíbrio para o estado fundamental é de 1,939 Å, a frequência harmônica de vibração equivale a 492 cm^{-1} e a função de onda é dada por:

$$|X^3\Sigma_g^- \rangle = (73\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^2 \rangle$$

sendo que o orbital $8\sigma_g$ é uma combinação ligante formada pelos orbitais atômicos $4d_\sigma(4d_{z^2})$ dos átomos de Tc e o orbital $8\sigma_u$ é o correspondente antiligante desta combinação linear. O orbital $9\sigma_g$ é a combinação ligante formada pelos orbitais atômicos $5s$ e o $9\sigma_u$ é a combinação antiligante. Os orbitais $2\delta_g$ e $2\delta_u$ são as combinações ligantes e antiligantes, respectivamente, dos orbitais $4d_\delta(4d_{xy}$ e $4d_{x^2-y^2})$ e, por fim, os orbitais moleculares de valência (VMO) $5\pi_g$ e $5\pi_u$ são as combinações antiligantes e ligantes dos orbitais atômicos $4d_\pi(4d_{xz}$ e $4d_{yz})$.

Da análise da função de onda, nota-se que a configuração predominante representa uma ligação quártupla, sendo que a ligação delta é a mais fraca devido à presença de elétrons nos orbitais antiligantes. A ordem de ligação efetiva para esse estado é 4,44, suportando a designação de ligação quártupla. É interessante notar que a EBO no Tc_2 é maior do que no Re_2 , e uma vez que as duas espécies possuem grande sobreposição dos orbitais d , a energia de excitação dos átomos constituintes diferencia a natureza de seus respectivos estados fundamentais.

A análise populacional de Mulliken, $5s^{1,00}4d_\sigma^{1,00}4d_\delta^{2,96}4d_\pi^{1,96}$, indica que esse estado tem origem no canal de dissociação atômico $s^1d^6 + s^1d^6$, ao contrário do que acontece para o Re_2 ($s^1d^6 + s^2d^5$) e Mn_2 ($s^2d^5 + s^2d^5$).

7.2.2 Os estados excitados

Além do estado fundamental, foram estudados os estados eletrônicos mais baixos de multiplicidades de spin singlete, tripleto e quinteto de todas as representações irredutíveis do grupo pontual C_{2h} . Através da Tabela 7.5 e pela Figura 7.3 verificamos que os dois estados eletrônicos mais baixos são estados singletos e diferem entre si por apenas 500 cm^{-1} . Localizado a 1.285 cm^{-1} , o estado $1^1\Gamma_g$ tem $R_e = 1,959 \text{ Å}$, $\omega_e = 458 \text{ cm}^{-1}$ e sua função de onda é representada por:

$$|1^1\Gamma_g \rangle = (70\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^2 \rangle + (8\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^2 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^4 \rangle,$$

diferindo do estado fundamental pelo acoplamento dos elétrons e, em menor grau, pela excitação dupla esquematizada como $2\delta_g^2 \rightarrow 2\delta_u^2$. Como estamos transferindo elétrons

de orbitais ligantes para antiligantes, a distância de equilíbrio sofreu um aumento, mas pequeno, devido à pequena importância das excitações (8%) e ao fato da ligação δ ser mais fraca. A ordem de ligação efetiva ($EBO = 4,28$) para esse estado é menor do que para o estado fundamental, mas ainda assim maior que 4. A distribuição de cargas para esse estado é dada por $5s^{1,01}4d_{\sigma}^{1,00}4d_{\delta}^{2,96}4d_{\pi}^{1,96}$. O outro estado singlete é o $2^1\Sigma_g^+$, que está localizado em 1.797 cm^{-1} e tem a $R_e = 1,966$, $\omega_e = 450 \text{ cm}^{-1}$ e sua função de onda é caracterizada por:

$$|2^1\Sigma_g^+ \rangle = (68\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^2 \rangle,$$

diferindo do estado fundamental apenas no acoplamento entre os elétrons δ_u . A ordem de ligação efetiva (4,25) indica também um estado fortemente ligado, com uma ligação quádrupla caracterizando o estado. A análise populacional de Mulliken é $5s^{1,02}4d_{\sigma}^{1,00}4d_{\delta}^{2,96}4d_{\pi}^{1,96}$. Cabe ressaltar que nos três estados apresentados até agora a população do orbital $5s$ foi mantida próxima de 1,00, e a população dos orbitais $4d$ é próxima ou igual a 6,00, indicando que esses estados têm sua origem no mesmo canal de dissociação.

O estado $3^3\Delta_g$, que no caso do Re_2 é o estado fundamental, tem uma distância de ligação igual a $2,010 \text{ \AA}$, frequência harmônica igual a 351 cm^{-1} e localiza-se aproximadamente a 4.950 cm^{-1} acima do estado fundamental. As suas constantes espectroscópicas diferem das dos estados eletrônicos anteriores. A função de onda que a caracteriza é:

$$|3^3\Delta_g \rangle = (65\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 9\sigma_u^1 \rangle + (7\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^2 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^3 9\sigma_u^1 \rangle,$$

indicando que elétrons são retirados de um orbital ligante ($2\delta_g$) e transferidos para orbitais antiligantes (δ_u e σ_u). A análise mais cuidadosa da função de onda revela que ocorre uma transferência de elétrons, corroborada pela análise de Mulliken mostrada mais adiante, do orbital mais interno $4d$ para o mais difuso $5s$. A ordem de ligação efetiva calculada é de 4,30. A análise populacional é representada por $5s^{1,27}4d_{\sigma}^{1,11}4d_{\delta}^{2,48}4d_{\pi}^{1,96}$; o orbital $5s$ tem uma população maior nesse estado do que nos três estados anteriores.

Os próximos dois estados, $4^3\Phi_u$ e $5^3\Pi_u$, localizam-se, respectivamente, em 5.254 e 6.553 cm^{-1} e têm constantes espectroscópicas muito parecidas ($4^3\Phi_u$: $R_e = 2,028 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 404 \text{ cm}^{-1}$; $5^3\Pi_u$: $R_e = 2,033 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 392 \text{ cm}^{-1}$), o que pode ser atribuído ao fato das respectivas funções de onda serem representadas pelas mesmas configurações, diferindo no peso da configuração principal e acoplamento dos elétrons:

$$\begin{aligned} |4^3\Phi_u \rangle &= (66\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1 \rangle \text{ e} \\ |5^3\Pi_u \rangle &= (63\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1 \rangle. \end{aligned}$$

Ambas diferem do estado fundamental por uma única excitação do tipo $2\delta_u \rightarrow 5\pi_g$. A ordem de ligação para os estados $4^3\Phi_u$ e $5^3\Pi_u$ é 4,14. A distribuição de cargas para o estado 4 é $5s^{1,01}4d_\sigma^{1,00}4d_\delta^{2,48}4d_\pi^{2,46}$ e para o estado 5 é $5s^{1,00}4d_\sigma^{1,01}4d_\delta^{2,48}4d_\pi^{2,46}$. O fato da distância de ligação aumentar através desse tipo de excitação (antiligante para antiligante) é um fator indicativo de que a ligação formada pelos orbitais δ deva ser mais fraca do que as ligações do tipo σ ou π . Do ponto de vista experimental, o estado $5^3\Pi_u$ seria um forte candidato a tentar ser observado, uma vez que as regras de seleção de spin e de momento angular são obedecidas.

Em 8.114 cm^{-1} , encontra-se o estado $6^1\Sigma_u^+$ com uma distância internuclear de $2,042 \text{ \AA}$ e frequência harmônica de vibração de 415 cm^{-1} , esse estado é caracterizado por duas configurações principais:

$$|6^1\Sigma_u^+ \rangle = (62\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^3 9\pi_u^4 2\delta_u^3 \rangle + (4\%)|8\sigma_g^1 2\delta_g^4 9\pi_u^2 2\delta_u^2 9\sigma_u^1 \rangle,$$

onde os orbitais $8\sigma_{u,g}$ e $9\sigma_{u,g}$ são orbitais híbridos formados pela combinação linear dos orbitais atômicos $5s$ e $4d_\sigma$. A função de onda difere da do estado fundamental, principalmente, pela excitação $\delta(2\delta_g) \rightarrow \delta^*(2\delta_u)$ e, em menor extensão, de excitações do tipo $8\sigma_g \rightarrow 9\sigma_u$. A ordem de ligação efetiva é 3,38, refletindo a excitação de orbitais ligantes para antiligantes e explica também a grande diferença na distância de ligação em relação ao estado fundamental. A análise de Mulliken ($5s^{1,24}4d_\sigma^{1,10}4d_\delta^{2,49}4d_\pi^{1,96}$) mostra que o orbital atômico $5s$ está fortemente populado. Esse estado e o estado $3^3\Delta_g$ originam-se, provavelmente, de um mesmo canal de dissociação atômico, cujos limites assintóticos produziriam $\text{Tc}(5d^6 6s^1 \text{ } ^6D) + \text{Tc}(5d^5 6s^2 \text{ } ^6S)$.

A 8.148 cm^{-1} acima do estado fundamental encontra-se o estado $7^1\Pi_u$ ($R_e = 2,034 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 386 \text{ cm}^{-1}$) caracterizado pela configuração:

$$|7^1\Pi_u \rangle = (61\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9\pi_u^2 2\delta_u^1 5\pi_g^1 \rangle,$$

diferindo do estado fundamental por uma excitação simples do tipo $2\delta_u \rightarrow 5\pi_g$ e difere dos estados 4 e 5 pelo acoplamento dos elétrons. A distribuição de Mulliken é $5s^{1,02}4d_\sigma^{1,01}4d_\delta^{2,46}4d_\pi^{2,46}$. O estado $7^1\Pi_u$ tem ordem de ligação efetiva igual a 4,06.

Os próximos três estados tem multiplicidade quinteto, $8^5\Pi_g$ ($R_e = 2,110 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 347 \text{ cm}^{-1}$), $9^5\Phi_g$ ($R_e = 2,100 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 397 \text{ cm}^{-1}$) e $10^5\Delta_u$ ($R_e = 2,139 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 394 \text{ cm}^{-1}$), e localizam-se em 9.309 , 9.317 e 9.454 cm^{-1} , respectivamente. As funções de

onda dos três estados eletrônicos estão descritos abaixo:

$$\begin{aligned} |8^5\Pi_g > &= (64\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1 >, \\ |9^5\Phi_g > &= (64\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1 >, \\ |10^5\Delta_u > &= (71\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^3 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^2 9\sigma_u^1 >, \end{aligned}$$

sendo que os orbitais $8\sigma_{u,g}$ e $9\sigma_{u,g}$ são orbitais híbridos formados pela combinação linear dos orbitais atômicos $5s$ e $4d_\sigma$. Como os estados $8^5\Pi_g$ e $9^5\Phi_g$ são originados pela mesma configuração eletrônica ($2\delta_u \rightarrow 5\pi_g$), os valores de suas constantes espectroscópicas são próximos. Em relação ao estado $10^5\Delta_u$, este difere do estado fundamental por uma excitação do tipo $2\delta_g \rightarrow 9\sigma_u$, indicando uma transferência de carga $d \rightarrow s$. As ordens de ligação efetiva são, respectivamente, 3,32 ($8^5\Pi_g$), 3,12 ($9^5\Phi_g$) e 3,41 ($10^5\Delta_u$). As distribuições de cargas são dadas por $5s^{1,03} 4d_\sigma^{1,06} 4d_\delta^{2,42} 4d_\pi^{2,45}$ ($8^5\Pi_g$), $5s^{1,01} 4d_\sigma^{1,01} 4d_\delta^{2,48} 4d_\pi^{2,46}$ ($9^5\Phi_g$) e $5s^{1,24} 4d_\sigma^{1,30} 4d_\delta^{2,48} 4d_\pi^{2,46}$ ($10^5\Delta_u$).

Os próximos dois estados são tripletos, $11^3\Sigma_u^+$ e $12^3\Gamma_u$, e possuem em comum a mesma configuração eletrônica, diferindo apenas no acoplamento entre os elétrons. Estão, portanto, em regiões energéticas próximas ($T_e = 9.582 \text{ cm}^{-1}$ e $T_e = 9.660 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Os dois estados possuem a mesma distância de ligação ($R_e = 2,050 \text{ \AA}$) e as frequências harmônicas de vibração muito similares ($\omega_e = 403 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 395 \text{ cm}^{-1}$). A função de onda dos dois estados difere da do estado X por uma única excitação do tipo $\delta(2\delta_g) \rightarrow \delta^*(2\delta_u)$, e é dada por:

$$\begin{aligned} |11^3\Sigma_u^- > &= (66\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^3 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^3 >, \\ |12^3\Gamma_u > &= (66\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^3 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^3 >, \end{aligned}$$

em que os orbitais são também os orbitais híbridos ($8\sigma_{u,g}$ e $9\sigma_{u,g}$) descritos anteriormente. A excitação de orbitais ligantes para antiligantes reflete-se no maior comprimento de ligação e na menor frequência de vibração, de acordo com a regra de Badger. A ordem de ligação efetiva para esses estados é 3,45 e a população de Mulliken é dada por $5s^{1,00} 4d_\sigma^{1,01} 4d_\delta^{2,98} 4d_\pi^{1,96}$. O estado 11 é outro estado interessante de se estudar do ponto de vista experimental.

Os próximos 9 estados serão agrupados em três grupos energéticos:

1. Estados de $10.000 - 13.000 \text{ cm}^{-1}$:

- $13^1\Phi_u$: Localiza-se 10.196 cm^{-1} , acima do estado fundamental, tem comprimento de ligação igual a $2,042 \text{ \AA}$ e frequência harmônica igual a 374 cm^{-1} .

É descrito pela configuração $|13^1\Phi_u\rangle = (61\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1\rangle$, tem $EBO = 4,03$ e distribuição de Mulliken dada por $5s^{1,01} 4d_\sigma^{1,00} 4d_\delta^{2,48} 4d_\pi^{2,46}$.

- $14^3\Phi_g$: 12.219 cm^{-1} acima do estado fundamental, o estado 14 possui $R_e = 2,107 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 381 \text{ cm}^{-1}$. Sua função de onda é descrita por $|14^3\Phi_g\rangle = (56\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1\rangle$, cujos orbitais $8\sigma_{u,g}$ e $9\sigma_{u,g}$ são os orbitais híbridos descritos anteriormente. Possui $EBO = 3,25$ e distribuição de Mulliken representada por $5s^{1,01} 4d_\sigma^{1,04} 4d_\delta^{2,50} 4d_\pi^{2,46}$.
- O último estado desse grupo, o $15^3\Pi_g$ ($T_e = 12.501 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,119 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 360 \text{ cm}^{-1}$), é caracterizado por $|15^3\Pi_g\rangle = (48\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1\rangle$, diferindo, como anteriormente, por uma excitação do tipo ($2\delta_u \rightarrow 5\pi_g$). A EBO é igual a $3,20$ e a população dos orbitais atômicos é $5s^{1,02} 4d_\sigma^{1,05} 4d_\delta^{2,48} 4d_\pi^{2,46}$.

- Estados de $13.001 - 17.000 \text{ cm}^{-1}$. Todos são estados singletos, derivados de excitações eletrônicas de orbitais ligantes para antiligantes. O estado mais baixo pertencente a esse grupo é o estado $16^1\Delta_u$ ($T_e = 13.156 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,123 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 283 \text{ cm}^{-1}$). Sua função de onda é dada por duas configurações: $|16^1\Delta_u\rangle = (44\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^3 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^2 9\sigma_u^1\rangle + (8\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 9\sigma_u^1\rangle$, diferindo do estado fundamental por um complexo esquema de excitações ($2\delta_g \rightarrow 9\sigma_u$; $2\delta_u \rightarrow 9\sigma_u$). A ordem de ligação efetiva para esse estado é $3,10$. A distribuição de Mulliken é representada por $5s^{1,24} 4d_\sigma^{1,24} 4d_\delta^{2,48} 4d_\pi^{1,96}$. Os outros dois estados ($17^1\Phi_g$: $T_e = 14.427 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,132 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 327 \text{ cm}^{-1}$ e $18^1\Pi_g$: $T_e = 15.010 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,141 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 326 \text{ cm}^{-1}$) têm a mesma configuração líder $|8\sigma_g^2 2\delta_g^4 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1 5\pi_g^1\rangle$. A ordem de ligação efetiva para esses estados é de $3,12$ e $3,10$, respectivamente. A distribuição de cargas é dada por $5s^{1,00} 4d_\sigma^{1,00} 4d_\delta^{2,48} 4d_\pi^{2,46}$ ($17^1\Phi_g$) e $5s^{1,00} 4d_\sigma^{1,01} 4d_\delta^{2,48} 4d_\pi^{2,46}$ ($18^1\Pi_g$).
- Estados acima de 17.001 cm^{-1} . Os estados eletrônicos mais altos estudados neste trabalho pertencem à multiplicidade quinteto e apresentam grande distância de ligação (maior que $2,20 \text{ \AA}$). O mais baixo desses estados é o $19^5\Delta_g$ ($T_e = 17.195 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,255 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 386 \text{ cm}^{-1}$) e é descrito por excitações $2\delta_g; 5\pi_u \rightarrow 2\delta_u, 9\sigma_u, 5\pi_g$ ($(48\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^2 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^3 9\sigma_u^1\rangle + (9\%)|8\sigma_g^2 2\delta_g^3 9_g^2 5\pi_u^3 2\delta_u^2 9\sigma_u^1 5\pi_g^1\rangle$) e tem $EBO = 2,35$. A população dos orbitais atômicos é dada por $5s^{1,16} 4d_\sigma^{1,30} 4d_\delta^{2,96} 4d_\pi^{1,98}$. Os outros dois estados, $20^5\Pi_u$ e $21^5\Phi_u$, têm a mesma configuração líder ($|8\sigma_g^2 2\delta_g^2 9_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^3 5\pi_g^1\rangle$), representada por excitações duplas $2\delta_g \rightarrow 2\delta_u, 5\pi_g$.

As energias de excitação, as distâncias internucleares e as frequências de vibração são: ($20^5\Pi_u$) ($T_e = 17.474 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,206 \text{ Å}$ e $\omega_e = 326 \text{ cm}^{-1}$) e ($21^5\Phi_u$) ($T_e = 17.799 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,202 \text{ Å}$ e $\omega_e = 336 \text{ cm}^{-1}$). A ordem de ligação efetiva para os dois estados são iguais e valem 2,42. A distribuição de Mulliken para o estado 20 é $5s^{1,00}4d_{\sigma}^{1,05}4d_{\delta}^{2,44}4d_{\pi}^{2,46}$ e para o estado 21 é $5s^{0,99}4d_{\sigma}^{1,03}4d_{\delta}^{2,48}4d_{\pi}^{2,48}$. Cabe ressaltar que os estados pertencentes a esse grupo são os únicos cujas ordens de ligação efetiva são menores do que 3, reflexo da alta ocupação dos orbitais δ antiligantes.

7.2.3 Acoplamento spin-órbita

Cálculos relativos ao acoplamento spin-órbita também foram feitos para o dímero Tc_2 , com o intuito de saber a real natureza do estado fundamental e discutir o espectro eletrônico. Na Tabela 7.6, mostramos a composição de cada uma das componentes estudadas e as constantes espectroscópicas. Espera-se que o efeito do acoplamento no Tc_2 não seja tão pronunciado quanto o caso do Re_2 , onde se modificou até a natureza do estado fundamental, embora possamos esperar mudanças drásticas nas energias de excitação de alguns estados.

O estado fundamental $X^3\Sigma_g^-$ desdobra-se em duas componentes (0_g^+ e 1_g), sendo a 0_g a mais baixa das duas por 847 cm^{-1} . Analisando a composição apresentada na Tabela 7.6, nota-se que o estado eletrônico $2^1\Sigma_g^+$ interage fortemente com o estado fundamental, abaixando a sua energia. A diferença de energia entre a componente (A) 0_g^+ (composta majoritariamente por $X^3\Sigma_g^-$) e (D) 0_g (composta principalmente pelo $2^1\Sigma_g^+$) é de 3.589 cm^{-1} , muito superior ao valor obtido pelo método CASPT2 e mostrado na Tabela 7.5 ($E(2^1\Sigma_g^+) - E(X^3\Sigma_g^-) = 1.797 \text{ cm}^{-1}$). A distância de ligação e a frequência harmônica de vibração não sofrem grandes alterações.

O estado eletrônico $4^3\Phi_u$ origina três componentes ((E) 2_u , (H) 3_u e (M) 4_u) que podem estar separadas por mais de 2.000 cm^{-1} . A composição fornecida pela Tabela 7.6 nos permite dizer que esse estado não é perturbado por nenhum estado encontrado por nós. Nenhuma dessas componentes tem transição para a componente (A) 0_g , mas a componente (E) 2_u pode produzir um sinal fraco no espectro experimental pela possibilidade de transição para o estado (B) 1_g . Esse estado mostra o forte efeito do acoplamento spin-órbita e a importância de se levar em conta esses efeitos para os dímeros de metais $4d$.

O estado $3^3\Delta_g$ tem como componente mais baixa a (F) 1_g ($T_e = 5.138 \text{ cm}^{-1}$), que

Tabela 7.6: Composição, distâncias de ligação, frequências harmônicas de vibração, energias de excitação, termos e espaçamentos vibracionais dos autoestados spin-órbita.

Estado	Composição	R_e Å	ϖ_e cm^{-1}	T_e cm^{-1}	G_0 cm^{-1}	$\Delta G_{1/2}$ cm^{-1}
(A) 0_g^+	$(0, 75)X^3\Sigma_g^- + (0, 25)2^1\Sigma_g^+$	1,942	490	0	245	486
(B) 1_g	$(1, 00)X^3\Sigma_g^-$	1,938	510	847	501	255
(C) 4_g	$(1, 00)1^1\Gamma_g$	1,958	448	2.202	455	226
(D) 0_g^+	$(0, 25)X^3\Sigma_g^- + (0, 75)2^1\Sigma_g^+$	1,959	452	3.589	459	228
(E) 2_u	$(1, 00)4^3\Phi_u$	2,024	413	4.958	407	206
(F) 1_g	$(1, 00)3^3\Delta_g$	2,012	362	5.138	346	181
(G) 2_g	$(1, 00)3^3\Delta_g$	2,012	350	5.658	354	176
(H) 3_u	$(1, 00)4^3\Phi_u$	2,028	407	6.163	402	203
(I) 3_g	$(1, 00)3^3\Delta_g$	2,016	343	6.575	347	172
(J) 1_u	$(0, 78)5^3\Pi_u + (0, 22)7^1\Pi_u$	2,030	399	6.869	395	199
(L) $0_u^\pm$	$(1, 00)5^3\Pi_u$	2,033	396	7.219	396	198
(M) 4_u	$(1, 00)4^3\Phi_u$	2,031	399	7.389	396	199
(N) 2_u	$(1, 00)5^3\Pi_u$	2,035	391	7.704	388	195
(O) 0_u^+	$(0, 70)6^1\Sigma_u^+ + (0, 27)11^3\Sigma_u^-$	2,043	415	8.226	412	207
(P) 1_u	$(0, 21)5^3\Pi_u + (0, 79)7^1\Pi_u$	2,038	381	9.661	378	190
(Q) 1_u	$(1, 00)11^3\Sigma_u^-$	2,049	400	10.493	401	200
(R) 0_u^+	$(0, 27)6^1\Sigma_u^+ + (0, 72)11^3\Sigma_u^-$	2,048	398	11.323	399	199

no caso do Re_2 é o estado fundamental. As outras duas componentes são a $(\text{G})2_g$ ($T_e = 5.658 \text{ cm}^{-1}$) e $(\text{I})3_g$ ($T_e = 6.575 \text{ cm}^{-1}$). Como não há estados que causem perturbações nas três componentes, a ordem esperada ($1_g < 2_g \ll 3_g$) é obtida. O desdobramento nesse caso chega a ser superior a 1.500 cm^{-1} .

A ordem de energia esperada para as componentes formadas pelos estados $5^3\Pi_u$ e $7^1\Pi_u$ é $(0_u^\pm < 1_u \ll 2_u \text{ } (^3\Pi_u) < 1_u(^1\Pi_u))$. Analisando a Tabela 7.6, temos que a ordem obtida $((J)1_u < (L)0_u^\pm < (N)2_u < (P)1_u)$ não corresponde, totalmente, à ordem prevista. A inversão da ordem das duas primeiras componentes deve-se ao fato da forte interação entre os estados $5^3\Pi_u$ e $7^1\Pi_u$, que afasta ainda mais as duas componentes 1_u . Do ponto de vista experimental, esses dois sistemas são extremamente interessantes, pois ambos produzem componentes que podem ter transição para o estado fundamental e suas duas componentes.

As três últimas componentes estudadas neste trabalho pertencem a dois estados eletrônicos ($6^1\Sigma_u^+$ e $11^3\Sigma_u^-$) que interagem fortemente entre si. A $(\text{O})0_u^+$ tem composição predominante do estado singleto, mas o estado tripleto contribui com quase 30%. A outra componente $(\text{R})0_u^+$, ao contrário, tem composição majoritária do estado tripleto, com o estado singleto contribuindo em menor escala. A diferença de energia entre as duas componentes chega a 3.000 cm^{-1} , sendo que uma diferença de apenas 1.500 cm^{-1} é obtida entre os estados eletrônicos obtidos pelo método CASPT2. A componente $(\text{Q})1_u$ é composta exclusivamente pelo estado tripleto e nenhum estado interage com ela.

A necessidade de se considerar o acoplamento spin-órbita para metais do segundo período de transição torna-se óbvia mediante os resultados apresentados, embora esses efeitos não tenham causado mudanças tão acentuadas quanto às do Re_2 . Nos casos mais favoráveis, o desdobramento pode causar diferenças superiores a 2.000 cm^{-1} , impossibilitando previsões quantitativas do ordenamento senão através de métodos *ab initio* altamente correlacionados e que sejam capazes de incluir os efeitos relativísticos.

7.2.4 Conclusão

Através de cálculos *ab initio* multiconfiguracionais de alto nível descrevemos, pela primeira vez, os estados fundamental e excitados do Tc_2 , finalizando o estudo dos dímeros homonucleares de metais de transição do grupo VIIB. A ligação química obtida para o dímero de Tc pode ser considerada como uma ligação quártupla e é a que tem a maior ordem de ligação efetiva das espécies citadas ($\text{EBO}(\text{Mn}_2) \approx 0$, $\text{EBO}(\text{Re}_2) = 4, 3$ e $\text{EBO}(\text{Tc}_2) = 4, 4$), contrariando as previsões de Hu *et al.* [41] de que a ligação mais forte

seria a ligação entre os átomos de Rênio.

Vários estados eletrônicos excitados de multiplicidades singleto ($1^1\Gamma_g$, $2^1\Sigma_g^+$, $6^1\Sigma_u^+$, $7^1\Pi_u$, $13^1\Phi_u$, $16^1\Delta_u$, $17^1\Phi_g$ e $18^1\Pi_g$), tripleto ($X^3\Sigma_g^+$, $3^3\Delta_g$, $4^3\Phi_u$, $5^3\Pi_u$, $11^3\Sigma_u$, $12^3\Gamma_u$, $14^3\Phi_g$ e $15^3\Pi_g$) e quinteto ($8^5\Pi_g$, $9^5\Phi_g$, $10^5\Delta_u$, $13^1\Phi_u$, $14^3\Phi_g$, $15^3\Pi_g$, $19^5\Delta_g$, $20^5\Pi_u$ e $21^5\Phi_u$) foram estudados e descritos em termos de suas funções de onda, constantes espectroscópicas e ordem de ligação efetiva.

Os efeitos do acoplamento spin-órbita também foram considerados e mostramos a sua importância para uma ordenação energética correta. Descobriu-se, também, que os estados fundamental e $2^1\Sigma_g^+$ e os estados $5^3\Pi_u$ e $7^1\Pi_u$ interagem fortemente, fazendo com que as previsões sobre a ordem dos estados possa falhar.

Com esse trabalho fecha-se o estudo sobre a natureza da ligação química dos dímeros homonucleares de metais de transição do grupo VIIB, mostrando a influência da extensão da sobreposição dos orbitais d , dependente do tamanho relativo dos orbitais nd e $(n+1)s$, e, também, da preparação da camada atômica para a formação da ligação, i.e., da energia de excitação $d^5s^2 \rightarrow d^6s^1$.

No caso do dímero Mn_2 , os orbitais atômicos $3d$ são muito contraídos quando comparados com o orbital atômico $4s$ e a energia de excitação ($d^5s^2 \rightarrow d^6s^1$) é muito alta (2,14 eV). Os orbitais populadas $4s$ são bem mais difusos e, portanto, as nuvens eletrônicas dos dois átomos se repelem, e os orbitais $3d$, que são bem internos, não conseguem formar a ligação química. Portanto, a ligação química nessa espécie é inexistente e ela só é estável devido às interações eletrostáticas [4].

No caso do Re_2 , os orbitais $5d$ são bem mais difusos, embora a energia de excitação continue sendo alta (1,71 eV). O estudo das duas espécies nos permite visualizar a importância do tamanho relativo dos orbitais atômicos, uma vez que no Mn_2 não há ligação química, e no Re_2 , há uma ligação química que pode ser considerada quádrupla. O estado fundamental é obtido pelo segundo canal atômico de dissociação $s^1d^6 + s^2d^5$, uma vez que a excitação simultânea dos dois átomos de Re exigiria uma quantidade de energia superior a 4 eV.

Em relação do Tc_2 , temos um orbital atômico $4d$ relativamente difuso, mas uma energia de excitação muito pequena (0,41 eV) quando comparadas às das outras duas espécies. Não é surpresa, então, que a ligação química nesse dímero seja diferente das do Re_2 e Mn_2 . O estado fundamental origina-se, provavelmente, do canal de dissociação onde os dois átomos de Tc estão no estado excitado $s^1d^6 + s^1d^6$, facilitando a formação da ligação e conferindo grande força a mesma. Por todos essas razões, conclui-se o motivo desse dímero apresentar a maior ordem de ligação efetiva.

7.3 Ta₂

Os possíveis estados moleculares formados pelo acoplamento adiabático de dois átomos de Ta no estado fundamental são apresentados na Tabela 7.7. Devido à natureza eletrônica do estado fundamental do átomo, surge uma multitude de estados eletrônicos, evidenciando a complexidade dos sistemas diatômicos bimetalícos.

Tabela 7.7: Estados eletrônicos formados pelo acoplamento adiabático de dois átomos de Ta no estado fundamental.

Estados atômicos	Estados Moleculares
Ta(⁴ F) + Ta(⁴ F)	¹ I _g , ¹ H _{g/u} , ¹ Γ _g (2), ¹ Γ _u , ¹ Φ _{g/u} (2), ¹ Δ _g (3), ¹ Δ _u (2), ¹ Π _{g/u} (3), ¹ Σ _g ⁺ (4), ¹ Σ _u ⁻ (3) ³ I _u , ³ H _{g/u} , ³ Γ _u (2), ³ Γ _g , ³ Φ _{g/u} (2), ³ Δ _u (3), ³ Δ _g (2), ³ Π _{g/u} (3), ³ Σ _u ⁺ (4), ³ Σ _g ⁻ (3) ⁵ I _g , ⁵ H _{g/u} , ⁵ Γ _g (2), ⁵ Γ _u , ⁵ Φ _{g/u} (2), ⁵ Δ _g (3), ⁵ Δ _u (2), ⁵ Π _{g/u} (3), ⁵ Σ _g ⁺ (4), ⁵ Σ _u ⁻ (3) ⁷ I _u , ⁷ H _{g/u} , ⁷ Γ _u (2), ⁷ Γ _g , ⁷ Φ _{g/u} (2), ⁷ Δ _u (3), ⁷ Δ _g (2), ⁷ Π _{g/u} (3), ⁷ Σ _u ⁺ (4), ⁷ Σ _g ⁻ (3)

As curvas de energia potencial para os estados singleto, tripleto e quinteto são apresentadas nas Figuras 7.4, 7.5 e 7.6, respectivamente. Constantes espectroscópicas e ordens de ligação efetiva estão coletadas na Tabela 7.8; as configurações eletrônicas e as populações de Mulliken para cada estado estão mostradas na Tabela 7.9.

7.3.1 O estado fundamental e os estados excitados mais baixos

Os orbitais moleculares de valência (OMV) usados no espaço ativo e seus números de ocupação serão utilizados na discussão sobre a natureza da ligação química dos vários estados eletrônicos. O OMV 13σ_g é um orbital molecular ligante formado pela combinação dos orbitais atômicos (OA) 5d_σ; o orbital molecular 14σ_g é outra combinação ligante só que formada pelos orbitais 6s dos átomos de Ta. Os orbitais de valência 7δ_g e 14π_u são combinações lineares ligantes dos orbitais atômicos 5d_δ e 5d_π, respectivamente. Em relação aos orbitais antiligantes, o OMV 13σ_u, que é uma combinação linear dos OA 5d_σ, e o 14σ_u, é composto pelos orbitais atômicos 6s. Os orbitais 7δ_u e 14π_g são formados pela interação antiligante dos orbitais atômicos 5d_δ e 5d_π, respectivamente.

Resultados apresentados na literatura [47, 48] indicam que o estado fundamental do Ta₂ é um estado ¹Σ_g⁺. No entanto, nossos cálculos indicam que o estado fundamental possui simetria ³Σ_g⁻ e a presença de um estado ¹Σ_g⁺ numa região de energia muito baixa (T_e = 409 cm⁻¹). Devido à pequena separação energética entre os estados ³Σ_g⁻ e ¹Σ_g⁺, uma certeza sobre a natureza eletrônica do estado fundamental só poderá ser

obtida após incluir o acoplamento spin-órbita, como descrito nos próximos parágrafos. É importante ressaltar que Heaven et al. [47] não reportaram valores para o estado tripleto, considerando o singlete como o estado fundamental.

O estado $X^3\Sigma_g^-$, correlacionado adiabaticamente com o primeiro canal atômico de dissociação ($Ta(^4F) + Ta(^4F)$), é descrito ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 2,120 \text{ \AA}$) pela configuração eletrônica (79%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 >$, indicando uma ligação quádrupla entre os átomos, uma vez que há 10 elétrons nos orbitais moleculares ligantes. Em termos de esquemas simples de orbitais moleculares, a ligação no estado fundamental do Ta_2 pode ser descrita por 4 ligações de 2 elétrons, formadas pelas combinações ligantes dos orbitais atômicos $6s$, $5d_\sigma$ e $5d_\pi$, e por duas ligações não convencionais de 1 elétron, oriundas da ocupação dos orbitais moleculares formados pelos orbitais atômicos $5d_\delta$, acoplando-se para formar um estado tripleto. A ordem de ligação efetiva para o estado fundamental (EBO) é igual 4,52, indicando que os dois átomos são mantidos unidos por uma forte ligação quádrupla.

A análise populacional de Mulliken, $6s^{1,03} 5d_\sigma^{0,95} 5d_\delta^{1,00} 5d_\pi^{1,91}$, sugere que o estado $X^3\Sigma_g^-$ tem origem em um canal de dissociação atômico $Ta(s^1d^4) + Ta(s^1d^4)$. Como um estado de mesma simetria se forma no canal de dissociação atômico fundamental, espera-se que um cruzamento evitado entre o estado X e outro estado $^3\Sigma_g^-$ ocorra em algum ponto da curva de energia potencial, fazendo com que o estado X correlacione-se adiabaticamente com o canal de dissociação fundamental. Fa et al. [48] encontraram $R_e = 2,308 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 319 \text{ cm}^{-1}$ e suas constantes vibracionais concordam com as nossas ($\omega_e = 323 \text{ cm}^{-1}$, $G_0 = 161 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta G_{1/2} = 322 \text{ cm}^{-1}$).

Figura 7.4: Estados eletrônicos singletos do Ta_2 .

Figura 7.5: Estados eletrônicos tripletos do Ta_2 .

Figura 7.6: Estados eletrônicos quintetos do Ta_2 .

Experimentalmente, as ligações múltiplas metal-metal são obtidas comparando-se a distância de ligação da espécie bimetalica com as distâncias experimentais do *bulk*. Para o caso do Ta, a distância *bulk* é de 2,859 Å, valor maior do que o encontrado por nós (2,120 Å) ou por Fa *et al.* (2,308 Å).

A energia de dissociação computada por nós é 4,65 eV, sem considerar o efeito do acoplamento spin-órbita, podendo ser comparada com os limites estimados por Colling *et al.* [45] de 4,96 até 5,40 eV ou com o valor sugerido por Morse [3] de 4 ± 1 eV.

O primeiro estado excitado, encontrado (T_e) 409 cm^{-1} acima do estado fundamental, é o estado $1^1\Sigma_g^+$ com distância internuclear de equilíbrio de 2,131 Å, $\omega_e = 313 \text{ cm}^{-1}$, $G_0 = 156 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta G_{1/2} = 312 \text{ cm}^{-1}$. Em comparação com os valores obtidos por Heaven *et al.* [47] ($R_e = 2,15 \text{ Å}$ e $\omega_e = 354 \text{ cm}^{-1}$), notamos que os resultados obtidos para o R_e e ω_e com o método DFT são sobrestimados. A configuração eletrônica para o estado $1^1\Sigma_g^+$ é idêntica a do estado fundamental ($X^3\Sigma_g^-$) ($(74\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 \rangle$). A análise populacional de Mulliken, $6s^{1,03} 5d_{\sigma}^{0,94} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,89}$, nos mostra que esse estado tem origem no mesmo canal de dissociação do estado fundamental, uma vez que suas populações são muito próximas. A ordem de ligação efetiva, 4,45, é similar a do estado tripleto fundamental. Uma vez que o estado fundamental e o estado $1^1\Sigma_g^+$ são isoconfiguracionais e estão muito próximos energeticamente, suas componentes $\Omega = 0_g^+$ podem interagir fortemente, o que acarretará num grande desdobramento spin-órbita, característico dos dímeros de metais de transição do grupo 5. Em termos pictóricos, a ligação química nesse estado pode ser vista de maneira análoga a do estado fundamental, com os elétrons participantes da ligação não convencional de 1 elétron nos orbitais δ acoplando para formar um estado singlete. O valor de T_e pode ser tomado como uma estimativa do valor da integral de troca entre os dois elétrons ocupando o orbital δ .

O próximo estado excitado, $2^1\Gamma_g$, é isoconfiguracional aos dois estados descritos anteriormente. Em torno da distância internuclear de equilíbrio, a função de onda para o estado $2^1\Gamma_g$ é dominada por uma única configuração eletrônica ($(78\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 \rangle$), sendo encontrado (T_e) 1.038 cm^{-1} acima do estado $X^3\Sigma_g^-$, com distância internuclear de equilíbrio igual a 2,123 Å, $\omega_e = 316 \text{ cm}^{-1}$, $G_0 = 158 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta G_{1/2} = 315 \text{ cm}^{-1}$. Como podemos notar, esses valores são próximos aos do estado fundamental, assim como o é a população atômica de Mulliken ($6s^{1,00} 5d_{\sigma}^{0,97} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,91}$) e a ordem de ligação efetiva (4,47). Em um esquema simples de orbitais moleculares, a ligação química no estado excitado $2^1\Gamma_g$ pode ser descrita como 5 ligações de dois elétrons, formadas pelas combinações ligantes dos orbitais atômicos $6s$, $5d_{\sigma}$, $5d_{\pi}$ e $5d_{\delta}$; a energia desse estado é um pouco mais alta que as dos dois primeiros estados porque há um

Tabela 7.8: Constantes espectroscópicas e ordem de ligação efetiva para os estados eletrônicos calculados da diatômica de Ta.

Estado	$R_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$G_0(\text{cm}^{-1})$	EBO
$X^3\Sigma_g^-$	2,120	320	0	161	4,52
$1^1\Sigma_g^+$	2,131	313	409	156	4,45
$2^1\Gamma_g$	2,123	316	1.031	158	4,47
$3^3\Delta_u$	2,209	316	2.088	157	3,48
$4^5\Sigma_u^-$	2,213	261	2.742	130	3,58
$5^1\Delta_u$	2,201	300	5.092	150	3,62
$6^3\Delta_g$	2,114	275	5.347	137	4,44
$7^5\Pi_g$	2,260	266	6.041	133	3,53
$8^3\Sigma_u^+$	2,228	269	6.218	136	3,48
$9^3\Gamma_u$	2,229	287	6.270	144	3,50
$10^1\Sigma_u^-$	2,231	364	7.323	187	3,55
$11^3\Sigma_u^-$	2,246	333	7.327	158	3,58
$12^1\Gamma_u$	2,123	260	8.018	130	3,51
$13^3\Phi_u$	2,176	283	8.160	142	4,31
$14^1\Sigma_u^+$	2,213	259	8.167	130	3,49
$15^3\Pi_u$	2,178	283	8.595	141	4,29
$16^1\Sigma_u^-$	2,128	491	8.953	250	3,55
$17^3\Pi_g$	2,272	257	9.385	129	3,49
$18^1\Pi_u$	2,181	286	9.808	143	4,28
$19^5\Sigma_g^+$	2,321	244	10.625	122	2,73
$20^1\Pi_g$	2,272	259	10.650	130	3,45
$21^5\Gamma_g$	2,311	344	10.662	122	2,73
22^1H_g	2,274	258	10.888	129	3,45
$23^1\Phi_g$	2,271	261	10.909	130	3,45
$24^1\Phi_u$	2,191	276	11.909	138	4,24
$25^5\Phi_u$	2,354	258	13.353	128	2,76
$26^1\Delta_u$	2,255	238	14.773	118	3,41

Tabela 7.9: Configuração eletrônica e população de Mulliken para os estados eletrônicos do dímero de Ta.

Estado	Função de onda	População de Mulliken
$X^3\Sigma_g^-$	(79%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 >$	$6s^{1,03} 5d_{\sigma}^{0,95} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,91}$
$1^1\Sigma_g^+$	(74%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 >$	$6s^{1,03} 5d_{\sigma}^{0,94} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,89}$
$2^1\Gamma_g$	(78%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 >$	$6s^{1,00} 5d_{\sigma}^{0,97} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,91}$
$3^3\Delta_u$	(78%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,46} 5d_{\sigma}^{0,98} 5d_{\delta}^{0,56} 5d_{\pi}^{1,87}$
$4^5\Sigma_u^-$	(81%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,46} 5d_{\sigma}^{0,53} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,91}$
$5^1\Delta_u$	(36%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 7\delta_u^1 >$ +(23%) $ 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$ +(8%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^1 7\delta_g^3 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,11} 5d_{\sigma}^{0,41} 5d_{\delta}^{1,48} 5d_{\pi}^{1,89}$
$6^3\Delta_g$	(76%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 >$	$6s^{1,03} 5d_{\sigma}^{0,49} 5d_{\delta}^{1,46} 5d_{\pi}^{1,92}$
$7^5\Pi_g$	(75%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,42} 5d_{\sigma}^{1,00} 5d_{\delta}^{1,03} 5d_{\pi}^{1,42}$
$8^3\Sigma_u^+$	(73%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,46} 5d_{\sigma}^{0,52} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,89}$
$9^3\Gamma_u$	(75%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,47} 5d_{\sigma}^{0,52} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,89}$
$10^1\Sigma_u^-$	(42%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 7\delta_u^1 >$ +(36%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,22} 5d_{\sigma}^{0,72} 5d_{\delta}^{1,02} 5d_{\pi}^{1,86}$
$11^3\Sigma_u^-$	(75%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,44} 5d_{\sigma}^{0,54} 5d_{\delta}^{1,02} 5d_{\pi}^{1,88}$
$12^1\Gamma_u$	(76%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,45} 5d_{\sigma}^{0,52} 5d_{\delta}^{1,01} 5d_{\pi}^{1,90}$
$13^3\Phi_u$	(71%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^3 >$	$6s^{1,02} 5d_{\sigma}^{0,98} 5d_{\delta}^{1,47} 5d_{\pi}^{1,41}$
$14^1\Sigma_u^+$	(65%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,46} 5d_{\sigma}^{0,52} 5d_{\delta}^{1,01} 5d_{\pi}^{1,89}$
$15^3\Pi_u$	(68%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^3 >$	$6s^{1,02} 5d_{\sigma}^{0,96} 5d_{\delta}^{1,48} 5d_{\pi}^{1,41}$
$16^1\Sigma_u^-$	(23%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 7\delta_u^1 >$ +(33%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$ +(12%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^1 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,27} 5d_{\sigma}^{0,97} 5d_{\delta}^{0,55} 5d_{\pi}^{1,88}$
$17^3\Pi_g$	(67%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,41} 5d_{\sigma}^{0,99} 5d_{\delta}^{1,05} 5d_{\pi}^{1,40}$
$18^1\Pi_u$	(66%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 >$	$6s^{1,03} 5d_{\sigma}^{0,94} 5d_{\delta}^{1,49} 5d_{\pi}^{1,39}$
$19^5\Sigma_g^+$	(75%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,41} 5d_{\sigma}^{1,00} 5d_{\delta}^{1,03} 5d_{\pi}^{1,50}$
$20^1\Pi_g$	(70%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,45} 5d_{\sigma}^{0,98} 5d_{\delta}^{1,03} 5d_{\pi}^{1,39}$
$21^5\Gamma_g$	(85%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 7\delta_u^1 >$	$6s^{1,41} 5d_{\sigma}^{0,55} 5d_{\delta}^{1,01} 5d_{\pi}^{1,88}$
22^1H_g	(75%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,47} 5d_{\sigma}^{0,99} 5d_{\delta}^{1,00} 5d_{\pi}^{1,39}$
$23^1\Phi_g$	(68%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,45} 5d_{\sigma}^{0,96} 5d_{\delta}^{1,05} 5d_{\pi}^{1,40}$
$24^1\Phi_u$	(68%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 >$	$6s^{1,03} 5d_{\sigma}^{0,98} 5d_{\delta}^{1,46} 5d_{\pi}^{1,42}$
$25^5\Phi_u$	(80%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 7\delta_u^1 >$	$6s^{1,43} 5d_{\sigma}^{0,99} 5d_{\delta}^{1,05} 5d_{\pi}^{1,40}$
$26^1\Delta_u$	(36%) $ 13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 7\delta_u^1 >$ +(23%) $ 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$ +(8%) $ 13\sigma_g^1 14\sigma_g^1 7\delta_g^3 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$	$6s^{1,11} 5d_{\sigma}^{0,41} 5d_{\delta}^{1,48} 5d_{\pi}^{1,89}$

aumento da repulsão intereletrônica e, em comparação com o estado fundamental, há uma perda da energia de troca.

Todos esses três estados podem ser candidatos ao estado fundamental do Ta₂, que só poderá ser determinado com maior precisão após considerarmos os efeitos do acoplamento spin-órbita. Sabemos que o desdobramento no estado fundamental ($X^3\Sigma_g^-$; $\Omega = 0_g^+$ e 1_g) das espécies V₂ e Nb₂ é considerado incomum devido à forte interação do estado X com um estado singlete em uma região de energia muito baixa. Com base nos resultados preliminares apresentados até agora para os estados eletrônicos mais baixos, parece que o mesmo ocorrerá para o Ta₂.

7.3.2 Os estados tripletos

O primeiro estado eletrônico excitado tripleto estudado por nós é o $3^3\Delta_u$, localizado 2.088 cm⁻¹ acima do estado fundamental. Ao redor da distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 2,209$ Å, $\omega_e = 316$ cm⁻¹), sua função de onda é dominada pela configuração eletrônica (78%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, que difere da função de onda do estado fundamental por uma excitação simples, de um orbital molecular ligante para um antiligante ($7\delta_g \rightarrow 14\sigma_u$). Essa excitação causa uma diminuição no valor da EBO (3,48) e um aumento na frequência harmônica de vibração (316 cm⁻¹) violando a regra de Badger [79]. A população de Mulliken, $6s^{1,46} 5d_\sigma^{0,98} 5d_\delta^{0,56} 5d_\pi^{1,87}$, indica um acréscimo de aproximadamente 0,5e no orbital atômico 6s e uma diminuição equivalente da população dos orbitais $5d_\delta$; a análise populacional sugere também que o canal de dissociação atômico para esse estado seja um canal misto, i.e., com um átomo de Ta em seu estado fundamental e outro no estado excitado.

O próximo estado tripleto, o estado $6^3\Delta_g$ ($T_e = 5.347$ cm⁻¹, $R_e = 2,114$ Å, $\omega_e = 275$ cm⁻¹ e EBO = 4,44), é caracterizado ao redor da distância internuclear de equilíbrio por uma função de onda dominada pela configuração eletrônica ((76%) $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 >$). Portanto, diferindo da dominante para o estado fundamental pela excitação de um elétron de um orbital molecular ligante para outro ($13\sigma_g \rightarrow 7\delta_g$), justificando a alta ordem de ligação efetiva e contrariando o senso comum que estabelece uma relação direta entre a EBO e a ordem energética ou a força de ligação dos estados eletrônicos. A análise populacional de Mulliken ($6s^{1,03} 5d_\sigma^{0,49} 5d_\delta^{1,46} 5d_\pi^{1,92}$) mostra uma diminuição da população dos orbitais atômicos $5d_\sigma$ e aumento da população dos orbitais $5d_\delta$ quando comparada a do estado fundamental. Uma imagem pictórica desse estado seria 4 ligações químicas completas de dois elétrons formadas pelos orbitais 6s, $5d_\delta$ e $5d_\pi$, além de duas

ligações de 1 elétron ($5d_\sigma$ e $5d_\delta$).

O estado $8^3\Sigma_u^+$ está localizado 6.218 cm^{-1} acima do estado fundamental, sendo descrito pela configuração eletrônica (73%) $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 2,228\text{ Å}$). Em relação ao estado fundamental, ele é obtido pela excitação de um elétron de um orbital ligante para um antiligante mais externo ($13\sigma_g \rightarrow 14\sigma_u$), resultando em uma EBO menor (3,48). A análise de Mulliken ($6s^{1,46} 5d_\sigma^{0,52} 5d_\delta^{1,00} 5d_\pi^{1,89}$) mostra que elétrons são transferidos do sistema $\delta(5d)$ para o sistema $\sigma(6s)$. A frequência harmônica de vibração computada por nós é 269 cm^{-1} .

Quase degenerado com o estado anterior ($T_e = 6.270\text{ cm}^{-1}$), encontramos o estado $9^3\Gamma_u$, cuja função de onda é dominada por uma única configuração eletrônica ((75%) $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$) ao redor da distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 2,229\text{ Å}$). A ordem de ligação efetiva é 3,50. A análise populacional de Mulliken, $6s^{1,47} 5d_\sigma^{0,52} 5d_\delta^{1,00} 5d_\pi^{1,89}$, sugere que as mesmas conclusões apresentadas para o estado anterior são válidas neste caso. Devemos ressaltar, no entanto, que a principal diferença entre os estados eletrônicos $8^3\Sigma_u^+$ e $9^3\Gamma_u$ está no acoplamento dos elétrons δ , que no caso do estado $9^3\Gamma_u$ acoplam para gerar $\Lambda = 4$. A frequência de vibração também sofre um pequeno aumento ($\omega_e = 287\text{ cm}^{-1}$).

Isoconfiguracional aos estados $8^3\Sigma_u^+$ e $9^3\Gamma_u$ descritos anteriormente, encontramos o estado excitado $11^3\Sigma_u^-$ ((75%) $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$) localizado 7327 cm^{-1} acima do estado fundamental e caracterizado espectroscopicamente por $R_e = 2,246\text{ Å}$ e $\omega_e = 333\text{ cm}^{-1}$. A análise conjunta da população dos orbitais atômicos ($6s^{1,44} 5d_\sigma^{0,54} 5d_\delta^{1,02} 5d_\pi^{1,88}$) e da função de onda nos ajuda a formar um modelo pictórico da ligação química, que pode ser descrita como 3 ligações de 2 elétrons formadas pelos orbitais ($6s$ e $5d_\pi$) além de 3 elétrons ocupando 3 orbitais moleculares ligantes e 1 elétron ocupando o orbital molecular antiligante $14\sigma_u$, enfraquecendo consideravelmente o sistema sigma que se reflete na EBO= 3,58. Esse estado é extremamente importante do ponto de vista experimental, pois suas transições para o estado fundamental são permitidas por simetria e por spin.

O estado $13^3\Phi_u$ ($T_e = 8.160\text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,176\text{ Å}$ e $\omega_e = 283\text{ cm}^{-1}$), descrito pela configuração eletrônica (71%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^3 >$ ao redor da distância internuclear de equilíbrio, pode ser obtido a partir do fundamental através de uma excitação de um orbital ligante para outro orbital molecular ligante ($13\pi_u \rightarrow 7\delta_g$), diminuindo pouco a ordem de ligação efetiva (4,31), em comparação a do estado fundamental. A análise dos orbitais atômicos ($6s^{1,02} 5d_\sigma^{0,98} 5d_\delta^{1,47} 5d_\pi^{1,41}$) mostra uma redução da população dos orbitais $5d_\pi$ e um aumento da população dos orbitais $5d_\delta$. A ligação química neste estado pode ser descrita como sendo uma ligação quártupla, na qual temos 3 ligações de

2 elétrons formadas pelas combinações dos orbitais $6s$, $5d_\pi$ e $5d_\delta$, além de duas ligações não convencionais de 1 elétron formadas pelas combinações dos orbitais $5d_\pi$ e $5d_\delta$, sendo que os elétrons acoplam-se para formar um estado tripleto.

O próximo estado eletrônico tripleto, o estado $15^3\Pi_u$, está localizado 8.595 cm^{-1} acima do estado fundamental. Ao redor da distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 2,178\text{ Å}$) é descrito pela mesma configuração que o estado tripleto anterior, resultando em uma alta EBO (4,29). A população de Mulliken, $6s^{1,02}5d_\sigma^{0,96}5d_\delta^{1,48}5d_\pi^{1,41}$, é quase idêntica a do estado $13^3\Phi_u$ e as mesmas conclusões das imagens pictóricas podem ser obtidas. Entretanto, esse estado tem uma relevância espectroscópica muito maior, pois suas transições para o estado fundamental são todas permitidas e devem ser bastante intensas.

O último estado tripleto descrito por nós, $17^3\Pi_g$, está 9.385 cm^{-1} acima do estado fundamental e tem $R_e = 2,272\text{ Å}$, $EBO = 3,49$ e $\omega_e = 257\text{ cm}^{-1}$, sendo descrito pela configuração eletrônica (67%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$ ao redor da distância internuclear de equilíbrio, diferindo do estado fundamental por uma excitação simples $\pi_u \rightarrow \sigma_u$, que indica uma transferência de carga do sistema π para o sistema $\sigma(6s)$, como mostra a população atômica: $6s^{1,41}5d_\sigma^{0,99}5d_\delta^{1,05}5d_\pi^{1,40}$.

Todos os estados tripletos apresentados até agora estão localizados em uma região energética abaixo de 10.000 cm^{-1} em relação ao estado fundamental, ilustrando a complexidade eletrônica dos dímeros de metais de transição, uma vez que encontramos nove estados eletrônicos em uma pequena região de energia e ainda há a possibilidade de haver ainda mais estados que não conseguimos encontrar. Para complicar ainda mais o espectro eletrônico dessa molécula, esses estados eletrônicos podem ser desdobrados em uma multitude de novos estados, se considerarmos os efeitos do acoplamento spin-órbita.

7.3.3 Os estados singletos

Os estados singletos estão bem separados ($> 3.500\text{ cm}^{-1}$) dos estados singletos descritos anteriormente e, *a priori*, não são fortes candidatos ao estado fundamental. Além disso, pelo que já conhecemos da estrutura eletrônica de outras espécies isovalentes, esses estados não competem com os outros singletos mais baixos.

O terceiro estado eletrônico singlete, $5^1\Delta_u$, localiza-se 5.092 cm^{-1} acima do estado fundamental e, ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio ($2,201\text{ Å}$), é descrito pela configuração (79%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, diferindo do estado $3^3\Delta_u$ no acoplamento dos elétrons desemparelhados; o motivo do estado singlete ser mais alto que o

triplete é, como já se conhece, a interação de troca perdida devido ao *spin-flip*. Como se trata de uma excitação de um orbital ligante para um antiligante ($\delta_g \longrightarrow \sigma_u$), a ordem de ligação efetiva diminui (3,62) quando comparada a do estado fundamental. A população atômica, $6s^{1,47}5d_\sigma^{0,97}5d_\delta^{0,55}5d_\pi^{1,88}$, mostra uma transferência de carga do sistema δ para o sistema $\sigma(6s)$. Apesar do aumento na distância internuclear de equilíbrio, o valor para a frequência harmônica de vibração não diminui ($\omega_e = 300 \text{ cm}^{-1}$), como é comum nesses sistemas complexos.

A 7.323 cm^{-1} acima do estado fundamental, encontramos o estado eletrônico $10^1\Sigma_u^-$, com distância internuclear de equilíbrio de $2,231 \text{ \AA}$ e uma frequência harmônica de vibração de 364 cm^{-1} . Sua função de onda é dominada por duas configurações eletrônicas com pesos semelhantes, $(42\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 7\delta_u^1 > +(36\%)|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, diferindo do estado fundamental por transições de orbitais ligantes para antiligantes ($\delta_g \longrightarrow \delta_u$ e $\sigma_g \longrightarrow \sigma_u$), diminuindo a ordem de ligação efetiva para 3,64. A análise de Mulliken é dada por $6s^{1,22}5d_\sigma^{0,72}5d_\delta^{1,02}5d_\pi^{1,86}$.

Os próximos dois estados excitados singletos, $12^1\Gamma_u$ e $14^1\Sigma_u^+$, estão localizados 8.018 e 8.167 cm^{-1} , respectivamente, acima do estado fundamental. Ao redor da região internuclear de equilíbrio, as respectivas funções de onda são dominadas pela configuração eletrônica $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, que difere do estado fundamental pela excitação de um elétron do orbital ligante σ_g para o antiligante σ_u , diminuindo a ordem de ligação para 3,51 e 3,49, respectivamente. Para o estado $12^1\Gamma_u$, encontramos $R_e = 2,213 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 260 \text{ cm}^{-1}$, com a população dos orbitais atômicos dada por $6s^{1,45}5d_\sigma^{0,52}5d_\delta^{1,01}5d_\pi^{1,90}$; podemos observar a transferência de carga de orbital mais internos, $5d_\sigma$, para o mais externo, $6s$. Em relação ao estado $14^1\Sigma_u^+$, temos $R_e = 2,213 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 259 \text{ cm}^{-1}$, que são valores muito próximos aos do estado $12^1\Gamma_u$; a análise de Mulliken é dada por $6s^{1,46}5d_\sigma^{0,52}5d_\delta^{1,01}5d_\pi^{1,89}$. Da população de ambos os estados, podemos concluir que eles devem ter origem em um canal de dissociação atômico de valência mista.

O estado $16^1\Sigma_u^-$ está muito próximo dos dois estados apresentados anteriormente ($T_e = 8.953 \text{ cm}^{-1}$). Ao redor de sua distância de ligação ($R_e = 2,128 \text{ \AA}$), a função de onda do estado $16^1\Sigma_u^-$ é dominada por três configurações eletrônicas, $(23\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 7\delta_u^1 > +(33\%)|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 > +(12\%)|13\sigma_g^2 14\sigma_g^1 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, que podem ser obtidas a partir do estado fundamental por dois tipos de excitações, ambas de orbitais ligantes para antiligantes, $\delta_g \longrightarrow \delta_u$ e $\sigma_g \longrightarrow \sigma_u$, coincidindo com um valor de EBO = 3,54. Da população de Mulliken, $6s^{1,27}5d_\sigma^{0,97}5d_\delta^{0,55}5d_\pi^{1,88}$, é difícil saber qual o canal de dissociação do estado e mesmo se ele possui valência mista ou não. Pela proximidade de energia entre esse estado e os estados $14^1\Sigma_u^+$ e $15^3\Pi_u$, podemos esperar

um forte efeito do acoplamento spin-órbita nas componentes $0_u^\pm$ e 1_u deles.

O estado $18^1\Pi_u$ ($T_e = 9.808 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,181 \text{ Å}$ e $\omega_e = 286 \text{ cm}^{-1}$) é descrito pela configuração (66%) $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 >$, diferindo do estado fundamental por uma excitação de um orbital ligante para outro ligante (transição $\sigma_g \longrightarrow \delta_g$), resultando em uma ordem de ligação efetiva comparável a do estado fundamental, $EBO = 4,28$. A população de Mulliken para este estado ($6s^{1,03} 5d_\sigma^{0,94} 5d_\delta^{1,49} 5d_\pi^{1,39}$) indica que ele deva estar correlacionado adiabaticamente com um canal de dissociação atômico com ambos os átomos de Ta na configuração excitada ($s^1 d^4$).

O próximo estado singlete é o $24^1\Phi_u$ ($T_e = 11.909 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,191 \text{ Å}$, $\omega_e = 276 \text{ cm}^{-1}$ e uma $EBO = 4,24$), que tem uma população de orbitais atômicos ($6s^{1,03} 5d_\sigma^{0,98} 5d_\delta^{1,46} 5d_\pi^{1,42}$) muito similar a do estado anterior e, portanto, as mesmas conclusões podem ser tiradas.

Os próximos três estados estudados por nós ($20^1\Pi_g$, 22^1H_g , and $23^1\Phi_g$) pertencem à mesma representação irredutível (B_g) e estão localizados em 10.650, 10.888, and 10.909 cm^{-1} acima do estado fundamental. Todos diferem do estado fundamental por uma única transição do tipo $\pi_u \longrightarrow \sigma_u$, resultando na configuração $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$. O estado $20^1\Pi_g$ tem $R_e = 2,272 \text{ Å}$, $\omega_e = 259 \text{ cm}^{-1}$, e uma $EBO = 3,45$, o 22^1H_g tem $R_e = 2,274 \text{ Å}$, $\omega_e = 258 \text{ cm}^{-1}$ e $EBO = 3,45$ e, finalmente, o $23^1\Phi_g$ tem $R_e = 2,271 \text{ Å}$, $\omega_e = 261 \text{ cm}^{-1}$ e $EBO = 3,45$. Como esperado, uma vez que apresentam as mesmas funções de onda em regiões energeticamente próximas, os três estado têm constantes espectroscópicas muito parecidas assim como suas ordens de ligação efetiva. Embora esses estados não tenham relevância espectroscópica, seus resultados estão sumarizados aqui para garantir a completeza do trabalho.

O último estado singlete estudado por nós, o $26^1\Delta_u$, é também o estado mais alto apresentado neste trabalho, sendo o vigésimo sétimo estado em uma região de energia não muito grande (14.773 cm^{-1}), enfatizando a complexidade desses sistemas. Ao redor de sua distância de equilíbrio ($R_e = 2,255 \text{ Å}$), este estado é altamente multiconfiguracional (Tabela 7.9), sendo descrito por pelo menos três configurações eletrônicas (36%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 7\delta_u^1 > + (23\%)|14\sigma_g^2 7\delta_g^3 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 > + (8\%)|13\sigma_g^1 14\sigma_g^1 7\delta_g^3 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, representando transições do tipo $\delta_g \longrightarrow \delta_u, \sigma_u$ e $\sigma_g \longrightarrow \sigma_u$ em relação ao estado fundamental. A análise de Mulliken encontrada por nós é $6s^{1,11} 5d_\sigma^{0,41} 5d_\delta^{1,48} 5d_\pi^{1,89}$.

7.3.4 Os estados quintetos

O primeiro estado quinteto encontrado por nós é o $4^5\Sigma_u^-$, localizado a 2.742 cm^{-1} acima do estado fundamental, com $\omega_e = 261\text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 2,213\text{ Å}$. Sua função de onda é descrita pela configuração eletrônica (81%) $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 >$, obtida a partir do estado fundamental através de uma excitação simples de um orbital ligante para um antiligante ($13\sigma_g \rightarrow 14\sigma_u$), o que acarreta uma diminuição da ordem de ligação efetiva (3,58) em relação a do estado fundamental. A análise populacional de Mulliken, $6s^{1,46} 5d_\sigma^{0,53} 5d_\delta^{1,00} 5d_\pi^{1,91}$, indica a transferência de elétrons do orbital atômico $5d_\sigma$ para o $6s$. Algumas das componentes produzidas por este estado, após a inclusão dos efeitos de acoplamento spin-órbita ($\Omega = 0_u^-, 1_u$ e 2_u), podem interagir com as componentes dos estados eletrônicos mais baixos, complicando ainda mais a definição da simetria correta do estado fundamental.

O segundo estado quinteto encontrado por nós, o $7^5\Pi$ ($T_e = 6.041\text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,209\text{ Å}$ e $\omega_e = 253\text{ cm}^{-1}$), é descrito por uma única configuração (75%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$, oriunda do estado fundamental por uma única transição ($\pi_u \rightarrow \sigma_u$), refletindo no valor da ordem de ligação efetiva (3,53). A população de Mulliken, $6s^{1,42} 5d_\sigma^{1,00} 5d_\delta^{1,03} 5d_\pi^{1,42}$, sugere que esse estado corresponda a um canal de dissociação atômico de valência mista.

Os próximos dois estados quintetos, $19^5\Sigma_g^+$ e $21^5\Gamma_g$, são estados quase degenerados, uma vez que localizam a 10.625 cm^{-1} e 10.662 cm^{-1} acima do estado fundamental, respectivamente. O estado $19^5\Sigma_g^+$, ao redor de sua distância de ligação (2,231 Å), é descrito pela configuração (75%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^2 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 >$, diferindo do estado X por uma transição de um orbital ligante para um antiligante, diminuindo a EBO para 3,33 e a frequência de vibração para 244 cm^{-1} . A população dos orbitais atômicos, $6s^{1,41} 5d_\sigma^{1,00} 5d_\delta^{1,03} 5d_\pi^{1,50}$, mostra a transição $\pi \rightarrow \sigma$ e sugere um canal de dissociação atômico $s^1 d^4 + s^2 d^5$. O estado $21^5\Gamma_g$, por sua vez, tem $R_e = 2,311\text{ Å}$ e $\omega_e = 244\text{ cm}^{-1}$ e podemos obtê-lo através de um complexo esquema de transições envolvendo principalmente as do tipo $\delta_g, \sigma_g \rightarrow \delta_u, \sigma_u$, que gera a seguinte configuração (85%) $|13\sigma_g^1 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^4 14\sigma_u^1 7\delta_u^1 >$ e EBO = 3,33. A análise de Mulliken, $6s^{1,41} 5d_\sigma^{0,55} 5d_\delta^{1,01} 5d_\pi^{1,88}$, sugere que esse estado dissocie-se em um canal $s^1 d^4 + s^2 d^5$.

Finalmente o último estado discutido por nós, o $25^5\Phi_u$, está localizado 13.353 cm^{-1} acima do estado fundamental, é descrito pela configuração eletrônica (80%) $|13\sigma_g^2 14\sigma_g^2 7\delta_g^1 13\pi_u^3 14\sigma_u^1 7\delta_u^1 >$, onde transições de orbitais moleculares ligantes (7δ e $13\pi_u$) para antiligantes ($14\sigma_u$ e $7\delta_u$) ocorrem. A distância internuclear de equilíbrio para esse es-

tado é a maior de todos os estados discutidos aqui ($2,354 \text{ \AA}$), embora sua frequência vibracional não seja a menor ($\omega_e = 258 \text{ cm}^{-1}$). A população atômica, $6s^{1,43}5d_{\sigma}^{0,99}5d_{\delta}^{1,05}5d_{\pi}^{1,40}$, é muito próxima dos estados quintetos anteriores.

7.3.5 Acoplamento spin-órbita

Os estados Ω discutidos por nós estão mostrados na Tabela 7.10, junto com suas constantes espectroscópicas e estados parentais. Os estados eletrônicos utilizados na descrição são os estados eletrônicos mais baixos de cada simetria.

Tabela 7.10: Constantes espectroscópicas para os estados Ω do Ta_2 .

Estados Ω	$R_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$G_0(\text{cm}^{-1})$	Função de onda
(1) 0_g^+	2,124	307	0	155	$0,54^3\Sigma_g^- + 0,45^1\Sigma_g^+$
(2) 1_g	2,120	312	2.460	157	$0,99^3\Sigma_g^-$
(3) 1_u	2,211	307	2.956	153	$1,00^3\Delta_u$
(4) 4_g	2,126	307	3.674	154	$1,00^1\Gamma_g$
(5) 2_u	2,212	302	4.043	150	$0,87^3\Delta_u + 0,12^1\Delta_u$
(6) 0_u^-	2,218	261	4.065	131	$0,75^5\Sigma_u^- + 0,22^3\Sigma_u^+$
(7) 1_u	2,209	253	4.367	127	$0,80^5\Sigma_u^- + 0,19^3\Sigma_u^+$
(8) 2_u	2,214	257	5.365	129	$1,00^5\Sigma_u^-$
(9) 0_g^+	2,131	278	5.375	187	$0,45^3\Sigma_g^- + 0,54^1\Sigma_g^+$
(10) 3_u	2,209	312	6.102	156	$1,00^3\Delta_u$

Como dito anteriormente, há três candidatos possíveis para o estado fundamental $X^3\Sigma_g^-$ ($\Omega = 0_g^+; 1_g$), e $1^1\Sigma_g^+$ ($\Omega = 0_g^+$) e $2^1\Gamma_g$ ($\Omega = 4_g$) e só após a inclusão dos efeitos de spin-órbita poderemos ter certeza de sua natureza. A Tabela 7.10 nos mostra que os estados (1) 0_g^+ e (9) 0_g^+ correspondem aos estados formados pelo acoplamento entre os estados $X^3\Sigma_g^-$ e $1^1\Sigma_g^+$ ((1) $0,54|^3\Sigma_g^- > +0,45|^1\Sigma_g^+ >$ e (9): $0,45|^3\Sigma_g^- > +0,54|^1\Sigma_g^+ >$), levando a um enorme desdobramento de energia ($T_e = 5.375 \text{ cm}^{-1}$). Como esperado, a influência do acoplamento spin-órbita é muito menor na outras constantes espectroscópicas quando comparados aos causados na separação energética. Para o estado (1) 0_g^+ temos $R_e = 2,124 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 307 \text{ cm}^{-1}$ e para o estado (9) 0_g^+ obtemos $R_e = 2,131 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 378 \text{ cm}^{-1}$. O estado (2) 1_g , encontrado em 2.460 cm^{-1} acima do estado (1) 0_g^+ , é composto apenas pelo estado tripleto e suas constantes espectroscópicas ($R_e = 2,120 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 312 \text{ cm}^{-1}$) são muito parecidas com as do seu estado parental. O último estado Ω desse

grupo, $(4)4_g$, com $R_e = 2.126 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 307 \text{ cm}^{-1}$, está localizado em 3.674 cm^{-1} acima do estado fundamental, sendo composto pelo estado eletrônico $2^1\Gamma_g$.

O estado eletrônico $3^3\Delta_u$ pode se desdobrar em três estados Ω , nominalmente o $(3)1_u$ ($T_e = 2.956 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,211 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 307 \text{ cm}^{-1}$), o $(5)2_u$ ($T_e = 4.043 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2.212 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 302 \text{ cm}^{-1}$) e $(10)3_u$ ($T_e = 6.102 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,209 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 312 \text{ cm}^{-1}$). Como pode ser visto na Tabela 7.10, os estados $(3)1_u$ e $(10)3_u$ não se misturam com outros estados, enquanto o estado $(5)2_u$ interage fracamente com um estado eletrônico singlete mais alto ($5^1\Delta_u$). O estado $(3)1_u$ poderia ser observado experimentalmente uma vez que obedece a regra de seleção para uma transição $\Omega \rightarrow \Omega$, mas como a transição é proibida por spin, o sinal deve ser fraco.

O estado eletrônico $4^5\Sigma_u^-$ pode se desdobrar em três estados Ω , sendo eles o $(6)0_u^-$ ($T_e = 4.065 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,218 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 261 \text{ cm}^{-1}$), o $(7)1_u$ ($T_e = 4.367 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,209 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 253 \text{ cm}^{-1}$) e $(8)2_u$ ($T_e = 5.365 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,214 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 257 \text{ cm}^{-1}$). Os estados $(6)0_u^-$ e $(7)1_u$ são descritos principalmente pelo estado eletrônico $4^5\Sigma_u^-$, mas ocorre uma interação de magnitude razoável com o estado $8^3\Sigma_u^+$.

7.3.6 Conclusão

Para o Ta_2 discutimos vários estados excitados em termos de constantes espectroscópicas, função de onda e ordem de ligação efetiva, faltando, para finalizar o trabalho, os resultados dos cálculos do desdobramento spin-órbita e suas implicações. Mostramos que para o Ta_2 , o estado fundamental pode ser descrito como uma ligação quártupla entre os átomos de Ta, em concordância com o nosso valor de EBO de 4,52. Mostramos, também, a existência de dois estados singletos localizados em regiões de energia muito baixa, que podem ser estados competidores com o estado fundamental e que tem enorme importância nos desdobramentos. Após a inclusão dos efeitos do acoplamento spin-órbita, o estado 1_g é o de mais baixa energia e se origina de um forte acoplamento entre os estados singlete e tripleto ($^3\Sigma_g^- + ^1\Sigma_g^+$), confirmando a tendência esperada pela análise dos outros dímeros de metais de transição do grupo VB.

7.4 Mo_2

As curvas de energia potencial para sete estados eletrônicos singletos e tripletos do dímero de Mo_2 estão mostrados na Figura 7.7 e as constantes espectroscópicas estão listadas na Tabela 7.11 junto com outros valores experimentais e teóricos.

Figura 7.7: Estados eletrônicos tripletos e singletos mais baixos do Mo_2 .

7.4.1 O estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$: ligação e características espectroscópicas

O estado fundamental do átomo de Mo é 7S_3 e possui configuração eletrônica $4d^5(6S)5s$ [124]. O primeiro estado excitado resultante da mesma configuração eletrônica é o 5S_2 , encontrado 1,33 eV acima do fundamental. O estado eletrônico fundamental molecular é o $X^1\Sigma_g^+$, que dissocia em dois átomos no estado fundamental; ou seja, está correlacionado com o primeiro canal atômico de dissociação. Os seis elétrons desemparelhados em cada um dos átomos pode, em princípio, formar uma ligação química sêxtupla.

As constantes espectroscópicas computadas para o estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ correspondem a uma distância internuclear de equilíbrio de 1,950 Å, frequência de vibração de 459 cm^{-1} e energia de dissociação (D_e) de 4,41 eV. Como pode ser visto na Tabela 7.11, nossos resultados concordam com os experimentais. A configuração eletrônica dominante para o $X^1\Sigma_g^+$ próximo de sua geometria de equilíbrio é:

$$X^1\Sigma_g^+ = (0,81)9\sigma_g^2 2\delta_g^4 10\sigma_g^2 5\pi_u^4,$$

sendo as contribuições atômicas para um dos orbitais moleculares de valência descrita como: $9\sigma_g(4d_\sigma)$, $2\delta_g(4d_\delta)$, $10\sigma_g(5s)$ e $5\pi_u(4d_\pi)$.

Considerando como critério para multiplicidade de uma ligação química o número de elétrons que forma a ligação dividido por dois (MBO: ordem de ligação máxima), podemos concluir que na espécie Mo_2 temos uma multiplicidade para a ligação de seis. Entretanto, como mostrado antes, esta medida da ordem de ligação negligencia o fato de que alguns elétrons podem formar ligações fracas e, algumas vezes, podem nem se formar. Utiliza-se nesses casos o conceito de ordem de ligação efetiva (Veja Metodologia).

A população dos orbitais naturais do estado fundamental do Mo_2 ($9\sigma_g(d\sigma)^{1,88}5\pi_u(d\pi)^{3,80}2\delta_g(d\delta)^{3,52}10\sigma_g(s)^{1,91}9\sigma_u(d\sigma)^{0,11}5\pi_g(d\pi)^{0,20}2\delta_u(d\delta)^{0,48}10\sigma_u(s)^{0,08}$) resulta em uma EBO de 5,2, indicando que a multiplicidade da ligação é, na verdade, próxima de seis. É comum que as contribuições na ordem de ligação efetiva dos orbitais $\sigma_g(s)$ e $\pi_u(d\pi)$ sejam maiores que as dos orbitais $\delta_g(d\delta)$, uma vez que esses devem contribuir menos para a ligação química do que os orbitais do tipo σ e π . Isso é devido a menor sobreposição dos orbitais δ em uma dada distância internuclear. Se compararmos os tamanhos relativos dos orbitais atômicos $(n+1)s$ e nd ($r_{(n+1)s}/r_{nd}$) para os átomos de Cr e Mo (2,69 e 2,05, respectivamente), perceberemos que o orbital $3d$ do átomo de Cr é muito mais contraído do que o orbital $4d$ do átomo de Mo. Por isso, a contribuição dos elétrons d no Cr_2 é menos efetiva que a participação dos elétrons d no Mo_2 . Consequentemente, a ligação

química no Mo₂ é mais forte do que no Cr₂, aumentando a EBO. A isso, deve-se somar as contribuições dos efeitos relativísticos que contraem os orbitais *s* e tornam os orbitais *d* mais difusos. Como os efeitos relativísticos são mais fortes nos átomos mais pesados, a extensão espacial dos orbitais atômicos *s* e *d* é mais semelhante para o átomo de Mo, aumentando a força de ligação na espécie Mo₂.

A ordem de ligação efetiva para o Cr₂ é 4,5 [11], muito menor do que a ordem de ligação máxima de 6. Ou seja, o Cr₂ é formado por uma ligação metal-metal quádrupla, e não sêxtupla como se supunha. Observando mais de perto os números de ocupação dos orbitais ligantes (em parentêses) do Cr₂, percebe-se que, novamente, o $4\sigma_g(s)(1,90)$ contribui mais para a ligação química que o $1\delta_g(3,16)$ (perceba que para o Mo₂ a população dos orbitais $2\delta_g$ é 3,52, mostrando que as interações entre os orbitais δ no Mo₂ são mais intensas quando comparadas as do Cr₂). Outra evidência que suporta a fraqueza da ligação δ em compostos Cr-Cr foi encontrada no complexo [ArCrCrAr] (Ar é um grupo arila) [125] e no [Cr₂(O₂CCH₃)₄] [126], para os quais a ligação metal-metal tem EBOs de 3,52 e 1,99, respectivamente. Portanto, pode-se esperar que as multiplicidades das ligações químicas que serão obtidas para as espécies Mo₂ e W₂ sejam superiores.

A energia de dissociação é outra medida da ligação. Para o Cr₂ ela é próxima de 1,5 eV. Aqui, computamos que para o Mo₂ a energia é quase três vezes maior: $D_e = 4,41$ eV, que está em boa concordância com os valores experimentais reportados por Simard [55] e Gupta [51] de 4,474 e 4,21 eV, respectivamente. Os trabalhos teóricos anteriores não foram capazes de reproduzir os valores experimentais (veja Tabela 7.11).

7.4.2 Os estados eletrônicos excitados

O primeiro estado eletrônico excitado do Mo₂ computado por nós é o estado $a^3\Sigma_u^+$, em concordância com resultados experimentais [56] e teóricos [62]. Ele também se correlaciona com dois átomos de Mo no estado fundamental. As nossas constantes espectroscópicas ($T_e = 8.912$ cm⁻¹ e $\omega_e = 393$ cm⁻¹) estão mais próximas do valor experimental ($T_e = 8.023$ cm⁻¹ e $\omega_e = 393,7$ cm⁻¹) [56] do que os resultados teóricos disponíveis na literatura ($T_e = 5.499$ cm⁻¹ e $\omega_e = 458$ cm⁻¹) [62], obtidos com o método MRSDCI(+Q). Baseado nos fatores de Franck-Condon, Bondbey *et al.* [54] encontraram para a distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 1,998$ Å) um valor pouco menor do que o valor encontrado por nós ($R_e = 2,063$ Å).

A função de onda multiconfiguracional para o estado $a^3\Sigma_u^+$ é dominada pela configuração $|a^3\Sigma_u^+ \rangle = 9\sigma_g^2 2\delta_g^3 10\sigma_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1$, derivada de uma única excitação simples ($\delta_g \rightarrow \delta_u$)

a partir do estado fundamental. Esses resultados mostram que a excitação corresponde a uma redistribuição dentro dos compactos orbitais atômicos d , resultando em um pequeno aumento da distância de equilíbrio e, conseqüentemente, bandas de emissão finas, corroborando a análise feita no trabalho citado [54].

Em termos do número de ocupação para os orbitais naturais, o estado $a^3\Sigma_u^+$ é descrito por $9\sigma_g(d\sigma)^{1,84}5\pi_u(d\pi)^{3,72}2\delta_g(d\delta)^{2,78}10\sigma_g(s)^{1,69}9\sigma_u(d\sigma)^{0,15}5\pi_g(d\pi)^{0,28}2\delta_u(d\delta)^{1,22}10\sigma_u(s)^{0,31}$, resultando em uma EBO = 4,0. É interessante perceber que, embora a EBO para o estado $a^3\Sigma_u^+$ seja menor do que a computada para o estado fundamental, a mudança na distância de ligação é relativamente pequena (Tabela 7.11).

O segundo estado tripleto excitado foi observado experimentalmente por Bondbey *et al.* [54,56] e por Gruen *et al.* [52] e foi chamado de estado $^3\Lambda$ pelos primeiros autores citados. Gruen e seus colaboradores observaram uma banda de fluorescência próxima ao infravermelho com um longo tempo de vida ($\tau = 2 - 6$ ms) com origem em 13.437 cm^{-1} e Bondbey *et al.* [54,56] reportaram a origem em 13.889 cm^{-1} ($\tau = 28 \pm 3$ ms), com um espaçamento de aproximadamente 470 cm^{-1} . De acordo com Bondybey *et al.* [56], essa transição se origina de um estado tripleto muito baixo. Heimbrook *et al.* [54] sugerem que o estado emissor poderia ser um estado $^3\Sigma_u^+$.

Na mesma região energética, Balasubramanian e Zhu [62] computaram, no nível interação de configurações de primeira ordem (FOCI), o estado $^3\Gamma_u$ com $T_e = 13.960\text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 480\text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 2,098\text{ Å}$. Incluindo-se todas as configurações do FOCI e aquelas obtidas no nível MRSDCI, o estado $^3\Gamma_u$ se deslocaria para $T_e = 12.947\text{ cm}^{-1}$, com $\omega_e = 477\text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 2,100\text{ Å}$. Como os autores não encontraram o estado $a^3\Sigma_u^+$ nessa região energética, eles concluíram que o estado observado experimentalmente, o estado $^3\Lambda$, fosse o estado $^3\Gamma_u$. Como pode ser visto na Tabela 7.11, nós também encontramos um estado $^3\Gamma_u$, 15.671 cm^{-1} acima do estado fundamental, com $\omega_e = 447\text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 2,010\text{ Å}$. A função de onda é dominada pela configuração $|^3\Gamma_u\rangle = 9\sigma_g^2 2\delta_g^3 10\sigma_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1$, originada do estado fundamental por uma excitação $2\delta_g \rightarrow 2\delta_u$.

Entretanto, nós também computamos um estado $^3\Sigma_u^+$ em $T_e = 14.576\text{ cm}^{-1}$ ($\omega_e = 581\text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 1,931\text{ Å}$), com a configuração $9\sigma_g^2 2\delta_g^4 10\sigma_g^1 5\pi_u^4 9\sigma_u^1$ dominando a função de onda. Dessa forma, de acordo com os nossos resultados, o estado $^3\Lambda$ é na verdade um estado eletrônico $^3\Sigma_u^+$, o estado $b^3\Sigma_u^+$, e não $^3\Gamma_u$ como proposto na Ref. [62]. Além disso, nós propomos que há um estado eletrônico excitado $^3\Gamma_u$, chamado por nós de $c^3\Gamma_u$, localizado 15.761 cm^{-1} (T_e) acima do estado fundamental. A função de onda para o estado $b^3\Sigma_u^+$ é derivada do estado fundamental por uma excitação simples $10\sigma_g \rightarrow 9\sigma_u$, com a seguinte população dos orbitais naturais: $9\sigma_g(d\sigma)^{1,86}5\pi_u(d\pi)^{3,76}2\delta_g(d\delta)^{3,24}10\sigma_g(s)^{1,14}$

$9\sigma_u(d\sigma)^{0,13}5\pi_g(d\pi)^{0,24}2\delta_u(d\delta)^{0,74}10\sigma_u(s)^{0,82}$. Deve-se perceber que a transição do estado $b^3\Sigma_u^+$ para o estado $X^1\Sigma_g^+$ é permitida pelas regras de seleção de orbital espacial, mas proibida por spin, podendo ser observada em matrizes de gases nobres. Entretanto, a sugestão de Balasubramanian e Zhu [62] implica em uma transição para o estado fundamental proibida por momento angular ($\Delta\Lambda = 4$) e por spin, o que seria muito mais difícil de se observar. O único problema com a análise acima é a grande discrepância entre os valores computados e observados para ω_e , 581 e 470 cm^{-1} , respectivamente. Até o presente momento não temos nenhuma explicação para esse erro.

Devemos mencionar que já em 1985, Goodgame e Goddard [60] previram teoricamente a existência de um estado $^3\Sigma_u^+$, 14.276 cm^{-1} acima do estado fundamental, com um caráter de excitação $\delta\delta^*$, que supuseram que fosse o já mencionado estado $^3\Sigma_u^+$ observado por Gruen *et al.* [52]. Embora o valor computado para T_e seja próximo do valor experimental (13.747 cm^{-1}), sua natureza eletrônica não é correta de acordo com nossas análises.

O próximo estado observado experimentalmente é o estado eletrônico $A^1\Sigma_u^+$ (parte do chamado sistema A-X), que foi observado por vários grupos: Efremov *et al.* [50] ($T_e = 19.303,7 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 443,4 \text{ cm}^{-1}$), Bondbey *et al.* [54] ($T_{00} = 19.446 \text{ cm}^{-1}$) e Morse *et al.* [53] ($T_e = 19.318 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 449 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 1,937 \text{ Å}$). O tempo de vida radiativa reportado é de $18 \pm 3 \text{ ms}$ [53].

O estado $^1\Sigma_u^+$ mais baixo computado por Balasubramanian e Zhu [62], com o método FOCl, está localizado em $T_e = 30.226 \text{ cm}^{-1}$, com $\omega_e = 455 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 2,151 \text{ Å}$, ou seja, está em energia muito alta para ser considerado o estado $A^1\Sigma_u^+$. Os autores propuseram que um estado $^3\Sigma_u^-$, através de sua componente spin-órbita 0_u^+ , poderia fazer parte do sistema de bandas A-X, entretanto há muitas evidências experimentais que indicam que esse sistema de bandas se refira a um estado $^1\Sigma_u^+$. Os autores discutiram também algumas limitações em sua metodologia, que explicariam o motivo do estado $^1\Sigma_u^+$ não ter sido obtido.

Nessa região do espectro eletromagnético, nós computamos um estado $^1\Sigma_u^+$, com $T_e = 20.103 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 392 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 1,947 \text{ Å}$, em concordância com os resultados experimentais [50, 53]. Podemos então concluir que o estado calculado $^1\Sigma_u^+$ é o estado observado $A^1\Sigma_u^+$. A função de onda multiconfiguracional é dominada pela configuração $9\sigma_g^2 2\delta_g^4 10\sigma_g^1 5\pi_u^4 9\sigma_u^1$, e a correspondente população dos orbitais naturais é: $9\sigma_g(d\sigma)^{1,89} 5\pi_u(d\pi)^{3,80} 2\delta_g(d\delta)^{3,53} 10\sigma_g(s)^{1,04} 9\sigma_u(d\sigma)^{0,10} 5\pi_g(d\pi)^{0,20} 2\delta_u(d\delta)^{0,46} 10\sigma_u(s)^{0,96}$, o que dá uma $EBO = 4,3$, ou seja, maior que a do estado $a^3\Sigma_u^+$. Esse estado é derivado do estado fundamental por uma única excitação do tipo $10\sigma_g \rightarrow 9\sigma_u$. Ao contrário dos estados

$a^3\Sigma_u^+$ e $X^1\Sigma_g^+$ que correlacionam com o canal de dissociação atômico fundamental, o estado $A^1\Sigma_u^+$ dissocia-se em um canal de dissociação excitado onde ocorre a promoção $5s \rightarrow 5p$.

As variações na distância internuclear de equilíbrio durante os processos de absorção $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ e emissão $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ foram computadas como $-0,003$ e $0,113$ Å, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os encontrados nas Refs. [53,54], onde se afirma que a absorção não ocasionaria mudança no valor de R_e ($< 0,005$ Å), enquanto ocorreria uma mudança considerável no valor de R_e durante o processo de emissão ($\Delta R_e = 0,06$ Å). Estudos teóricos anteriores [62] previram uma mudança menor para a absorção ($-0,158$ Å) do que para a emissão ($-0,195$ Å).

A outra questão levantada no momento é porque a transferência de um elétron do orbital $10\sigma_g$, essencialmente uma combinação ligante dos orbitais atômicos $5s$ do Mo, para sua contraparte antiligante, o orbital $10\sigma_u$, não tem grande efeito na distância internuclear de equilíbrio. Morse et al. [53] haviam levantado essa questão, mas de uma forma um pouco diferente. Eles se perguntavam porque a ligação química permanecia basicamente a mesma. A explicação proposta por eles é baseada nos resultados de Goddard e Goodgame [59], obtidos com o método generalizado de van der Waals da ligação de valência, que propunham um poço com dois mínimos na curva de energia potencial para o estado fundamental do Mo_2 , sendo o poço mais interno localizado em $1,97$ Å e o mais externo em $3,09$ Å. De acordo com Morse e seus colegas de trabalho, a ligação química do Mo_2 poderia ser vista de uma maneira análoga a dos estados de Rydberg, com um caroço espremido formado pelos elétrons $4d$ fortemente ligados e com os elétrons do orbital $10\sigma_g$ se comportando essencialmente como elétrons não ligantes, ou seja, ocupando uma região espacial mais externa a esse caroço. Como nós apontamos anteriormente, há dois problemas com esse ponto de vista. Primeiro, a ordem de ligação efetiva do estado $A^1\Sigma_u^+$ é 4,3, enquanto que a do estado fundamental é 5,2. Dessa forma, há uma mudança na ligação química. Em segundo lugar, não há dois poços na curva de energia potencial para o estado fundamental do Mo_2 .

A explicação deve ser outra. O orbital $5s$ é maior que os orbitais $4d$ e, assim, tem uma distância de ligação ótima maior que a distância de ligação ótima para os orbitais $4d$. A quebra da ligação $5s\sigma$ então leva a uma menor energia de ligação, mas ao mesmo tempo, não afeta apreciavelmente a distância de ligação que é controlada principalmente pelos elétrons $4d$. Esse efeito é muito mais pronunciado no sistema Cr_2 onde há uma tendência a formação de um poço duplo. Entretanto, o mínimo da energia é controlado pela ligação dos elétrons $3d$ [10].

Os próximos estados excitados investigados neste trabalho são os estados $d^3\Sigma_u^-$ e o $A^1\Sigma_u^-$, que foram descritos teoricamente por Balasubramanian e Zhu [62], mas ainda não experimentalmente. O $d^3\Sigma_u^-$ foi encontrado (T_e) em 17.990 cm^{-1} acima do estado fundamental, com $\omega_e = 450\text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 2,008\text{ Å}$, concordando com os valores propostos por Balasubramanian e Zhu [62] (veja Tabela 7.11). Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio, sua função de onda é dominada pela configuração $9\sigma_g^2 2\delta_g^3 10\sigma_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1$, derivada do estado fundamental por uma excitação do tipo $2\delta_g \rightarrow 2\delta_u$.

Para o estado $A^1\Sigma_u^-$ utilizamos a nomenclatura A' com o intuito de evitar confusão com o estado $A^1\Sigma_u^+$. O estado $A^1\Sigma_u^-$ foi computado por nós em $T_e = 18.831\text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio de $2,004\text{ Å}$ e $\omega_e = 458\text{ cm}^{-1}$, em concordância com os resultados de Balasubramanian e Zhu [62]. Sua função de onda multiconfiguracional é dominada pela configuração $9\sigma_g^2 2\delta_g^3 10\sigma_g^2 5\pi_u^4 2\delta_u^1$, derivada do estado fundamental por uma excitação simples do tipo $2\delta_g \rightarrow 2\delta_u$.

7.4.3 Conclusão

Estudamos os sete estados eletrônicos (singletos e tripletos) mais baixos do Mo_2 , e baseados na análise da ordem de ligação efetiva, a ligação entre os dois átomos de Mo pode ser considerada uma ligação sêxtupla. O estado $^3\Lambda$ foi designado por nós como o estado $b^3\Sigma_u^+$, como sugerido anteriormente pelos experimentalistas; confirmamos também a existência do estado $c^3\Gamma_u$. Também identificamos o estado observado experimentalmente como o estado $A^1\Sigma_u^+$, reforçando a análise do sistema de bandas A–X. A pequena mudança em R_e ($>0,005\text{ Å}$) durante o processo de absorção $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ pode ser explicada com base na maior extensão espacial dos orbitais $5s$ em relação ao $4d$, que favorece uma distância de ligação ótima para os orbitais $5s$, ao passo que prejudica a formação da ligação entre os orbitais $4d\sigma$, dessa forma, ao se quebrar a ligação formada pelos orbitais atômicos $5s$, ocorrerá uma diminuição da energia de ligação sem grandes efeitos na distância de ligação, que é controlado principalmente pelos orbitais $4d$.

7.5 W_2

O estudo sobre a espécie W_2 foca os estados eletrônicos que podem estar envolvidos diretamente em transições eletrônicas a partir do estado fundamental. As curvas de energia potencial para esses estados eletrônicos estão representadas na Figura 7.8 e as constantes espectroscópicas na Tabela 7.12. Devido à alta densidade de estados eletrôni-

cos em torno da distância internuclear de equilíbrio, optamos por descrever um número mais reduzido de estados eletrônicos, uma vez que para uma descrição completa seria necessário incluir um número muito grande de estados, inviabilizando o cálculo em algumas situações. Os orbitais moleculares de valência mais importantes são apresentados na Figura 7.9.

Tabela 7.12: Constantes espectroscópicas experimentais e teóricas para os estados eletrônicos mais baixos da espécie W_2 .

Estado	R_e (Å)		T_e (nm)		ω_e (cm ⁻¹)		D_0 (eV)	
	Exp.	Teor. ^{a)}	Exp. ^{b)}	Teor. ^{a)}	Exp. ^{b)}	Teor. ^{a)}	Exp.	Teor. ^{a,c)}
$X^1\Sigma_g^+$		2,010			337	353	5 ± 1	5,37
$^1\Delta_u$		2,079		892		350		
$^1\Sigma_g^+$		2,173		553		306		
$^1\Gamma_g$		2,174		529		314		
$^1\Sigma_u^-$		2,075		519		370		
$^1\Delta_g$		2,161		506		301		
$^1\Sigma_u^+$		2,111	435	487		285		
$^1\Pi_g$		2,163		436		272		
$^1\Pi_u$		2,259		340		240		
$^1\Pi_u$		2,246		320		257		
$^1\Phi_u$		2,258		310		240		

^{a)} Este trabalho

^{b)} Ref. [44]

^{c)} Os valores teóricos correspondem ao D_e .

7.5.1 O estado eletrônico fundamental e o sistema de bandas $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$

O estado fundamental do átomo de tungstênio tem a seguinte configuração eletrônica: $5d^46s^2$ [80], 5D_0 . A partir dela, outros quatro acoplamentos (J -coupling) são possíveis: 5D_1 (0.21 eV), 5D_2 (0.41 eV), 5D_3 (0.60 eV) e 5D_4 (0.77 eV), sendo os números entre parênteses a localização energética em relação do estado fundamental (5D_0). A excitação $6s \rightarrow 5d$ origina o estado excitado 7S_3 ($5d^5(^6S)6s^1$), 0,37 eV acima do fundamental (5D_0). Portanto, o estado fundamental da espécie W_2 , $^1\Sigma_g^+$, pode estar correlacionado ao átomos no estado fundamental ou excitado. Caso ambos os átomos estejam no estado

Figura 7.8: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos singletos do W_2 .

Figura 7.9: Orbitais moleculares de valência do dímero W_2 e seus respectivos números de ocupação.

fundamental (5D_0 ($5d^46s^2$)), a ordem máxima de ligação será quatro. Neste caso, a camada $6s$ não está disponível para formar ligação química, logo nenhuma ligação so significativa poderá ocorrer. No entanto, se ambos os átomos estiverem no estado excitado 7S_3 ($5d^5(^6S)6s^1$), poderá ocorrer a formação de uma ligação química sextupla, como acontece para o Mo_2 (veja Mo_2) e em menor grau no Cr_2 .

Neste trabalho, o estado fundamental do W_2 foi determinado como sendo $^1\Sigma_g^+$, de acordo com outros resultados teóricos. As constantes espectroscópicas ($R_e = 2,010$ Å, $\omega_e = 353$ cm $^{-1}$) e a energia de dissociação ($D_e = 5,37$ eV) também estão em acordo com os resultados experimentais (Tabela 7.12). Em torno da distância inter-nuclear de equilíbrio, a função de onda do estado fundamental é determinada pela configuração eletrônica $0,82|10\sigma_g^23\delta_g^411\sigma_g^26\pi_u^4\rangle$, com os orbitais moleculares apresentando as características atômicas dominantes entre parênteses: $10\sigma_g(5d\sigma)$, $3\delta_g(5d\delta)$, $11\sigma_g(6s)$ e $6\pi_u(5d\pi)$ (Figura 7.9). Os números de ocupação naturais correspondentes são $10\sigma_g(d\sigma)^{1,88}6\pi_u(d\pi)^{3,82}3\delta_g(d\delta)^{3,56}11\sigma_g(s)^{1,93}10\sigma_u(d\sigma)^{0,13}6\pi_g(d\pi)^{0,18}3\delta_u(d\delta)^{0,42}11\sigma_u(s)^{0,08}$ e a população de Mulliken é $5d^56s^1$. Assim, podemos concluir que a ordem efetiva de ligação [11,118] para o estado fundamental do dímero de tungstênio é 5, 2. Ou seja, a ordem de ligação para o estado fundamental do W_2 é seis, com uma população eletrônica pequena nos orbitais antiligantes. Podemos concluir, também, que o estado fundamental do W_2 está correlacionado aos átomos no primeiro estado excitado (7S_3 ($5d^5(^6S)6s^1$)).

Conforme observamos para os compostos Cr_2 e Mo_2 , no W_2 as contribuições dos orbitais moleculares $\sigma_g(s)$ e $\pi_u(d\pi)$ (números de ocupação 1,93 e 3,82, respectivamente) para a ligação química é maior do que a do orbital $\delta_g(d\delta)$ (número de ocupação 3,56). As contribuições dos orbitais moleculares $\sigma_g(s)$ e $\delta_g(d\delta)$ para a ligação química dos dímeros dos metais de transição do grupo VIB aumentam conforme o número atômico aumenta ($\sigma_g(s)$: 1,90; 1,91; 1,93; $\delta_g(d\delta)$: 3,16; 3,52; 3,56, para Cr_2 , Mo_2 e W_2 , respectivamente), como resultado da contração da camada $(n+1)s$ e expansão (*diffuseness*) da camada nd , resultando em orbitais de tamanho mais próximos. Assim, a contribuição dos elétrons d é mais efetiva e a ligação química fica mais forte (EBO = 3,5; 5,2 e 5,2, para Cr_2 , Mo_2 e W_2 , respectivamente). A energia de dissociação do estado $X^1\Sigma_g^+$ foi calculada como sendo 5,37 eV (Tabela 7.12), a mais alta dentre os dímeros homonucleares dos metais de transição do grupo VIB ($Cr_2 \sim 1,5$ eV, $Mo_2 \sim 4,41$ eV) (veja Mo_2).

Conforme mencionamos anteriormente, resultados experimentais obtidos por Hu, Dong, Lombardi e Lindsay [44] em matriz, pela técnica de isolamento por seleção de massa, permitiram identificar uma banda eletrônica de absorção entre 434 – 436 nm,

análoga ao sistema ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ observado no Cr_2 (460 – 469 nm) e no Mo_2 (524 nm). Nossos resultados (Tabela 7.12) indicam a existência de um estado eletrônico ${}^1\Sigma_u^+$ ($R_e = 2,111 \text{ \AA}$, $\omega_e = 310 \text{ cm}^{-1}$) 487 nm (T_e) acima do estado fundamental, em concordância com a observação experimental. A função de onda dominante para a descrição do estado eletrônico excitado ${}^1\Sigma_u^+$, em torno de sua distância internuclear de equilíbrio é representada pela configuração eletrônica $0,78 |10\sigma_g^1 3\delta_g^4 11\sigma_g^2 10\sigma_u^1 6\pi_u^4\rangle$, com os seguintes números de ocupação para os orbitais naturais: $10\sigma_g(d\sigma)^{0,99} 6\pi_u(d\pi)^{3,79} 3\delta_g(d\delta)^{3,47} 11\sigma_g(s)^{1,96} 10\sigma_u(d\sigma)^{0,07} 6\pi_g(d\pi)^{0,21} 3\delta_u(d\delta)^{0,53} 11\sigma_u(s)^{0,99}$. Concluimos, portanto, que a ordem efetiva de ligação para o estado eletrônico ${}^1\Sigma_u^+$ do W_2 é 4,2.

7.5.2 Os estados eletrônicos singletos excitados

O estado excitado singlete mais baixo é o ${}^1\Delta_u$, localizado a 892 nm do estado fundamental, sendo descrito pela configuração $0,86 |10\sigma_g^2 3\delta_g^3 11\sigma_g^2 11\sigma_u^1 6\pi_u^4\rangle$, obtida do estado fundamental através de uma excitação de um orbital ligante (δ_g) para um antiligante (σ_u^*). A distância de ligação para esse estado (2,079 $\text{\AA}$), em relação ao estado X , é aumentada em aproximadamente 0,07 $\text{\AA}$. Apesar da transição eletrônica enfraquecer a ligação química, o pequeno aumento observado pode ser explicado de maneira análoga ao caso do Mo_2 , ou seja, o R_e do estado seria controlado, principalmente, pela sobreposição dos orbitais d . A população dos orbitais naturais, $10\sigma_g(d\sigma)^{1,89} 6\pi_u(d\pi)^{3,82} 3\delta_g(d\delta)^{2,71} 11\sigma_g(s)^{1,97} 10\sigma_u(d\sigma)^{0,08} 6\pi_g(d\pi)^{0,18} 3\delta_u(d\delta)^{0,30} 11\sigma_u(s)^{1,02}$, indica uma ordem de ligação efetiva de 4,4, valor 0,8 menor que para o estado fundamental. A frequência de vibração calculada é de 350 cm^{-1} .

O estado ${}^1\Sigma_g^+$ está localizado 553 nm acima do estado fundamental, e ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio (2,173 $\text{\AA}$) é descrito pela configuração $0,69 |10\sigma_g^2 3\delta_g^2 11\sigma_g^2 11\sigma_u^2 6\pi_u^4\rangle$, que difere do estado $X^1\Sigma_g^+$ por uma excitação dupla de orbitais ligantes (δ_g) para antiligantes (σ_u^*). O grande aumento na distância internuclear (0,16 $\text{\AA}$) é explicado pela aniquilação da ligação formada pela combinação dos orbitais atômicos $6s$, uma vez que a população do orbital ligante ($11\sigma_g$) e do antiligante ($11\sigma_u$) é a mesma. Os orbitais naturais $10\sigma_g(d\sigma)^{1,68} 6\pi_u(d\pi)^{3,88} 3\delta_g(d\delta)^{2,04} 11\sigma_g(s)^{1,92} 10\sigma_u(d\sigma)^{0,10} 6\pi_g(d\pi)^{0,22} 3\delta_u(d\delta)^{0,60} 11\sigma_u(s)^{1,65}$ indicam uma diminuição de quase 2 unidades da ordem de ligação efetiva (3,42) em relação ao estado fundamental. A frequência de vibração calculada é de 307 cm^{-1} .

O estado ${}^1\Gamma_g$, isoconfiguracional com o estado excitado ${}^1\Sigma_g^+$ e localizado a 529 nm, tem $R_e = 2,174 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 314 \text{ cm}^{-1}$, que são constantes espectroscópicas muito pareci-

das com a do estado anterior. A população dos orbitais naturais, $10\sigma_g(d\sigma)^{1,84}6\pi_u(d\pi)^{3,78}3\delta_g(d\delta)^{1,80}11\sigma_g(s)^{1,96}10\sigma_u(d\sigma)^{0,10}6\pi_g(d\pi)^{0,20}3\delta_u(d\delta)^{0,44}11\sigma_u(s)^{1,85}$, resulta em uma ordem de ligação efetiva de 3,40.

Os dois estados seguintes, $^1\Sigma_u^-$ e $^1\Delta_g$, encontram-se em regiões energéticas próximas, localizados em 519 e 506 nm, respectivamente. O estado $^1\Sigma_u^-$, ao redor de sua distância de ligação ($R_e = 2,075 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 370 \text{ cm}^{-1}$) é descrito pela configuração $0,88|10\sigma_g^23\delta_g^311\sigma_g^23\delta_u^16\pi_u^4\rangle$, representando uma excitação $\delta \rightarrow \delta^*$ em relação ao estado fundamental. É curioso o fato da distância de ligação para esse estado ser, em média, bem menor que a dos outros estados excitados. A população dos orbitais naturais, $10\sigma_g(d\sigma)^{1,84}6\pi_u(d\pi)^{3,78}3\delta_g(d\delta)^{1,80}11\sigma_g(s)^{1,96}10\sigma_u(d\sigma)^{0,10}6\pi_g(d\pi)^{0,20}3\delta_u(d\delta)^{0,44}11\sigma_u(s)^{1,85}$, resulta em EBO = 4,49, ou seja, uma ligação quádrupla. O estado $^1\Delta_g$, descrito pela configuração $0,64|10\sigma_g^23\delta_g^211\sigma_g^23\delta_u^110\sigma_u^16\pi_u^4\rangle$, difere do estado fundamental por uma excitação dupla partindo do orbital ligante (δ) para os orbitais antiligantes (δ_u e σ_u). Essas transições aumentam a distância de ligação ($R_e = 2,161 \text{ \AA}$) e diminuem a frequência de vibração ($\omega_e = 370 \text{ cm}^{-1}$) em relação ao estado fundamental. Uma EBO = 3,57 resulta de $10\sigma_g(d\sigma)^{1,81}6\pi_u(d\pi)^{3,74}3\delta_g(d\delta)^{2,02}11\sigma_g(s)^{1,93}10\sigma_u(d\sigma)^{0,62}6\pi_g(d\pi)^{0,24}3\delta_u(d\delta)^{1,00}11\sigma_u(s)^{1,10}$.

O estado $^1\Pi_g$, localizado a 436 nm, é descrito pela configuração $(0,78)|11\sigma_g^23\delta_g^410\sigma_g^26\pi_u^311\sigma_u^1 > \text{tem } R_e = 2,163 \text{ \AA}, \omega_e = 272 \text{ cm}^{-1} \text{ e EBO} = 4,0$. A população dos orbitais naturais para esse estado é $10\sigma_g(d\sigma)^{1,97}6\pi_u(d\pi)^{2,85}3\delta_g(d\delta)^{3,34}11\sigma_g(s)^{1,86}10\sigma_u(d\sigma)^{0,13}6\pi_g(d\pi)^{0,16}3\delta_u(d\delta)^{0,64}11\sigma_u(s)^{1,03}$.

Os próximos três estados, $^1\Pi_u$, $^1\Pi_u$ e $^1\Phi_u$ são os últimos estados incluídos nesse estudo e todos pertencem a representação irredutível B_u . As distâncias de ligação (2,255, 2,246 e 2,250 $\text{\AA}$, respectivamente) para os três são as maiores dentre todos os estados estudados, assim como as frequências harmônicas são as menores (240, 272 e 240 cm^{-1} , respectivamente). Esses estados têm alto caráter multiconfiguracional e suas funções de onda são descritas por $0,40|11\sigma_g^23\delta_g^310\sigma_g^26\pi_u^311\sigma_u^2 > +0,38|11\sigma_g^23\delta_g^310\sigma_g^26\pi_u^311\sigma_u^13\delta_u^1 > +0,38|11\sigma_g^23\delta_g^410\sigma_g^16\pi_u^311\sigma_u^13\delta_u^1 > +0,26|11\sigma_g^23\delta_g^410\sigma_g^16\pi_u^311\sigma_u^2 > , 0,46(|11\sigma_g^23\delta_g^410\sigma_g^16\pi_u^311\sigma_u^2 > +|11\sigma_g^23\delta_g^310\sigma_g^26\pi_u^311\sigma_u^2 >) + 0,27(|11\sigma_g^23\delta_g^310\sigma_g^26\pi_u^311\sigma_u^13\delta_u^1 > +|11\sigma_g^23\delta_g^410\sigma_g^16\pi_u^311\sigma_u^13\delta_u^1 >) \text{ e } 0,50(|11\sigma_g^23\delta_g^410\sigma_g^16\pi_u^311\sigma_u^2 > +|11\sigma_g^23\delta_g^310\sigma_g^26\pi_u^311\sigma_u^2 >)$, respectivamente. As configurações acima diferem do estado fundamental através de um intrincado esquema de excitações que envolvem, principalmente, excitações de orbitais ligantes para antiligantes. As ordens de ligação efetiva são 3,1 para o primeiro estado $^1\Pi_u$ e 3,3 para os dois estados restantes.

7.5.3 Conclusão

A ligação química e o sistema $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ do W_2 foram estudados através de cálculos *ab initio* de alto nível. O estado fundamental pode ser descrito como uma ligação sêxtupla e, no caso do W_2 , apresenta a maior ordem de ligação (5, 2) já obtida para qualquer dímero da tabela periódica, incluindo os possíveis dímeros formados pela junção de dois átomos de lantanídeo ou actinídeo.

Vários outros estados eletrônicos excitados singletos foram estudados, incluindo os estados $^1\Pi_u$ que são passíveis de observações experimentais. Entretanto, esses estados estão localizados em regiões de energia bem mais altas do que o estado $^1\Sigma_u^+$.

O sistema $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$, gerado através da excitação $\sigma \rightarrow \sigma^*$, que existe também nos outros dímeros do grupo VIB, foi discutido em termos de energia e ordem de ligação.

Capítulo 8

Sistemas diatômicos heteronucleares

8.1 CoN

Neste caso, além do método CASPT2, os diversos estados eletrônicos do CoN foram também descritos através do método MRCI (interação de configurações multireferencial). Desta maneira, foi possível realizar uma comparação entre o desempenho dos dois métodos. Cabe ressaltar que, mesmo em compostos diatômicos, algumas vezes o método MRCI não pode ser empregado. Por exemplo, nos casos dos sistemas homonucleares descritos acima, a expansão CI seria muito grande para os recursos computacionais disponíveis, o que inviabilizaria o estudo. Neste caso específico, os cálculos empregando o método MRCI foram empregados como descritos a seguir.

O átomo de Co foi descrito por um conjunto de bases atômicas ANO (atomic natural orbitals) *triple- ζ* , removendo-se a função *g* mais difusa, para viabilizar os cálculos; de forma resumida, o conjunto de funções base para descrever o átomo de Co pode ser descrito como (21s15p10d6f4g)/[8s7p5d3f1g]. O átomo de nitrogênio foi descrito pelo conjunto de funções base aug-cc-pvQZ. Somente os componentes harmônicos esféricos foram empregados, totalizando 146 funções Gaussianas esféricas contraídas. Os cálculos MRCI foram realizados em duas etapas. Na primeira, o método CASSCF foi empregado para gerar o conjunto de configurações de referência, incluindo no espaço ativo os orbitais (elétrons) de valência do átomo de N e os orbitais (elétrons) 3d e 4s do átomo de Co. Os orbitais do caroço (1s (Co, N)) e os orbitais 2s, 2p, 3s e 3p (*semi-core orbitals*) do cobalto foram mantidos no espaço inativo. A seguir, empregando a técnica ICMRCI,

todas as excitações simples e duplas a partir das configurações do espaço de referência foram incluídas na função de onda MRCI.

A outra técnica empregada para incorporar os efeitos de correlação eletrônica foi o método MS-CASPT2. Neste caso, os átomos (Co e N) foram descritos por conjuntos de bases atômicas ANO-RCC *quadruple- ζ* (N: $(14s9p4d3f)/[5s4p3d2f]$ e Co: $(21s15p10d6f4g2h)/[7s6p4d3f2g]$). A função de onda de ordem zero (CASSCF) foi obtida com os elétrons de valência do N (2s e 2p) e elétrons 3d e 4s do Co no espaço ativo. Efeitos de correlação dinâmica foram introduzidos com o método MS-CASPT2, incluindo no espaço ativo os orbitais 3s e 3p do Co. Nesta etapa, os orbitais 1s do N e 1s, 2s e 2p do Co foram mantidos congelados. Efeitos relativísticos escalares foram incorporados através do método de Douglas-Kroll-Hess. O Hamiltoniano de ordem zero proposto por Ghigo, Roos e Malmqvist foi empregado; a técnica de *imaginary shift* foi utilizada para lidar com os estados intrusos.

As constantes espectroscópicas e os espaçamentos vibracionais dos estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$, $a^3\Phi$, $b^3\Pi$, $c^5\Delta$, $A^1\Phi$ e $B^1\Pi$ são apresentados nas Tabelas 8.1 e 8.2, respectivamente. As curvas de energia potencial correspondentes estão mostradas na Figura 8.1, os orbitais moleculares de valência estão esquematizados na Figura 8.2 e a função momento de transição de dipolo para a transição $B^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ está mostrada na Figura 8.3. Probabilidades de transição radioativa ($A_{v',v''}$), coeficientes de Einstein total ($A_{v'}$), tempo de vida radioativa ($\tau_{v'}$), obtidos como o inverso dos coeficientes de Einstein total para os níveis vibracionais mais baixos, fatores de Franck-Condon (FC) e energias de excitação de vários níveis vibracionais estão mostradas na Tabela 8.3.

8.1.1 Os estados eletrônicos mais baixos do CoN

Nossos cálculos MRCI prevêem que o estado fundamental do CoN é o estado $X^1\Sigma^+$ (veja Tabela 8.1 e Figura 8.1), com uma distância internuclear de equilíbrio (R_e) de 1,561 Å, energia de dissociação (D_e) em relação aos estados fundamentais dos átomos (Co($^4F-3d^74s^2$) e N($^4S^0-2s^22p^3$)) de 1,97 eV e frequência harmônica de vibração (ω_e) de 914 cm^{-1} . Estes valores podem ser comparados com outros publicados anteriormente. A frequência harmônica obtida por Andrews *et al.* [66] em uma matriz de argônio é 826,5 cm^{-1} , enquanto valores teóricos obtidos pelos mesmos autores com o método DFT são: $\omega_e = 1.089 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 1,524 \text{ Å}$. No nível MRCI+Q, Yamaki *et al.* [67] obteve $R_e = 1,580 \text{ Å}$, $\omega_e = 828 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 2,168 \text{ eV}$. É importante mencionar

Tabela 8.1: Resultados teóricos e experimentais para o CoN.

Estado	Te (kcal.mol ⁻¹)	R _e (Å)	D _e (eV)	ω _e (cm ⁻¹)	Referência
$X^1\Sigma^+$ ^a		1,561	1,97	914	MRCI ^c
		1,573		888	MS-CASPT2 ^c
		1,580	2,168	828	[66] ^d
		1,524		1.089	[67] ^e
$a^3\Phi$	5,5	1,632	1,73	826	MRCI ^c
	8,3	1,613		927	MS-CASPT2 ^c
	1,3		2,112		[66] ^d
$b^3\Pi$	6.5	1,618	1,69	862	MRCI ^c
	9,2	1,604		962	MS-CASPT2 ^c
	0,8		2,132		[66] ^d
	-1	1,534		888	[67] ^e
$c^5\Delta$	8,4	1,604	1,61	862	MRCI ^c
	9,8	1,573		979	MS-CASPT2 ^c
	-2,7	1,622	2,284	818	[66] ^d
	5,1				[66] ^d
	-6	1,588		859	[67] ^e
$A^1\Phi$	12,9	1,671	1,41	729	MRCI ^c
	11,7	1,626		837	MS-CASPT2 ^c
$B^1\Pi$	19,6	1,630	1,12	670	MRCI ^c
	19,1	1,606		750	MS-CASPT2 ^c

^aTodas as energias de excitação foram computadas com o estado $X^1\Sigma^+$ como o fundamental do CoN

^bExperimental: R_e = 1.575 Å, ω_e = 826.5 cm⁻¹

^cEste trabalho ^dMRCI+Q ^eDFT ^fMRCPA

Figura 8.1: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos mais baixos do CoN.

Figura 8.2: Orbitais moleculares de valência do CoN.

Tabela 8.2: Espaçamentos vibracionais (ΔG em cm^{-1}) para os estados eletrônicos mais baixos do CoN.

$\Delta G_{v+1/2}$	$X^1\Sigma^+$	$a^3\Phi$	$b^3\Pi$	$c^5\Delta$	$A^1\Phi$	$B^1\Pi$
0	904	820	857	860	727	674
1	889	810	846	852	720	675
2	877	800	838	837	715	673
3	867	791	829	836	709	669
4	858	777	819	826	699	664
5	845	757	805	813	683	655
6	826	735	785	798	664	641
7	808	716	764	776	647	625
9	797	697	743	755	639	608
$v = 0$	459	414	434	433	366	337

que nem o cálculo DFT feito pelo grupo de Andrews e nem o MRCI+Q de Yamaki foram capazes de prever a correta natureza do estado fundamental, que foi identificado por ambos como o estado $^5\Delta$. Ainda assim, depois de aplicar o método MRCPA na distância de equilíbrio dos estados $^1\Sigma^+$ e $^5\Delta$, Yamaki e colaboradores reportaram que o estado $^1\Sigma^+$ localizava-se em uma região de energia mais baixa que o estado $^5\Delta$ por 0,223 eV, ou seja, com base nesses achados, eles identificaram o estado $^1\Sigma^+$ como o estado fundamental. É interessante perceber que o método DFT pode fornecer resultados confiáveis para os valores de frequência de vibração e distância de ligação, mesmo embora a natureza eletrônica do estado fundamental esteja errada. No caso de mononitretos de metais de transição, os resultados reportados na literatura indicam que as frequências harmônicas obtidas com o método DFT são maiores do que os valores MRCI [17, 66, 68, 127], exceto para o TiN e VN, para os quais os dois métodos concordam. Como mostrado na Tabela 8.1, os resultados obtidos com os métodos MRCI e MS-CASPT2 estão em boa concordância, sendo que no método MS-CASPT2 as distâncias internucleares de equilíbrio são maiores e as frequências de vibração menores, respectivamente, por 0,012 Å e 26 cm^{-1} .

O estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ pode ser descrito majoritariamente pela configuração eletrônica $(0,78)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^4$. Os orbitais moleculares de valência (VMO) mais importantes 7σ , 8σ , 9σ , 3π e 1δ , ao redor de sua distância de equilíbrio, serão descritos a seguir (Figura 8.2). O orbital 7σ é um orbital molecular não-ligante, correspondente

ao orbital atômico $2s$ do N. O orbital 8σ é um orbital ligante formado pela combinação linear do orbital atômico $2p_\sigma$ do N com o híbrido $4s3d_\sigma$ do Co; o orbital 9σ é a contraparte antiligante polarizado em torno do átomo de Co. O VMO 3π é uma combinação linear ligante dos orbitais atômico $2p_\pi$ do N com o orbital atômico $3d_\pi$ do Co, enquanto o orbital 4π é o respectivo orbital antiligante. Finalmente, o orbital 1δ é, basicamente, um orbital atômico centrado no cobalto, correspondendo aos orbitais atômicos $3d_\delta$. Com essa descrição em mãos, podemos descrever a ligação química do estado fundamental do CoN como uma ligação tripla, consistindo de três pares de ligações de dois elétrons (8σ e 3π), três pares de elétrons isolados no Co (9σ e 1δ) e um par isolado localizado sobre o átomo de N (7σ).

A natureza da ligação química entre os átomos de Co e N no estado fundamental do CoN pode ser comparada a dos nitretos de metais de transição com menor número atômico, como por exemplo o ScN, TiN, VN e CrN [128, 129]. Em todos esses compostos, o estado fundamental tem uma ligação tripla, com o restante dos elétrons localizados sobre o átomo de metal de transição. Podemos compará-la, também, com espécies isoeletrônicas (NiC, por exemplo) e isovalentes (RhN e IrN, por exemplo). Como apontado por nós [29, 30] e outros autores [130–132], a função de onda MRCI para o estado fundamental ($X^1\Sigma^+$) da espécie isoeletrônica NiC pode ser descrita como: $(0, 71)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^4 + (0, 60)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^3 1\delta^4 4\pi^1$, com uma interpretação análoga para os orbitais moleculares de valência. Assim, o estado fundamental do NiC pode ser, também, descrito por uma ligação tripla como no CoN. Com base na distribuição eletrônica e na análise populacional de Mulliken, a ocupação da camada $3d$ do Ni é intermediária entre $3d^8$ e $3d^9$. No nível CASSCF, Shim e Gingerich [133] obtiveram como estado fundamental para a espécie RhN um estado $^1\Sigma^+$, que depois foi confirmado por outros estudos teóricos e experimentais [134–136]; a maior contribuição a função de onda CASSCF é derivada da configuração $(0, 71)1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4$ com os orbitais moleculares parecidos com os do CoN. A ligação química também foi descrita como uma ligação tripla envolvendo orbitais π delocalizados e o orbital σ [133]. É importante mencionar que o estado $^1\Sigma^+$ foi obtido como o estado fundamental só após a inclusão dos efeitos relativísticos no nível CASSCF [133] e que Citra e Andrews [135] não puderam prever a correta natureza do estado fundamental através de cálculos DFT, assim como acontece com a espécie CoN. A molécula IrN também tem como estado fundamental o estado $^1\Sigma^+$ com o estado X sendo descrito pela configuração $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4$ [137–139]. Novamente, os orbitais moleculares de valência do IrN são parecidos com os do CoN.

De acordo com Harrison [17], a ligação tripla poderia ser formada pela configuração

do estado fundamental do Co ($^4F - 3d^7 4s^2$) ou do estado excitado ($^4P - 3d^8 4s^1$), com o termo 4P dominando a função de onda molecular do estado fundamental do CoN, porque a configuração $\delta^4 \pi_x \pi_y$ é sua componente principal (80%). Assim, é razoável supor que a população do orbital $3d$ será entre oito (puro $^4P - 3d^8 4s^1$) e sete (puro $^4F - 3d^7 4s^2$), com a correspondente população dos orbitais $4s$ entre um e dois. A análise populacional de Mulliken para o estado fundamental ((Co/N): $4s^{1,22} 4p_\sigma^{0,09} 3d_\sigma^{1,49} 3d_{x^2-y^2}^{1,90} 3d_{xy}^{1,90} 3d_{\pi_x}^{1,03} 3d_{\pi_y}^{1,03} / 2s^{1,92} 2p_\sigma^{1,39} 2p_{\pi_x}^{0,97} 2p_{\pi_y}^{0,97}$) indica que os orbitais $3d$ e $4s$ são ocupados, respectivamente, por 7,35 e 1,22 elétrons. O mesmo comportamento é observado para o NiC [29, 132] e RhN. Para o RhN, é interessante lembrar que ele não apenas se dissocia no canal atômico de dissociação fundamental ($^4F - 4d^8 5s^1 + ^4S^0 - 2s^2 2p^3$), mas ele também pode ser obtido dos canais de dissociação excitados ($^4F - 4d^8 5s^1 + ^4S^0 - 2s^2 2p^3$ ou $^2D - 4d^9 + ^4S^0 - 2s^2 2p^3$) [133].

Ao redor da distância de ligação ($R_e = 1,561 \text{ \AA}$), o momento de dipolo do estado $X^1\Sigma^+$ é computado como 2,37 D ($\text{Co}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$), o que indica que é mais polar que o isovalente, RhN, para o qual o momento de dipolo foi computado como 2,08 D [133].

O estado eletrônico excitado mais baixo do CoN é o $a^3\Phi$ (veja Tabela 8.1 e Figura 8.1), localizado a 5,5 kcal/mol acima do estado $X^1\Sigma^+$. Com uma distância de ligação de 1,632 Å e $\omega_e = 826 \text{ cm}^{-1}$, o estado $a^3\Phi$ dissocia-se no canal atômico fundamental, com uma energia de dissociação equivalente a 1,73 eV; o momento de dipolo (μ) computado é 2,77 D. Ao redor de sua distância de ligação, a função de onda MRCI para o estado $a^3\Phi$ é $(0,79)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^3 4\pi^1$, que se origina do estado fundamental quando um elétron é excitado do orbital não-ligante 1δ para o orbital antiligante 4π , ou seja, $1\delta \rightarrow 4\pi$. Esta excitação resulta em aumento da distância internuclear de equilíbrio e diminuição da energia de excitação quando comparamos com o estado fundamental (Tabela 8.1). A distribuição atômica de Mulliken para o estado $a^3\Phi$ pode ser descrita como: $4s^{1,23} 4p_\sigma^{0,09} 3d_\sigma^{1,52} 3d_{x^2-y^2}^{1,44} 3d_{xy}^{1,51} 3d_{\pi_x}^{1,36} 3d_{\pi_y}^{1,34} / 2s^{1,91} 2p_\sigma^{1,29} 2p_{\pi_x}^{1,05} 2p_{\pi_y}^{1,02}$. De uma maneira geral, a ligação no estado $a^3\Phi$ pode ser vista como três fortes ligações de dois elétrons (8σ e 3π), um elétron em um orbital antiligante (4π) e cinco elétrons localizados no átomo de Co, sendo dois no orbital 9σ e 3 elétrons nos orbitais 1δ . É importante mencionar que os resultados MS-CASPT2 (Tabela 8.1) estão em boa concordância com os resultados MRCI, sendo que os resultados MS-CASPT2 diferem em 0,019 Å na distância de ligação, na frequência de vibração 100 cm^{-1} maior e 3 kcal/mol na energia de excitação.

Os cálculos MRCI de Yamaki *et al.* [67] (veja Tabela 8.1) colocam o estado $a^3\Phi$ 9,0 kcal/mol acima do estado X, enquanto que o cálculo MRCI+Q o coloca apenas 1,3 kcal/mol mais alto que o estado fundamental do CoN. Um estado $^3\Phi$ também foi

encontrado por nós no NiC [30] ($T_e = 30,6$ kcal/mol, $R_e = 1,748$ Å, $\omega_e = 673$ cm $^{-1}$ e $D_e = 1,66$ eV), sendo o quarto estado eletrônico excitado do NiC. Até onde sabemos, não há nenhuma menção de um estado $^3\Phi$ para o RhN. Por outro lado, resultados de cálculos CASSCF/ICMRCI para a espécie isovalente IrN, reportados por Ram *et al.* [139], mostram que há um estado $^3\Phi$, descrito por uma função de onda MRCI dominada pela configuração (79%) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^3 2\pi^1$, localizado (T_0) 31,3 kcal/mol acima do estado X, com $R_e = 1,700$ Å e $\omega_e = 971$ cm $^{-1}$, que o faz ser o segundo estado excitado.

O segundo estado excitado do CoN é o estado $b^3\Pi$ (veja Tabela 8.1 e Figura 8.1), que também se dissocia em fragmentos atômicos no estado fundamental, e se localiza 6,5 kcal/mol acima do estado X. Sua distância internuclear de equilíbrio é 1,618 Å, $D_e = 1,69$ eV, $\mu = 2,78$ D e $\omega_e = 862$ cm $^{-1}$). Como pode ser visto da Tabela 8.1, os resultados MS-CASPT2 também seguem a mesma tendência do que a do $^3\Phi$, ou seja, distância de ligação um pouco mais curta (0,014 Å), energia de excitação maior (3 kcal/mol) e frequência vibracional um pouco mais alta (100 cm $^{-1}$).

A função de onda para o estado $b^3\Pi$, ao redor de sua distância de equilíbrio, é similar a do estado $a^3\Phi$, mas com diferente acoplamento de momento angular. A configuração principal é (0,80) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^3 4\pi^1$, que é obtida do estado fundamental quando um elétron é excitado do orbital não-ligante 1δ para o orbital antiligante 4π , ou seja, $1\delta \rightarrow 4\pi$. De acordo com nossos resultados, a população de Mulliken é $4s^{1,23} 4p_{\sigma}^{0,09} 3d_{\sigma}^{1,51} 3d_{x^2-y^2}^{1,55} 3d_{xy}^{1,45} 3d_{\pi_x}^{1,33} 3d_{\pi_y}^{1,33} / 2s^{1,91} 2p_{\sigma}^{1,27} 2p_{\pi_x}^{1,03} 2p_{\pi_y}^{1,07}$, similar a do estado $a^3\Phi$.

O estado $b^3\Pi$ também foi investigado por Yamaki *et al.* [67] e Andrews *et al.* [66] (Tabela 8.1). No nível MRCI com excitações simples e duplas, Yamaki *et al.* localizaram-no 8,8 kcal/mol acima do estado fundamental. Entretanto, depois de estimar o efeito das excitações de maior ordem através das correções de Davidson, encontraram o estado b 0,8 kcal/mol acima do estado fundamental. Os resultados DFT de Andrews *et al.* colocaram o estado $b^3\Pi$ 1 kcal/mol abaixo do estado $X^1\Sigma^+$, contrastando com os resultados MRCI apresentados anteriormente. Em relação à espécie isoeletrônica NiC também encontramos um estado excitado de simetria $^3\Pi$ [30], 22,5 kcal/mol acima do correspondente estado fundamental. Concluímos que os estados excitados mais baixos do CoN estão mais próximos do estado fundamental do que os correspondentes estados excitados do NiC. Para a espécie isovalente RhN, um estado $^3\Pi$ também foi encontrado por Shim *et al.* [133] no nível CASSCF, com inclusão dos efeitos relativísticos, como o estado eletrônico excitado mais baixo, 5,2 kcal/mol acima do estado fundamental com $R_e = 1,676$ Å, $\omega_e = 910$ cm $^{-1}$ e $D_e = 1,51$ eV. Ao redor da distância internuclear de equilíbrio, o estado $^3\Pi$ do RhN é descrito pela configu-

ração $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^3 2\pi^1$. O estado $^3\Pi$ do RhN foi observado experimentalmente em 1998 [134] por espectroscopia fotoeletrônica de ânions. Para a outra espécie isovalente, IrN, Ram *et al.* [139], com o auxílio dos métodos CASSCF/ICMRCI e resultados experimentais de emissão e absorção, determinaram que o estado eletrônico mais baixo é o estado $a^3\Pi$, 22,9 kcal/mol acima do estado fundamental com constantes espectroscópicas teóricas ($R_e = 1,658 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 984 \text{ cm}^{-1}$) e experimentais ($R_e = 1,673 \text{ \AA}$, $\omega_e = 1.009 \text{ cm}^{-1}$) em boa concordância; a função de onda para esse estado do IrN é descrita por: $(44\%)1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^4 1\delta^4 2\pi^1 + (34\%)1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^3 2\pi^1$.

O próximo estado excitado é o $c^5\Delta$ (Tabela 8.1), 8,4 kcal/mol acima do estado fundamental, com distância de ligação (R_e) de 1,064 Å, $\omega_e = 862 \text{ cm}^{-1}$, $\mu = 3,48 \text{ D}$ e energia de dissociação em relação aos fragmentos atômicos $\text{Co}(^4F) + \text{N}(^4S^0)$ de 1,61 eV. A configuração principal para a função de onda MRCI é $(0,83)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^3 4\pi^2$ e é obtida do estado fundamental através de uma excitação dupla ($9\sigma, 1\delta \rightarrow 4\pi$), ou seja, uma transferência de carga dos orbitais ligantes e não-ligantes (9σ e 1δ) centrados no Co para o orbital antiligante 4π centrado majoritariamente no átomo de N. Como ocorreu transferência de carga do orbital ligante para o antiligante, a ligação química no estado $c^5\Delta$ deve ser enfraquecida quando comparada a do estado fundamental, resultando em uma diminuição da energia de ligação (de 1,91 para 1,61 eV). A ligação química no estado $c^5\Delta$ é formada por três fortes ligações de pares de elétrons (8σ e 3π), dois elétrons no orbital antiligante 4π , quatro elétrons localizados no átomo de Co, um no VMO 9σ e três nos VMOs 1δ e um par de elétrons no átomo de N (orbital 7σ); a análise populacional de Mulliken é: $4s^{0,89} 4p_{\sigma}^{0,11} 3d_{\sigma}^{1,18} 3d_{\delta+}^{1,00} 3d_{\delta-}^{1,96} 3d_{\pi_x}^{1,58} 3d_{\pi_y}^{1,58} / 2s^{1,90} 2p_{\sigma}^{0,97} 2p_{\pi_x}^{1,24} 2p_{\pi_y}^{1,24}$. Mais uma vez a concordância entre os resultados MRCI e MS-CASPT2 é boa, sendo que para o MS-CASPT2 a distância de ligação é 0,032 Å mais curta, a frequência de vibração é 117 cm^{-1} maior e a energia de excitação é 1,4 kcal/mol maior.

O estado $c^5\Delta$ foi sugerido como o estado fundamental por Andrews *et al.* [66]; com base em cálculos DFT, os autores reportaram que o estado $^5\Delta$ localizava-se 6,0 kcal/mol abaixo do estado $^1\Sigma^+$, com $R_e = 1,588 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 859 \text{ cm}^{-1}$. Em 2000, os cálculos MRCI feitos por Yamaki *et al.* [67] o colocaram 4,2 kcal/mol abaixo do estado $^1\Sigma^+$; mesmo no nível MRCI+Q, o estado $c^5\Delta$ ($R_e = 1,622 \text{ \AA}$, $\omega_e = 818 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 2,284 \text{ eV}$) foi encontrado 2,7 kcal/mol abaixo do estado $X^1\Sigma^+$. Entretanto, quando cálculos do tipo MRCPA foram utilizados para se calcular a energia dos estados $^5\Delta$ e $^1\Sigma^+$ no ponto de mínimo obtido com o cálculo MRCI+Q, a correta ordem dos estados foi obtida. É interessante mencionar que os valores de T_e calculados com o método MRCPA foram obtidos com a distância internuclear MRCI+Q e não com o método MRCPA e,

portanto, seus valores podem ser considerados só como estimativas. Além disso, os efeitos relativísticos que não foram incluídos nos cálculos MRCPA de Yamaki *et al.* [67], podem ter influências diferentes em diferentes estados. Os nossos resultados não apenas conseguem obter a ordem energética correta dos estados, como também fornecemos curvas de energia potencial confiáveis para vários estados eletrônicos do CoN, que não foi possível anteriormente. Comparações com a espécie isovalente, NiC, e isoeletrônicas, RhN e IrN, não foram possíveis porque os estados quintetos não foram estudados nessas espécies.

Os próximos dois estados excitados incluídos em nosso trabalho são o $A^1\Phi$ e o $B^1\Pi$. O estado $A^1\Phi$ foi encontrado por nós 12,94 kcal/mol acima do fundamental, com $R_e = 1,671$ Å, $\omega_e = 729$ cm $^{-1}$, $D_e = 1,41$ eV e $\mu = 2,46$ D, em relação ao canal atômico fundamental de dissociação. A configuração líder ao redor da distância de ligação é: $(0,74)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^3 4\pi^1$ com a seguinte distribuição atômica de Mulliken $4s^{1,24} 4p_{\sigma}^{0,09} 3d_{\sigma}^{1,40} 3d_{x^2-y^2}^{1,47} 3d_{xy}^{1,49} 3d_{\pi_x}^{1,44} 3d_{\pi_y}^{1,43} / 2s^{1,91} 2p_{\sigma}^{1,39} 2p_{\pi_x}^{0,97} 2p_{\pi_y}^{0,97}$.

Dessa forma, relativo ao estado fundamental, o estado $A^1\Phi$ surge da promoção de um elétron do orbital 1δ para o orbital 4π , como observado para o estado $a^3\Phi$. Para a espécie isovalente NiC, o estado $B^1\Phi$ foi encontrado por nós a 29,0 kcal/mol acima do estado fundamental, que o coloca como o terceiro estado eletrônico do NiC. Do que sabemos, não há nenhum estado $^1\Phi$ para o RhN. Para o IrN, entretanto, os cálculos CASSCF/ICMRCI feitos por Ram *et al.* [139], colocaram o estado $^1\Phi$ 37 kcal/mol acima do estado fundamental, caracterizando-o como o terceiro estado eletrônico excitado do IrN, dominado pela configuração (80%) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^3 2\pi^1$.

O último estado eletrônico excitado do CoN incluído nesse trabalho é o $B^1\Pi$, que está 19,64 kcal/mol acima do estado fundamental, com $R_e = 1,630$ Å, $\omega_e = 670$ cm $^{-1}$, $D_e = 1,12$ eV e $\mu = 2,66$ D. Em relação ao seu estado parental, $X^1\Sigma^+$, o estado $B^1\Pi$ é caracterizado majoritariamente pela transferência de um único elétron do VMO 1δ para o VMO 4π , com a função de onda MRCI sendo descrita por duas configurações: $(0,62)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^3 4\pi^1 + (0,44)7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^4 4\pi^1$. As ligações químicas para os estados $A^1\Phi$ e $B^1\Pi$ são semelhantes àsquelas descritas para os estados $a^3\Phi$ e o $b^3\Pi$.

Em comparação com outras espécies, identificamos um estado excitado $^1\Pi$ no NiC [30], localizado 26,9 kcal/mol acima do estado fundamental, com $R_e = 1,773$ Å, $\omega_e = 539$ cm $^{-1}$ e $D_e = 1,82$ eV; é o segundo estado excitado do NiC. O RhN também apresenta um estado $^1\Pi$, de acordo com os resultados CASSCF de Shim *et al.* [133], localizado 12,2 kcal/mol acima do estado fundamental, com $R_e = 1,698$ Å e $\omega_e = 837$ cm $^{-1}$, sendo caracterizado como o segundo estado excitado do RhN. A existência desse estado

foi confirmada experimentalmente por espectroscopia de fotoelétron de ânions [134] e por espectroscopia eletrônica em fase gasosa [136], cujos resultados apontam para um $T_e = 11,2$ kcal/mol acima do estado X. Vários autores [137,140] reportaram a existência de um estado excitado $^1\Pi$ no IrN, localizado próximo de 15.200 cm^{-1} acima do estado fundamental; mais recentemente, Ram *et al.* [138] encontraram outro estado excitado a 13.100 cm^{-1} acima do estado fundamental, que os autores chamaram de $A'^1\Pi$.

A descrição MS-CASPT2 dos estados $A^1\Phi$ e $B^1\Pi$ é muito parecido àquela obtida com o método MRCl. As distâncias internucleares de equilíbrio MS-CASPT2 são $0,045\text{ Å}$ ($A^1\Phi$) e $0,024\text{ Å}$ ($B^1\Pi$) mais curtas, as frequências vibracionais são 108 e 80 cm^{-1} mais altas para os estados $A^1\Phi$ e $B^1\Pi$ respectivamente e as correspondentes energias de excitação são $1,2$ ($A^1\Phi$) e $0,5$ ($B^1\Pi$) kcal/mol mais baixas do que os valores obtidos com o método MRCl.

8.1.2 A transição eletrônica $B^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$

As posições das linhas (LP), fatores de Franck-Condon ($q_{v',v''}$), coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$), coeficientes de Einstein total ($A_{v'}$) e tempos de vida radioativa ($\tau_{v'}$) de vários níveis vibracionais do estado eletrônico $B^1\Pi$ do CoN estão mostrados na Tabela 8.3 para a região entre $1,4 \leq R \leq 1,9\text{ Å}$, que corresponde a região de Franck-Condon. O comportamento da função momento de dipolo de transição eletrônico (TDM) está mostrada na Figura 8.3 e pode ser analisada lembrando-se da natureza configuracional dos estados envolvidos na transição $B^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$. Há, basicamente, duas excitações envolvidas durante o processo de transição; uma correspondendo a uma excitação do orbital 1δ para o orbital 4π e a outra é uma excitação do 9σ para o 4π . Como discutido antes, os dois orbitais (1δ e 4π) estão centrados no átomo de Co, enquanto o 4π é polarizado em direção ao N, indicando que durante a transição $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ há uma transferência de carga do Co para o N. Assim, na região de Franck-Condon, as integrais de sobreposição eletrônicas entre os orbitais moleculares mais relevantes para a descrição do processo diminui quando a distância internuclear aumenta, explicando o comportamento da TDM.

Baseado nos fatores de Franck-Condon (Tabela 8.3), uma conclusão geral que tiramos da análise desses dados é que vários níveis vibracionais do estado $B^1\Pi$ podem ser populados do nível vibracional $v'' = 0$ do estado X, com especial ênfase para os níveis $v' = 0$ ($q_{0,0} = 0,5471, 6.747\text{ cm}^{-1}$) e $v' = 1$ ($q_{1,0} = 0,3359, 7.421\text{ cm}^{-1}$). Em resumo, as bandas de absorção mais intensas originadas do estado $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$ são ($q_{v',v''}$):

Tabela 8.3: Posições das linhas (LP em cm^{-1}), fatores de Franck-Condon ($q_{v',v''}$), coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$ em s^{-1}), coeficientes de Einstein total ($A_{v'}$) e tempo de vida radioativa (τ , em μs) de vários níveis vibracionais v' do estado $B^1\Pi$ do CoN.

v''/v'		$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
	LP	6747, 25	7421, 36	8096, 27	8769, 75	9439, 61	10104, 01
0	$q_{v',v''}$	0, 5471	0, 3359	0, 0979	0, 0171	0, 0018	0, 0001
	$A_{v',v''}$	1, 726(4)	1, 851(4)	9, 202(3)	2, 732(3)	5, 161(2)	5, 969(1)
	LP	5843, 10	6517, 21	7192, 12	7865, 60	8535, 46	9199, 85
1	$q_{v',v''}$	0, 3228	0, 0877	0, 3308	0, 1937	0, 0548	0, 0092
	$A_{v',v''}$	4, 283(3)	2, 458(3)	1, 551(4)	1, 547(4)	7, 396(3)	2, 148(3)
	LP	4953, 71	5627, 82	6302, 73	6976, 21	7646, 07	8310, 46
2	$q_{v',v''}$	0, 1046	0, 3055	0, 0001	0, 2109	0, 2429	0, 1059
	$A_{v',v''}$	5, 484(2)	3, 330(3)	1, 142(0)	8, 618(3)	1, 667(4)	1, 219(4)
	LP	4076, 76	4750, 87	5425, 78	6099, 26	6769, 12	7433, 52
3	$q_{v',v''}$	0, 0220	0, 1964	0, 1927	0, 0450	0, 0910	0, 2354
	$A_{v',v''}$	3, 945(1)	8, 280(2)	1, 739(3)	6, 504(2)	3, 364(3)	1, 399(4)
	LP	3209, 38	3883, 49	4558, 40	5231, 88	5901, 74	6566, 13
4	$q_{v',v''}$	0, 0031	0, 0616	0, 2407	0, 0862	0, 1070	0, 0194
	$A_{v',v''}$	1, 586(0)	8, 501(1)	8, 187(2)	6, 519(2)	1, 396(3)	7, 370(2)
	LP	2351, 42	3025, 53	3700, 44	4373, 92	5043, 78	5708, 18
5	$q_{v',v''}$	0, 0003	0, 0114	0, 1087	0, 2412	0, 0210	0, 1382
	$A_{v',v''}$	2, 668(-2)	4, 190(0)	1, 164(2)	6, 610(2)	1, 382(2)	1, 553(3)
	LP	1504, 95	2179, 06	2853, 97	3527, 45	4197, 31	4861, 71
6	$q_{v',v''}$	0, 0001	0, 0013	0, 0255	0, 1548	0, 2125	0, 0001
	$A_{v',v''}$	1, 120(-4)	8, 401(-2)	6, 764(0)	1, 291(2)	4, 679(2)	1, 754(0)
	LP	674, 21	1348, 32	2023, 23	2696, 71	3366, 57	4030, 97
7	$q_{v',v''}$	0, 0000	0, 0000	0, 0033	0, 0444	0, 1927	0, 1684
	$A_{v',v''}$	1, 438(-6)	1, 974(-4)	1, 449(-1)	8, 514(0)	1, 249(2)	2, 999(2)
$Q_{v'}$		1, 0000	0, 9998	0, 9997	0, 9933	0, 9909	0, 9980
$A_{v'}$		22132, 46	25215, 28	27394, 15	28920, 14	30082, 43	31097, 57
$t_{v'}$		45, 2	39, 7	36, 5	34, 6	33, 2	32, 2

Figura 8.3: Função momento de transição de dipolo (TDM) para o sistema $B^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ do CoN.

$q_{0,0} > q_{1,0} > q_{2,0} > q_{3,0}$; as bandas mais intensas independente do nível vibracional são: $q_{0,0}$ (6.747 cm^{-1}) $> q_{1,0}$ (7.421 cm^{-1}) $> q_{2,1}$ (7.192 cm^{-1}) $> q_{0,1}$ (5.843 cm^{-1}) $> q_{1,2}$ (5.628 cm^{-1}) $> q_{4,2}$ (7.646 cm^{-1}). Seguindo o mesmo raciocínio semiquantitativo baseado nos fatores de FC, percebemos que, durante o processo de emissão, o nível vibracional $v'' = 0$ do estado $X^1\Sigma^+$ pode ser populado de $v' = 0 - 2$, na seguinte ordem: $q_{0,0} > q_{1,0} > q_{2,0}$.

Os coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$) na Tabela 8.3 fornecem uma análise mais quantitativa da transição eletrônica $B^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$. De acordo com a intensidade relativa prevista pelos coeficientes $A_{v',v''}$, o nível vibrônico $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$ pode ser populado do $v' = 0 - 5$, com a seguinte ordem de intensidades: $A_{1,0} > A_{2,0} > A_{3,0} > A_{4,0} > A_{5,0}$; esta sequência difere da indicada pelos fatores de Franck–Condon no parágrafo anterior. Para o nível vibracional $X^1\Sigma^+(v'' = 1)$, os coeficientes sugerem a seguinte ordem de intensidades: $A_{2,1} \sim A_{3,1} > A_{4,1} > A_{0,1} > A_{1,1}$. O tempo de vida radioativa ($\tau_{v'}$) para o nível vibrônico $B^1\Pi(v' = 0)$ é $\tau_0 = 45,2 \text{ } \mu\text{s}$, se tornando menor conforme v' aumenta ($39,7, 36,5, 34,6$ e $33,2 \text{ } \mu\text{s}$) para $v' = 1 - 4$, respectivamente.

8.1.3 Conclusão

Os estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$, $a^3\Phi$, $b^3\Pi$, $c^5\Delta$, $A^1\Phi$ e $B^1\Pi$ do CoN foram estudados, pela primeira vez, por métodos multiconfiguracionais de alto nível (MRCI e MS–CASPT2). Ao contrário dos resultados anteriores (DFT e MRCI), nossos cálculos apontam que o estado fundamental seja o estado $X^1\Sigma^+$ e suas constantes espectroscópicas possuam boa concordância com as experimentais. A ordem dos estados obtida pelos dois métodos foi a mesma. A transição eletrônica $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ foi estudada por meio de fatores de Franck–Condon, coeficientes de Einstein total e parcial e tempo de vida radioativa.

8.2 MnN

Os possíveis estados eletrônicos formados pelos primeiros canais atômicos de dissociação foram obtidos através das regras de Wigner–Witmer [79], e estão expostos na Tabela 8.4. As constantes espectroscópicas estão apresentadas na Tabela 8.5. As curvas de energia potencial estão mostradas na Figura 8.2.

Tabela 8.4: Estados eletrônicos mais baixos formados pelos 4 primeiros canais atômicos de dissociação do MnN.

Estados Atômicos	Estados Moleculares	T_e (cm^{-1}) ^{a)}
$\text{Mn}(^6\text{S}) + \text{N}(^4\text{P}^0)$	$3,5,7,9\{\Sigma^- \text{ e } \Pi\}$	0
$\text{Mn}(^6\text{D}) + \text{N}(^4\text{P}^0)$	$3,5,7,9\{\Phi, \Delta(2), \Pi(3), \Sigma^+(2) \text{ e } \Sigma^-\}$	17.398
$\text{Mn}(^8\text{P}^0) + \text{N}(^4\text{P}^0)$	$5,7,9,11\{\Sigma^-, \Sigma^+(2) \text{ e } \Pi(2)\}$	18.546
$\text{Mn}(^6\text{S}) + \text{N}(^2\text{D}^0)$	$5,7\{\Sigma^-, \Pi \text{ e } \Delta\}$	19.229

^{a)}Referência [80].**Tabela 8.5:** Constantes espectroscópicas teóricas e experimentais dos estados eletrônicos da molécula MnN.

Estado	T_e (cm^{-1})	R_e (Å)	D_e (eV)	ω_e (cm^{-1})	μ (D)
$X^3\Sigma^-$		1,631	2,15	800	0,99
		1,522 ^{a)}		820 ^{a)}	
$a^5\Pi$	4.193	1,606		855	2,85
	-280 ^{a)}	1,636 ^{a)}		706 ^{a)}	
		1,632 ^{b)}	2,22 ^{b)}	704 ^{b)}	
$A^3\Delta$	9.283	1,534		1.007	1,90
$b^5\Sigma^-$	9.312	1,798		604	2,59
$c^7\Sigma^-$	12.184	1,979		521	2,87
$B^3\Pi$	13.335	1,599		916	2,21
$d^5\Sigma^-$	13.819	1,798		525	2,27
$e^7\Pi$	14.403	1,811		516	2,55
$f^7\Sigma^-$	18.594	2,034		538	3,01
$C^3\Sigma^-$	21.319	1,645		830	1,82
$g^5\Pi$	21.452	1,758		638	2,39
$h^7\Sigma^-$	22.750	1,674		1057	2,25
$i^7\Delta$	23.735	1,967		504	2,84
$j^7\Pi$	24.442	1,908		571	2,81
$k^5\Delta$	24.681	1,737		771	2,22
$l^5\Pi$	30.318	1,723		844	2,38

^{a)}Ref . [68]. ^{b)}Ref . [69]

8.2.1 Os estados $X^3\Sigma^-$ e $a^5\Pi$

O estado fundamental do MnN foi calculado por nós como sendo $X^3\Sigma^-$ (veja Tabela 8.5 e Figura 8.2), com uma distância internuclear de equilíbrio (R_e) de 1,631 Å, energia de dissociação de 2,15 eV, frequência harmônica de vibração (ω_e) de 800 cm^{-1} e momento de dipolo (μ) de 0,99 D ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$). O estado eletrônico $a^5\Pi$ foi encontrado a 4.193 cm^{-1} , acima do estado fundamental (veja Tabela 8.5 e Figura 8.2), com $R_e = 1,606$ Å, $\omega_e = 855$ cm^{-1} e $\mu = 2,85$ D. Como dito anteriormente, para o caso do CoN [70], o método DFT não foi capaz de reproduzir a ordem correta dos estados eletrônicos. De acordo com os resultados DFT de Andrews *et al.* [68] e Wu [69], o estado fundamental do MnN deveria ser um estado $^5\Pi$, 280 cm^{-1} mais estável que o estado eletrônico tripleto mais baixo (veja Tabela 8.5). É também curioso o fato dos métodos DFT conseguirem produzir resultados confiáveis para a distância de equilíbrio e para a frequência de vibração, mesmo se a natureza do estado estiver errada.

O estado fundamental ($X^3\Sigma^-$) pode ser descrito por uma única configuração eletrônica:

$$|X^3\Sigma^-\rangle = (0, 71) |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^2 \rangle,$$

sendo os orbitais moleculares de valência (VMO) 7σ , 8σ , 9σ , 3π e 1δ os mais relevantes para descrever a estrutura molecular e a ligação química nesse mononitreto (veja Figura 8.4). Os orbitais 5σ , 6σ e 2π são, essencialmente, orbitais atômicos $3s$, $3p_z$ e $3p_{x,y}$, respectivamente. O orbital 7σ , ao redor da distância de equilíbrio do estado fundamental, é descrito como uma combinação ligante formada pela combinação linear dos orbitais atômicos $2s$ do N e $3p_z$ do Mn, com predomínio do orbital $2s$ do átomo de N. Como será mostrado abaixo, o orbital 7σ é duplamente ocupado em todos os estados eletrônicos incluídos nesse trabalho; além disso, a análise populacional de Mulliken para o orbital atômico $2s$ do N indica uma ocupação próxima de dois. Dessa forma, podemos descrever o orbital 7σ como sendo um orbital não-ligante localizado no átomo de N. O VMO 8σ é um orbital ligante formado pela combinação dos orbitais $2p_z$ do N e $3d_{\sigma}$ do Mn e o orbital 9σ é basicamente o orbital atômico $4s$ do Mn. Acreditamos que não seja provável a formação de uma ligação $\sigma\sigma$ devido ao tamanho relativo dos orbitais atômicos $4s$ e $3d$ e, também, pela alta energia necessária para a promoção $4s \rightarrow 3d$ ($\sim 2,1$ eV), visando preparar a camada $4s$ para a ligação. O orbital molecular 1δ corresponde a um orbital atômico centrado no átomo de Mn, correspondente aos orbitais $3d_{x^2-y^2}(3d_{\delta+})$ e $3d_{xy}(3d_{\delta-})$; portanto, um orbital não-ligante. O orbital 3π é uma combinação ligante entre os orbitais $3d_{\pi}$ ($3d_{xz}$ e $3d_{yz}$) e $2p_{\pi}$ ($2p_x$ e $2p_y$) dos átomos

de Mn e N, respectivamente; o VMO 4π é o orbital antiligante correspondente. Em resumo, a ligação química do estado fundamental do MnN é muito parecida àquelas observadas nos primeiros metais de transição, isto é, uma ligação tripla com um par de elétrons isolados sobre o átomo de N e o restante dos elétrons localizados sobre o átomo do metal.

Figura 8.4: Orbitais moleculares de valência do MnN.

A ligação no estado X também pode ser analisada através das populações atômicas de Mulliken, que ao redor da distância internuclear de equilíbrio é: (Mn/N) $4s^{1,17}4p_{\sigma}^{0,20}$

$$3d_{\sigma}^{1,22}3d_{\delta}^{2,00}3d_{\pi}^{1,95}/2s^{1,91}2p_{\sigma}^{1,48}2p_{\pi}^{1,98}.$$

A função de onda para o estado $a^5\Pi$ é descrita pela configuração $|a^5\Pi\rangle = (0,75)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 4\pi^1 1\delta^2\rangle$, derivada do estado $X^3\Sigma^-$, excitando-se um elétron do orbital não-ligante 9σ para o antiligante 4π ($9\sigma \rightarrow 4\pi$). As distribuições atômicas de Mulliken são: (Mn/N) $4s^{0,79}4p_{\sigma}^{0,20}3d_{\sigma}^{1,04}3d_{\delta}^{2,00}3d_{\pi}^{2,24}/2s^{1,91}2p_{\sigma}^{1,05}2p_{\pi}^{2,62}$.

8.2.2 Os estados tripletos

Além do estado fundamental, os estados $A^3\Delta$, $B^3\Pi$ e $C^3\Sigma^-$ são os outros estados tripletos incluídos nesse trabalho. O estado $A^3\Delta$, descrito pela função de onda dominada pela configuração $(0,86)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^3\rangle$, está localizado a (T_e) 9.283 cm^{-1} acima do estado fundamental. Obtido a partir do estado fundamental por uma única excitação do orbital 9σ para o 1δ , sua distância internuclear de equilíbrio é $1,534\text{ \AA}$, com uma frequência harmônica de vibração de 1.007 cm^{-1} e $\mu = 1,90\text{ D}$. Este estado é o segundo estado eletrônico excitado do MnN e está bem separado do estado fundamental. A distribuição atômica de Mulliken para o estado $A^3\Delta$ é: (Mn/N) $4s^{0,79}4p_{\sigma}^{0,20}3d_{\sigma}^{0,94}3d_{\delta}^{2,96}3d_{\pi}^{1,59}/2s^{1,90}2p_{\sigma}^{1,15}2p_{\pi}^{2,34}$.

Os estados eletrônicos $B^3\Pi$ e $C^3\Sigma^-$ estão localizados (T_e) em 13.335 cm^{-1} e 21.319 cm^{-1} , respectivamente, acima do estado fundamental. Com $R_e = 1,599\text{ \AA}$, $\omega_e = 916\text{ cm}^{-1}$ e $\mu = 2,21\text{ D}$ ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$), o estado $B^3\Pi$ é obtido do estado $X^3\Sigma^-$, excitando-se um elétron do orbital 9σ para o 4π ($9\sigma \rightarrow 4\pi$), sendo que a configuração $(0,76)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 4\pi^1 1\delta^2\rangle$ domina sua função de onda. A população de Mulliken é dada por: (Mn/N) $4s^{0,80}4p_{\sigma}^{0,23}3d_{\sigma}^{1,04}3d_{\delta}^{2,00}3d_{\pi}^{2,27}/2s^{1,90}2p_{\sigma}^{1,01}2p_{\pi}^{2,60}$. O estado $C^3\Sigma^-$ está (T_e) 21.319 cm^{-1} acima do estado fundamental, com $R_e = 1,645\text{ \AA}$, $\omega_e = 916\text{ cm}^{-1}$ e momento de dipolo de $1,82\text{ D}$ ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$). Sua função de onda é dominada pela configuração $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 10\sigma^1 1\delta^2\rangle$, tratando-se de uma excitação do tipo $9\sigma \rightarrow 10\sigma$. A análise populacional de Mulliken correspondente é: (Mn/N) $4s^{0,86}4p_{\sigma}^{0,25}3d_{\sigma}^{1,49}3d_{\delta}^{2,00}3d_{\pi}^{1,80}/2s^{1,91}2p_{\sigma}^{1,45}2p_{\pi}^{2,13}$.

8.2.3 Os estados quintetos

Os estados quintetos investigados por nós, além do estado $a^5\Pi$ descrito acima, são: $b^5\Sigma^-$, $d^5\Sigma^-$, $g^5\Pi$, $k^5\Delta$ e $l^5\Pi$.

O estado $b^5\Sigma^-$ é o segundo estado excitado quinteto, 9.312 cm^{-1} acima (T_e) do estado fundamental. Pelos dados mostrados na Tabela 8.5 e pelas curvas de energia potencial mostradas na Figura 8.2, percebe-se que se encontra bem separado do grupo formado pelos estados $X^3\Sigma^-$ e $a^5\Pi$. A distância internuclear de equilíbrio é $1,798\text{ \AA}$,

a frequência harmônica de vibração (ω_e) 604 cm^{-1} e o momento de dipolo (μ) $2,59 \text{ D}$ ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$). Sua função de onda é caracterizada por três configurações dominantes, com aproximadamente a mesma contribuição: $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^4 10\sigma^2 1\delta^2 \rangle$, $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^3 10\sigma^2 1\delta^2 4\pi^1 \rangle$ e $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^2 10\sigma^2 1\delta^2 4\pi^2 \rangle$. Da análise populacional de Mulliken, a seguinte população atômica é encontrada: $4s^{0,92} 4p_{\sigma}^{0,29} 3d_{\sigma}^{1,07} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,06} / 2s^{1,93} 2p_{\sigma}^{1,78} 2p_{\pi}^{1,88}$.

Os próximos dois estados quintetos (Figura 8.2 e Tabela 8.5) são os estados $d^5\Sigma^-$ e $g^5\Pi$, (T_e) 13.819 cm^{-1} e 21.452 cm^{-1} , respectivamente. O estado $d^5\Sigma^-$ é caracterizado por uma distância internuclear de equilíbrio de $1,798 \text{ \AA}$, um momento de dipolo de $2,27 \text{ D}$ ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$) e $\omega_e = 525 \text{ cm}^{-1}$. A configuração $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 10\sigma^2 1\delta^2 4\pi^1 \rangle$ é a mais relevante para a descrição desse estado, sendo que outras duas configurações, $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^1 10\sigma^2 1\delta^2 4\pi^3 \rangle$ e $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^2 10\sigma^2 1\delta^2 4\pi^2 \rangle$, contribuem em menor extensão. A distribuição de Mulliken é: (Mn/N) $4s^{1,09} 4p_{\sigma}^{0,22} 3d_{\sigma}^{1,07} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,02} / 2s^{1,92} 2p_{\sigma}^{1,68} 2p_{\pi}^{1,91}$. Para o estado $g^5\Pi$ temos $R_e = 1,758 \text{ \AA}$, $\omega_e = 638 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu = 2,39 \text{ D}$ ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$). A função de onda para este estado tem forte caráter multiconfiguracional, sendo que a configuração $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 1\delta^2 4\pi^2 \rangle$ é a mais relevante, e as configurações $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^2 4\pi^1 \rangle$, $|\dots 7\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 10\sigma^1 1\delta^2 4\pi^2 \rangle$, $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^3 10\sigma^1 1\delta^2 4\pi^2 \rangle$ e $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^3 10\sigma^1 1\delta^2 4\pi^2 \rangle$ contribuem em menor extensão. Para esse estado, encontramos as seguintes distribuições de cargas de Mulliken: (Mn/N) $4s^{0,87} 4p_{\sigma}^{0,22} 3d_{\sigma}^{1,03} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,14} / 2s^{1,90} 2p_{\sigma}^{0,97} 2p_{\pi}^{2,73}$.

Os dois últimos estados quintetos investigados nesse trabalho são o $k^5\Delta$ e o $l^5\Pi$, localizados a 24.681 cm^{-1} e 30.318 cm^{-1} acima do estado $X^3\Sigma^-$. Com respeito ao estado $k^5\Delta$, temos $R_e = 1,737 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 771 \text{ cm}^{-1}$; sua função de onda é descrita por uma única configuração, $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 10\sigma^2 1\delta^2 4\pi^1 \rangle$, e as distribuições de Mulliken são: (Mn/N) $4s^{1,11} 4p_{\sigma}^{0,20} 3d_{\sigma}^{1,13} 3d_{\delta}^{2,01} 3d_{\pi}^{1,96} / 2s^{1,92} 2p_{\sigma}^{1,61} 2p_{\pi}^{1,98}$. O estado $l^5\Pi$ é caracterizado pelas seguintes constantes espectroscópicas: $R_e = 1,723 \text{ \AA}$, $\omega_e = 844 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu = 2,38 \text{ D}$. Sua função de onda é também dominada por uma única configuração, $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 10\sigma^1 1\delta^2 4\pi^1 \rangle$, com populações atômicas, dadas por: (Mn/N) $4s^{0,89} 4p_{\sigma}^{0,21} 3d_{\sigma}^{0,97} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,20} / 2s^{1,90} 2p_{\sigma}^{1,01} 2p_{\pi}^{2,67}$.

8.2.4 Os estados heptetos

Os estados heptetos mais baixos são: $c^7\Sigma^-$, $e^7\Pi$, $f^7\Sigma^-$, $h^7\Sigma^+$, $i^7\Delta$ e $j^7\Pi$. O estado $c^7\Sigma^-$ está 12.184 cm^{-1} acima do estado X , com uma distância de equilíbrio de $1,979 \text{ \AA}$, $\omega_e = 521 \text{ cm}^{-1}$ e momento de dipolo de $2,87 \text{ D}$ ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$). Sua função de onda

é descrita por $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 1\delta^2 10\sigma^1 4\pi^1 >$ e as distribuições atômicas por: $(\text{Mn}/\text{N}) 4s^{0,91} 4p_{\sigma}^{0,33} 3d_{\sigma}^{1,09} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,04} / 2s^{1,94} 2p_{\sigma}^{1,77} 2p_{\pi}^{1,90}$.

Os estados $e^7\Pi$ e $f^7\Sigma^-$ estão muito próximos energeticamente, sendo localizados a 14.403 cm^{-1} e 18.594 cm^{-1} acima do estado fundamental, respectivamente. Pode-se descrever o estado $e^7\Pi$ pela configuração $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 1\delta^2 4\pi^2 >$ e pela análise populacional resultante: $(\text{Mn}/\text{N}) 4s^{0,84} 4p_{\sigma}^{0,25} 3d_{\sigma}^{1,01} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,12} / 2s^{1,91} 2p_{\sigma}^{0,97} 2p_{\pi}^{2,74}$. O momento de dipolo calculado é $2,55 \text{ D}$ ($\text{Mn}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$). A função de onda para o estado $f^7\Sigma^-$ é dominada por uma única configuração: $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^2 1\delta^2 4\pi^2 >$. As distribuições de carga para este estado são dadas por: $(\text{Mn}/\text{N}) 4s^{1,00} 4p_{\sigma}^{0,29} 3d_{\sigma}^{1,03} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,02} / 2s^{1,94} 2p_{\sigma}^{1,72} 2p_{\pi}^{1,90}$.

Os estados $h^7\Sigma^+$, $i^7\Delta$ e $j^7\Pi$ estão localizados em regiões de energia próximas, 22.750 , 23.735 e 24.442 cm^{-1} , respectivamente, acima do estado fundamental. As distâncias internucleares de equilíbrio são, respectivamente de $1,674$, $1,967$ e $1,908 \text{ \AA}$, sendo que as frequências de vibração são de 1.057 , 504 e 571 cm^{-1} , respectivamente. A grande diferença nos valores de ω_e é um reflexo natural da distância de equilíbrio. As funções de onda para os três estados são dominadas por uma única configuração e são representadas por: $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 1\delta^2 4\pi^2 >$, $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 1\delta^2 10\sigma^1 4\pi^1 >$ e $|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 1\delta^2 4\pi^2 >$, respectivamente. As distribuições de Mulliken são dadas, respectivamente, por: $4s^{0,80} 4p_{\sigma}^{0,23} 3d_{\sigma}^{0,83} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,36} / 2s^{1,88} 2p_{\sigma}^{0,66} 2p_{\pi}^{3,07}$, $4s^{0,90} 4p_{\sigma}^{0,33} 3d_{\sigma}^{1,01} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,04} / 2s^{1,94} 2p_{\sigma}^{1,77} 2p_{\pi}^{1,90}$ e $4s^{0,87} 4p_{\sigma}^{0,24} 3d_{\sigma}^{1,02} 3d_{\delta}^{2,00} 3d_{\pi}^{2,09} / 2s^{1,91} 2p_{\sigma}^{0,95} 2p_{\pi}^{2,78}$.

8.2.5 Conclusão

Os estados $X^3\Sigma^-$, $a^5\Pi$, $b^5\Sigma^-$, $A^3\Delta$, $c^7\Sigma^-$, $B^3\Pi$, $d^5\Sigma^-$, $e^7\Pi$, $f^7\Sigma$, $C^3\Sigma^-$, $g^5\Pi$, $h^7\Sigma^+$, $i^7\Delta$, $j^7\Pi$, $k^5\Delta$ e $l^5\Pi$ do MnN foram descritos por cálculos MS-CASPT2 e extensos conjuntos base. Correções relativísticas foram incluídas através da aproximação Douglas-Kroll-Hess. Ao contrário dos resultados anteriores obtidos através de cálculos DFT [68,69], o estado fundamental encontrado por nós foi o $X^3\Sigma^-$. O estado $a^5\Pi$ localiza-se acima de 4.000 cm^{-1} e, com base em resultados anteriores [70], podemos afirmar que os métodos baseados em DFT podem não reproduzir corretamente a natureza do estado fundamental. Curvas de energia potencial, constantes espectroscópicas e análises populacionais de Mulliken foram reportadas para todos os estados calculados por nós. A energia de dissociação foi reportada só para o estado fundamental e concorda qualitativamente com os resultados obtidos anteriormente por DFT. A molécula MnN pode ser vista, no seu estado fundamental, como sendo formada por uma ligação tripla, um par isolado local-

izado sobre o átomo de N e os elétrons restantes estão sobre o átomo de Mn acoplando-se em um estado tripleto. Abaixo de 10.000 cm^{-1} existem só 4 estados eletrônicos ($X^3\Sigma^-$, $a^5\Pi$, $b^5\Sigma^-$, $A^3\Delta$), sendo que todos os outros encontram-se acima de 12.000 cm^{-1} .

8.3 TcN

Neste trabalho descrevemos 13 estados eletrônicos moleculares ($\Lambda - S$) (Tabela 8.6) da espécie TcN, que estão correlacionados com os dois primeiros canais atômicos de dissociação, como previsto pelas regras de Wigner-Witmer. As curvas de energia potencial para todos os estados estudados estão apresentadas na Figura 8.5, as correspondentes constantes espectroscópicas e ordens de ligação efetiva na Tabela 8.7 e as funções de onda com as respectivas populações de Mulliken estão na Tabela 8.8.

Tabela 8.6: Estados eletrônicos $\Lambda - S$ do TcN, seus canais de dissociação e suas respectivas energias.

Estado dos		Energia de excitação (cm^{-1})	
átomos separados	Estados Moleculares	Experimental ^{a)}	Teórica
Tc(6S)+N($^4S^o$)	$3,5,7,9\Sigma^-$	0	0
Tc(6D)+N($^4S^o$)	$3,5,7,9\{\Sigma^-, \Pi, \Delta\}$	3.576	3.000

^{a)} Considerando a média dos valores de J.

Figura 8.5: Curvas de energia potencial para os treze estados eletrônicos do TcN estudados.

Tabela 8.7: Constantes espectroscópicas dos estados eletrônicos $\Lambda - S$ do TcN.

Estado eletrônico	R_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	T_e (cm ⁻¹)	G_0 (cm ⁻¹)	$\Delta G_{1/2}$ (cm ⁻¹)	μ (D)	D_e (eV)	EBO
$X^3\Delta$	1,605	1.085	0	542	1.075	2,38	5,27	2,74
$A^3\Sigma^-$	1,640	1.003	2.674	500	990	0,25	4,57	2,68
$a^5\Pi$	1,670	947	6.521	473	938	2,77	4,46	2,22
$b^1\Delta$	1,591	1.131	6.576	564	1.122	0,20		2,75
$B^3\Pi$	1,697	854	15.753	425	841	2,06		2,21
$C^3\Pi$	1,671	965	16.998	482	956	2,02		2,22
$c^5\Sigma^-$	1,888	663	22.140	330	653	1,53		1,63
$d^5\Delta$	1,850	710	23.880	354	699	2,80		1,68
$e^7\Pi$	1,884	726	25.044	362	718	2,40		1,23
$f^7\Sigma^-$	1,815	755	28.858	376	745	3,26		1,35
$g^9\Sigma^-$	2,144	630	37.570	313	618	0,39		1,00
$h^7\Pi$	1,901	622	38.489	296	576	1,44		1,00
$i^9\Pi$	2,130	537	41.721	267	530	2,18		1,00

8.3.1 O estado fundamental e os estados eletrônicos mais baixos do TcN

Antes de iniciarmos a discussão do TcN é interessante fazer algumas considerações sobre os outros nitretos de metais de transição do grupo VIIB. Para o ReN, resultados experimentais de Balfour *et al.* [141, 142] e Steimle *et al.* [143] indicam um estado fundamental $X^3\Sigma^-(\Omega = 0^+)$, representado pela configuração eletrônica $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^2 3\sigma^2$. Em um esquema simples de diagrama de correlação [143], a natureza dos orbitais moleculares pode ser descrita da seguinte forma: 1σ é um orbital não ligante centrado no átomo de N($2s$), o 2σ é uma combinação ligante entre os orbitais Re($6s$) e N($2p_\sigma$), o 1π corresponde a uma combinação ligante do Re($5d_\pi$) e N($2p_\pi$) e o 1δ é um orbital não ligante correspondente ao orbital atômico Re($5d_\delta$). O MnN já foi estudado anteriormente.

Baseado no que sabemos sobre os outros nitretos (MnN e ReN), concluímos que o estado fundamental do TcN pode ser derivado das configurações eletrônicas $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^2 3\sigma^2$ ou $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^2 3\sigma^1 2\pi^1$ (apenas os orbitais moleculares de valência estão representados). Entre os possíveis estados eletrônicos moleculares, os singletos e aqueles com $\Lambda \geq 3$ não podem se correlacionar adiabaticamente com os dois primeiros canais atômicos de disso-

Tabela 8.8: Funções de onda e população de Mulliken dos estados eletrônicos
 $\Lambda - S$ do TcN.

Estados	Função de onda	População de Mulliken (Tc/N)
$X^3\Delta$	(87%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^3 12\sigma^1 5\pi^4 >$	$5s^{0,87} 5p_{\sigma}^{0,13} 4d_{\sigma}^{1,05} 4d_{\delta}^{2,98} 4d_{\pi}^{1,72} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{1,10} 2p_{\pi}^{2,17}$
$A^3\Sigma^-$	(83%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^2 5\pi^4 >$	$5s^{1,53} 5p_{\sigma}^{0,17} 4d_{\sigma}^{1,22} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{1,90} / 2s^{1,85} 2p_{\sigma}^{1,20} 2p_{\pi}^{2,00}$
$a^5\Pi$	(83%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1 >$	$5s^{0,89} 5p_{\sigma}^{0,15} 4d_{\sigma}^{1,07} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{2,45} / 2s^{1,81} 2p_{\sigma}^{1,06} 2p_{\pi}^{2,41}$
$b^1\Delta$	(87%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^3 12\sigma^1 5\pi^4 >$	$5s^{0,88} 5p_{\sigma}^{0,22} 4d_{\sigma}^{1,01} 4d_{\delta}^{2,98} 4d_{\pi}^{1,70} / 2s^{1,84} 2p_{\sigma}^{1,02} 2p_{\pi}^{2,18}$
$B^3\Pi$	(80%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1 >$	$5s^{0,88} 5p_{\sigma}^{0,15} 4d_{\sigma}^{1,01} 4d_{\delta}^{2,02} 4d_{\pi}^{2,60} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{1,09} 2p_{\pi}^{2,30}$
$C^3\Pi$	(80%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1 >$	$5s^{0,91} 5p_{\sigma}^{0,15} 4d_{\sigma}^{1,07} 4d_{\delta}^{2,01} 4d_{\pi}^{2,51} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{1,02} 2p_{\pi}^{2,38}$
$c^5\Sigma^-$	(74%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^2 5\pi^3 6\pi^1 >$	$5s^{1,38} 5p_{\sigma}^{0,06} 4d_{\sigma}^{1,30} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{2,00} / 2s^{1,89} 2p_{\sigma}^{1,34} 2p_{\pi}^{1,96}$
$d^5\Delta$	(80%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^3 12\sigma^1 5\pi^3 6\pi^1 >$	$5s^{0,84} 5p_{\sigma}^{0,06} 4d_{\sigma}^{0,91} 4d_{\delta}^{2,98} 4d_{\pi}^{1,89} / 2s^{1,87} 2p_{\sigma}^{1,30} 2p_{\pi}^{2,06}$
$e^7\Pi$	(73%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^3 6\pi^2 >$	$5s^{0,89} 5p_{\sigma}^{0,18} 4d_{\sigma}^{1,03} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{2,31} / 2s^{1,87} 2p_{\sigma}^{1,01} 2p_{\pi}^{2,55}$
$f^7\Sigma^-$	(92%) $ 10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^2 >$	$5s^{0,82} 5p_{\sigma}^{0,06} 4d_{\sigma}^{0,69} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{2,84} / 2s^{1,76} 2p_{\sigma}^{0,66} 2p_{\pi}^{2,94}$
$g^9\Sigma^-$	(58%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 13\sigma^1 5\pi^2 6\pi^2 >$ (42%) $ 10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^2 13\sigma^1 5\pi^2 6\pi^2 >$	$5s^{1,00} 5p_{\sigma}^{0,12} 4d_{\sigma}^{1,60} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{2,00} / 2s^{1,95} 2p_{\sigma}^{1,31} 2p_{\pi}^{1,98}$
$h^7\Pi$	(60%) $ 10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^1 13\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1 >$ (14%) $ 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^3 6\pi^2 >$	$5s^{0,89} 5p_{\sigma}^{0,27} 4d_{\sigma}^{0,98} 4d_{\delta}^{2,01} 4d_{\pi}^{2,29} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{1,00} 2p_{\pi}^{2,58}$
$i^9\Pi$	(100%) $ 10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^1 13\sigma^1 5\pi^3 6\pi^2 >$	$5s^{0,90} 5p_{\sigma}^{0,30} 4d_{\sigma}^{0,99} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{2,01} / 2s^{1,88} 2p_{\sigma}^{0,92} 2p_{\pi}^{2,78}$

ciação dos átomos de Tc e N (Tabela 8.6). Além disso, nenhuma das configurações correspondem ao estado eletrônico mais baixo computado por nós, o estado $^3\Delta$ (Figura 8.5 e Tabela 8.7) que se correlaciona com o primeiro canal de dissociação excitado ($\text{Tc}(^6D) + \text{N}(^4S^o)$). O estado $^3\Delta$ pode ser derivado da configuração eletrônica $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^3 3\sigma^1$. É importante lembrar que, dos metais de transição VIIB, o Tc é o que tem a menor energia de excitação $(n+1)s^2 nd^5(^6S) \rightarrow (n+1)s^1 nd^6(^6D)$, 0,41 eV (valor obtido com a média dos valores de J), contra 2,14 eV e 1,71 eV para os átomos de Mn e Re, respectivamente. Além disso, ao contrário do Mn, para o qual a extensão radial dos orbitais atômicos $(n+1)s$ e nd ($\langle (n+1)s|r|(n+1)s \rangle / \langle nd|r|nd \rangle = 2.99$) é muito grande, para o átomo de Tc as extensões radiais dos orbitais atômicos $4d$ e $5s$ são mais parecidas (2,27), que aumenta a possibilidade do primeiro canal atômico excitado do átomo de Tc ($\text{Tc}(^6D)$) ter parte na formação do estado fundamental da molécula de TcN, como é caso para o estado $^3\Delta$.

Em uma região energética abaixo de 6.600 cm^{-1} (Figura 8.5 e Tabela 8.7), encontramos quatro estados eletrônicos, com o $^3\Delta$ sendo o mais baixo. O próximo é um estado $^3\Sigma^-$ localizado (T_e) 2.674 cm^{-1} acima do estado fundamental, com os estados $^5\Pi$ e $^1\Delta$ a 6.521 cm^{-1} e 6.576 cm^{-1} do estado $^3\Delta$, respectivamente. Os outros estados eletrônicos estão localizados em uma região energética mais alta ($\gtrsim 15000 \text{ cm}^{-1}$).

Uma vez que para o cálculo dos estados eletrônicos supomos que as interações spin-órbita são fracas, o estado fundamental do TcN é o estado $X^3\Delta$, que está correlacionado adiabaticamente com o primeiro canal excitado de dissociação ($\text{Tc}(^6D) + \text{N}(^4S^o)$). Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 1.605 \text{ \AA}$), a função de onda é descrita por uma única configuração (87%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^3 12\sigma^1 5\pi^4 \rangle$. O orbital 10σ é o orbital não ligante correspondente ao orbital atômico $2s$ do N; o VMO 11σ é o orbital ligante formado pela combinação dos orbitais atômicos Tc $4d_\sigma$ e N $2p_\sigma$. O orbital 12σ é um orbital não ligante localizado no átomo de Tc, correspondendo principalmente ao orbital atômico $5s$ com uma pequena contribuição do $4d_\sigma$; o 13σ é o correspondente antiligante do orbital 11σ , mas com uma participação do orbital $4d_\sigma$. O VMO 5π é uma combinação ligante dos $4d_\pi(\text{Tc})$ e $2p_\pi(\text{N})$ e o 6π é sua contraparte antiligante. Finalmente, os orbitais 2δ são orbitais não ligantes correspondentes aos orbitais atômicos $4d_\delta$ do Tc. Baseado nessa análise, a ligação química no estado fundamental do TcN pode ser descrita por três ligações de dois elétrons (11σ e 5π), dois elétrons isolados localizados no átomo de metal de transição (2δ e 12σ) e um par de elétrons isolados localizado em cada átomo (10σ no N e 2δ no Tc). A análise populacional de Mulliken ($\text{Tc/N: } 5s^{0,87} 5p_\sigma^{0,13} 4d_\sigma^{1,05} 4d_\delta^{2,98} 4d_\pi^{1,72} / 2s^{1,83} 2p_\sigma^{1,10} 2p_\pi^{2,17}$) (Tabela 8.8) corrobora essa conclusão, uma vez

que os orbitais atômicos $5s$ e 2δ são ocupados por quase um elétron e orbital atômico $2s$ por quase dois elétrons; também indica uma pequena transferência de carga do Tc para o N, resultando em um momento de dipolo (μ) de 2,38 D ($\text{Tc}^{+0,16}\text{N}^{-0,16}$). A frequência harmônica computada (ω_e) é 1.085 cm^{-1} e a energia de dissociação é 5,27 eV. A ordem de ligação efetiva foi calculada excluindo-se os orbitais 10σ , 12σ e 2δ da contagem uma vez que são essencialmente não-ligantes. Para o estado fundamental do TcN, a população dos orbitais naturais é $10\sigma^{1,99}11\sigma^{1,93}12\sigma^{1,00}13\sigma^{0,07}2\delta^{3,00}5\pi^{3,82}6\pi^{0,20}$ levando a uma EBO = 2,74.

O estado eletrônico $A^3\Sigma^-$, localizado a (T_e) 2.674 cm^{-1} acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio de 1,640 Å e frequência vibracional de 1.003 cm^{-1} , é o primeiro estado eletrônico excitado do TcN. De acordo com os resultados apresentados na outra seção, seria o estado fundamental do MnN. Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio, o estado $A^3\Sigma^-$ é dominado, no nível CASSCF, pela configuração (83%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^2 5\pi^4\rangle >$ (Tabela 8.8), derivada do estado fundamental por uma excitação simples $2\delta \rightarrow 12\sigma$, envolvendo apenas orbitais não ligantes. Dos números de ocupação dos orbitais naturais, $10\sigma^{1,99}11\sigma^{1,93}12\sigma^{1,99}13\sigma^{0,08}2\delta^{2,00}5\pi^{3,76}6\pi^{0,24}$, a EBO é 2,68, indicando uma ligação tripla. Baseado na análise populacional de Mulliken, (Tc/N) $5s^{1,53}5p_\sigma^{0,17}4d_\sigma^{1,22}4d_\delta^{2,00}4d_\pi^{1,90}/2s^{1,85}2p_\sigma^{1,20}2p_\pi^{2,00}$, em comparação com o estado $X^3\Delta$ há uma diminuição da população dos orbitais $4d_\delta$ e aumento da população do $5s$. Há apenas uma pequena transferência de carga do metal de transição para o elemento do grupo principal, como evidenciado pela pequena magnitude do momento de dipolo ($\mu = 0,25 \text{ D}$, $\text{Tc}^{+0,10}\text{N}^{-0,10}$). O estado eletrônico $A^3\Sigma^-$ se correlaciona adiabaticamente com o primeiro canal atômico de dissociação ($\text{Tc}(^6S) + \text{N}(^4S^o)$) (Tabela 8.6), com ambos os átomos em seu estado fundamental. A energia de dissociação computada é 4,57 eV. Devemos notar que, de acordo com Balfour *et al.* [141, 142] e Steimle *et al.* [143], o estado fundamental do ReN é um estado 0^+ , derivado do estado eletrônico $^3\Sigma^-$.

O segundo estado eletrônico excitado computado por nós é o estado $a^5\Pi$ ($T_e = 6.521 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 1,670 \text{ Å}$ e $\omega_e = 947 \text{ cm}^{-1}$), com a função de onda dominada por uma única configuração, (83%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1\rangle >$ (Tabela 8.8) ao redor da distância internuclear de equilíbrio; o estado $a^5\Pi$ correlaciona-se adiabaticamente com o primeiro canal de dissociação atômico ($\text{Tc}(^6D) + \text{N}(^4S^o)$) (Tabela 8.6). Em relação ao estado $X^3\Delta$, o $a^5\Pi$ é derivado de uma única excitação do orbital não ligante 2δ para o antiligante 6π ($2\delta \rightarrow 6\pi$). A população dos orbitais atômicos é dada por (Tc/N) $5s^{0,89}5p_\sigma^{0,15}4d_\sigma^{1,07}4d_\delta^{2,00}4d_\pi^{2,45}/2s^{1,81}2p_\sigma^{1,06}2p_\pi^{2,41}$, indicando uma redução da população do orbital $4d_\delta$ e

um aumento da população dos orbitais atômicos $4d_\pi$ e $2p_\pi$ e uma grande separação de cargas ($\text{Tc}^{+0,51}\text{N}^{-0,51}$), resultando em um momento de dipolo de 2,77 D. A ocupação dos orbitais naturais ligantes ($11\sigma^{1,91}5\pi^{3,81}$), em conjunto com o conhecimento da população dos elétrons distribuídos nos orbitais não-ligantes ($10\sigma^{1,99}12\sigma^{1,00}2\delta^{2,00}$) e antiligantes ($13\sigma^{0,09}6\pi^{1,19}$), resultam em $\text{EBO} = 2,22$. A energia de dissociação é computada em 4,46 eV. Em comparação com outros mononitretos de metais de transição VIIB, não há nenhuma menção de um estado $^5\Pi$ para o ReN. Entretanto, como discutido na seção correspondente, nossos resultados indicam a existência de um estado eletrônico baixo $^5\Pi$ no MnN, derivado da mesma configuração eletrônica do que o mesmo estado para o TcN ($^5\Pi$) = $(0.75) | \dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 4\pi^1 1\delta^2 \rangle$.

Há (T_e) 6.576 cm^{-1} acima do estado fundamental, e quase degenerado com o estado $a^5\Pi$, computamos o estado eletrônico $b^1\Delta$, com uma distância internuclear de equilíbrio de 1,591 Å e frequência harmônica de vibração de 1.131 cm^{-1} . Na região da distância de equilíbrio, a função de onda para o estado $b^1\Delta$ é dominada pela configuração (87%) $| 10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^3 12\sigma^1 5\pi^4 \rangle$ (Tabela 8.8). O estado $b^1\Delta$ correlaciona-se com um canal de dissociação mais alto. A população de Mulliken é $5s^{0,88}5p_\sigma^{0,22}4d_\sigma^{1,01}4d_\delta^{2,98}4d_\pi^{1,70}/2s^{1,84}2p_\sigma^{1,02}2p_\pi^{2,18}$, correspondendo a um momento de dipolo de 0,20 D e uma carga de +0,10e no Tc. Dos números de ocupação dos orbitais naturais ($10\sigma^{1,99}11\sigma^{1,93}12\sigma^{1,00}13\sigma^{0,07}2\delta^{2,00}5\pi^{3,83}6\pi^{0,18}$), uma ordem de ligação efetiva de 2,75 foi calculada.

8.3.2 Os estados Ω mais baixos

Os estados eletrônicos $\Lambda - S$ $^3\Delta$, $^3\Sigma^-$, $^5\Pi$ e $^1\Delta$ estão bem separados dos outros (Figura 8.5 e Tabela 8.7). Embora o acoplamento spin-órbita misture diferentes estados eletrônicos $\Lambda - S$, quanto maior a diferença de energia entre eles, menor será a influência do acoplamento spin-órbita com o estado fundamental. Assim, ao invés de se incluírem todos os estados eletrônicos no tratamento do acoplamento spin-órbita, para a descrição do estado fundamental, nós levamos em conta apenas os estados Ω gerados dos quatro estados eletrônicos $\Lambda - S$ mencionados acima. Quando o acoplamento spin-órbita é incluído no cálculo, os quatro estados eletrônicos $\Lambda - S$ mais baixos do TcN ($^3\Delta$, $^3\Sigma^-$, $^5\Pi$, and $^1\Delta$) geram os seguintes estados Ω (número de estados em parênteses) [79,82]: $0^+(2)$, $0^-(1)$, $1(4)$, $2(3)$ e $3(2)$. As energias e as constantes espectroscópicas para os estados spin-órbita mais baixos considerados nesse trabalho estão mostrados na Tabela 8.9.

O estado eletrônico $X^3\Delta$ $\Lambda - S$ origina três estados Ω ($\Omega = 3, 2, 1$). O mais baixo

Ω Estado	R_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	T_e (cm ⁻¹)	G_0 (cm ⁻¹)	$\Delta G_{1/2}$ (cm ⁻¹)
(1)3	1,605	1.085	0	540	1.073
(2)2	1,605	1.088	704	542	1.075
(3)1	1,605	1.085	1.574	540	1.073
(4)1	1,640	1.000	3.475	499	988
(5)0 ⁺	1,640	1.000	3.477	499	988

Tabela 8.9: Constantes espectroscópicas teóricas para os estados (Ω) do TcN.

é o (1)3 (Tabela 8.9), com uma distância internuclear de equilíbrio de 1,605 Å e $\omega_e = 1.085 \text{ cm}^{-1}$. Como já apontamos, o estado $X^3\Delta$ correlaciona-se adiabaticamente com o primeiro canal de dissociação excitado ($\text{Tc}(^6D) + \text{N}(^4S^o)$) (Tabela 8.6). Dos correspondentes termos atômicos espectroscópicos, $\text{Tc}(^6D) + \text{N}(^4S^o)$, os seguintes estados spin-órbita surgem [79, 82] 4, 3(2), 2(3), 1(4), 0[±](2).

O próximo estado Ω derivado do estado $X^3\Delta$ é o estado (2)2, localizado (T_e) 704 cm⁻¹ acima do estado (1)3, com uma distância internuclear de equilíbrio de 1,605 Å e $\omega_e = 1.088 \text{ cm}^{-1}$. A seguir, encontramos o estado (3)1, o estado $\Omega = 1$ mais baixo (o último estado Ω derivado do estado $X^3\Delta$) está localizado 1.574 cm⁻¹ acima do estado (1)3, com $R_e = 1,605 \text{ Å}$ e $\omega_e = 1.085 \text{ cm}^{-1}$.

Os estados (4)0⁺ e (5)1 são derivados do estado eletrônico $\Lambda - S \text{ } A^3\Sigma^-$. São estados muito próximos em energia ($T_e = 3.475 \text{ cm}^{-1}$ e $T_e = 3.477 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente), com a mesma distância internuclear de equilíbrio (1,640 Å) e frequência harmônica de vibração (1.000 cm⁻¹). É válido mencionar que, como os elementos não diagonais não foram incluídos, o desdobramento (4)0⁺ – (5)1 deve ser maior que o previsto nesse trabalho. O estado eletrônico $A^3\Sigma^-$ correlaciona-se adiabaticamente com o primeiro canal de dissociação atômico ($\text{Tc}(^6S) + \text{N}(^4S^o)$) (Tabela 8.6), com ambos os átomos em seu estado fundamental. Após considerar as interações spin-órbita entre os limites assintóticos, os seguintes estados de spin-órbita surgem: 4, 3(2), 2(3), 1(4), 0[±](2).

Em comparação com a molécula de ReN, nós percebemos uma diferença em relação à previsão do estado eletrônico fundamental. Balfour *et al.* [141, 142] e Steimle *et al.* [143], baseado nos resultados experimentais, propuseram o estado $\Omega = 0^+$, derivado do estado $X^3\Sigma^- \text{ } \Lambda - S$ como estado fundamental. Para o TcN, todavia, nossos resultados indicam um estado fundamental com $\Omega = 3$, sendo principalmente de caráter $X^3\Delta$.

8.3.3 Os estados eletrônicos mais altos do TcN

Os próximos dois estados eletrônicos são: $B^3\Pi$ e $C^3\Pi$ (Figura 8.5 e Tabela 8.7). O estado eletrônico $B^3\Pi$ ($R_e = 1,697 \text{ \AA}$, $\omega_e = 854 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu = 2,06 \text{ D}$) está localizado 15.753 cm^{-1} (T_e) acima do estado fundamental, com a função de onda melhor descrita pela configuração (80%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1 >$ (Tabela 8.8), ao redor da sua distância internuclear de equilíbrio. Em comparação com o estado fundamental, o estado $B^3\Pi$ é obtido por uma única excitação ($2\delta \rightarrow 6\pi$), representando uma transferência de carga do orbital não ligante 2δ para o antiligante 6π . A análise populacional de Mulliken é dada por $5s^{0,88} 5p_{\sigma}^{0,15} 4d_{\sigma}^{1,01} 4d_{\delta}^{2,02} 4d_{\pi}^{2,60} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{1,09} 2p_{\pi}^{2,30}$. Do número de ocupação dos orbitais naturais ($10\sigma^{1,99} 11\sigma^{1,90} 12\sigma^{0,98} 13\sigma^{0,09} 2\delta^{2,03} 5\pi^{3,80} 6\pi^{1,20}$), a ordem de ligação efetiva para o estado $B^3\Pi$ é 2,21. O estado $C^3\Pi$ está situado 16.998 cm^{-1} acima do estado fundamental, com $R_e = 1,671 \text{ \AA}$, $\omega_e = 965 \text{ cm}^{-1}$ e uma função de onda dominada pela configuração (80%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1 >$, derivada do estado fundamental por uma excitação $2\delta \rightarrow 6\pi$. A população de Mulliken é $5s^{0,91} 5p_{\sigma}^{0,15} 4d_{\sigma}^{1,07} 4d_{\delta}^{2,01} 4d_{\pi}^{2,51} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{1,02} 2p_{\pi}^{2,38}$ e a população dos orbitais naturais é dada por $10\sigma^{1,99} 11\sigma^{1,90} 12\sigma^{0,88} 13\sigma^{0,09} 2\delta^{2,13} 5\pi^{3,81} 6\pi^{1,18}$, resultando em $EBO = 2,22$ e $\mu = 2,02 \text{ D}$.

Os próximos dois estados excitados são o $c^5\Sigma^-$ e o $d^5\Delta$ (Figura 8.5 e Tabela 8.7), localizados (T_e) 22.140 cm^{-1} e 23.880 cm^{-1} acima do estado fundamental, respectivamente. Ao redor de sua distância de ligação ($R_e = 1,888 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 663 \text{ cm}^{-1}$), a função de onda para o estado $c^5\Sigma^-$ pode ser escrita como (74%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^2 5\pi^3 6\pi^1 >$, que se origina do estado fundamental a partir de uma excitação dupla ($2\delta, 5\pi \rightarrow 12\sigma, 6\pi$), aumentando a população do sistema σ e π e diminuindo a população dos orbitais δ . A análise populacional de Mulliken e a ocupação dos orbitais naturais são dadas como $5s^{1,38} 5p_{\sigma}^{0,06} 4d_{\sigma}^{1,30} 4d_{\delta}^{2,00} 4d_{\pi}^{2,00} / 2s^{1,89} 2p_{\sigma}^{1,34} 2p_{\pi}^{1,96}$ e $10\sigma^{2,00} 11\sigma^{1,90} 12\sigma^{1,98} 13\sigma^{0,11} 2\delta^{2,00} 5\pi^{2,70} 6\pi^{1,24}$, respectivamente, com um momento de dipolo de $1,53 \text{ D}$ e uma ordem de ligação efetiva de $1,63$. A função de onda para o estado $d^5\Delta$ ($T_e = 23.880 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 1,850 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 710 \text{ cm}^{-1}$) é dominada pela configuração (80%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^3 12\sigma^1 5\pi^3 6\pi^1 >$, derivada do estado fundamental por uma excitação simples de um orbital ligante para um orbital antiligante ($5\pi \rightarrow 6\pi$). A análise populacional de Mulliken é $5s^{0,84} 5p_{\sigma}^{0,06} 4d_{\sigma}^{0,91} 4d_{\delta}^{2,98} 4d_{\pi}^{1,89} / 2s^{1,87} 2p_{\sigma}^{1,30} 2p_{\pi}^{2,06}$ e os números de ocupação dos orbitais naturais são $10\sigma^{2,00} 11\sigma^{1,89} 12\sigma^{1,01} 13\sigma^{0,11} 2\delta^{2,99} 5\pi^{2,80} 6\pi^{1,22}$, ou seja, $EBO = 2,68$ e $\mu = 2,80 \text{ D}$.

Seguindo os quintetos, computamos dois estados heptetos e nonetos excitados ao redor de 25.000 cm^{-1} acima do estado fundamental. Uma excitação dupla do orbital ligante (5π) e do não ligante (2δ) para o antiligante (6π) é a origem do estado $e^7\Pi$ ($R_e = 1,884$

$\text{\AA}$, $\mu = 2,40$ D e $\omega_e = 726$ cm^{-1}). Localizado 25.044 cm^{-1} acima do estado fundamental, sua função de onda é dominada pela configuração eletrônica (73%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^3 6\pi^2 >$ (Tabela 8.7), com a seguinte distribuição de Mulliken: $5s^{0,89} 5p_\sigma^{0,18} 4d_\sigma^{1,03} 4d_\delta^{2,00} 4d_\pi^{2,31} / 2s^{1,87} 2p_\sigma^{1,01} 2p_\pi^{2,55}$. Dos números de ocupação dos orbitais moleculares, $10\sigma^{2,00} 11\sigma^{1,69} 12\sigma^{1,00} 13\sigma^{0,30} 2\delta^{3,00} 5\pi^{3,03} 6\pi^{1,97}$, calculamos $\text{EBO} = 1,23$. Em 28.858 cm^{-1} (T_e), está o estado eletrônico $f^7\Sigma^-$, com $R_e = 1.815$ $\text{\AA}$ e $\omega_e = 755$ cm^{-1} . Sua função de onda é melhor descrita como (92%) $|10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^2 >$, que difere do estado X por uma excitação dupla ($11\sigma, 2\delta \rightarrow 6\pi$). A análise populacional de Mulliken é dada por $5s^{0,82} 5p_\sigma^{0,06} 4d_\sigma^{0,69} 4d_\delta^{2,00} 4d_\pi^{2,84} / 2s^{1,76} 2p_\sigma^{0,66} 2p_\pi^{2,94}$, que reflete um aumento na população do sistema π e uma diminuição na população do sistema δ e σ ; o momento de dipolo computado é $3,26$ e uma ordem de ligação efetiva de $1,35$ pode ser calculada de $10\sigma^{1,99} 11\sigma^{0,97} 12\sigma^{1,00} 13\sigma^{0,06} 2\delta^{2,00} 5\pi^{3,88} 6\pi^{2,10}$.

O primeiro dos estados nonetos, o $g^9\Sigma^-$, está localizado a 37.570 cm^{-1} acima do estado de menor energia, com $R_e = 2,144$ $\text{\AA}$, $\omega_e = 630$ cm^{-1} e $\mu = 0.39$ D. Esse estado é representado por duas configurações eletrônicas, (58%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 13\sigma^1 5\pi^2 6\pi^2 >$ + (42%) $|10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^2 13\sigma^1 5\pi^2 6\pi^2 >$, que correspondem a excitações triplas ($2\delta, 5\pi \rightarrow 13\sigma, 6\pi$ e $11\sigma, 5\pi \rightarrow 13\sigma, 6\pi$) em relação ao estado fundamental. A população de Mulliken associada é $5s^{1,00} 5p_\sigma^{0,12} 4d_\sigma^{1,60} 4d_\delta^{2,00} 4d_\pi^{2,00} / 2s^{1,95} 2p_\sigma^{1,31} 2p_\pi^{1,98}$, enquanto a população dos orbitais naturais é $10\sigma^{2,00} 11\sigma^{1,00} 12\sigma^{1,00} 13\sigma^{1,00} 2\delta^{2,00} 5\pi^{3,00} 6\pi^{2,00}$, ou seja, produz uma $\text{EBO} = 1,00$. O outro estado noneto é o estado $i^9\Pi$ ($T_e = 41.721$ cm^{-1} , $R_e = 2,130$ $\text{\AA}$, $\mu = 2.18$ D e $\omega_e = 537$ cm^{-1}). Sua função de onda é dominada por uma única configuração $|10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^1 13\sigma^1 5\pi^3 6\pi^2 >$, que também corresponde a uma excitação tripla ($11\sigma, 2\delta, 5\pi \rightarrow 13\sigma, 6\pi$). A população de Mulliken é $5s^{0,90} 5p_\sigma^{0,30} 4d_\sigma^{0,99} 4d_\delta^{2,00} 4d_\pi^{2,01} / 2s^{1,88} 2p_\sigma^{0,92} 2p_\pi^{2,78}$ e a dos orbitais naturais é $10\sigma^{2,00} 11\sigma^{1,00} 12\sigma^{1,00} 13\sigma^{1,00} 2\delta^{2,00} 5\pi^{2,00} 6\pi^{1,00}$, resultando em $\text{EBO} = 1,00$.

Finalmente, entre os estados $g^9\Sigma^-$ e $i^9\Pi$, encontramos o último estado discutido nesse trabalho, o $h^7\Pi$ ($T_e = 38.489$ cm^{-1} , $R_e = 1,901$ $\text{\AA}$, $\omega_e = 622$ cm^{-1} e $\mu = 1.44$ D). Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio, sua função de onda é melhor descrita como (60%) $|10\sigma^2 11\sigma^1 2\delta^2 12\sigma^1 13\sigma^1 5\pi^4 6\pi^1 >$ + (14%) $|10\sigma^2 11\sigma^2 2\delta^2 12\sigma^1 5\pi^3 6\pi^2 >$, envolvendo ao menos duas configurações. As populações de Mulliken ($5s^{0,89} 5p_\sigma^{0,27} 4d_\sigma^{0,98} 4d_\delta^{2,01} 4d_\pi^{2,29} / 2s^{1,83} 2p_\sigma^{1,00} 2p_\pi^{2,58}$) e dos orbitais moleculares ($10\sigma^{2,00} 11\sigma^{2,00} 12\sigma^{1,00} 13\sigma^{1,00} 2\delta^{2,00} 5\pi^{1,00} 6\pi^{1,00}$) resultam em $\text{EBO} = 1,00$.

8.3.4 Conclusão

Foram estudados treze estados eletrônicos com o método CASPT2. O estado fundamental tem simetria $^3\Delta$, sendo a ligação entre o átomo de Tc e de N uma ligação tripla com dois elétrons desemparelhados localizados no átomo metálico. É interessante notar que a ligação no TcN é diferente daquela existente na espécie MnN e ReN devido às energias de excitação muito diferentes entre os átomos do grupo VIIB e a expansão dos orbitais nd conforme descemos na tabela periódica. Cálculos para se avaliar o desdobramento spin-órbita também foram realizados para os estados fundamental e $1^3\Sigma^-$, mas nesse último nenhuma mudança significativa foi detectada.

8.4 RhB

8.4.1 Estados eletrônicos singletos

Os estados eletrônicos singletos correlacionam-se com o segundo limite de dissociação atômico, com o átomo de boro no estado fundamental ($^2P^0 - 2s^22p^1$) e o átomo de Rh em seu primeiro estado excitado ($^2D - 4d^9$).

Como foi proposto por Chowdhury e Balfour [73], e corroborado por nós [74, 144], o estado fundamental é o estado $X^1\Sigma^+$ (veja Tabela 8.10 e Figura 8.6). A distância internuclear de equilíbrio (R_0) computada por nós é 1,698 Å e $\Delta G_{1/2} = 922 \text{ cm}^{-1}$, em concordância com os valores experimentais [73] de $R_0 = 1,691 \text{ Å}$ e $\Delta G_{1/2} = 920 \text{ cm}^{-1}$. Sua função de onda é dominada pela configuração $(0, 92)10\sigma^211\sigma^25\pi^42\delta^4$ (Tabela 8.11). A análise populacional de Mulliken (Rh/B) é: $5s^{0,15}4p_\sigma^{0,24}4d_\sigma^{1,52}4d_\delta^{4,00}3d_\pi^{2,95}/2s^{1,88}2p_\sigma^{0,44}2p_\pi^{0,96}$, com a distribuição atômica no átomo de Rh dada por $5s^{0,15}4d^{8,47}$ e no B por $2s^{1,88}2p^{1,40}$, correspondendo a uma carga total de $+0,35e$ no Rh e $\mu = 4,54 \text{ D}$.

Para melhor entender a ligação química, é necessário analisar os orbitais moleculares de valência (VMO) mais relevantes. O orbital 10σ possui uma forte contribuição do orbital atômico $2s$ do B e uma contribuição menor do orbital $4d_\sigma$ do Rh, sendo descrito como um orbital molecular fracamente ligante polarizado em direção ao átomo de B. O orbital molecular ligante 11σ é uma combinação linear do orbital $4d_\sigma$ do Rh com o híbrido formado pelos orbitais $2s$ e $2p_\sigma$ do átomo de B. O orbital 5π é um orbital molecular ligante formado pela combinação linear dos orbitais $4d_\pi$ do Rh e $2p_\pi$ do B, distorcidos em direção ao átomo de B. Os orbitais 2δ são orbitais não ligantes centrados no átomo de Rh e composto principalmente pelos orbitais atômicos $4d_\delta$. Além desses orbitais, é necessário considerar os VMOs 12σ , 13σ e 6π . O VMO 12σ é um orbital antiligante,

com uma grande contribuição do orbital atômico $5s$ do Rh; o orbital molecular 6π é a contrapartida antiligante do 5π e, finalmente, o orbital 13σ é uma combinação linear antiligante entre o $4d_\sigma$ do Rh e o $2p_\sigma$ do átomo de B.

Tabela 8.10: Resumo das constantes espectroscópicas teóricas e experimentais dos estados eletrônicos da molécula RhB.

Estado	R_e (Å)	R_0 (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	T_e (cm ⁻¹)	T_0 (cm ⁻¹)	$\Delta G_{1/2}$ (cm ⁻¹)	μ (D)	D_0 (eV)
$X^1\Sigma^+$	1,694	1,698 1,691 ^a	924			920 920 ^a	4,54	5,6 > 5,0
$a^3\Delta$	1,782	1,783	805	7.337	7.315	789	1,76	4,4
$A^1\Delta$	1,777	1,786	793	9.287	9.221	792	0,86	4,5
$b^3\Sigma^+$	1,782	1,791	800	14.628	14.566	794	0,31	3,5
$B^1\Pi$	1,893	1,896	657	18.881	18.753	685	2,92	3,3
$c^3\Pi$	1,902	1,909	630	19.453	19.305	620	2,01	2,9
$C^1\Phi$	1,810	1,815	694	20.551	20.436	689	4,45	3,1
$D^1\Sigma^+$	1,818	1,822 1,870 ^a	750 663 ^a	20.795	20.700 19.984 ^a	712 628	0,34	3,0
$E^1\Pi$	1,823	1,828	741	22.455	22.362 20.110 ^b	727 710 ^b	4,21	2,8
$d^3\Phi$	2,106	2,111	493	25.407	25.193	493	1,36	2,2
$e^3\Pi$	2,083	2,087	539	27.657	27.464	539	1,32	1,9
^a Ref. [73]		^b Ref. [75]						

Uma descrição tradicional da ligação química é baseada no número de elétrons que formam a ligação dividido por dois. Em concordância com a análise de orbitais moleculares qualitativa feita por Chowdhury e Balfour [73], a ligação entre o Rh e o B no seu estado eletrônico molecular fundamental $X^1\Sigma^+$ pode ser descrita por uma ligação tripla (11σ e 5π), com dois pares de elétrons localizados no átomo de Rh (2δ) e um par no átomo de B (10σ). Como já dito anteriormente, essa descrição tradicional não leva em conta que os elétrons podem formar ligações fracas ou, algumas vezes, nem mesmo formam ligações, sendo necessário utilizar o conceito da ordem de ligação efetiva (EBO) [11].

Tabela 8.11: Resumo das constantes espectroscópicas teóricas e experimentais dos estados eletrônicos da molécula RhB.

Estado	Configuração ¹	Excitação ^b	EBO
$X^1\Sigma^+$	$(0, 92) 10\sigma^2 11\sigma^2 5\pi^4 2\delta^4$		2, 8
$a^3\Delta$	$(0, 94) 10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^4 12\sigma^1 >$	$2\delta \longrightarrow 12\sigma$	2, 3
$A^1\Delta$	$(0, 92) 10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^4 12\sigma^1 >$	$2\delta \longrightarrow 12\sigma$	2, 3
$b^3\Sigma^+$	$(0, 92) 10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^1 5\pi^4 12\sigma^1 >$	$11\sigma \rightarrow 12\sigma$	1, 8
$B^1\Pi$	$(0, 86) 10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^2 5\pi^3 12\sigma^1 >$	$5\pi \rightarrow 12\sigma$	1, 9
$c^3\Pi$	$(0, 88) 10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^2 5\pi^3 12\sigma^1 > +$	$5\pi \rightarrow 12\sigma$	1, 8
	$(0, 22) 10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^2 5\pi^3 6\pi^1 >$	$5\pi \rightarrow 6\pi$	
$C^1\Phi$	$(0, 90) 10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^4 6\pi^1 >$	$2\delta \longrightarrow 6\pi$	2, 2
$D^1\Sigma^+$	$(0, 85) 10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^1 5\pi^4 12\sigma^1 >$	$11\sigma \rightarrow 12\sigma$	1, 5
$E^1\Pi$	$(0, 86) 10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^4 6\pi^1 > +$	$2\delta \longrightarrow 6\pi$	2, 0
	$(0, 22) 10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^2 5\pi^3 12\sigma^1 >$	$5\pi \rightarrow 12\sigma$	
$d^3\Phi$	$(0, 93) 10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^3 12\sigma^2 >$	$2\delta \longrightarrow 12\sigma$	1, 4
		$5\pi \rightarrow 12\sigma$	
$e^3\Pi$	$(0, 86) 10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^3 12\sigma^2 >$	$2\delta \longrightarrow 12\sigma$	1, 4
		$5\pi \rightarrow 12\sigma$	
	$(0, 30) 10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^1 5\pi^3 12\sigma^2 >$	$5\pi \rightarrow 12\sigma$	
		$11\sigma \rightarrow 12\sigma$	

^a Coeficientes totais em parênteses.

^b Em relação ao estado fundamental.

Figura 8.6: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos singlete e tripleto do RhB.

A população dos orbitais moleculares de valência do RhB em seu estado fundamental pode ser representada por: $10\sigma^{1,96}11\sigma^{1,92}5\pi^{3,85}2\delta^{3,99}12\sigma^{0,02}13\sigma^{0,08}6\pi^{0,17}$, resultando em uma EBO = 2,8 (Tabela 8.11), que também indica uma ligação tripla ($11\sigma^2 5\pi^4$), ou três fortes ligações de dois elétrons. A população dos orbitais antiligantes (12σ , 13σ e 6π) é muito pequena. Para o cálculo da ordem de ligação efetiva não consideramos os orbitais 10σ e 2δ , uma vez que esses orbitais têm forte caráter atômico centrado nos átomos de B e Rh, respectivamente, e, portanto, não devem ter influência significativa para a ligação.

A energia de dissociação experimental obtida dos dados vibracionais [75] sugere uma energia acima de 5,0 eV. Para estimar a energia de dissociação do RhB, computamos a energia de excitação $^4F \rightarrow ^2D$ com a aproximação da super molécula. Como apresentado anteriormente, a análise populacional de Mulliken da função de onda computada a 50 Å mostra que obtivemos o estado atômico correto. Entretanto, a energia de excitação computada (0,61 eV) é bem maior do que o valor experimental (0,34 eV – obtido com a média sobre os valores de J). As possíveis fontes de erro [70,145] são as limitações no espaço ativo e o grande desdobramento spin-órbita do Rh em seu estado fundamental. Por causa das limitações computacionais não é possível aumentar o espaço ativo ou incluir todos os estados eletrônicos necessários para se descrever as interações spin-órbita de maneira adequada. Assim, decidimos escalonar nosso valor computado para a energia de excitação para a transição $^4F \rightarrow ^2D$ com o valor experimental e utilizar esse valor escalonado para calcular a energia de dissociação do estado $X^1\Sigma^+$, como já foi feito por outros autores [146], estimando-o ao redor de 5,6 eV. Essa energia de ligação é alta o suficiente para sobrepujar a energia da transição atômica $^4F \rightarrow ^2D$.

O estado eletrônico $[9.0]^1\Delta$, identificado pela primeira vez por nós [74], é o estado $A^1\Delta$ ($T_e = 9.287 \text{ cm}^{-1}$, $T_0 = 9.221 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 1,777 \text{ Å}$, $R_0 = 1,786 \text{ Å}$, $\omega_e = 793 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta G_{1/2} = 792 \text{ cm}^{-1}$) com a função de onda eletrônica dominada por uma única configuração $((0,92)|10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^4 12\sigma^1 >$, Tabela 8.11) que difere do estado fundamental por uma transição $2\delta \rightarrow 12\sigma$. As populações de Mulliken (Rh/B) são: $5s^{0,73} 4d_{\sigma}^{1,63} 4d_{\delta}^{3,00} 3d_{\pi}^{3,24} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{0,64} 2p_{\pi}^{0,70}$, correspondendo a uma carga de +0,15e no átomo de Rh e $\mu = 0,86 \text{ D}$. Do número de ocupação dos orbitais naturais de valência, $10\sigma^{1,96} 11\sigma^{1,94} 5\pi^{3,85} 2\delta^{3,00} 12\sigma^{1,00} 13\sigma^{0,07} 6\pi^{0,17}$, sua EBO é quantificada em 2,3 (Tabela 8.11), com ligações de pares de elétrons ($11\sigma^2 5\pi^4$) e uma população de 1,24e nos orbitais antiligantes. A transferência de um elétron de um orbital não ligante para um antiligante enfraquece a ligação química. A energia de dissociação para o estado $A^1\Delta$ é computada como $D_0 \approx 4,5 \text{ eV}$. É necessário mencionar que Chowdhury e Balfour [75] reportaram dados que sugerem a presença de um estado eletrônico baixo com $\Omega = 2$, atribuído

pelos experimentalistas como o nosso estado $A^1\Delta$. De fato, após levarmos em conta o efeito do acoplamento spin-órbita ao redor da distância internuclear de equilíbrio, um estado com $\Omega = 2$ foi encontrado por nós em $T_e = 9.700 \text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental, com a componente principal oriunda do estado $A^1\Delta$. O estado $X^1\Sigma^+$ quase não é afetado. Assim, podemos concluir que a presença do estado $A^1\Delta$ é responsável pelas características experimentais do espectro eletrônico reportado por Chowdhury e Balfour [75].

O próximo estado singleto excitado é o $B^1\Pi$ (Tabela 8.10), localizado a $T_e = 18.881 \text{ cm}^{-1}$ ($T_0 = 18.753 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, com $\omega_e = 657 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta G_{1/2} = 685 \text{ cm}^{-1}$. Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio (R_0) de $1,896 \text{ \AA}$ ($R_e = 1,893 \text{ \AA}$), sua função de onda é dominada por: $(0, 92)|10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^1 5\pi^4 12\sigma^1 >$ (Tabela 8.11), derivada do estado fundamental por uma excitação $5\pi \rightarrow 12\sigma$; isso implica em uma transição de um orbital ligante para um antiligante. Da ocupação dos orbitais naturais, $10\sigma^{1,96} 11\sigma^{1,91} 5\pi^{3,06} 2\delta^{3,79} 12\sigma^{0,89} 13\sigma^{0,05} 6\pi^{0,35}$, tiramos uma EBO = 1,9. A população atômica ($5s^{0,57} 4d_{\sigma}^{1,65} 4d_{\delta}^{3,78} 3d_{\pi}^{2,62} / 2s^{1,79} 2p_{\sigma}^{0,74} 2p_{\pi}^{0,71}$) indica uma distribuição atômica para o estado $B^1\Pi$ de $5s^{0,57} 4d^{8,05} / 2s^{1,79} 2p^{1,45}$ (Rh e B, respectivamente), o que corresponde a uma carga de $+0,28e$ no Rh e um $\mu = 2,92 \text{ D}$. Sua energia de dissociação, D_0 , é computada como $3,3 \text{ eV}$, aproximadamente.

O estado $C^1\Phi$ é o próximo estado singleto excitado (Tabela 8.10), localizado $T_0 = 20.436 \text{ cm}^{-1}$ ($T_e = 20.551 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio (R_0) de $1,815 \text{ \AA}$ ($R_e = 1,810 \text{ \AA}$) e $\omega_e = 694 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta G_{1/2} = 689 \text{ cm}^{-1}$). Sua função de onda é representada pela configuração $(0, 90)|10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^4 6\pi^1 >$ (Tabela 8.11), derivada do estado fundamental por uma excitação do orbital não ligante 2δ para o antiligante 6π . A população de Mulliken é $5s^{0,30} 4d_{\sigma}^{1,58} 4d_{\delta}^{3,00} 3d_{\pi}^{3,56} / 2s^{1,69} 2p_{\sigma}^{0,37} 2p_{\pi}^{1,34}$ e a distribuição atômica correspondente é $5s^{0,30} 4d^{8,14} / 2s^{1,69} 2p^{1,71}$. O momento de dipolo computado é $4,45 \text{ D}$, com uma carga de $+0,44e$ sobre o Rh. A ocupação dos orbitais moleculares ligantes é $11\sigma^{1,82} 5\pi^{3,88}$, e o restante dos elétrons estão distribuídos sobre os orbitais não-ligantes ($10\sigma^{1,96} 2\delta^{3,00}$) e antiligantes ($12\sigma^{0,17} 13\sigma^{0,04} 6\pi^{1,12}$), resultando em EBO = 2,2. A energia de dissociação computada é $3,1 \text{ eV}$, aproximadamente.

Em (T_e) 20.795 cm^{-1} acima do estado fundamental, encontramos o estado eletrônico $[20.0]^1\Sigma^+$, daqui em diante chamado de $D^1\Sigma^+$ com $T_0 = 20.700 (19.884) \text{ cm}^{-1}$, $R_0 = 1,822 (1,870) \text{ \AA}$ e $\Delta G_{1/2} = 712 (628) \text{ cm}^{-1}$ (valores experimentais em parênteses, veja Tabela 8.10). De acordo com Chowdhury e Balfour [73], o estado poderia surgir de uma única excitação do estado fundamental, $11\sigma \rightarrow 12\sigma$ ou $5\pi \rightarrow 6\pi$, ambos levando a um estado excitado ligado mais fracamente. Nossos resultados sugerem que a

função de onda do estado $D^1\Sigma^+$ é governada por uma única configuração eletrônica, $(0, 85)|10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^1 5\pi^4 12\sigma^1 >$, derivada do estado fundamental por uma excitação $11\sigma \rightarrow 12\sigma$, sem nenhuma contribuição significativa da outra contribuição sugerida por Chowdhury e Balfour [73]. O estado $D^1\Sigma^+$ é caracterizado pela seguinte análise populacional de Mulliken: $5s^{0,58} 4d_{\sigma}^{1,01} 4d_{\delta}^{3,88} 3d_{\pi}^{3,14} / 2s^{1,83} 2p_{\sigma}^{0,64} 2p_{\pi}^{0,70}$; que indica uma carga de $+0,14e$ no Rh e um $\mu = 0,34$ D. O número de ocupação para os orbitais ativos ocupados são $10\sigma^{1,93} 11\sigma^{0,74} 5\pi^{3,81} 2\delta^{3,89} 12\sigma^{1,35} 13\sigma^{0,06} 6\pi^{0,21}$, resultando em $EBO = 1,5$ (Tabela 8.11), ou seja, uma ligação dupla. A energia de dissociação computada é próxima de 3,0 eV.

O estado $E^1\Pi$ encontrado ($T_0 = 22.362 \text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental ($T_e = 22.455 \text{ cm}^{-1}$) é o último singlete considerado nesse trabalho. Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio ($R_0 = 1,828 \text{ \AA}$, $R_0 = 1,823 \text{ \AA}$) sua função de onda é dominada por duas configurações ($(0, 86)|10\sigma^2 2\delta^3 11\sigma^2 5\pi^4 6\pi^1 > + (0, 22)|10\sigma^2 2\delta^4 11\sigma^2 5\pi^3 12\sigma^1 >$), derivadas do estado fundamental por duas excitações simples: $2\delta \rightarrow 6\pi$ e $5\pi \rightarrow 12\sigma$. Seu momento de dipolo é 4,21 D com uma carga de $+0,34e$ no átomo de Rh. A população de Mulliken é $5s^{0,39} 4d_{\sigma}^{1,58} 4d_{\delta}^{3,26} 3d_{\pi}^{3,32} / 2s^{1,69} 2p_{\sigma}^{0,52} 2p_{\pi}^{1,10}$, apontando para a seguinte distribuição atômica $5s^{0,39} 4d_{\sigma}^{8,16} / 2s^{1,69} 2p^{1,62}$. O número de ocupação dos orbitais naturais, $10\sigma^{1,95} 11\sigma^{1,81} 5\pi^{3,62} 2\delta^{3,25} 12\sigma^{0,43} 13\sigma^{0,05} 6\pi^{0,88}$, leva a $EBO = 2,0$. Mais uma vez há três ligações de dois pares de elétrons (11σ e 5π), mas a promoção de elétrons de orbitais não-ligantes para antiligantes ($2\delta \rightarrow 6\pi$) e de ligante para antiligante ($5\pi \rightarrow 12\sigma$) enfraquece a ligação química, com um correspondente aumento na população dos orbitais antiligantes (1,36e), relativo ao estado fundamental. A energia de ligação para esse estado é estimada em 2,8 eV.

O novo sistema de bandas reportado por Chowdhury e Balfour [75] com (0,0) em 20.110 cm^{-1} e interpretado como uma transição eletrônica $^1\Pi - X^1\Sigma^+$, pode ser atribuída ao estado $E^1\Pi$ encontrado por nós. Como pode ser visto da Tabela 8.10, os resultados teóricos estão concordando com os experimentais ($T_0 = 22.363 (20.110) \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta G_{1/2} = 727 (710) \text{ cm}^{-1}$; valores experimentais em parênteses); a distância de equilíbrio não foi determinada experimentalmente. De acordo com os nossos resultados, a promoção $2\delta \rightarrow 6\pi$ é responsável pela contribuição principal da função de onda do $E^1\Pi$, com uma pequena contribuição vinda da excitação $5\pi \rightarrow 12\sigma$. Em relação a força de ligação, as análises de ordem de ligação efetiva indicam que o estado $E^1\Pi$ ($EBO = 2,0$) é menos fortemente ligado que o estado fundamental $X^1\Sigma^+$ ($EBO = 2,8$), em concordância com as análises feitas por Chowdhury e Balfour [75].

Após levar em conta os efeitos do acoplamento spin-órbita, ao redor da distância de

equilíbrio, um estado $\Omega = 1$ é encontrado em 22.700 cm^{-1} acima do estado fundamental, com a componente principal derivada do estado $E^1\Pi$, que o caracterizaria como um estado $^1\Pi_1$. Não há nenhum outro estado $\Omega = 1$ com a componente principal derivada de um estado $^1\Pi$ nessa região energética, que é mais uma evidência de que o estado $^1\Pi$ observado experimentalmente é o $E^1\Pi$.

8.4.2 Os estados eletrônicos tripletos

Os estados tripletos correlacionam-se com o primeiro canal atômico de dissociação, com ambos os átomos no estado fundamental: $B(^2P^0 - 2s^22p^1)$ e $Rh(^4F - 4d^85s)$.

Uma única excitação do orbital não-ligante $2d$ para o antiligante 12σ dá origem ao estado $a^3\Delta$, o estado eletrônico tripleto mais baixo e que se dissocia no primeiro canal de dissociação atômico. Localizado a $T_0 = 7.315 \text{ cm}^{-1}$ ($T_e = 7.337 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio (R_0) de $1,783 \text{ \AA}$ ($R_e = 1,782 \text{ \AA}$) e $\omega_e = 805 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta G_{1/2} = 789 \text{ cm}^{-1}$), sua função de onda é dominada pela configuração $(0, 94)|10\sigma^22\delta^311\sigma^25\pi^412\sigma^1 >$, com a população de Mulliken dada por: $5s^{0,67}4d_{\sigma}^{1,63}4d_{\delta}^{3,00}3d_{\pi}^{3,26}/2s^{1,88}2p_{\sigma}^{0,66}2p_{\pi}^{0,58}$, apontando para a seguinte distribuição atômica $5s^{0,67}4d^{7,89}/2s^{1,88}2p^{1,34}$. A carga no átomo de Rh é $+0,28e$, com $\mu = 1,76 \text{ D}$. A composição dos orbitais naturais, $10\sigma^{1,96}11\sigma^{1,94}5\pi^{3,86}2\delta^{3,00}12\sigma^{1,00}13\sigma^{0,07}6\pi^{0,16}$, registra uma EBO = 2,3, refletindo uma ligação química mais fraca do que aquela do estado fundamental. A $D_0 \approx 4,4 \text{ eV}$.

O terceiro estado eletrônico excitado (Tabela 8.11) é o $b^3\Sigma^+$, localizado a $T_0 = 14.566 \text{ cm}^{-1}$ ($T_e = 14.628 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio (R_0) de $1,791 \text{ \AA}$ ($R_e = 1,782 \text{ \AA}$) e $\omega_e = 805 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta G_{1/2} = 794 \text{ cm}^{-1}$). Sua função de onda é descrita pela configuração $(0, 92)|10\sigma^22\delta^411\sigma^15\pi^412\sigma^1 >$, ou seja, está relacionado ao estado fundamental por uma transição $11\sigma \rightarrow 12\sigma$, envolvendo a transferência de um elétron de um orbital ligante para um antiligante. A população de Mulliken é dada por: $5s^{0,62}4d_{\sigma}^{1,09}4d_{\delta}^{4,00}3d_{\pi}^{3,02}/2s^{1,54}2p_{\sigma}^{0,63}2p_{\pi}^{0,90}$, com uma distribuição atômica representada por $5s^{0,62}4d^{8,11}/2s^{1,54}2p^{1,53}$. O momento de dipolo é $0,31 \text{ D}$, com uma carga de $+0,14e$ no Rh. As ocupações dos orbitais naturais ligantes são $11\sigma^{1,02}5\pi^{3,81}$, a dos não ligantes é $10\sigma^{1,93}2\delta^{4,00}$ e dos antiligantes é $12\sigma^{0,99}13\sigma^{0,05}6\pi^{0,20}$, resultando em EBO = 1,8 e $D_0 \approx 3,5 \text{ eV}$.

O estado $c^3\Pi$ ($T_0 = 19.305 \text{ cm}^{-1}$ e $T_e = 19.453 \text{ cm}^{-1}$) tem $R_0 = 1,909 \text{ \AA}$ ($R_e = 1,902 \text{ \AA}$) e $\omega_e = 630 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta G_{1/2} = 620 \text{ cm}^{-1}$), é descrito por duas configurações $((0, 88)|10\sigma^22\delta^411\sigma^25\pi^312\sigma^1 > + (0, 22)|10\sigma^22\delta^411\sigma^25\pi^36\pi^1 >)$ obtidas por uma exci-

tação dupla ($5\pi \rightarrow 12\sigma$ e $5\pi \rightarrow 6\pi$). A distribuição de carga atômica é $5s^{0,67}4d^{7,94}/2s^{1,85}2p^{1,34}$ com a população de Mulliken dada por $5s^{0,67}4d_{\sigma}^{1,60}4d_{\delta}^{3,94}3d_{\pi}^{2,40}/2s^{1,85}2p_{\sigma}^{0,72}2p_{\pi}^{0,62}$, resultando em $\mu = 2,01$ D (+24e no Rh). A ocupação dos orbitais naturais para o estado $c^3\Pi$, $10\sigma^{1,95}11\sigma^{1,91}5\pi^{2,89}2\delta^{3,95}12\sigma^{1,02}13\sigma^{0,08}6\pi^{0,20}$, registra uma EBO= 1,8 e $D_0 \approx 2,9$ eV.

Os dois últimos estados tripletos citados nesse trabalho são o $d^3\Phi$ e o $e^3\Pi$. A função de onda para o estado $d^3\Phi$ é dominada por $(0,93)|10\sigma^22\delta^311\sigma^25\pi^312\sigma^2 >$, derivado do estado fundamental por uma excitação dupla ($5\pi \rightarrow 12\sigma$ e $2\delta \rightarrow 12\sigma$). Com uma distância internuclear de equilíbrio (R_0) de 2,111 Å ($R_e = 2,106$ Å), computado a $T_0 = 25.193$ cm $^{-1}$ ($T_e = 25.407$ cm $^{-1}$) e com uma frequência harmônica de vibração de 493 cm $^{-1}$ ($\Delta G_{1/2} = 493$ cm $^{-1}$), esse estado possui uma energia de dissociação estimada em 2,2 eV e $\mu = 1,36$ D. Com base no número de ocupação dos orbitais ligantes ($11\sigma^{1,93}5\pi^{2,96}$) e antiligantes é ($12\sigma^{1,88}13\sigma^{0,10}6\pi^{0,12}$), calculamos uma EBO = 1,4. A análise populacional de Mulliken ($5s^{1,15}4d_{\sigma}^{1,81}4d_{\delta}^{3,00}3d_{\pi}^{2,80}/2s^{1,80}2p_{\sigma}^{1,04}2p_{\pi}^{0,26}$) e a distribuição de cargas atômicas ($5s^{1,15}4d^{7,61}/2s^{1,80}2p^{1,30}$) indicam uma carga de +0,14e sobre o Rh.

O estado $e^3\Pi$ é (T_0) 27.464 cm $^{-1}$ ($T_e = 27.657$ cm $^{-1}$) mais alto que o estado fundamental, com $R_0 = 2,087$ Å ($R_e = 2,083$ Å), $\omega_e = 539$ cm $^{-1}$ ($\Delta G_{1/2} = 539$ cm $^{-1}$) e $D_0 = 1,9$ eV. Ao redor de seu R_0 a função de onda é descrita pelas configurações $(0,86)|10\sigma^22\delta^311\sigma^25\pi^312\sigma^2 > + (0,30)|10\sigma^22\delta^411\sigma^15\pi^312\sigma^2 >$, derivadas do estado fundamental através de excitações dos orbitais 11σ , 2δ e 5π para o orbital 12σ . A EBO= 1,4 e a ocupação dos orbitais atômicos é $5s^{1,15}4d_{\sigma}^{1,81}4d_{\delta}^{3,00}3d_{\pi}^{2,80}/2s^{1,80}2p_{\sigma}^{1,04}2p_{\pi}^{0,26}$, atribuindo uma carga de +0,14e sobre o Rh e $\mu = 1,32$ D.

8.4.3 Conclusão

Para a espécie RhB, os estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$, $a^3\Delta$, $A^1\Delta$, $b^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $c^3\Pi$, $C^1\Phi$, $D^1\Sigma^+$, $E^1\Pi$, $d^3\Phi$ e $e^3\Pi$ foram descritos por meio de suas constantes espectroscópicas e funções de onda. De todos esses estados, o $D^1\Sigma^+$ e o $E^1\Pi$ foram observados experimentalmente. A molécula RhB possui simetria $^1\Sigma^+$ em seu estado fundamental. Os estados excitados podem ser agrupados em quatro grupos: (i) o primeiro, de 7.300 a 9.200 cm $^{-1}$ (T_0) ($a^3\Delta$ e $A^1\Delta$), (ii) o segundo incluindo o estado $b^3\Sigma^+$ ($T_0 = 14.566$ cm $^{-1}$), (iii) o terceiro variando de 18.700 a 22.400 cm $^{-1}$ ($B^1\Pi$, $c^3\Pi$, $C^1\Phi$, $D^1\Sigma^+$ e $E^1\Pi$) e (iv) o quarto acima de 25.000 cm $^{-1}$ ($d^3\Phi$ e $e^3\Pi$).

Bibliografia

- [1] L. Pauling; *The nature of the chemical bond*. Cornwell university press, Nova York (1960).
- [2] L. Gagliardi e B. O. Roos; *Nature*, **433**, 848 (2005).
- [3] M. D. Morse; *Chem. Rev.*, **86**, 1049 (1986).
- [4] J. R. Lombardi e B. Davis; *Chem. Rev.*, **102**, 2431 (2002).
- [5] S. Yanagisawa, T. Tsuneda e K. Hirao; *J. Chem. Phys.*, **112**, 545 (2000).
- [6] C. J. Barden, J. K. Rienstra e H. F. Schaefer III; *J. Chem. Phys.*, **113**, 690 (2000).
- [7] G. L. Gutsev, M. D. Mochena, P. Jena, C. W. Bauschilicher e H. J. Partridge; *Chem. Phys.*, **121**, 6785 (2004).
- [8] P. E. M. Siegbahn; Electronic structure calculations for molecules containing transition metals. *Advances in chemical physics*, **93**. I. Prigogine e S. A. Rice (Eds.), John Wiley & Sons, Chichester, 333 (1997).
- [9] C. W. Bauschilicher, S. R. Langhoff e H. J. Partridge; The application of ab initio electronic structure calculations to molecules containing transition metal atoms. *Modern electronic structure theory –II*. D. R. Yarkony (Ed.); World Scientific Publishing, Nova York (1995).
- [10] B. O. Roos; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **68**, 265 (2003).
- [11] B. O. Roos, A. C. Borin e L. Gagliardi; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1469 (2007).
- [12] F. A. Cotton, N. F. Curtiss, C. B. Harris, B. F. G. Jonhson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson e J. S. Wood; *Science*, **145**, 1305 (1964).

- [13] C. Angeli, A. Cavallini e R. J. Cimiraglia; *J. Chem. Phys.*, **127**, 074306 (2007).
- [14] A. M. James, P. Kowalczyk, E. Langlois, M. D. Campbell, A. Ogawa e B. Simard; *J. Chem. Phys.*, **101**, 4485 (1994).
- [15] K. Balasubramanian e X. L. Zhu; *J. Chem. Phys.*, **114**, 10375 (2001).
- [16] T. A. O'Brien, K. Albert e M. C. Zerner; *J. Chem. Phys.*, **112**, 3192 (2000).
- [17] J. F. Harrison; *Chem. Rev.*, **100**, 679 (2000).
- [18] A. Kalamos, A. Mavridis e J. F. Harrison; *J. Phys. Chem. A*, **105**, 755 (2001).
- [19] D. Tzeli e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **116**, 4901 (2002).
- [20] A. Kalamos e A. Mavridis; *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6529 (2002).
- [21] A. Tsouloucha, I. S. K. Kerkines e A. Mavridis; *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6062 (2003).
- [22] A. Kalamos, T. H. Dunning e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **121**, 014301 (2002).
- [23] A. Kalamos, T. H. Dunning e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **121**, 014302 (2002).
- [24] D. Tzeli e A. Mavridis; *J. Phys. Chem. A*, **110**, 8952 (2006).
- [25] A. Kalamos, T. H. Dunning e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **124**, 154308 (2006).
- [26] D. Tzeli e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **128**, 034309 (2008).
- [27] C. Koukonas, S. Kardahakis e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **120**, 11500 (2004).
- [28] S. Kardahakis, C. Koukonas e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **122**, 054312 (2005).
- [29] A. C. Borin; *Chem. Phys.*, **274**, 99 (2001).
- [30] A. C. Borin e L. G. M. Macedo; *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 53 (2004).
- [31] A. C. Borin e J. P. Gobbo; *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 344 (2006).
- [32] A. C. Borin, J. P. Gobbo e B. O. Roos; *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 311 (2006).
- [33] B. Ganem e J. O. Osby; *Chem. Rev.*, **86**, 163 (1986).
- [34] B. R. Sahu e L. Kleinman; *Phys. Rev. B*, **68**, 113101 (2003).

- [35] W. R. L. Lambrecht, M. Prikhodko e M. S. Miao; *Phys. Rev. B*, **68**, 174411 (2003).
- [36] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, F. Bechstedt e L. G. Ferreira; *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 164105 (2005).
- [37] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, F. Bechstedt e L. G. Ferreira; *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 022507 (2006).
- [38] G. J. Leigh; *Science*, **279**, 506 (1998).
- [39] Y. Nishinayashi, S. Iwai e M. Hidai; *Science*, **279**, 540 (1998).
- [40] J. Rawers e M. Grujicic; *Mater. Sci. Eng.*, **207**, 188 (1996).
- [41] Z. Hu, J. G. Dong, J. R. Lombardi e D. M. Lindsay; *J. Chem. Phys.*, **101**, 95 (1994).
- [42] Z. J. Wu, B. Han, Z. W. Dai, P. C. Jin; *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 367 (2005).
- [43] A. P. Sattleberger; Technetium compounds. *Multiple bonds between metal atoms*. F. A. Cotton, C. A. Murilo e R. C. Walton (Eds.), Springer, Nova York (2005).
- [44] Z. Hu, B. Shen, J. R. Lombardi e D. M. Lindsay; *J. Chem. Phys.*, **96**, 8757 (1992).
- [45] B. A. Collings, D. M. Rayner e P. A. Hackett; *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc.*, **125**, 207 (1993).
- [46] B. Simard, A. M. James, O. Kowalczyk, R. Fournier e P. A. Hackett; *Proc. SPIE*, **2124**, 376 (1994).
- [47] M. W. Heaven, G. M. Stewart, M. A. Buntine e G. F. Metha; *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3308 (2000).
- [48] W. Fa, C. Luo e J. Dong; *J. Chem. Phys.*, **125**, 114305 (2006).
- [49] W. Klotzbucher e G. A. Ozin; *Inorg. Chem.*, **16**, 984 (1977).
- [50] Y. M. Efremov, A. M. Samoilova, V. B. Kozhukhovskiy e L. V. Gurvich; *J. Mol. Spectrosc.*, **73**, 430 (1978).
- [51] S. K. Gupta, R. M. Atkins e K. A. Gingerich; *Inorg. Chem.*, **17**, 3211 (1978).
- [52] M. Pellin, T. Foosnaes e D. M. Gruen; *J. Chem. Phys.*, **74**, 5547 (1981).

- [53] J. B. Hopkins, P. R. R. L. Smith, M. D. Morse e R. E. Smalley; *J. Chem. Phys.*, **78**, 127 (1983).
- [54] L. A. Heimbrook, M. Rasanen e V. E. Bondybey; *J. Phys. Chem.*, **91**, 2468 (1987).
- [55] B. Simard, M. L. Dorget, A. Marijnissen e J. J. ter Meulen; *J. Chem. Phys.*, **108**, 9668 (1998).
- [56] D. Kraus, M. Lorenz e V. E. Bondybey; *Phys. Chem. Commun.*, **4**, 44 (2001).
- [57] L. Feng, B. Davis, H. Lu, X. Chen, X. Shen e J. R. Lombardi; *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 70 (2002).
- [58] P. M. Atha, I. H. Hillier e M. F. Gust; *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 84 (1980).
- [59] M. M. Goodgame e W. A. Goddard III; *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 135 (1982).
- [60] M. M. Goodgame e W. A. Goddard III; *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 661 (1985).
- [61] B. E. Bursten, F. A. Cotton e M. B. Hall; *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6349 (1980).
- [62] K. Balasubramanian e X. Zhu; *J. Chem. Phys.*, **117**, 4861 (2002).
- [63] Z. Hu, J. Dong, J. R. Lombardi e D. M. J. Lindsay; *J. Chem. Phys.*, **97**, 8811 (1992).
- [64] Z. J. Wu e X. F. Ma; *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 35 (2003).
- [65] L. Andrews; *J. Electron. Spectrosc.*, **97**, 63 (1998).
- [66] L. Andrews, A. Citra, G. V. Chertihin, W. D. Bare e M. J. Neurok; *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2561 (1998).
- [67] T. Yamaki, M. Sekiya e K. Tanaka; *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 487 (2003).
- [68] L. Andrews, A. Citra, G. V. Chertihin, W. D. Bare e M. J. Neurok; *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8417 (1997).
- [69] Z. J. Wu; *J. Comp. Chem.*, **27**, 267 (2006).
- [70] J. P. Gobbo e A. C. Borin; *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13966 (2006).
- [71] P. Jackson, G. E. Gadd, D. W. Mackey, H. van der Wall e G. D. Willet; *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8941 (1998).

- [72] S. R. Langhoff, C. W. Bauschilicher, L. G. M. Pettersson e P. E. M. Siegbahn; *Chem. Phys.*, **132**, 49 (1989).
- [73] P. K. Chowdhury e W. J. Balfour; *J. Chem. Phys.*, **124**, 216101 (2006).
- [74] J. P. Gobbo e A. C. Borin; *J. Chem. Phys.*, **126**, 011102 (2007).
- [75] P. K. Chowdhury e W. J. Balfour; *Mol. Phys.*, **1054**, 1619 (2007).
- [76] M. Born e K. Huang; *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, Londres (1968).
- [77] J. P. Gobbo; Estudo teórico de monocarbeto de metais de transição: MnC e CoC em *Dissertação de mestrado*, Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Borin, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (2006).
- [78] E. Wigner e E. E. Witmer; *Z. Phys.*, **51**, 859 (1928).
- [79] G. Herzberg; *Molecular spectra and molecular structure: I. Spectra of diatomic molecules*, Krieger Publishing Company, Malabar (1950).
- [80] *National Institute of Standards and Technology (NIST)*. Referência em constantes, unidades e incertezas. Centro de dados para as constantes fundamentais do laboratório de física NIST. <http://www.nist.gov/>.
- [81] K. Faegri Jr. e K. G. Dyall; *Introduction to relativistic quantum chemistry*, Oxford University Press, Nova York (2007).
- [82] K. Balasubramanian; *Relativistic effects in chemistry part A: theories and techniques*, Wiley Interscience, Nova York (1997).
- [83] C. C. J. Roothan; *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [84] J. Almlöf; Notes on Hartree–Fock theory and related topics. *Lectures notes in quantum chemistry*. B. O. Roos (Ed.); Springer–Verlag, Berlim (1992).
- [85] A. Szabo e N. S. Ostlund; *Modern quantum chemistry*, McGraw–Hill, Nova York (1989).
- [86] T. Helgaker, P. Jorgensen e J. Olsen; *Molecular electronic–structure theory*, John Wiley & Sons, Chichester (2000).

- [87] B. O. Roos; The multiconfiguration (MC) self-consistent field (SCF) theory em *Lectures notes in quantum chemistry*. B. O. Roos (Ed.); Spring-Verlag, Berlin (1992).
- [88] M. W. Schmidt e M. S. Gordon; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 233 (1998).
- [89] U. Litzén, J. W. Brault e A. P. Thorne; *Phys. Scr.*, **47**, 628 (1993).
- [90] J. Frenkel; *Wave mechanics, advanced general theory*. Oxford Univ. Press, Oxford (1934).
- [91] D. R. Hartree, W. Hartree e B. Swirles; *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **238**, 229 (1939).
- [92] G. Das e A. C. Wahl; *J. Chem. Phys.*, **44**, 87 (1966).
- [93] A. C. Wahl e G. Das; Multiconfiguration Self-Consistent Field. *Methods of electronic structure theory*. H. F. Schaefer III (Ed.); Plenum Press, Nova York (1977).
- [94] R. Shepard; Multiconfiguration Self-Consistent Field em *Ab initio methods in quantum chemistry – II*, **69**. K. P. Lawley (Ed.); John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1987).
- [95] B. O. Roos, P. R. Taylor e P. E. M. Siegbahn; *Chem. Phys.*, **48**, 157 (1980).
- [96] B. O. Roos; *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **14**, 175 (1980).
- [97] P. E. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg e B. O. Roos; *J. Chem. Phys.*, **74**, 2384 (1981).
- [98] B. O. Roos; The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. *Advances in chemical physics; Ab initio methods in quantum chemistry – II*, **69**. K. P. Lawley (Ed.); John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1987).
- [99] F. Jensen; *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1988).
- [100] A. C. Borin; Métodos multiconfiguracionais para o estudo da estrutura eletrônica. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. N. H. Morgon e K. Coutinho (Eds.); Livraria da Física, São Paulo (2007).

- [101] H. J. Werner e J. W. Mayer; *J. Chem. Phys.*, **73**, 2342 (1980).
- [102] H. J. Werner e J. W. Mayer; *J. Chem. Phys.*, **74**, 5794 (1981).
- [103] K. Andersson e B. O. Roos; *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 507 (1992).
- [104] G. Karlström, R. Lindh, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady e L. Seijo; *Comput. Mater. Sci.*, **28**, 222 (2003).
- [105] A. C. Borin, L. S. Andrés, V. Ludwig e S. Canuto; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5001 (2003).
- [106] E. Schrödinger; *Ann. Physik*, **80**, 437 (1926).
- [107] M. A. Castro e S. Canuto; Métodos perturbativos para a obtenção da correlação eletrônica. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. N. H. Morgon e K. Coutinho (Eds.); Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [108] K. Andersson e B. O. Roos; Multiconfigurational second order perturbation theory em *Modern electroni structure theory – I*. D. R. Yarkony (Ed.); World Scientific Publishing, Nova York (1995).
- [109] B. O. Roos e K. Andersson; *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 215 (1995).
- [110] J. Finley, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos e L. S. Andrés; *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 299 (1998).
- [111] L. S. Andrés, M. Merchán e R. Lindh; *J. Chem. Phys.*, **122**, 104107 (2005).
- [112] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P. -Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot e M. Merchán; *Adv. Chem. Phys.*, **93**, 219 (1996).
- [113] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej e K. Wolinski; *J. Phys. Chem.*, **94**, 5483 (1990).
- [114] G. Ghigo, B. O. Roos e P. -Å. Malmqvist; *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 142 (2004).
- [115] N. Forsberg e P. -Å. Malmqvist; *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 196 (1997).
- [116] M. Douglas e N. M. Kroll; *Ann. Phys.*, **82**, 89 (1974).
- [117] B. A. Hess; *Phys. Rev.*, **33**, 3742 (1986).

- [118] B. O. Roos, P. -Å. Malmqvist e L. Gagliardi; *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 17000 (2006).
- [119] B. O. Roos, R. Lindh, P. -Å. Malmqvist, V. Veryazov e P. O. Widmark; *J. Phys. Chem. A*, **109**, 6575 (2005).
- [120] B. O. Roos, V. Veryazov e P. O. Widmark; *Theor. Chim. Acta*, **111**, 345 (2004).
- [121] B. O. Roos, R. Lindh, P. -Å. Malmqvist, V. Veryazov e P. O. Widmark; *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2851 (2004).
- [122] D. G. Leopold, T. M. Miller e W. C. Lineberger; *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 178 (1986).
- [123] A. Yamamoto, H. Tatewaki, H. Moryiama e H. Nakano; *J. Chem. Phys.*, **124**, 124302 (2006).
- [124] W. Whaling e J. W. Brault; *Phys. Scr.*, **38**, 707 (1988).
- [125] M. Brynda, L. Gagliardi, P. O. Widmark, P. P. Power e B. O. Roos; *Angew. Chim.*, **45**, 3804 (2006).
- [126] K. Andersson, C. W. Bauschlicher, B. J. Persson e B. O. Roos; *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 238 (1996).
- [127] G. V. Chertihin, L. Andrews e C. W. Bauschlicher; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3205 (1998).
- [128] K. L. Kunze e J. F. Harrison; *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3812 (1990).
- [129] J. F. Harrison; *J. Phys. Chem. A*, **100**, 3513 (1996).
- [130] K. Kitaura, K. Morokuma e I. G. Csizmadia; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **88**, 119 (1982).
- [131] I. Shim e K. A. Gingerich; *Z. Phys. D: Atoms, Molecules Clusters*, **12**, 373 (1989).
- [132] I. Shim e K. A. Gingerich; *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 87 (1999).
- [133] I. Shim, K. Mandrix e K. A. Gingerich; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **393**, 127 (1997).
- [134] X. Li e L. J. Wang; *J. Chem. Phys.*, **109**, 5264 (1998).

- [135] A. Citra e L. Andrews; *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3410 (1999).
- [136] S. G. Fougère, W. J. Balfour, J. Cao e C. X. W. Qian; *J. Mol. Spectrosc.*, **199**, 18 (2000).
- [137] T. C. Steimle, A. J. Marr, S. A. Beaton e J. M. Brown; *J. Chem. Phys.*, **106**, 2073 (1997).
- [138] R. S. Ram e P. F. Bernath; *J. Mol. Spectrosc.*, **193**, 363 (2000).
- [139] R. S. Ram, J. Lièvin e P. F. Bernath; *J. Mol. Spectrosc.*, **197**, 133 (2000).
- [140] A. J. Marr, M. E. Flores e T. C. Steimle; *J. Chem. Phys.*, **104**, 8183 (1996).
- [141] W. J. Balfour, J. Cao, C. X. W. Qian e S. J. Rixon; *J. Mol. Spectrosc.*, **183**, 113 (1997).
- [142] J. Cao, W. J. Balfour e C. X. W. Qian; *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6741 (1997).
- [143] T. C. Steimle e W. L. Virgo; *J. Chem. Phys.*, **121**, 124111 (2004).
- [144] A. C. Borin e J. P. Gobbo; *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4394 (2008).
- [145] J. Raab e B. O. Roos; Excitation energies for transition metal atoms – a comparison between coupled cluster methods and second order perturbation theory. *Advances in quantum chemistry*. E. J. Brändas e J. R. Sabin (Eds.); Elsevier academic press, San Diego (2005).
- [146] K. Apostolos, T. H. Dunning Jr. e A. Mavridis; *J. Chem. Phys.*, **123**, 014302 (2005).

Parte V

Apêndice

Apêndice A

Curriculum Vitae

Nome: João Paulo Gobbo
Data de nascimento: 30 de novembro de 1980
Local de nascimento: São Paulo
e-mail: jpgobbo@iq.usp.br

A.1 Formação Acadêmica

1. Segundo Grau

- a. Fundação Escola de Comércio Álvares Penteado, São Paulo, SP, 1995.
- b. Colégio Nossa Senhora do Rosário, São Paulo, SP, 1996 – 1997.

2. Graduação

- a. Bacharel em Química, Instituto de Química – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2000 – 2003.

3. Pós-Graduação

- a. Mestrado em Química, Físico-Química, Instituto de Química – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2004–2006.
- b. Doutorado em Química, Físico-Química, Instituto de Química – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, Início: 01/07/2006.

A.2 Bolsas e Auxílios Recebidos

1. Iniciação Científica

- a. CNPq (2002 – 2003), Vitrificação de Resíduos Químicos. Orientadores: Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria e Prof. Dr. José Roberto Martinelli.

2. Pós-Graduação

- a. FAPESP (2004 – 2006), Estrutura eletrônica e espectroscopia de carbetos de metais de transição. Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Borin.
- b. FAPESP (2006 – 2009), Estrutura eletrônica e espectroscopia de sistemas diatômicos contendo metais de transição. Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Borin.

A.3 Comunicações em Congressos

1. D. L. A. Faria, J. R. Martinelli e J. P. Gobbo (2002). *Vitrificação de Resíduos Químicos*. XI Simpósio Internacional de Iniciação Científica, São Carlos, São Paulo.
2. D. L. A. Faria, J. R. Martinelli e J. P. Gobbo (2003). *Vitrificação de Resíduos Químicos*. 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais.
3. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2005). *The Lowest Quartet Electronic States of MnC*. XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, São Pedro, São Paulo.
4. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2007). *The low-Lying Singlet and Triplet Electronic States of Re₂*. XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas, Minas Gerais.
5. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2007). *The Low-Lying Singlet and Triplet Electronic States of RhB*. XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas, Minas Gerais.
6. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2007). *A theoretical study of binding and electronic spectrum of the Mo₂ molecule*. XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, Minas Gerais.

A.4 Artigos Publicados

1. A. C. Borin, J. P. Gobbo e B. O. Roos (2006). *The Lowest-Lying Doublet Electronic States of CoC – A Theoretical Study*. Chem. Phys. Lett. **418**, 311–316.
2. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2006). *The Lowest Quartet Electronic States of MnC*. Chem. Phys. Lett. **417**, 334–340.
3. A. C. Borin, J. P. Gobbo, R. de S. Batista e L. G. M. de Macedo (2005). *The Lowest Singlet, Triplet, and Quintuplet Electronic States of SiC*. Chem. Phys. **312**, 213–222.
4. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2006). *Ground and Lowest-Lying Electronic States of CoN. A Multiconfigurational Study*. J. Phys. Chem A, **110**, 13966–13973.
5. A. C. Borin, J. P. Gobbo e B. O. Roos (2007). *A theoretical study of the binding and electronic spectrum of the Mo2 molecule*. Chemical Physics, **343**, 210–216.
6. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2007). *The nature of the $[20.0]^1\Sigma^+$ electronic state of RhB: A Multiconfigurational study*. J. Chem. Phys., **126**, 011102–011102-3.
7. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2008). *Low-Lying Singlet and Triplet Electronic States of RhB*. J. Phys. Chem A, **112**, 4394–4398.
8. A. C. Borin, J. P. Gobbo e B. O. Roos (2009). *Electronic structure and chemical bonding in the ground states of Tc2 and Re2*. Mol. Phys., **107**, 1035–1039.
9. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2009). *Electronic Structure and Chemical Bonding in the Lowest States of TcN*. J. Phys. Chem A, no prelo (DOI: 10.1021/jp902545h).

A.5 Cursos

1. Curso de espectroscopia vibracional prof. Oswaldo Sala - 2009.