UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

JOSÉ CARLOS BARRETO DE LIMA

**Investigação de Sistemas Moleculares contendo Berílio:
Caracterização Espectroscópica e Termoquímica**

Versão corrigida da Tese defendida
Conforme Resolução CoPGr 6018, de 11 de outubro de 2011

O original se encontra disponível na
Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
18/08/2014

JOSÉ CARLOS BARRETO DE LIMA

**Investigação de Sistemas Moleculares contendo Berílio:
Caracterização Espectroscópica e Termoquímica**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Ornellas

São Paulo

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

L732i Lima, José Carlos Barreto de
Investigação de sistemas moleculares contendo berílio :
caracterização espectroscópica e termoquímica / José Carlos
Barreto de Lima. -- São Paulo, 2014.
170p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ornellas, Fernando Rei

1. Termoquímica molecular I. T. II. Ornellas, Fernando
Rei, orientador.

541.36 CDD

de Lima, J. C. B. **Investigação de Sistemas Moleculares contendo Berílio: Caracterização Espectroscópica e Termoquímica.** Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

À minha esposa Kely e ao meu filho Murilo.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos,

Primeiramente a Deus, pela vida e por mais esta oportunidade de aprendizado e autoconhecimento.

Por poder contar sempre com o direcionamento, a inspiração, o apoio e a proteção dos meus queridos guias espirituais.

À minha amada esposa Kely, pelo carinho, pelo companheirismo, pela amizade e por tantas razões que uma simples frase não abarca toda a minha felicidade e gratidão pela sorte em tê-la ao meu lado. Simplesmente, sem ela eu não estaria onde estou hoje.

Ao Murilo, meu filho. Pela presença deste pequeno ser que entrou em minha vida, e que em tão pouco tempo promoveu mudanças tão intensas e profundas que não consigo mensurar neste momento.

Aos meus pais Mauro e Gorete, pelo carinho, pelo amor, pelos exemplos inquestionáveis que formaram o meu caráter, e pelas lições inesquecíveis que me deram as bases para poder crescer e viver de maneira integral e saudável.

À minha irmã Kátia e ao meu irmão Maurinho, pelas experiências vividas, pelas brincadeiras da infância e pela amizade de sempre, independente da distância que nos separa.

Aos meus tios Delem e Valdir, que depois dos meus pais foram, são e sempre serão modelos que busco seguir em minha vida.

À minha avó paterna Nina, pelo exemplo de luta e amor. Minha referência de persistência e esperança quando passo por alguma dificuldade muito grande.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, primeiramente por ter me aceitado no grupo, o que me possibilitou muito aprendizado e crescimento profissional. Pela dedicação e disposição de sempre, em todas as horas precisei de sua ajuda. Pela orientação não só acadêmica, mas também em aspectos que vão muito além dos objetivos de uma instituição de ensino, e que servirão para o resto de minha vida. Pelos almoços e risadas no restaurante mineiro e em vários outros nos fins de ano.

Agradeço a todos os meus colegas de laboratório, Antônio, Ana, Yuri, Tiago, William, Débora, Karina, Levi e Vitor, que, com a convivência desses anos, me fez admirá-los cada vez mais pelo trabalho, pela dedicação, pela gentileza e pela indiscutível disposição em sempre ajudar. Mais que conceitos quânticos, aprendi com eles a ser ainda mais humano e solidário.

Agradeço em especial aos colegas Antônio e Tiago pelo apoio nesta etapa final de meu trabalho, bem como pelo Yuri que mesmo de longe me ajudou a resolver alguns problemas com o Linux.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

À banca, pela atenção e disposição em estar presente aqui hoje.

Às agências de fomento, CAPES pela bolsa de Doutorado, FAPESP por outras formas de incentivo ao nosso grupo, principalmente ligados à infraestrutura, e à CNPq pelas bolsas de estudo do início de minha carreira científica com iniciação científica e mestrado.

Uma homenagem, pois sem os *Princípios* este trabalho não existiria.

Nature and Nature's Laws were in night,
God said: "Let NEWTON be", and all was light.

Alexander Pope

*Newtonum musis charum, cui pectore puro Phæbus adest, totoque incessit
numine mentem: Nec fas est propius mortali attingere divos.*

Edmund Halley

em *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica* de Isaac Newton.

Para ele desbloqueados estão os tesouros da verdade:
Através de sua mente brilhante Apolo depositou
o brilho de sua própria divindade.
Tão perto dos deuses, nenhum mortal pôde chegar.

Edmund Halley

A Gênese

... e naquele dia, que surgira Dele próprio,
Despertara Inspirado... e Quis criar.
E Brotou o próprio verbo, quão rascunho provisório
Pra não dar errado. Mas... não Precisou mudar.

Ele viu que não existia tempo,
e com grande estrondo Instituiu ali o começo.
Criou a matéria num alfa barulhento!
Surgiu elétron, próton... e pra cada um o seu avesso.

E pensou nas casas pra'quilo que Chamou de Universo:
“Farei a figura mais perfeita que irá existir!”
E Brotou lindas esferas de modo bem disperso,
pra cobri-lo todo... agora e no porvir.

Mas no sétimo dia Descansou bastante,
e tirou uma pestana tão gostosa que brotou
mais uma ideia para proposta tão elegante:
“Um delicioso alimento fazer agora Eu vou!”

“Tão bela ficou a esfera...”, Decidiu copiá-la.
Um alimento redondo, um manjar da divindade!
Engenhou em minúscula escala
As casas que tinha feito para a eternidade.

“Terás a casca dura quão rocha!”
Castanho claro, quando seca e pronta pra comer.
Dentro, qual luz, será fruta branca e caprichosa.
Pra degustá-la deverás ter esforço pra ela romper.

E Pensou, ao plantá-la, enquanto alegre ria...
Que ia Fazê-la brotar quão Cinderela
Numa cidade tranquila que Chamaria de Bahia,
e numa esferinha azul rubi que Chamaria de Terra.

E viu que foi bom o que Fez... muito contente!
Decidiu deixar a fruta com centro oco...
O Universo? Manteve seu rascunho para sempre.
A fruta? Decidiu chamar de côco!

José Carlos Barreto de Lima
Campinas 17.02.06

Resumo

de Lima, J. C. B. **Investigação de Sistemas Moleculares contendo Berílio: Caracterização Espectroscópica e Termoquímica**. 2014. 170 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho teve como foco principal a caracterização espectroscópica dos haleto de berílio, BeCl, BeBr e BeI. O conhecimento acerca dessas espécies foi ampliado significativamente através do cálculo de parâmetros de difícil caracterização experimental. Como os poucos trabalhos experimentais realizados para esses haleto apresentam resultados inconclusivos para a transição $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Sigma^+$, através do cálculo acurado de probabilidades de transição foi possível oferecer uma nova interpretação para os dados existentes, apresentando inclusive resultados para as outras transições eletrônicas até o presente desconhecidas. Cálculos utilizando o método de Interação de Configurações Multirreferencial (MRCI) com um conjunto de funções de base consistentes na correlação de qualidade quintupla-zeta foram utilizados para se obter as curvas de energia potencial associadas ao primeiro e segundo canais de dissociação para os estados dubleto e quarteto dessas espécies. Parâmetros espectroscópicos como as constantes vibracionais w_e , w_ex_e , a constante rotacional B_e e a distância de equilíbrio foram determinados para os estados de mais baixa energia. Além disso, foram calculadas a energia de excitação (T_e) e a energia de dissociação (D_e) com e sem a inclusão de efeitos spin-órbita. Os resultados obtidos expandiram significativamente nosso conhecimento sobre os estados eletrônicos dessa espécie. Para os estados já investigados experimentalmente, houve boa coerência entre os parâmetros calculados e experimentais. As diferenças de energia entre os dois canais no limite de dissociação para as moléculas BeCl, BeBr e BeI obtidas neste trabalho foram, respectivamente: 21835, 21889 e 21998 cm^{-1} , em concordância com o respectivo resultado experimental das três espécies (21980 cm^{-1}). A determinação teórica da energia de dissociação D_0 foi bastante satisfatória. Obtivemos 92,24, 72,77 e 51,75 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$, respectivamente, para as moléculas BeCl, BeBr e BeI incluindo os efeitos spin-órbita, comparados a 91,78, 71 e 57 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$. Para uma análise mais completa das curvas de energia potencial, elas também foram obtidas considerando-se os efeitos relativísticos. A constante de acoplamento spin-órbita calculada na região de equilíbrio de cada uma das moléculas BeCl, BeBr e BeI foi, respectivamente: 41, 207 e 324 cm^{-1} ,

em boa concordância com os resultados experimentais: 52,8, 198 e 361,1 cm^{-1} , respectivamente. A separação spin-órbita no limite de dissociação calculada foi de 823, 3446 e 6975 cm^{-1} (BeCl, BeBr e BeI), também coerentes com resultados experimentais: 882, 3685,24 e 7603,15 cm^{-1} , respectivamente. Foi ainda realizada uma análise detalhada sobre os canais de dissociação das moléculas HBeP e BePH. A construção de um diagrama de energias relativas permitiu obter um conjunto de dados importantes a respeito de todos os possíveis canais de dissociação. Em particular é mostrado a estabilidade relativa e a energia no limite de dissociação. Para a energia no limite de dissociação obtivemos resultados consistentes com os valores experimentais. Nossos cálculos para os três primeiros canais de dissociação $HBeP = H + Be$ resultaram nos seguintes valores: H (2S_g) + Be (X $^4\Sigma^+$), 0 cm^{-1} ; H (2S_g) + Be (a $^2\Pi$), 426 cm^{-1} (exp. 502 cm^{-1}); H (2S_g) + Be (b $^2\Sigma^-$), 1896 cm^{-1} (exp. 1976 cm^{-1}). Por fim, pela primeira vez na literatura, o calor de formação e de atomização foram calculados para estas espécies. Para os isômeros HBeP e BePH, a energia de atomização a 298,15 K calculada foi de 119,02 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ e 107,40 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$, respectivamente; para o calor de formação a 298,15 K, obtivemos 86,14 e 97,76 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ para as espécies HBeP e BePH, respectivamente. **Palavras-chave:** constantes espectroscópicas, função momento de dipolo de transição, haletos de berílio, Físico Química, Química Teórica, Química Quântica

Abstract

de Lima, J. C. B. **Investigation of Molecular Systems containing Beryllium: Spectroscopic and Thermochemical Characterization.** 2014. 170 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work has mainly focused on the spectroscopic characterization of the beryllium halides, BeCl, BeBr and BeI. Knowledge about these species was substantially increased through the calculation of parameters that are difficult to access in an experimental characterization. As the few experimental works carried out for these halides presented inconclusive results for the $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Sigma^+$ transition, we carried out accurate calculations of transition probabilities, thus offering a new interpretation about the existing data, including also results for other electronic transitions as yet unknown. Calculations using the method Multireference Configuration Interaction (MRCI) along with correlation-consistent basis set functions of quintuple-zeta quality were used to obtain the potential energy curves associated with the first and second dissociation channels for the doublet and quartet states of these species. Spectroscopic parameters such as vibrational constants w_e , w_ex_e , the rotational constant B_e and the equilibrium distance were determined for the low-lying states. Furthermore, we also calculated the excitation energy (T_e) and the dissociation energy (D_e) with and without the inclusion of spin-orbit effects. The obtained results significantly expanded our knowledge about the electronic states of this species. For states already investigated experimentally, there was good consistency between the calculated and the experimental parameters. The energy differences between the two channels in the dissociation limit for BeCl, BeBr and BeI molecules obtained in this work were: 21835, 21889 and 21998 cm^{-1} , in agreement with the corresponding experimental results of the three species (21 980 cm^{-1}). The theoretical determination of the dissociation energy D_0 was very satisfactory. We obtained 92.24, 72.77, and 51.75 $kcal \cdot mol^{-1}$, respectively, for the BeCl, BeBr and BeI molecules including spin-orbit effects, compared to 91.78, 71 and 57 $kcal \cdot mol^{-1}$. For a more complete analysis of the potential energy curves, they also were obtained considering relativistic effects. The calculated spin-orbit coupling constants in the equilibrium region of BeCl, BeBr and BeI molecules were respectively 41, 207 and 324 cm^{-1} , in good agreement with the experimental results: 52.8, 198, and 361.1 cm^{-1} , respectively. The calculated spin-orbit splitting in the dissociation limit was 823, 3446

and 6975 cm^{-1} (BeCl, BeBr and BeI) also consistent with the experimental results: 882, 3685.24 and 7603.15 cm^{-1} , respectively. Additionally, a detailed analysis of the dissociation channels of HBeP and BePH molecules was performed. The construction of a relative energies diagram allowed us to derive a set of important data for all the possible dissociation channels. In particular, it is shown the relative stability and the energy in the dissociation limit. For the energy in the dissociation limit, we obtained results consistent with the experimental values. Our calculations for the first three dissociation channels $HBeP = H + Be$ resulted in the following values: $H (^2S_g) + Be (X ^4\Sigma^+)$, 0 cm^{-1} ; $H (^2S_g) + Be (a ^2\Pi)$, 426 cm^{-1} (exp. 502 cm^{-1}); $H (^2S_g) + Be (b ^2\Sigma^-)$, 1896 cm^{-1} (exp. 1976 cm^{-1}). Finally, for the first time in the literature, the heat of formation and the atomization energy were calculated for these species. For the HBeP and BePH isomers, the atomization energy calculated at 298.15 K was 119.02 and $107.40\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively; for the heat of formation at 298.15 K, we obtained 86.14 and $97.76\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for HBeP and BePH species, respectively.

Keywords: Spectroscopic constants, dipole moment transition function, beryllium halides, Physical Chemistry, Theoretical Chemistry, Quantum Chemistry

Lista de Figuras

2.1	Representação vetorial do átomo de He.	36
2.2	Os três tipos de coeficientes de Einstein	69
3.1	Curvas de energia potencial para os sete estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula BeCl. Os estados dubletos e quartetos fracamente ligados são representados por linhas tracejadas.	77
3.2	Curvas de energia potencial para os estados Ω da molécula BeCl.	83
3.3	Destaque das curvas de energia potencial para o primeiro estado excitado.	84
3.4	Funções do momento de dipolo para estados selecionados da molécula BeCl.	86
3.5	Momento de dipolo de transição para estados selecionados da molécula BeCl.	91
3.6	Curvas de energia potencial para os dez primeiros estados eletrônicos da molécula BeBr. Os estados dubletos e quartetos não ligados são representados por linhas tracejadas.	101
3.7	Curvas de energia potencial para os estados Ω da molécula BeBr.	106
3.8	Função do momento de dipolo para alguns estados selecionados da molécula BeBr.	109
3.9	Momento de dipolo de transição para as transições eletrônicas A–X e B–X.	110
3.10	Curvas de energia potencial para os dez primeiros estados eletrônicos da molécula BeI. Os estados dubletos e quartetos não ligados são representados por linhas tracejadas.	115
3.11	Curvas de energia potencial para os estados Ω da molécula BeI.	118
3.12	Função do momento de dipolo para alguns estados selecionados da molécula BeI.	120
3.13	Curvas de energia potencial não relativísticas (a , b e c) e relativísticas (d , e e f) para as moléculas BeCl, BeBr e BeI, respectivamente.	122
3.14	Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$) para os estados fundamental e excitados, otimizados no nível MRCI+Q/aVTZ, para os isômeros (a) HBeP e (b) BePH. Entre colchetes são apresentados os resultados RCCSD(T)/aV5Z.	144
3.15	Representação hipotética do corte da superfície de energia potencial para a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado dos isômeros (a) HBeP e (b) BePH	144
3.16	Canais de dissociação e energias relativas (cm^{-1}) para as moléculas HBeP e BePH.	152

Lista de Tabelas

3.1	Estados eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeCl incluindo os canais de dissociação e a energia de separação no limite de dissociação (ΔE , em cm^{-1}).	76
3.2	Energias de excitação T_e (em cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (em $a_0(\text{\AA})$), constantes rotacionais e vibracionais (em cm^{-1}) e energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) da molécula BeCl. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses. Resultados RCCSD(T) com base de qualidade quintupla-zeta são apresentados entre colchetes.	78
3.3	Constantes rotacionais (em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeCl.	79
3.4	Diferenças entre as energias vibracionais ($\Delta G_{v+1/2}$, em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeCl.	79
3.5	Configuração eletrônica na distância de equilíbrio de cada estado eletrônico, bem como o coeficiente de expansão C_0^2 definido na seção 2.7.	80
3.6	Energia do ponto zero (em cm^{-1}), energia de transição T_e (em cm^{-1}), energia de transição vibrônica (ν_{00} , em cm^{-1}), energias de dissociação (D_0 , em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (ΔE , em cm^{-1}).	81
3.7	Distância internuclear (em $a_0(\text{\AA})$) e constantes roto-vibracionais (em cm^{-1}) para os estados Ω da molécula BeCl. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.	84
3.8	Energia do ponto zero (ZPE) e de transição ν_{00} (em cm^{-1}), energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (em cm^{-1}) para alguns estados Ω da molécula BeCl.	85
3.9	Momentos de dipolo médio (e $\text{\AA}$) para estados eletrônicos e vibracionais selecionados para a molécula de BeCl.	90

3.10	Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em <i>itálico</i> e valores de referência entre colchetes ^a) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição $A\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 10$	92
3.11	Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em <i>itálico</i>) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição $C\ ^2\Sigma^+ (int.) - X\ ^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 4$	93
3.12	Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em <i>itálico</i>) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição $C\ ^2\Sigma^+ (ext.) - A\ ^2\Pi$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 3$	94
3.13	Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em <i>itálico</i>) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição $B\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 20$	95
3.14	Coeficiente de Einstein total ($A_{v'}$, em s^{-1}) e tempo de vida radiativa (em ns) para vários níveis vibracionais dos estados excitados $A\ ^2\Pi$ e $C\ ^2\Sigma^+ (int.)$ da molécula BeCl.	96
3.15	Diferença de energia entre os dois canais no limite de dissociação (ΔE , em cm^{-1}) e os estados eletrônicos moleculares para a molécula BeBr.	100
3.16	Energias de excitação T_e (em cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (em $a_0(\text{\AA})$), constantes rotacionais e vibracionais (em cm^{-1}) e energias de dissociação (em $kcal\cdot mol^{-1}$) da molécula BeBr. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses. Resultados RCCSD(T) com base de qualidade quintupla-zeta são apresentados entre colchetes.	102
3.17	Constantes rotacionais (em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeBr.	103
3.18	Diferenças entre as energias vibracionais ($\Delta G_{v+1/2}$, em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeBr.	104

3.19	Energia do ponto zero (em cm^{-1}), energia de transição T_e (em cm^{-1}), energia de transição vibrônica (em cm^{-1}), energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (em cm^{-1}) calculadas neste trabalho. Alguns valores experimentais são destacados em negrito.	104
3.20	Distância internuclear (em a_0 ($\text{\AA}$)) e constantes rotovibracionais (em cm^{-1}) para os estados spin-órbita da molécula BeBr. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.	107
3.21	Energia do ponto zero ZPE e de transição ν_{00} (em cm^{-1}), energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (em cm^{-1}).	108
3.22	Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em <i>itálico</i>) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição $A\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 5$	111
3.23	Coeficiente de Einstein total ($A_{v'}$, em s^{-1}) e tempo de vida radiativa (em ns) para quatro níveis vibracionais do estado $A\ ^2\Pi$ da molécula BeBr.	112
3.24	Estados eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeI incluindo os canais de dissociação e a energia de separação no limite de dissociação (ΔE , em cm^{-1}).	114
3.25	Energias de excitação T_e (em cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (em $a_0(\text{\AA})$), constantes rotacionais e vibracionais (em cm^{-1}) e energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) da molécula BeI. Para o parâmetro ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses. Resultados RCCSD(T) com base de qualidade quintupla-zeta são apresentados entre colchetes.	116
3.26	Distância internuclear (em $a_0(\text{\AA})$) e constantes roto-vibracionais (em cm^{-1}) para os estados spin-órbita da molécula BeI. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.	119
3.27	Energias do ponto zero ZPE, de transição T_e e ν_{00} (em cm^{-1}), e de dissociação D_e e D_0 (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).	120

3.28	Energias totais (em hartree), diagnóstico τ_1 , entalpias, energias de Gibbs e energia do ponto zero (em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), com os conjuntos de funções base $aVnZ$ ($n=D, T, Q$ e 5) obtidas no nível $RCCSD(T)$, incluindo a extrapolação para base completa (CBS).	127
3.29	Energias totais (em hartree), energias com a correção de Davidson, entalpias, energias de Gibbs e energia do ponto zero (em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), com os conjuntos de funções base $aVnZ$ ($n=D, T, Q$ e 5) obtidas no nível $MRCI$, incluindo a extrapolação para base completa (CBS).	129
3.30	Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências vibracionais (cm^{-1} ; srt - estimamento; bnd - deformação) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), otimizados no nível $RCCSD(T)$	131
3.31	Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências vibracionais (cm^{-1}) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), otimizados no nível $MRCI$	132
3.32	Distâncias de equilíbrio (R_e , em $\text{\AA}$) e constantes rotacionais e vibracionais (B_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e $\omega_e z_e$, respectivamente, em cm^{-1}), para a diatômica BeP. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.	133
3.33	Energias eletrônicas $RCCSD(T)$ totais para as espécies Be, P, H, HBeP e BePH, incluindo a extrapolação no limite de base completa. Contribuições do efeito de correlação caroço-valência (ΔE_{CV}), e energias do ponto zero (E_{ZPE}) para o cálculo da energia de atomização e do calor de formação para os isômeros BePH e HBeP.	137
3.34	Estados eletrônicos para as espécies HBeP e BePH e os possíveis canais de dissociação de acordo com a regra de Wigner-Witmer.	139
3.35	Energias CASSCF/aug-cc-pVDZ para os estados moleculares das espécies HBeP e BePH relativas ao estado fundamental $X^3\Sigma^-$ para o isômero HBeP (ΔE em cm^{-1}) e ao estado X^3A'' para o isômero BePH.	140

3.36	Configuração eletrônica e energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI+Q para os quatro estados de menor energia da espécie HBeP, calculadas na distância de equilíbrio do estado fundamental ($X\ ^3\Sigma^-$), bem como energia de transição T_v (em cm^{-1}).	142
3.37	Energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI+Q, bem como energia de transição T_e (em cm^{-1}).	142
3.38	Configuração eletrônica e energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI+Q para os quatro estados de menor energia da espécie BePH, calculadas na distância de equilíbrio do estado fundamental ($X\ ^3\Sigma^-$) do HBeP, bem como energia de transição T_v (em cm^{-1}).	143
3.39	Energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI mais a correção de Davidson (MRCI+Q), bem como energia de transição T_e (em cm^{-1}) para a molécula BePH.	143
3.40	Geometrias otimizadas (r, Å; ângulo, °) no nível MRCI+Q/aug-cc-pVTZ para os estados fundamental e excitados dos isômeros HBeP e BePH, bem como para as diatômicas <i>HBe</i> , <i>BeP</i> e <i>PH</i> . Alguns resultados foram obtidos no nível RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z (entre colchetes).	145
3.41	Frequências vibracionais harmônicas (ω_e , cm^{-1} ; str, estiramento; bnd, deformação angular) no nível MRCI+Q/aug-cc-pVTZ para os estados fundamental e excitados dos isômeros HBeP e BePH, bem como para as diatômicas <i>HBe</i> , <i>BeP</i> e <i>PH</i> . Alguns resultados foram obtidos no nível RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z (entre colchetes).	146
3.42	Energias de transição T_e (em cm^{-1}) para a espécie HBeP, bem como para a molécula isovalente HBeN, e para a molécula isoeletrônica <i>CNN</i> . São incluídas algumas espécies isoeletrônicas lineares que apresentam o estado fundamental $X\ ^3\Sigma^-$	147
3.43	Energias eletrônicas (E , em u.a.) para os átomos e diatômicas correspondentes aos canais de dissociação dos isômeros HBeP e BePH calculadas no nível MRCI+Q, bem como energias relativas aos canais de mais baixa energia (ΔE , em cm^{-1}) calculadas neste trabalho e experimentais (com exceção das energias da diatômica <i>BeP</i>).	150

Sumário

1	Introdução	20
2	Fundamentos Teóricos	27
2.1	A aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.2	A equação de Schrödinger eletrônica e nuclear	29
2.3	O Método Hartree	35
2.4	O Método Hartree-Fock	44
2.5	O Método Hartree-Fock-Roothaan	49
2.6	O Método <i>Coupled-Cluster</i>	63
2.7	O Método Interação de Configurações Multirreferencial	65
2.8	A Probabilidade de Transição	69
3	Resultados e Discussões	73
3.1	Os sistemas BeX (X = Cl, Br e I)	73
3.2	Metodologia Computacional	74
3.3	A molécula BeCl	76
3.3.1	Investigação Teórica da diatômica BeCl	76
3.3.2	Os estados relativísticos Ω da diatômica BeCl	83
3.3.3	A Função Momento de Dipolo e a Polaridade da Molécula	85
3.3.4	As transições eletrônicas do BeCl	90
3.4	A molécula BeBr	98
3.4.1	Investigação Teórica da diatômica BeBr	99
3.4.2	Os estados relativísticos Ω da diatômica BeBr	106
3.4.3	A polaridade da molécula BeBr	109
3.4.4	Probabilidade de transição e tempo de vida radiativa	110
3.5	A molécula BeI	113
3.5.1	Investigação Teórica da diatômica BeI	114
3.5.2	Os estados relativísticos Ω da diatômica BeI	118
3.5.3	A polaridade da molécula BeI	120
3.6	A periodicidade dos sistemas BeX (X = Cl, Br e I)	121
3.7	Os sistemas HBeP e BePH	125
3.7.1	Descrição da Superfície $^3[H, Be, P]$	126
3.7.2	Propriedades Termoquímicas	135
3.7.3	Caracterização dos estados eletrônicos das espécies HBeP e BePH	138
4	Conclusão	155
	Referências	165

Capítulo 1

Introdução

A sistematização dos atributos inerentes a cada espécie molecular permitiu no decorrer dos séculos, e ainda permite, que novas relações sejam estabelecidas. A busca constante por essas informações, quer experimental ou teórica, é essencial para que o corpo de conhecimento químico se fundamente cada vez mais. Isto possibilita fazer previsões sobre as propriedades de novas espécies químicas, bem como esclarecer com mais detalhes estudos já realizados.

Uma investigação científica que pretende realizar um estudo químico sistemático sobre determinada classe de compostos aborda, de uma maneira geral, aspectos que possibilitem a caracterização físico-química dessas espécies. Uma etapa importante da caracterização de um sistema molecular é a descrição espectroscópica. A determinação de parâmetros energéticos, geométricos e vibracionais inerentes a cada entidade molecular permite obter explicações no nível molecular para propriedades químicas e físicas apresentadas por essas entidades. Analisar concomitantemente características eletrônicas, cinéticas e termoquímicas complementam essa investigação.

Apesar dos avanços experimentais e teóricos realizados até o momento, muitas moléculas ainda carecem desta descrição pormenorizada, e ainda existem várias lacunas no que se refere a resultados experimentais de algumas espécies. Uma razão é a dificuldade de trabalho devido a fatores relacionados à periculosidade. Outras razões envolvem impedimentos estritamente experimentais ligados à metodologias inadequadas ou mesmo à limitações instrumentais.

Neste atributo, a Química Teórica tem sido um caminho que tem permitido obter resultados valiosos, já que um dos aspectos que se destaca na investigação de um determinado sistema através de cálculos *ab initio* é a possibilidade de abordar sistemas que possam ser de difícil acesso para um trabalho experimental e, desta forma, contribuir significativamente para o progresso do conhecimento científico. Através de modelos para

a descrição da estrutura eletrônica, é possível prever com razoável confiabilidade várias propriedades e obter informações importantes para o processo de caracterização.

Um caso particular e interessante é o que ocorre com o berílio e seus compostos. Bernath destaca que a dificuldade experimental em se trabalhar com este elemento se deve ao fato de ele ser refratário, ou seja, apresenta altas temperaturas de fusão e ebulição e uma baixa pressão de vapor a altas temperaturas, bem como seus compostos apresentam alta toxicidade [1]. Merritt *et al.* fazem a mesma afirmação, e comentam que o berílio apresenta um desafio técnico para estudos experimentais pelo fato de ser praticamente monoatômico a altas temperaturas; outro problema adicional é que o berílio se oxida facilmente e seus óxidos são extremamente tóxicos [2].

A toxicidade do berílio já é bem conhecida em literaturas especializadas. Até os anos 90, alguns estudos só sugeriam atividade carcinogênica em humanos por estudos realizados em animais [3–5]. Esse cenário se alterou até os anos 2000, época em que diversas evidências constataram a ação cancerígena em humanos. Ficou mais evidente a diferença entre doenças já conhecidas como *Doença do Berílio Crônica*, uma resposta devido à hipersensibilidade com exposição a baixos níveis de *Be* e a *Doença do Berílio Aguda*, que é uma irritação pulmonar como resposta a altos níveis de exposição [6, 7].

Apesar de todo conhecimento atual adquirido e das indústrias adotarem as cautelas necessárias, nos dias atuais ainda são constatados casos das doenças citadas acima [8]. Há pesquisas que objetivam compreender melhor o mecanismo de adesão do *Be* em células pulmonares para identificar trabalhadores mais propensos geneticamente em contrair doença e propor novas terapias para aliviar os sintomas e perda de funções pulmonares [6, 9, 10].

Cummings *et al.* [11] propuseram a reconsideração sobre alguns aspectos dessas doenças. Num trabalho recente, eles mostram, por exemplo, que os limites de exposição seguros alteraram na ordem de cem durante os anos ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ em 1950 para $2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ em 1990), enfatizando a necessidade de rever os níveis aceitáveis de contato com compostos de *Be*, já que após a sensibilização a tolerância pode ficar abaixo dos níveis de segurança aceitáveis. Isso evidencia que toda essa ciência acumulada demonstra que há diversos cuidados a serem respeitados quando se pretende manusear o berílio e seus derivados. Porém, esta mesma experiência mostra que apesar de todos os cuidados, ainda existem casos constatados das doenças resultantes do contato com estes compostos.

Além dessas características, também se destacam peculiaridades interessantes relativas à ligação desse elemento. Um caso clássico é sobre a existência da molécula Be_2 . Apesar da sua aparente simplicidade, por se tratar de uma molécula com apenas 8 elétrons, sua ligação levou cerca de 70 anos para ser totalmente esclarecida e remete aos primeiros anos da espectroscopia. Após a obtenção de um dos primeiros espectros da molécula de I_2 na década de 30, ocorreu a tentativa frustrada, nos laboratórios de Herzberg, em se obter o espectro da diatômica Be_2 , levando à conclusão de que a interação entre dois átomos deste elemento no estado fundamental era repulsiva [1, 2]. Na época, o advento da teoria do orbital molecular previa uma ordem de ligação igual a zero para este composto, reforçando essa premissa.

Trabalhos teóricos sobre o Be_2 se estenderam até a década de 80 com resultados controversos. Alguns previam um mínimo a distâncias grandes e ligados por interação de van der Waals (próximo a $5 \text{ \AA}$), porém outros grupos calcularam distâncias na ordem de 2 a $3 \text{ \AA}$. No início dos anos 80, com a possibilidade de realização de cálculos multirreferenciais, resultados *ab initio* obtidos no nível de teoria Interação de Configurações multi-referência (MRCI) e cálculos *Full CI* indicavam um comprimento de ligação pequeno e uma curva de energia potencial com apenas um mínimo [1, 2].

Mesmo com o crescente interesse teórico por esse caso particular, resultados experimentais eram escassos na época. Uma razão era a evidente dificuldade técnica em se obter o Be_2 , fato que foi resolvido com o surgimento da técnica de ablação a laser pulsante. Nesta técnica, o vapor de berílio é obtido pela ablação por laser de um alvo de Be metálico. Numa próxima etapa, é promovido um resfriamento pela colisão com moléculas de um gás inerte e, por fim, o espectro é investigado utilizando laser com frequências ajustáveis ("*tunable dye laser*") [2, 12].

Com o surgimento dessas novas técnicas espectroscópicas, Bondybey *et al.* obteve em 1984 o primeiro espectro em fase gasosa do Be_2 [12], e ainda hoje há trabalhos analisando o espectro desta molécula [13, 14], bem como investigando sua ligação [15, 16]. Considerando estas observações, a realização de cálculos acurados para sistemas simples contendo berílio é de fundamental importância.

Compostos de Berílio: Pesquisas e Aplicações

Apesar da alta toxicidade, há inúmeras aplicações industriais para derivados de berílio, principalmente por serem resistentes à corrosão e apresentarem boa condutividade térmica e elétrica [7, 8]. Este elemento apresenta propriedades peculiares quando comparado com outros metais. É mais leve que o alumínio, porém é 40% mais rígido e chega a ser 30% mais elástico que o aço. Possui alto ponto de fusão e de ebulição além de ser resistente à corrosão [7]. Isto lhe confere características muito interessantes do ponto de vista comercial, o que reflete a ampla gama de aplicações observadas.

O uso do Be tem se intensificado. Recentemente, em 10 de junho de 2014, a *Materion Brush Beryllium & Composites* investiu na produção de ligas de alumínio-berílio, utilizadas em componentes de aeronaves como a *F35 Lightning* [17]. A *Materion* realiza, desde 2013, investimentos na produção de ligas de alumínio-berílio para mercados de equipamentos industriais de precisão, aeroespacial e defesa [18]. Outro exemplo é o contrato assinado em agosto de 2010 pelas empresas *IBC Advanced Alloys Corp.* de *British Columbia* e a *Hydrogen Link Inc.* de *Quebec*, ambas do Canadá, para avançarem no desenvolvimento de reservatórios de hidrogênio com hidreto de lítio e berílio, e de baterias para aplicações em pequena escala como *laptops* e dispositivos portáteis [19].

O berílio e seu óxido, por serem bons refletores de nêutrons, são empregados em revestimento de reatores nucleares, isto porque atuam como moderadores de nêutrons, ou seja, promovem uma redução na energia dessas partículas tornando possível sustentar uma reação em cadeia envolvendo ^{235}U ; também são utilizados em portas de ônibus espaciais e em satélites [20, 21].

Como consequência desse interesse, surgem igualmente trabalhos de modelagem molecular com o intuito de examinar novos produtos com potencial aplicação tecnológica. Por exemplo, existem simulações de nanotubos de BeO indicando que podem ser utilizados como dispositivos anisotrópicos e sensores fotoelétricos [22, 23].

Outro composto investigado por cálculos teóricos na forma de nanotubo é o BeB_2 [24]. Experimentalmente, Mattes *et al.* avaliaram a estrutura cristalina do BeB_3 [25] e Garvie *et al.* caracterizaram compostos do tipo Be_nB_m [26]. No caso da espécie mais simples, BeB , nosso grupo foi pioneiro ao realizar um trabalho detalhado de sua estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas dessa nova molécula diatômica [27].

Este nanocomposto apresenta propriedades eletrônicas únicas quando comparado a sistemas parecidos. Na forma planar é semelhante ao grafite, entretanto mostra um menor custo energético no processo de formação de tubos; outra peculiaridade que se destaca é que os nanotubos de BeB_2 são essencialmente metálicos [24, 28].

Há trabalhos teóricos que indicam que nanotubos de BeB_2 podem ser uma boa alternativa como reservatório de hidrogênio [29, 30]. É possível utilizar fulerenos de boro e berílio para a mesma função [31]. A inserção de Be em fulerenos de C_{60} foi obtida por Ohtsuki *et al.* [32] e seus resultados foram coerentes com estudos teóricos [33, 34].

Uma aplicação relativamente recente do berílio é na área de diodos emissores de luz (LED) e diodos de *laser* (LD) (do inglês *Light Emitting Diodes* e *Laser Diodes*). Sempre houve um grande interesse tecnológico por emissores de *laser* na região do espectro visível. Alguns usos possíveis incluem sistemas de armazenamento de dados de alta densidade, comunicação por fibras óticas, fabricação de telas de projeção em equipamentos eletrônicos, entre outros [35].

Os primeiros dispositivos usados como diodos de *laser*, baseados em $ZnSe$ [36], apresentaram problemas como tempo de vida de emissão curto e geração de defeitos na liga, o que promovia uma posterior degradação [37]. O alto caráter iônico desses compostos geravam materiais menos resistentes quando comparados com aqueles de ligação covalente [38]. Uma boa alternativa foi o uso de calcogênios de berílio como $BeTe$, $BeSe$ e BeS . Resultados experimentais e teóricos mostram uma ligação covalente pronunciada e comprimento de ligação curto, gerando ligas com estruturas de forte resistência e tempo de vida maior [35, 39–41].

Existem outros usos de $BeTe$ como semicondutores, isolantes elétricos e em células solares [42, 43], bem como outras variedades de compostos utilizados em *LEDs* como Be_3N_2 [44] e uma liga de Nb_3Be que apresenta supercondutividade [45].

Outro uso interessante é na área ambiental, em que o isótopo radioativo 7Be tem inovado a capacidade de prognosticar o processo de erosão do solo, bem como avaliar o processo de sedimentação em rios. O uso de isótopos radioativos como ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,2$ anos) e ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,2$ anos) já é bem estabelecido para este tipo de estudo.

Um fator que limita a técnica é o longo tempo de meia-vida dos isótopos acima, sendo portanto utilizada para avaliar somente processos naturais e não os causados pela ação humana, ou seja, não é possível avaliar o efeito sobre a erosão e sedimentação de processos recentes.

O 7Be apresenta $t_{1/2}$ de 53,3 dias, sendo útil portanto para estudar a erosão causada em um solo utilizado recentemente por agricultores [46, 47], bem como avaliar a sedimentação em rios de poluentes oriundos de indústrias [48–50]. O método de medida consiste basicamente de uma comparação entre as densidades de atividade radioativa entre duas medidas, de um sítio de referência (sem ter sofrido erosão nem deposição) e de uma amostra pontual de uma região afetada [47].

Mesmo com a ampla pesquisa e aplicação, ainda existem lacunas na descrição de algumas moléculas, inserindo o berílio em um contexto interessante para investigações a respeito da ligação química em seus compostos. Com este intuito, foram pesquisados de forma sistemática a espectroscopia de três haletos de berílio para os quais o conhecimento experimental é ainda limitado e descrições teóricas de alto nível inexistentes. Complementando estudos anteriores realizados em nosso grupo sobre os sistemas BeNH/HBeN [51], procurou-se também nesses estudos caracterizar estruturalmente e vibracionalmente vários estados eletrônicos dos sistemas isoeletrônicos HBeP e BePH.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Um caminho interessante para a realização de estudos em química é através de métodos *ab initio*, com os quais é possível obter diversas propriedades mediante um tratamento estritamente matemático. A origem desses métodos foi oriunda de novos conceitos, em relação à mecânica clássica, que apareceram com o desenvolvimento de uma equação de onda proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (Eq. 2.1), bem como com as novas relações obtidas pela Mecânica Quântica [52].

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

em que $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano de um sistema de N -elétrons, descritos pela função de onda Ψ . Trata-se de um problema de autovalores. E é chamado de autovalor, ele resulta da aplicação do operador sobre Ψ , sendo que a função de onda permite, em princípio, calcular todas as propriedades do sistema. Entretanto, a Eq. 2.1, independente do tempo, tem solução conhecida somente para sistemas hidrogenóides, ou seja, átomos com apenas um elétron na eletrosfera. Uma estratégia para resolver a equação de Schrödinger para sistemas mais complexos é por meio de aproximações. Diferentes maneiras de definir o **operador** e a **função de onda** caracterizam os diferentes métodos para a solução desta equação.

2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

Uma primeira aproximação importante que permitiu resolver a equação de Schrödinger para sistemas moleculares foi proposta em 1927 por Max Born e J. Robert Oppenheimer, que ficou conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [52–56]. Estes dois cientistas partiram do fato de que como a massa nuclear é muito maior que a massa dos elétrons, a posição do núcleo poderia ser considerada aproximadamente fixa em relação ao movimento eletrônico. Partindo desse princípio, a equação proposta por Schrödinger

poderia ser escrita de tal forma que cada um desses movimentos pudesse ser representado separadamente. Explicitando as coordenadas eletrônicas e nucleares pode-se reescrever a Eq. 2.1 da seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi(\{r, R\}) = E\Psi(\{r, R\}) \quad (2.2)$$

em que E é a energia interna da molécula e $\Psi(\{r, R\})$ a função de onda dependente tanto das coordenadas dos elétrons (r) quanto dos núcleos (R). O operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) escrito em unidades atômicas, independente do tempo e não-relativístico, que corresponde às energias eletrônica, vibracional e rotacional de um sistema molecular pode ser descrito pela Eq. 2.3.

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

em que i, j se referem aos elétrons e A, B aos núcleos. A distância entre as partículas é escrita como $r_{iA} = |r_i - R_A|$, ou seja, distância do elétron i ao núcleo A , esta definição também é aplicada aos termos R_{AB} e r_{ij} . O termo ∇^2 é definido em coordenadas esféricas polares e quando escrito em relação à distância nuclear ele é dado pela Eq. 2.4.

$$\nabla_R^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.4)$$

em que (θ, ϕ) definem a orientação do eixo internuclear no espaço e R é a distância internuclear.

Escrevendo o Hamiltoniano de maneira mais compacta obtém-se a Eq. 2.5:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (2.5)$$

em que cada termo representa: $\hat{T}_N(R)$ a energia cinética dos núcleos; $\hat{T}_e(r)$ a energia cinética dos elétrons; $\hat{V}_{eN}(r, R)$ o potencial de atração elétron-núcleo; $\hat{V}_{NN}(R)$ a energia de repulsão nuclear e $\hat{V}_{ee}(r)$ a energia de repulsão eletrônica.

Idealmente, deveríamos ser capazes separar $\hat{H}$ em uma parte eletrônica e nuclear através do termo $\hat{V}_{eN}(r, R)$, o que nos permitiria escrever a função de onda molecular como um produto de uma função de onda eletrônica e uma função de onda nuclear $\Psi_{mol}(\{r, R\}) =$

$\Psi_{eletr}(\{r\})\psi_{nuc}(\{R\})$. Isto, porém, não é possível. Assim, podemos dizer que a separação do Hamiltoniano em uma parte nuclear e outra eletrônica é aproximadamente correta e, por esse motivo, dizemos que a proposta de Born-Oppenheimer é uma aproximação. Como o termo $\hat{V}_{eN}$ é grande ele não pode ser desprezado. Em compensação, podemos obter uma função de onda que depende parametricamente de R , escrita como $\Psi_{mol}(\{r, R\}) = \Psi_{eletr}(\{r; R\})\psi_{nuc}(\{R\})$. A separação das coordenadas com ponto e vírgula indica essa dependência paramétrica com a distância internuclear.

Como podemos considerar os núcleos fixos em relação ao movimento eletrônico, é possível fixar uma configuração nuclear em um valor específico R_a , e resolver a equação utilizando a função de onda eletrônica $\Psi_{eletr}(\{r; R_a\})$, a qual depende apenas parametricamente de R . Nesta tese, por exemplo, nós realizamos estes cálculos para as espécies diatômicas considerando uma faixa de R , portanto para cada distância internuclear nós obtivemos uma energia eletrônica. A representação gráfica da energia em função da configuração nuclear corresponderá à curva de energia potencial para essas moléculas.

Podemos seguir com o raciocínio da proposta de Born e Oppenheimer e aplicar o Hamiltoniano total sobre a função de onda molecular, agora separada em uma parte nuclear e outra eletrônica (Eq. 2.6).

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_{mol} = \psi_{nuc}(\{R\}) \left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right\} \Psi_{eletr}(\{r, R\}) + \\ \Psi_{eletr}(\{r, R\}) \left\{ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \right\} \psi_{nuc}(\{R\}) = E_{TOTAL} \Psi_{mol} \quad (2.6) \end{aligned}$$

2.2 A equação de Schrödinger eletrônica e nuclear

Neste ponto, já é possível escrever duas equações de Schrödinger separadas, uma nuclear e outra eletrônica. Portanto, a equação de onda eletrônica poderá ser representada pela Eq. 2.7:

$$\left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right\} \Psi_{eletr}(\{r; R\}) = E_{eletr}(R) \Psi_{eletr}(\{r; R\}) \quad (2.7)$$

A equação de Schrödinger eletrônica é resolvida para cada valor de R , e a energia resultante ($E_{elctr}(R)$) pode ser utilizada na equação de onda nuclear definida pela Eq. 2.8:

$$\left\{ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elctr}(R) \right\} \psi_{nuc}(\{R\}) = E_{vib,rot} \psi_{nuc}(\{R\}) \quad (2.8)$$

Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer obtém-se dois problemas separados em duas equações de onda. Na solução da parte eletrônica o objetivo é encontrar a função de onda eletrônica $\Psi_{elctr}(\{r; R\})$ que represente o sistema de maneira adequada, e a energia eletrônica $E_{elctr}(R)$. A busca pelos autovalores da equação de onda eletrônica para cada valor de R , fornece mais que apenas a energia eletrônica para uma certa distância. Com essa busca é obtida uma *função* da energia eletrônica que, somada aos termos de repulsão nuclear, representa as curvas de energia potencial de uma molécula diatômica. Essa energia potencial pode ser inserida na Eq. 2.8 através do termo que representa a repulsão eletrostática dos núcleos e da energia parametricamente dependente de R obtida pela resolução da Eq. 2.7. Na Eq. 2.8 a repulsão eletrostática dos núcleos é dada por:

$$\hat{V}_{NN}(R) = \hat{V}_{nucl}(R) = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.9)$$

A Eq. 2.9 é uma função da distância internuclear, assim como a energia eletrônica. Esses dois termos podem ser unidos resultando no operador $\hat{U}(R)$, o qual representa a energia potencial do movimento nuclear (Eq. 2.10).

$$\hat{U}(R) = \hat{V}_{nuc}(R) + E_{elctr}(R) \quad (2.10)$$

Rearranjando a Eq. 2.8 e inserindo o termo descrito pela Eq. 2.10 obtém-se a Eq. 2.11. Nesta equação é inserida a massa reduzida, considerando um sistema de coordenadas com origem no centro de massa da molécula. Como ∇_R^2 está em coordenadas esféricas polares, a função de onda nuclear é explicitada em função das coordenadas (R, θ, ϕ) . A Eq. 2.11

compreende os movimentos de vibração e rotação de uma molécula diatômica.

$$\left\{ - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + \hat{U}(R) \right\} \psi_{nuc}(R, \theta, \phi) = E_{TOTAL} \psi_{nuc}(R, \theta, \phi) \quad (2.11)$$

Movimento rotacional e vibracional

É possível realizar uma nova separação importante, ou seja, dos movimentos rotacional e vibracional. Para isso, são necessárias algumas considerações. O quadrado do Laplaciano pode ser escrito conforme a Eq. 2.12.

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 R^2} \hat{J}^2 \quad (2.12)$$

em que $\hat{J}^2$ é o quadrado do operador momento angular rotacional,

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (2.13)$$

Substituindo a Eq. 2.12 na Eq. 2.11 obtém-se:

$$\left\{ - \frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{2\mu R^2} \hat{J}^2 + \hat{U}(R) \right\} \psi_{nuc}(R, \theta, \phi) = E_{TOTAL} \psi_{nuc}(R, \theta, \phi) \quad (2.14)$$

A função de onda nuclear pode ser separada em uma parte radial ($\Re_{v,J}(R)$) relacionada ao movimento vibracional da molécula, e uma parte chamada de harmônicos esféricos ($Y_J^{M_J}$) relacionada ao movimento rotacional:

$$\psi_{nuc}(R, \theta, \phi) = \frac{\Re_{v,J}(R)}{R} Y_J^{M_J}(\theta, \phi) \quad (2.15)$$

Nota-se que a parte dependente de R pode ser separada da parte angular. Na Eq. 2.14 cada termo está em função da distância internuclear, apenas o operador $\hat{J}^2$ apresenta dependência angular e tem solução conhecida quando aplicado sobre os harmônicos

esféricos:

$$\hat{J}^2 Y_J^{M_J}(\theta, \phi) = J(J+1) \hbar^2 Y_J^{M_J}(\theta, \phi) \quad (2.16)$$

Continuando com a separação dos movimentos vibracional e rotacional, consideremos primeiramente o modelo do rotor rígido. Este modelo assume que uma molécula consiste de dois átomos rigidamente conectados um ao outro, o que corresponde a dizer que a separação internuclear permanece constante em um valor, por exemplo, R_e , ou seja, na distância de equilíbrio. Neste caso, os termos $\frac{\partial}{\partial R}$ do Hamiltoniano da Eq. 2.14 apresentam valor zero e desaparecerão [54, 55]. Podemos definir, arbitrariamente, o ponto zero da energia potencial como sendo $V(R_e) = 0$. Dentro dessas considerações, a Eq. 2.14 poderá ser reduzida a:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu R_e^2} \hat{J}^2 \right\} \psi_{nuc}(R_e, \theta, \phi) = E_{rot} \psi_{nuc}(R_e, \theta, \phi) \quad (2.17)$$

em que o termo $\psi_{nuc}(R_e, \theta, \phi)$ corresponde aos harmônicos esféricos $Y_J^{M_J}(\theta, \phi)$.

Conforme apresentado na Eq. 2.16, podemos concluir que os autovalores da Eq. 2.17 serão correspondentes às energias rotacionais do sistema:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

A Eq. 2.18 está relacionada aos níveis rotacionais e pode ser reescrita fazendo uso do termo B , mais comumente empregado neste caso:

$$E_{rot}(cm^{-1}) = BJ(J+1) \quad (2.19)$$

Como restringimos a um caso em que R é a distância de equilíbrio, o termo inserido na equação 2.19 deve ser expresso por B_e . Este termo é a constante rotacional que em cm^{-1} é dada por:

$$B_e(cm^{-1}) = \frac{\hbar^2}{2hc\mu R_e^2} \quad (2.20)$$

No caso deste trabalho de doutorado, as constantes rotacionais foram calculadas para cada nível vibracional (B_v) das diatômicas estudadas usando a expressão 2.21.

$$B_v = \left\langle v \left| \frac{16,8576}{\mu R^2} \right| v \right\rangle \quad (2.21)$$

Através de um ajuste obtido pelo método dos mínimos quadrados, as constantes B_e , α_e e γ podem ser determinadas através da Eq. 2.22,

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.22)$$

em que B_e é a constante rotacional de equilíbrio, α_e e γ são as constantes de acoplamento rotação-vibração.

Podemos analisar agora a parte radial ($\Re(R)$) da função de onda nuclear. Considerando o disposto na Eq. 2.16 e substituindo a Eq. 2.15 na Eq. 2.14, obtemos a equação de onda dependente apenas da distância internuclear:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + J(J+1) + \hat{U}(R) \right\} \Re(R) = E_{v,J} \Re(R) \quad (2.23)$$

O primeiro passo na solução da Eq. 2.23 é resolver a equação de Schrödinger eletrônica (Eq. 2.7) para vários valores de R e com isto obter as energias eletrônicas para um conjunto de estados eletrônicos moleculares de interesse. Para cada valor de E_{elctr} deve-se somar o termo $\hat{V}_{nuc}(R)$ (definido pela equação 2.9) e obter U em função de R . O próximo passo é conceber uma função $\hat{U}(R)$ cujos parâmetros (R e E_{elctr}) apresentem um bom ajuste para os valores calculados. Nesta tese, para cerca de cinco dezenas de distâncias internucleares as energias eletrônicas são calculadas pelo método Interação de Configurações Multirreferencial (MRCI). A seguir, para um intervalo definido, esses parâmetros são ajustados através de uma interpolação *spline* da ordem de 2000 pontos. Por fim, a função $\hat{U}(R)$ interpolada pode ser inserida na equação nuclear de Schrödinger (Eq. 2.23), e esta última resolvida através de métodos numéricos [52, 57].

O método numérico utilizado, neste caso, é o de Numerov-Cooley, implementado no programa Intensity [58]. Desenvolvido pelo astrônomo Russo Boris V. Numerov em 1920,

trata-se de um método de cálculo numérico que apresenta boa convergência e boa minimização dos erros, pois também se utiliza da correção de Cooley [57, 59]. Como se trata de um método numérico iterativo, a solução da equação problema é construída por iterações sucessivas, as quais são realizadas passo a passo, partindo de valores iniciais arbitrários [52, 60]. Na prática, este método foi desenvolvido para a solução de problemas de autovalores associados a equações diferenciais ordinárias de segunda ordem, sendo que Numerov tinha como objetivo calcular correções na trajetória do cometa Halley [60].

Na solução da Eq. 2.23 os autovalores $E_{v,J}$ podem ser definidos pela Eq. 2.24.

$$E_{v,J} = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (2.24)$$

em que T_e é a diferença de energia entre dois níveis vibracionais na distância de equilíbrio, $G(v)$ e $F_v(J)$ correspondem aos termos vibracional e rotacional. A Eq. 2.24 pode ser reescrita na forma expandida:

$$E_{v,J} = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + J(J+1)B_v - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.25)$$

em que B_v e D_v são as constantes rotacional e de distorção centrífuga para um determinado nível vibracional, ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são as constantes vibracionais.

Considerando apenas as energias vibracionais, é possível calcular a diferença de energia entre estados adjacentes ($\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$) da seguinte forma:

$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = G(v+1) - G(v) \quad (2.26)$$

As curvas de energia potencial não são harmônicas, portanto $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ tende a decrescer com o número quântico v . Entretanto, na forma expandida as constantes espectroscópicas que caracterizam a anarmonicidade das curvas aparecem explicitamente, e essa diferença pode ser representada por:

$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = \omega_e - 2 \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e y_e \left\{ 1 + 3 \left(v + \frac{1}{2} \right) + 3 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (2.27)$$

Por fim, os valores das constantes vibracionais são obtidos fazendo uso das energias vibracionais calculadas na Eq. 2.23. A diferença $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ é calculada e, por um ajuste dos mínimos quadrados, as constantes obtidas.

Até aqui, foram descritas as soluções possíveis para a equação de Schrödinger nuclear. Entretanto, a equação de Schrödinger eletrônica apresenta solução exata conhecida apenas para sistemas monoelétrônicos. A resolução da mesma para sistemas mais complexos foi devido inicialmente aos trabalhos do inglês Douglas Rayner Hartree que, em 1929, propôs uma forma de resolver este problema e que ficou conhecido como o método Hartree.

2.3 O Método Hartree

Como apresentado na seção anterior, um primeiro passo importante na resolução da equação de Schrödinger é o fato de podermos negligenciar o acoplamento entre os movimentos nucleares e eletrônicos considerando a aproximação de Born-Oppenheimer. Este procedimento permite a resolução da parte eletrônica em relação a uma distância internuclear fixa, agindo apenas como um parâmetro. A energia potencial resultante, ou seja, a função obtida da energia em relação à posição nuclear, poderá ser utilizada na solução da equação de Schrödinger que descreve o movimento nuclear.

Esta aproximação foi demonstrada na seção anterior para um sistema molecular e, basicamente, permite desacoplar as interações núcleo-elétron (separando a função de onda em uma parte eletrônica e nuclear), e a interação núcleo-núcleo (pela separação dos movimentos vibracional e rotacional da equação de Schrödinger nuclear). Entretanto, houve um longo e árduo caminho até termos uma descrição matemática satisfatória de sistemas moleculares, devido ao fato da solução da equação de Schrödinger eletrônica para sistemas atômicos multieletrônicos não apresentar solução trivial.

A dificuldade se encontra na solução das equações matemáticas que representam as interações eletrostáticas e magnéticas entre os elétrons. Portanto, o movimento de um elétron em relação a outro é correlacionado, e os termos que representam esta correlação não podem ser negligenciados. Atualmente, ainda surgem novas metodologias que pretendem obter uma representação cada vez mais completa da energia de interação entre os elétrons, tal a importância da mesma na reprodução da energia eletrônica molecular.

Uma maneira de visualizar a importância em se considerar a interação intereletrônica, é analisando um caso simples. Podemos adotar o átomo de hélio como exemplo, trata-se de um sistema que contém apenas dois elétrons. A Fig. 2.1 apresenta uma representação deste sistema.

Figura 2.1: Representação vetorial do átomo de He.

Um primeiro passo na resolução da equação de Schrödinger é a definição do operador. Neste caso, temos que representar a energia cinética dos elétrons 1 e 2, a atração núcleo-elétron 1 e 2, e o potencial de interação entre os dois elétrons como definido pela Eq. 2.28 [61–63].

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2.28)$$

Os dois primeiros termos da parte esquerda da Eq. 2.28 se referem aos operadores que representam a energia cinética dos elétrons 1 e 2, e os dois próximos termos ao operador relacionado à atração núcleo-elétron 1 e 2. O último termo se refere à energia potencial de repulsão elétron 1-elétron 2 que depende do ângulo α entre os vetores $\vec{r}_i$ para os elétrons, devido à mútua repulsão $\frac{1}{r_{12}}$. Aplicando a lei dos cossenos a partir da Fig. 2.1 podemos obter a relação:

$$\vec{r}_{12} = \sqrt{\vec{r}_1 + \vec{r}_2 - 2 \vec{r}_1 \vec{r}_2 \cos \alpha} \quad (2.29)$$

Dessa forma, quando temos mais de um elétron não é possível separar a parte radial da angular como realizado para um sistema de um elétron. Uma forma de resolver esse problema, é considerando uma aproximação fazendo uso de um modelo de partículas independentes, ou seja, um modelo em que o movimento de um elétron é considerado como independente da dinâmica de todos os outros [61–67]. Além de desconsiderar inicialmente

o termo de repulsão intereletrônica do operador $\hat{H}$ (Eq. 2.28), a função de onda total pode ser escrita como um produto das funções de onda dos elétrons 1 e 2 (Eq. 2.30).

$$\Psi_{12} = \Psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (2.30)$$

Com esta primeira aproximação, é possível separar cada função de onda de um elétron (Eq. 2.31), e resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hélio.

$$\Psi_{i,nl m_l m_s}(r_i, \theta_i, \phi_i) = \mathfrak{R}_{i,nl}(r_i) \Theta_{i,lm_l}(\theta_i) \Phi_{i,m_l}(\phi_i) \quad (2.31)$$

As autofunções da Eq. 2.31 estão rotuladas com os números quânticos principal (n), angular (l), magnético (m_l - momento angular orbital). Pode-se entender também que $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ corresponde aos harmônicos esféricos.

Para calcular a energia de atração eletrônica, no caso do hélio, usando esta primeira aproximação, teremos duas equações, uma para cada elétron. A soma das energias obtidas na resolução dessas equações é de $-108,8 \text{ eV}$. O valor experimental correspondente a esta energia (da remoção de dois elétrons do átomo, ou seja, converter o átomo em um cátion duplamente carregado) pode ser entendido como a soma dos primeiro e segundo potenciais de ionização do hélio, que corresponde a $-79,00 \text{ eV}$ [62,63]. O erro de quase 38% demonstrou a importância do efeito do termo de repulsão eletrônica para a energia de um sistema com mais de um elétron.

Outra solução, pode ser adotar um modelo em que cada um dos dois elétrons do He se move através de um potencial coulômbico do núcleo, porém considerando que este potencial está blindado pela distribuição de carga do segundo elétron, onde se assume uma simetria esférica para esta distribuição [61]. Este modelo foi proposto inicialmente por Clarence Zener em 1930 [68], e no mesmo ano recebeu contribuições de John C. Slater [69]. O potencial resultante para cada elétron, nesta nova proposta, será um potencial coulômbico de simetria esférica gerado por uma carga efetiva $Q_{ef} = (Z - S)e$. O resultado anterior pode ser melhorado adicionando uma constante de blindagem S ($0 \leq S \leq 1$). Neste novo modelo, o valor da energia de atração eletrônica do átomo de hélio ($-67,5 \text{ eV}$) é bem mais próximo do experimental [63].

Como a equação de Schrödinger não apresenta solução analítica, inevitavelmente é necessário realizar algumas aproximações. Como observado nos cálculos para o caso do hélio, o termo que representa a interação entre os elétrons não pode ser negligenciado, pois representa uma parcela importante da energia molecular. Quem ofereceu uma proposta interessante na resolução da equação de Schrödinger foi Hartree. Continuando a adotar um modelo de partículas independentes, Hartree encontrou uma forma de resolver numericamente a equação de Schrödinger contemplando o termo de repulsão intereletrônica $\frac{1}{r_{12}}$. Entretanto, esta interação eletrostática é substituída por um potencial efetivo - $V_{ef}(r)$ [63].

Como as partículas são independentes, uma primeira aproximação é considerar a interação coulômbica individual de cada elétron com carga $-e$ com o núcleo de carga $+Ze$. Devido à magnitude da força de atração $N-e$, esta é a força mais forte sentida por cada elétron. Outra aproximação é considerar a interação coulômbica entre cada elétron com todos os outros elétrons do átomo. Essas energias de repulsão são mais fracas se comparadas à atração $N-e$, mas como mostrado no caso do hélio, elas certamente não podem ser negligenciadas.

Hartree considerou que os elétrons poderiam ser tratados como independentes do movimento de todos os outros para que a solução da equação de Schrödinger não se tornasse demasiado difícil. Foi com essa aproximação que ele conseguiu dividir esta equação em um conjunto de equações de um elétron. Porém, há uma aparente contradição neste modelo de Hartree, a interação coulômbica entre os elétrons deve ser considerada, ao mesmo tempo em que os mesmos devem ser tratados como se movendo independentemente. O compromisso entre essas duas exigências é alcançado assumindo que cada elétron se move independentemente em um potencial líquido efetivo simetricamente esférico ($V_{ef}(r)$), em que r é a coordenada do elétron com respeito ao núcleo. O potencial efetivo eletrônico total é dado pela soma do potencial de Coulomb atrativo $N-e$ simetricamente esférico com o potencial repulsivo efetivo (também simetricamente esférico) que representa o efeito médio das interações coulômbicas repulsivas entre um elétron e todos os outros (Eq. 2.32).

$$V_{ef}(r_i)_{total} = \frac{Z}{r_i} - \sum_{i \neq j} \int \frac{1}{r_{ij}} |\Psi_j(r_j, \theta_j, \phi_j)|^2 d\tau_j \quad (2.32)$$

em que o primeiro termo representa a atração eletrostática devido à carga $+Ze$, o segundo termo à interação repulsiva com a carga eletrônica, a qual é dada pelo somatório sobre a distribuição de carga $-e |\Psi_j|^2$ de todos os elétrons e_j com $j \neq i$, que de certa forma causam uma blindagem sobre a carga nuclear [63]. Uma vez que o limite de integração é sobre todas coordenadas angulares, as distâncias mútuas r_{ij} são representadas por um valor médio, logo o segundo termo se torna uma função que depende somente de r . Portanto, o potencial efetivo é simetricamente esférico.

Este modelo reduz o problema para um modelo de um elétron, o qual é mais facilmente resolvido por técnicas numéricas, e está no cerne do que ficou conhecido como a Teoria do Campo Autoconsistente de Hartree (SCF - do inglês *Self-Consistent Field*). Inserindo $V_{ef}(r_i)$ na equação de Schrödinger, é possível obter a função de onda e os autovalores para qualquer um dos elétrons presentes no átomo.

A questão agora é como escolher a distribuição de carga eletrônica, já que esta só será determinada solucionando a equação de Schrödinger, a qual contém $V_{ef}(r_i)$. Isto pode ser feito considerando que o potencial efetivo é autoconsistente, ou seja, se a distribuição de carga elétrica pudesse ser calculada a partir de um potencial efetivo correto, e então $V_{ef}(r_i)$ fosse avaliado a partir da distribuição de carga elétrica obtida, isto exigiria que o potencial efetivo final fosse o mesmo que o primeiro utilizado. A condição de autoconsistência permite determinar o valor correto de $V_{ef}(r_i)$ [63,65]. Portanto, fazendo uso de um procedimento iterativo para obter a função de onda otimizada, Hartree iniciou seus cálculos com um potencial de simetria esférica estimado $V^0(r)$. Um exemplo de um potencial de ordem zero aproximado (para o átomo de lítio) é:

$$V^0(r) = \frac{Z}{r} - ae^{-br} \quad (2.33)$$

o qual descreve a blindagem da carga nuclear pelos dois elétrons 1s e fornece o potencial efetivo para o elétron 2s [63]. Os parâmetros a e b podem ser ajustados para otimizar o potencial efetivo. Inserindo este potencial na equação de Schrödinger para o i -ésimo elétron, a função de onda de um elétron $\Psi_i^{(0)}$ e o autovalor $E_i^{(0)}$ podem ser calculados. Esta etapa é realizada para cada um dos elétrons presentes no átomo. Os níveis de energia obtidos são então preenchidos com elétrons, começando com o estado de mais baixa energia e obedecendo o princípio de Pauli, até que todos os N elétrons tenham sido atribuídos a

um determinado estado.

Agora sim estas funções de onda são utilizadas, de acordo com a Eq. 2.32, na busca por um potencial efetivo melhorado para o i -ésimo elétron:

$$V_{efi}^{(1)}(r_i) = \frac{Z}{r_i} - \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_j^{(0)}(r_j, \theta_j, \phi_j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j \quad (2.34)$$

O potencial efetivo para o i -ésimo elétron é produzido pela carga nuclear e pela distribuição de carga média de todos os outros j -elétrons. Um processo iterativo inicia, este potencial é inserido na equação de Schrödinger, resultando em uma primeira função de onda melhorada $\Psi_i^{(1)}$ e o autovalor $E_i^{(1)}$ para o i -ésimo elétron, os quais são comparados com $\Psi_i^{(0)}$ e $E_i^{(0)}$. O processo continuará até que não haja diferenças significativas entre a nova função de onda e o novo autovalor com os obtidos na etapa anterior, esta diferença é estipulada em um limite de convergência pré-estabelecido. O processo irá finalizar quando um valor mínimo de energia for atingido, já que, segundo o princípio variacional, considera-se que a energia obtida com a função de onda exata será sempre menor que a obtida com uma função de onda aproximada. Um diagrama ilustrativo do processo de autoconsistência é apresentado na pg. 218 da bibliografia consultada [63].

Este procedimento é conhecido como a Aproximação do Campo Autoconsistente, e como foi explanado a interação entre os elétrons é considerada implicitamente através da escolha do melhor potencial efetivo para obter as funções de onda de um elétron [63]. O esforço despendido por Hartree foi compensado pelos resultados obtidos, já que possibilitou ampliar nossa compreensão a respeito do átomo. Entretanto, o método ainda precisava ser aprimorado. O físico soviético chamado Vladimir Aleksandrovich Fock, observou que alguns resultados obtidos pelo método proposto por Hartree eram ruins porque o modelo adotado não considerava o princípio de Pauli. Devido à importância da consideração deste princípio, na próxima seção é apresentada uma breve descrição dos eventos históricos que levaram à conclusão de que o elétron apresentava uma propriedade sem precedentes no mundo clássico: o spin.

Descrição Quântica do Momento Angular

A descrição de uma partícula requer três números quânticos para especificar a forma matemática de sua dependência em três coordenadas espaciais, entretanto a adição de mais uma coordenada é essencial nesta descrição, o spin. Algumas considerações sobre as propriedades do spin são importantes neste ponto e interessantes de serem destacadas, pois determinarão a forma mais adequada na escolha de uma função de onda que possibilite uma descrição mais correta de um sistema atômico.

Nos primeiros anos do desenvolvimento da Mecânica Quântica, alguns resultados experimentais sobre o espectro do He sugeriam que um orbital poderia ser ocupado por até dois elétrons [63]. Entretanto, outra constatação foi que os estados atômicos são descritos por uma função de onda eletrônica total que é antissimétrica com relação à permutação de dois elétrons. Nesta mesma época, Wolfgang Pauli, baseado nesses resultados, formulou um princípio que estabelecia uma regra para os elétrons: para dois elétrons associados a um mesmo orbital, ou seja, n , l e m_l são os mesmos, o momento angular de spin (m_s) deve necessariamente ser diferente [61, 63–65, 70].

Na verdade, seu princípio era válido para todas as partículas com número quântico de spin $(n+1/2)\hbar$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Essas partículas são conhecidas como *férmions* e obedecem à estatística de Fermi-Dirac; seu princípio não se aplicava às partículas denominadas *bósons* (com número quântico de spin inteiro ou zero), as quais obedecem à estatística Bose-Einstein [65].

Outros resultados experimentais foram decisivos para a inserção do spin na teoria quântica. O efeito Zeeman anômalo foi uma constatação de que quando um campo magnético externo era aplicado sobre um átomo com número ímpar de elétrons, observava-se um número de linhas espectrais maior que o esperado [63]. Quando Pieter Zeeman se deparou com este resultado em 1896, discussões sobre a existência do spin nem haviam começado.

Outra constatação experimental importante foi obtida pelo experimento realizado em 1915 por Albert Einstein e Wander J. de Haas, cujo resultado ficou conhecido como Efeito Einstein-de Haas [63, 71]. Este efeito corresponde à rotação mecânica induzida em um

cilindro de ferro quando suspenso por um pequeno fio em um campo magnético vertical, produzido por uma corrente elétrica que passa por uma bobina. A força deste campo magnético é escolhida de tal forma que sature a magnetização do cilindro com n elétrons, cada um possuindo um certo momento magnético. No caso de saturação, todos os momentos magnéticos apontarão em uma direção oposta àquela assumida pelo campo magnético vertical. Como se trata de um metal, os elétrons livres em uma banda de condução não apresentam momento angular orbital, logo o momento magnético não é decorrente desta razão.

Em um certo momento, o campo magnético é invertido e todos os momentos magnéticos giram na direção oposta causando uma mudança da magnetização. Inverter este campo também resulta em um giro do momento angular de spin correspondente de todos os elétrons. Devido à conservação do momento, esta mudança deve ser compensada por uma alteração no momento angular mecânico, ou seja, como resultado ocorre a rotação do cilindro de ferro [63, 71]. O Efeito Einstein-de Haas demonstrou que há uma conexão entre o momento angular de spin com o momento angular de rotação como concebido pela mecânica clássica. Entretanto, uma explicação mais aprofundada utilizando o conceito de spin não foi usada na época por Einstein; naquele momento, as discussões sobre uma possível rotação do elétron estavam apenas começando [71].

Por fim, em 1922, o experimento de Stern-Gerlach procurou identificar se os elétrons apresentavam um momento angular intrínseco [61, 63, 67, 70]. Eles usaram um feixe de átomos de prata direcionados em um campo magnético não homogêneo. Se as partículas fossem tratadas do ponto de vista clássico, o resultado esperado, caso o momento angular intrínseco existisse, era observar uma imagem contínua na tela do detector resultante da separação aleatória causada pela interação do momento angular do elétron com o campo magnético não homogêneo. Stern e Gerlach acabaram observando um resultado positivo, mas ao mesmo tempo inesperado. As partículas foram deflexionadas, portanto possuíam um momento angular intrínseco. Porém, o detector apresentou marcações somente acima ou abaixo da tela; logo, concluíram também que o momento angular intrínseco deveria ser quantizado.

Para ser coerente com esses resultados experimentais e estar de acordo com o Princípio de Pauli, o spin foi inserido, no contexto da Mecânica Quântica, como um postulado *ad*

hoc [64, 67]. Logo, a função de onda total deverá ser escrita como um produto de uma parte espacial e uma função de spin. Esta suposição pôde ser explicada posteriormente, em 1928, pelos trabalhos de Paul Dirac, já que o spin surgia naturalmente da resolução da equação de Schrödinger relativística [61, 64, 67, 72–74].

Dessa forma, dois tipos de momento angular são importantes para as discussões apresentadas nesta seção: o momento angular orbital e o momento angular de spin. O momento angular orbital é o correspondente na mecânica quântica da noção clássica do momento angular, ou seja, aquela que surge quando uma partícula executa uma trajetória de rotação (como o movimento de rotação do elétron em torno do núcleo). Já o momento angular de spin não apresenta equivalente clássico. Inclusive, a interpretação de que o spin é o giro do elétron em seu eixo de rotação pode ser equivocado. Adotando um modelo no qual o elétron é representado por uma esfera, alguns cálculos simples resultam em um valor de frequência angular que gera uma velocidade, no equador da esfera, superior à velocidade da luz (c), em contradição direta com a teoria da relatividade especial. Um resultado similar é obtido quando o momento angular de spin é interpretado como sendo o momento angular mecânico de uma esfera com um raio do elétron clássico (r_e), ou seja, utilizando a Eq. 2.35 (deduzida na bibliografia consultada [63]) obtém-se novamente uma velocidade de um ponto no equador superior a c .

$$v = \frac{5 \cdot \sqrt{3} \cdot \hbar}{4m_e r_e} \quad (2.35)$$

Outra constatação é que a partir de resultados experimentais de espalhamento de alta energia, é possível concluir que a carga e de um elétron está localizada em um pequeno volume com $r < 10^{-16} \text{ m}$. Este resultado pode aumentar ainda mais as discrepâncias deste modelo mecânico do elétron, já que um pequeno valor de r_e no denominador da Eq. 2.35 iria aumentar ainda mais a velocidade equatorial ($v \propto 1/r$). Esses resultados indicam que não deve estar correto aplicar um modelo mecânico para o elétron, bem como a interpretação do spin como momento angular clássico, ou seja, como sendo um movimento de rotação do elétron, mas apenas considerar o elétron como uma carga pontual que apresenta uma propriedade intrínseca, o spin. Qualquer comparação com nosso mundo macroscópico pode inferir em interpretações errôneas, e inclusive inserir erros conceituais na interpretação dos modelos oriundos da Mecânica Quântica [62, 63]. A importância dos

estudos que possibilitaram concluir a existência de um momento angular de spin, além de nos permitir uma maior compreensão a respeito da natureza do elétron e de alguns fenômenos até então inexplicados, interferiram sobremaneira na construção de uma função de onda mais abrangente do que a proposta por Hartree.

2.4 O Método Hartree-Fock

Fock notou que os resultados de Hartree eram ruins em relação ao resultado experimental devido ao fato de ele não ter considerado a antissimetria da função de onda exigida pelo princípio de exclusão de Pauli [61], além de não respeitar a indistinguibilidade das partículas. Na mesma época em que Fock testou os resultados de Hartree considerando a antissimetria da função de onda total, Slater propôs, em 1930, o uso de determinantes para a construção da função de onda [61, 67, 74]. Assim, Fock sugeriu uma extensão do método do campo autoconsistente de Hartree fazendo uso de uma função de onda obtida através de um determinante de Slater (Eq. 2.36).

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{r}_1) & \varphi_j(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{r}_2) & \varphi_j(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{r}_N) & \varphi_j(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.36)$$

$(N!)^{-\frac{1}{2}}$ é um fator de normalização; trata-se de um determinante com N elétrons associados a N orbitais moleculares $(\varphi_i, \varphi_j, \dots, \varphi_N)$. Cada função $\varphi_N(\mathbf{r}_N)$ é composta por uma parte espacial $\Psi_N(r_N, \theta_N, \phi_N)$ e uma parte de spin ξ_N .

Substituindo a função de onda definida pelo determinante de Slater na Eq. 2.23, ou seja, na equação de Schrödinger eletrônica, a energia obtida será representada pela Eq. 2.37.

$$E_{elctr} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.37)$$

O primeiro termo da Eq. 2.37 se refere à integral de um elétron, e representa a energia cinética média para um elétron e a energia de atração nuclear média N - e associado ao

orbital i (para facilitar a exposição das integrais será usada a notação braket):

$$\mathcal{H}_i = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{\mathbf{r}_1} \right| \varphi_i(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (2.38)$$

Os próximos dois termos da Eq. 2.37, J_{ij} e K_{ij} , são as integrais de Coulomb e de Troca, respectivamente, e são definidas pelas equações 2.39 e 2.40.

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \right| \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2) \right\rangle \quad (2.39)$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \right| \varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2) \right\rangle \quad (2.40)$$

A integral de Coulomb, dentro de uma interpretação clássica, representa a repulsão entre as densidades de carga do elétron 1, $|\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2$, e do elétron 2, $|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2$. Já a integral de troca não apresenta uma interpretação clássica simples, entretanto podemos entender que ela representa o efeito proveniente da correlação de dois elétrons com spins paralelos. Pode-se notar que nesta integral (Eq. 2.40) ocorre a troca das coordenadas dos elétrons nos orbitais i e j em relação à integral de Coulomb.

O próximo passo no desenvolvimento do que ficou conhecido como o método Hartree-Fock, é definir parâmetros que serão utilizados como referência no processo de otimização pela busca do mínimo de energia. Neste caso, os parâmetros serão as funções spin-orbitais $\varphi_i(r_i)$. As melhores funções serão aquelas que minimizam a energia eletrônica. Uma forma de criar este vínculo entre a menor energia e as melhores funções é impondo a condição de ortonormalidade de $\varphi_i(r_i)$ através do uso da técnica conhecida como multiplicadores de Lagrange.

Considerando a energia como um funcional dos spin-orbitais, para derivar a equação de Hartree-Fock será necessário minimizar $E[\{\varphi_N(\mathbf{r}_N)\}]$ com respeito aos spin-orbitais

impondo a condição de ortonormalidade:

$$\left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_1) \middle| \varphi_j(\mathbf{r}_1) \right\rangle = \delta_{ij} \quad (2.41)$$

em que δ_{ij} é conhecido como delta de Kronecker, ou seja, quando $i = j$, $\delta_{ij} = 1$ e a função é normalizada, quando $i \neq j$, $\delta_{ij} = 0$ e a função é ortogonal.

Dessa forma, é possível impor a seguinte restrição:

$$\left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_1) \middle| \varphi_j(\mathbf{r}_1) \right\rangle - \delta_{ij} = 0 \quad (2.42)$$

Agora, definimos um novo funcional dos spin-orbitais $\mathcal{L}[\{\varphi_N(\mathbf{r}_N)\}]$,

$$\mathcal{L}[\{\varphi_N(\mathbf{r}_N)\}] = E[\{\varphi_N(\mathbf{r}_N)\}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \left(\left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_1) \middle| \varphi_j(\mathbf{r}_1) \right\rangle - \delta_{ij} \right) \quad (2.43)$$

em que energia $E[\{\varphi_N(\mathbf{r}_N)\}]$ apresenta a mesma expressão dada pela Eq. 2.37, e o termo ε_{ij} representa um conjunto de multiplicadores de Lagrange. A otimização da energia, dentro das restrições estabelecidas, é obtida minimizando $\mathcal{L}$. Isto pode ser feito adicionando uma pequena variação na função de onda spin-orbital, ou seja, $\varphi_i(\mathbf{r}_1) = \varphi_i(\mathbf{r}_1) + \delta\varphi_i(\mathbf{r}_1)$. Portanto, pode-se escrever a seguinte expressão:

$$\delta\mathcal{L}[\{\varphi_N(\mathbf{r}_N)\}] = \delta E[\{\varphi_N(\mathbf{r}_N)\}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \left(\delta \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_1) \middle| \varphi_j(\mathbf{r}_1) \right\rangle \right) = 0 \quad (2.44)$$

Expandindo a Eq. 2.44 em função da expressão para a energia (Eq. 2.37), chega-se em uma nova relação para as integrais de Coulomb, de Troca (Eq.s 2.45 e 2.46, respectivamente - esta expansão é mostrada em detalhes na página 118 da bibliografia consultada [53]) e da integral de um elétron $\mathcal{H}_i$.

$$J_{ij} = \left\langle \delta\varphi_i(\mathbf{r}_1) \middle| \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \middle| \varphi_i(\mathbf{r}_1) \right\rangle + c.c. \quad (2.45)$$

$$K_{ij} = \left\langle \delta\varphi_i(\mathbf{r}_1) \left| \int \frac{\varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\tau_2 \right| \varphi_i(\mathbf{r}_2) \right\rangle + c.c. \quad (2.46)$$

$$\mathcal{H}_i = \left\langle \delta\varphi_i(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{\mathbf{r}_1} \right| \varphi_i(\mathbf{r}_1) \right\rangle + c.c. \quad (2.47)$$

em que cc é o conjugado complexo.

Neste caso, a integral de Coulomb pode apresentar outra interpretação, na qual um elétron sofre a repulsão do campo resultante de todos os outros elétrons do átomo, sendo estes representados pela densidade eletrônica dada pela integral $\int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{\mathbf{r}_{12}} d\tau_2$. Nas equações 2.45, 2.46 e 2.47, pode-se observar os operadores de Coulomb, de Troca, e de um elétron, respectivamente.

Aplicando uma pequena variação em φ_i ($=\varphi_i(\mathbf{r}_1)$) e realizando alguns rearranjos, é possível obter, a partir da Eq. 2.44, a seguinte relação:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \left[\left\langle \delta\varphi_i \left| \left\{ \hat{h}_1|\varphi_i\rangle + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j|\varphi_i\rangle - \sum_{j=1}^N \hat{K}_j|\varphi_i\rangle + \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}|\varphi_j\rangle \right\} \right| \right] + cc = 0 \quad (2.48)$$

em que cc é o conjugado complexo.

Independente da variação $\delta\varphi_i$, igualando o conjugado complexo e os termos entre chaves a zero é garantido que $\delta\mathcal{L}=0$, e que a energia calculada seja a mínima possível. Assim:

$$\left[\hat{h}_1 + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] |\varphi_i(\mathbf{r}_1)\rangle + \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} |\varphi_j(\mathbf{r}_1)\rangle = 0 \quad (2.49)$$

que identificamos como a equação de Hartree-Fock:

$$\hat{F} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)\rangle = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} |\varphi_j(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (2.50)$$

em que o operador de Fock é dado por:

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.51)$$

2.5 O Método Hartree-Fock-Roothaan

A solução, resolvida independentemente por Hall e Roothaan, propõe que os orbitais moleculares (φ) sejam expandidos como uma combinação linear de funções de base (χ), chamadas de funções atômicas (Eq. 2.54).

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} \chi_{\nu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.54)$$

sendo que o coeficiente de expansão do orbital molecular $c_{\nu i}$ representa a contribuição do ν -ésimo orbital atômico para a formação do i -ésimo orbital molecular utilizando M funções de base. Esta aproximação ficou conhecida como Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (CLOA, ou LCAO - do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*). A melhor representação do orbital molecular seria obtida utilizando um conjunto infinito de funções de base. Na prática isto não é possível, e um conjunto finito de bases é utilizado.

Roothaan foi capaz de mostrar, com a introdução de funções de base conhecidas, que as equações diferenciais de Hartree-Fock poderiam ser convertidas em um conjunto de equações algébricas, as quais poderiam ser resolvidas utilizando uma formulação matricial. Na verdade, como as funções de base são conhecidas, a solução da equação de Hartree-Fock se reduz ao cálculo do conjunto de coeficientes de expansão $c_{\nu i}$ que representam a função de onda molecular. Isto facilitou a implementação computacional das equações de Hartree-Fock e permitiu a aplicação para o estudo de moléculas [53].

Aplicando a aproximação CLOA, podemos substituir a Eq. 2.54 na Eq. 2.53 e obter a relação apresentada na Eq. 2.55.

$$\hat{F} \left| \sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} \chi_{\nu} \right\rangle = \varepsilon_i \left| \sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} \chi_{\nu} \right\rangle \quad (2.55)$$

Multiplicando ambos os lados da Eq. 2.55 por $\sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}$, e retirando as constantes das integrais:

$$\sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (2.56)$$

em que $\langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle = F_{\mu\nu}$, conhecida como matriz de Fock, representa a energia eletrônica;

$\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = S_{\mu\nu}$, conhecida como integral de recobrimento (ou de sobreposição), representa a sobreposição dos orbitais atômicos μ e ν . Portanto, a Eq. 2.56 pode ser reescrita:

$$\sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M c_{\mu i} c_{\nu i} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (2.57)$$

Para obter o valor do coeficiente de expansão, basta derivar ε em relação a c_μ mantendo a ortonormalidade dos orbitais. Quando isso é feito, chega-se a uma expressão que contém o termo $\partial\varepsilon/\partial c_\mu$. Adotando o princípio variacional considera-se que os melhores valores para os coeficientes serão aqueles relacionados à menor energia, neste caso a derivada da energia em relação ao coeficiente será zero e a relação apresentada na Eq. 2.58 é obtida.

$$F_{\mu\nu} \sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} - \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} S_{\mu\nu} = 0 \quad (2.58)$$

A Eq. 2.58 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.59)$$

Como os coeficientes não são igualados a zero, isso ocorrerá para o termo entre parênteses. Assim, a determinante deste termo será igual a zero, e os coeficientes poderão ser calculados na resolução da matriz.

$$\det|F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad (2.60)$$

Expandindo a equação 2.58, é possível obter um conjunto de equações que podem ser organizadas na forma de uma matriz, esta forma matricial é chamada de equação secular, e é representada por:

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\varepsilon \quad (2.61)$$

em que $\mathbb{F}$ é a matriz de Fock, $\mathbb{C}$ é a matriz dos coeficientes $c_{\nu i}$, $\mathbb{S}$ é a matriz de recobrimento, e ε é a matriz diagonal das energias orbitais ε_i . Portanto, utilizando a aproximação CLOA e o princípio variacional, os coeficientes são otimizados derivando a energia com relação a cada coeficiente e definindo esta derivada como sendo igual a zero. A Eq. 2.60 não pode

ser resolvida diretamente porque os elementos $F_{\mu\nu}$ da matriz de Fock envolvem integrais que apresentam os operadores de Coulomb e de troca, que dependem de funções de onda espaciais. Porém, seguindo o raciocínio de Hartree, é possível adotar a abordagem do campo autoconsistente. Neste contexto, os coeficientes otimizados da Eq. 2.60, para cada orbital molecular, são comparados com os coeficientes iniciais, se houver diferença o cálculo é repetido fazendo uso desses novos coeficientes, até que um critério de convergência seja atingido. Este processo iterativo na otimização dos coeficientes, que segue a mesma ideia de Hartree, é correspondente à teoria do campo autoconsistente [53, 62, 67].

Duas limitações importantes se destacam no método Hartree-Fock-Roothaan. A primeira é considerar que a função de onda pode ser representada por um determinante único de Slater. Dessa forma, os estados eletrônicos excitados de uma molécula não são considerados. A segunda resulta da aproximação do campo médio, que considera a interação de um elétron com a distribuição de carga média de todos os outros elétrons do sistema. Nesta aproximação, a repulsão intereletrônica não é descrita satisfatoriamente, já que não é permitido realizar ajustes instantâneos na trajetória de um elétron particular como resultado do movimento dos outros elétrons.

Devido a essas limitações, se considerarmos a solução exata das equações de Hartree-Fock-Roothaan fazendo uso, por exemplo, de uma base suficientemente grande, atingiríamos o que é conhecido como o limite Hartree-Fock. A diferença entre a energia calculada neste limite e a obtida pela solução exata da equação de Schrödinger não-relativística é conhecida pelo nome de *Energia de Correlação Eletrônica* [52, 64, 75]. Devido a este limite do método Hartree-Fock, novos métodos surgiram com a intensão de suprir esta demanda de recuperar a energia de correlação no resultado da energia molecular. Entretanto, um estudo importante antes de descrever esses métodos é sobre as funções de base utilizadas no método Hartree-Fock-Roothaan.

Conjuntos de Funções de Base

Com a proposta de Roothaan, um novo campo de trabalho surgiu envolvendo a construção de funções de base. Em princípio, se um conjunto de funções de base infinito fosse utilizado, a função de onda molecular seria representada exatamente nesse modelo. Logo um valor exato seria calculado para as propriedades químicas de interesse. Entretanto, isto não é possível e bases finitas são empregadas nos cálculos. Na verdade, o custo computacional, dentro de uma abordagem do campo autoconsistente, cresce na ordem de M^4 , em que M é o número de funções de base. Neste contexto, a melhor base será aquela que apresentar o menor número possível de funções capazes de reproduzir uma propriedade química com um bom nível de acurácia.

No início da Química Quântica, a representação dos orbitais atômicos para sistemas multieletrônicos era feita fazendo uso de orbitais obtidos na solução exata da equação de Schrödinger não relativística para átomos hidrogenóides. A forma matemática desses orbitais incluía uma parte radial, $\mathfrak{R}_{n,l}$, e os harmônicos esféricos como a parte angular, $Y_l^{M_l}$ [70]:

$$\Psi_{n,l,m_l}(R, \theta, \phi) = \mathfrak{R}_{n,l}(R) Y_l^{M_l}(\theta, \phi) \quad (2.62)$$

A solução para as partes radial e angular não é um processo trivial, e era obtida fazendo uso de algumas equações diferenciais. Isto pode ser observado no resultado obtido pela solução dessas equações. No caso da parte radial, por exemplo, a solução é dada por:

$$\mathfrak{R}_{n,l}(R) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (2.63)$$

em que $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$; $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ são os polinômios associados de Laguerre cuja expressão completa é apresentada na bibliografia consultada [70, 74, 75].

A expressão para os harmônicos esféricos também pode ser desmembrada em duas partes:

$$Y_l^{M_l}(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (2.64)$$

A equação diferencial para $\Phi(\phi)$ é fácil de ser resolvida e resulta em $e^{im_l\phi}$. A solução de $\Theta(\theta)$ é expressa em termos dos polinômios associados de Legendre. A solução para a parte angular é dada por:

$$Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) e^{im_l\phi} \quad (2.65)$$

com $l = 0, 1, 2$ e $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

Na Eq. 2.65, $P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$ representa os polinômios associados de Legendre. Esses polinômios podem ser obtidos pela expressão de Rodrigues [75] (Eq. 2.66 - com $\cos = x$). A expressão completa, incluindo a Eq. 2.66 na Eq. 2.65, é apresentada na bibliografia consultada [70].

$$P_l^{|m_l|}(x) = \frac{(-1)^{m_l}}{2^l l!} (1-x^2)^{m_l/2} \frac{d^{l+m_l}}{dx^l} (x^2-1)^l \quad (2.66)$$

Apesar desta aproximação permitir uma excelente representação de um orbital para um sistema mutieletrônico, os cálculos utilizando esses orbitais atômicos não são práticos. Isso se deve, principalmente, à complexidade dos polinômios utilizados que geram integrais de difícil solução. Além disso, este procedimento apresenta uma convergência lenta em cálculos que adotam a abordagem do campo autoconsistente, principalmente conforme o número quântico aumenta. Com o intuito de obter funções de base mais fáceis de serem trabalhadas, Slater propôs, em 1930, uma expressão para substituir a parte radial da Eq. 2.62, e ficou conhecida como Orbitais do Tipo Slater (*STO* - do inglês *Slater Type Orbitals*). A fim de simplificar a expressão dos polinômios de Laguerre da Eq. 2.63, Slater manteve apenas os termos de maior grau da Eq. 2.63 [75]:

$$R_n(r) = \frac{(2\zeta)^{3/2}}{\sqrt{\Gamma(2n+1)}} (2\zeta r)^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.67)$$

em que $\Gamma(x)$ é chamada de função gama de Euler e é uma generalização da função fatorial $n!$ [75]. Por exemplo, considerando um expoente variável, pode-se adotar valores diferentes para ζ e a Eq. 2.67 pode ser reescrita:

$$R_{\zeta n l}(r) = \frac{(2\zeta_{nl})^{3/2}}{\sqrt{(2n+2)!}} (2\zeta_{nl} r)^l e^{-\zeta_{nl} r} \quad (2.68)$$

Para valores maiores de ζ os *STO* são mais contraídos em torno do núcleo, para valores menores de ζ os *STO* são mais expandidos e representam melhor os orbitais difusos [76]. Apesar dos STOs serem semelhantes às funções hidrogenóides, eles ainda são difíceis de calcular, e na prática são aplicadas apenas para sistemas diatômicos e moléculas lineares. Uma alternativa é a utilização de um outro tipo de função de base, as funções do tipo Gaussiana (GTO - do inglês *Gaussian Type Orbitals*). Essa base substitui o termo exponencial $e^{-\zeta r}$ por uma função Gaussiana $e^{-\alpha r^2}$.

O primeiro passo na descrição dessas bases é considerar o elétron em um potencial harmônico simetricamente esférico. Adotando esse modelo, obtém-se outra solução da parte radial da equação de Schrödinger não relativística para átomos hidrogenóides (Eq. 2.62), e a Eq. 2.63 apresentará a seguinte forma:

$$\mathfrak{R}_{n,l}(R) = \frac{(2\alpha)^{3/4}}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{2^{n+1}(n-l-1)!}{(2n-1)!!}} (\sqrt{2\alpha}r)^l L_{n+l}^{2l+1}(2\alpha r^2) e^{-\alpha r^2} \quad (2.69)$$

A mesma estratégia adotada na descrição da base STO para simplificar o polinômio de Laguerre é aplicada aqui, e apenas os termos de maior grau são mantidos. Dessa forma, a parte radial de uma base GTO será descrita pela Eq. 2.70.

$$R_n(r) = \frac{2(2\alpha)^{3/4}}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{2^{2n-l-2}}{(4n-2l-3)!!}} (\sqrt{2\alpha}r)^{2n-l-2} e^{-\alpha r^2} \quad (2.70)$$

Quando os números quânticos angulares l assumem valores pares, o grau de r será par; quando assumem valores ímpares o grau de r será ímpar. Portanto, as funções radiais $2s$ e $3s$ corresponderão aos termos $r^2 e^{-\alpha r^2}$ e $r^4 e^{-\alpha r^2}$, respectivamente. Já para os orbitais $2p$ e $3p$ corresponderão aos termos $r e^{-\alpha r^2}$ e $r^3 e^{-\alpha r^2}$, respectivamente.

Uma vantagem importante das funções GTO é que o produto de duas Gaussianas em diferentes centros é equivalente a uma função Gaussiana simples centrada em um ponto entre os dois centros. Como consequência, integrais de dois elétrons para três ou quatro centros atômicos serão reduzidas a integrais sobre dois diferentes centros, facilitando dessa forma a resolução dessas integrais [64,67]. Entretanto, uma base Gaussiana não apresenta a proximidade com as funções hidrogenóides como ocorre em uma base STO. As bases

GTO apresentam problemas em descrever o comportamento adequado próximo ao núcleo. O orbital atômico $1s$ apresenta um cúspide no núcleo atômico, uma função STO também apresenta esse cúspide, entretanto a função Gaussiana não. Devido a esse fato, é necessário utilizar uma quantidade maior de Gaussianas para uma representação acurada. Para contornar este problema, várias GTOs são agrupadas para formar as *Funções Gaussianas Contraídas*. Nesta estratégia, cada Gaussiana contraída é feita para ser uma combinação linear fixa das Gaussianas originais, chamadas de *Funções Gaussianas Primitivas* (g) [64, 67, 75]:

$$\chi_i^{CGTO} = \sum_i d_{ij} g_i^{PGTO} \quad (2.71)$$

em que χ_i^{CGTO} são as funções contraídas do tipo Gaussiana (CGTO - *Contracted Gaussian Type Orbitals*), g_i^{PGTO} são as funções primitivas do tipo Gaussiana (PGTO - *Primitive Gaussian Type Orbitals*), e d_{ij} são chamados de coeficientes de contração; os parâmetros que caracterizam g são mantidos fixos durante o cálculo.

Assim, cada função orbital passa a ser representada por uma combinação linear das Gaussianas contraídas:

$$\Psi_i = \sum_i c_{ij} \chi_i^{CGTO} \quad (2.72)$$

Como consequência, um cálculo fazendo uso de um elevado conjunto de funções GTO exibirá uma convergência mais lenta, entretanto será compensado sobremaneira pela rápida computação das integrais, permitindo que uma grande quantidade de Gaussianas possa ser utilizada sem comprometer o custo computacional. Além disso, o uso de funções contraídas, ao invés de funções Gaussianas primitivas, reduzem o número de coeficientes c_{ij} desconhecidos a serem determinados no cálculo Hartree-Fock-Roothaan. Esta diminuição no número de coeficientes leva a uma redução significativa de tempo computacional. Fazendo uma escolha adequada das Gaussianas contraídas ocorre apenas uma pequena perda na acurácia do resultado.

Esta escolha é realizada da seguinte forma. Realiza-se um cálculo SCF utilizando bases relativamente grandes de Gaussianas primitivas. Como resultado é obtido um conjunto de

coeficientes, determinados variacionalmente, para as primitivas de cada orbital espacial. Esses coeficientes otimizados das Gaussianas primitivas podem ser usados na Eq. 2.71 para obter as bases Gaussianas contraídas, e serem aplicadas em um cálculo de estrutura molecular. Por exemplo, em um esquema de contração $(4s)/[2s]$, quatro Gaussianas primitivas do tipo s são usadas para construir duas funções de base para o hidrogênio. Nestes esquemas de contração adota-se a seguinte estratégia; a Gaussianas primitiva mais difusa, ou seja, aquela que apresentar o menor valor para o expoente α (Eq. 2.70) não é contraída; cada uma das Gaussianas primitivas remanescentes constituirão apenas uma Gaussianas contraída. Dessa forma, no exemplo supracitado três Gaussianas foram usadas para formar um conjunto de funções de base contraída.

Dunning propôs o esquema de contração $(9s5p)/[3s2p]$ [67], obtendo os coeficientes otimizados em um cálculo SCF para sistemas atômicos do segundo período. Neste caso, nove primitivas Gaussianas do tipo s e cinco do tipo p são contraídas em três conjuntos s e dois p . Este esquema de contração resulta em um conjunto de bases de valência separada, o qual contém uma função de base representando o orbital de caroço $1s$, duas funções de base para os orbitais de valência $2s$, e duas funções para cada um dos três orbitais de valência $2p$. Portanto, em uma base de valência separada os orbitais do caroço são sempre representados por apenas uma base Gaussianas contraída, já os orbitais de valência apresentam um valor dobrado, triplicado ou mesmo quadruplicado de funções contraídas em relação à uma base mínima. Neste exemplo, o esquema de contração reduz o número total de funções Gaussianas de 24 (nove primitivas do tipo s e cinco primitivas do tipo p para cada um dos $2p_x$, $2p_y$, e $2p_z$ orbitais) para apenas 9 conjuntos contraídos. Esta redução resulta em uma economia computacional significativa, já que a quantidade de integrais de dois elétrons a serem resolvidas é proporcional à quarta ordem do número de funções de base.

O tipo mais simples de base contraída é conhecido como um *Conjunto de Base Mínima*, no qual cada orbital é representado por apenas uma função. Um conjunto de base mínima deve incluir uma função para o H e o He (orbital $1s$), cinco funções de base do Li ao Ne (para os orbitais $1s$, $2s$, e três orbitais $2p$), nove funções do Na ao Ar, e assim por diante.

Há uma grande desvantagem em se trabalhar com um conjunto de base mínima. Há uma limitação na flexibilidade das funções em descrever a distribuição de elétrons entre

os núcleos para formar uma ligação química. Como consequência, os resultados não se aproximam do limite Hartree-Fock [62].

A resposta evidente a essa deficiência é adicionar mais funções ao conjunto de base. O problema dos orbitais serem representados por funções esféricas foi contornado duplicando ou triplicando as funções de base. Quando essas funções são duplicadas em relação a um conjunto de base mínima, elas passam a se chamar conjunto de base dupla-zeta (simbolizado por DZ), quando são triplicadas passam a se chamar conjunto de base tripla-zeta (simbolizado por TZ), quando são quadruplicadas são chamadas de quadrupla-zeta, e assim por diante. O termo zeta é utilizado em referência aos termos zeta (ζ) da base STO. Entretanto, um aumento do conjunto de base significa que haverá mais parâmetros para serem otimizados variacionalmente, o que gera um maior esforço computacional. Uma solução para o problema foi encontrada focando principalmente nos orbitais de valência. Dessa forma, uma prática comum foi aumentar o número de funções apenas para esses orbitais, enquanto que para os orbitais do caroço ficou mantido o uso de funções de base mínima. Esses conjuntos conhecidos como bases de Pople passaram a ser chamados de conjunto de bases de valência separada (*split-valence*). Além de melhorar o resultado em relação ao uso de bases mínimas, o problema de maior demanda computacional devido ao aumento das funções também foi contornado [67].

Um exemplo, é a base 6-31G. Trata-se de uma base composta por dois grupos de funções: a primeira função é indicada pelo número antes do traço, neste caso uma combinação linear de seis funções Gaussianas representam os orbitais do caroço. Os orbitais de valência são indicados após o traço, neste caso três funções Gaussianas representam os orbitais de valência mais internos, enquanto uma função Gaussiana representa o orbital de valência mais externo. Relativamente à valência, a base 6-31G dobra as funções em relação à base mínima, e como usa a estratégia da valência separada ela é denominada de conjunto de funções de base dupla-zeta de valência (VDZ - *Valence Double-Zeta*).

Há outras características importantes que precisam ser incluídas às bases para uma representação mais realista de um sistema molecular, pelo fato das funções de base mínima serem centradas no átomo. Quando uma ligação se forma os orbitais atômicos são distorcidos pela presença dos outros átomos (diz-se que esses orbitais estão polarizados). Uma forma de considerar esta distorção é incluir funções de base que representam orbi-

tais com valores maiores de momento angular. Portanto, a inclusão de funções do tipo p modela de maneira satisfatória a distorção de um orbital s ; já a inclusão de funções do tipo d descreve bem a distorção de um orbital p . A adição dessas funções de polarização a uma base dupla-zeta resulta em uma base dupla-zeta mais polarização (DZP - *double-zeta plus polarization*), e pode ser simbolizada pela adição de um asterisco no fim do nome.

Dois exemplos são as bases 6-31G* e 6-31G**. Na primeira, orbitais do tipo d são adicionados aos elementos diferentes do H. Já no segundo exemplo, além de fazer essa adição aos outros elementos, é adicionado também uma função do tipo p ao hidrogênio. Entretanto, sistemas aniônicos ou que se apresentam em estados eletrônicos excitados, possuem orbitais ainda mais difusos comparados à polarização, ou seja, os elétrons neste caso estão fracamente ligados e uma nova adição de funções à base é necessária para representar esta característica. Nestes casos, se diz que as bases são aumentadas (*augmented*) com funções de base difusas e um símbolo “+” é incluído. Por exemplo, a base 6-31+G é aumentada em uma função s e um conjunto de funções p para os elementos diferentes do H, a inclusão de dois sinais positivos indicam que também foram adicionadas funções difusas do tipo s para o hidrogênio [64, 66, 67].

Devido à necessidade de descrever as diversas propriedades de um sistema molecular, outras bases maiores continuaram a ser desenvolvidas. Porém, conforme o número de funções aumenta é importante que essas propriedades apresentem uma convergência sistemática para o limite de base completa (representada por CBS - *Complete Basis Set*).

As bases de Dunning apresentam essas características, e são chamadas de bases consistentes na correlação (simbolizado por cc - *Correlation Consistent*) porque são construídas com o objetivo de recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência [77–79]. Para atingir essa meta, os conjuntos de base são construídos de tal modo que no processo de obtenção dos coeficientes as funções de cada orbital correlacionado são representados por uma simples Gaussiana primitiva escolhida de forma a maximizar sua contribuição para a energia de correlação, e onde todos os orbitais correlacionados, independentemente do tipo de função, que contribuem de maneira semelhante para a energia de correlação são adicionados de maneira simultânea. Dessa forma, uma hierarquia de bases consistentes na correlação pode ser obtida no sentido de que cada uma dessas bases conterá todos os orbitais correlacionados que minimizam a energia em quantidades semelhantes [64, 75]. Por

exemplo, a primeira função d proporciona uma grande redução de energia, mas a contribuição de uma segunda função d é similar àquela da primeira função f . O abaixamento de energia a partir de uma terceira função d é similar àquela que é promovido pela segunda função f , bem como pela primeira função g . A adição de funções de polarização deve ser feita agrupando os orbitais que reduzem a energia numa amplitude parecida. Portanto, considerando este exemplo, a adição deve ser feita na ordem: $1d$, $2d1f$ and $3d2f1g$. Outra característica é o aumento do número de funções *sp* conforme as funções de polarização são estendidas, corrigindo erros residuais na descrição da polarização.

Vários tamanhos diferentes de conjuntos de bases cc estão disponíveis em termos do número final de funções contraídas. Estas bases são conhecidas pela sigla $cc-pVnZ$, em que n é conhecido como número cardinal, e assume os valores 2, 3, 4, 5, 6 etc. Apenas as três primeiras bases têm seus números cardinais simbolizadas pelas letras D, T, Q, respectivamente, e o nome da sigla se refere a *correlation consistent polarized valence n-tuple zeta*. Logo, quando $n=2$ é chamada de dupla-zeta, 3 de tripla-zeta e assim por diante. Conforme aumenta-se o número cardinal, cada tipo de função de base é aumentada em uma unidade, e uma função de polarização de ordem maior é incluída (como apresentado no exemplo acima para a adição de funções de polarização). Assim, para os elementos do primeiro período a base $cc-pVDZ$ apresentará as funções $[3s2p1d]$, enquanto a base $cc-pVTZ$ apresentará as funções $[4s3p2d1f]$.

Esses conjuntos de funções de base consistentes na correlação podem ser aumentados com funções difusas, pela mesma razão em que essas funções foram adicionadas para as bases de Pople; quando isso é feito, é incluído antes da base a sigla “aug-”. Este aumento consiste na adição de uma função extra com expoentes pequenos para cada momento angular. Para elementos diferentes do H, no caso da base $aug-cc-pVDZ$ são adicionados uma função s , uma p e uma função d , neste caso a base irá apresentar as funções $[4s3p2d]$. Já para a base $aug-cc-pVTZ$ serão adicionados $1s1p1d1f$, logo a base terá $[5s4p3d2f]$ funções.

Para estudos que pretendem recuperar a correlação eletrônica caroço-caroço e caroço-valência, são adicionadas funções com expoentes grandes, e o símbolo para essas bases fica sendo $cc-pCVnZ$. Uma base $cc-pCVDZ$ tem adicionada uma função s e uma p , logo ela ficará com $[4s3p1d]$ funções, uma base $cc-pCVTZ$ tem $2s2p1d$ funções adicionadas, logo

ela ficará com $[6s5p2d]$ funções. Embora as bases cc-pCV n Z exibam uma convergência sistemática para a energia de correlação de todos os elétrons no limite de base completa, ocorre que a energia de correlação caroço-valência converge mais lentamente do que a energia de correlação caroço-caroço. Portanto, os expoentes das funções que serão adicionadas ao conjunto cc-pV n Z são otimizados apenas para a correlação caroço-valência, exceto que uma pequena parcela de correlação caroço-caroço é incluída para assegurar uma convergência sistemática no limite de base completa. Adotando essa estratégia essas bases passam a se chamar conjunto de bases caroço-valência ponderadas (cc-pwCV n Z, em que w significa *weighted*), melhorando significativamente a convergência de várias propriedades moleculares em relação a n [80].

Um novo desafio surge quando se pretende estudar espécies contendo elementos com muitos elétrons, como foi o caso deste trabalho que investigou diatômicas contendo Br e I. O fato desses elementos apresentarem muitos elétrons, significa que será necessário fazer uso de uma base com muitas funções para descrevê-los, entretanto a consequência é uma lenta convergência tornando o custo computacional muito alto. Foi Hellmann, em 1935, que sugeriu uma proposta considerada radical na época, substituir alguns elétrons do caroço por funções analíticas conhecidas por potencial efetivo do caroço (ECP - *Effective Core Potentials*) [66]. Muitas dificuldades surgiram na construção dessas bases para o uso em cálculos *ab initio*, uma delas é que o princípio de Pauli precisava ser respeitado, ou seja, os orbitais mais externos precisavam ser ortogonais aos orbitais, com mesmo momento angular, inseridos no ECP. Outra questão é que os elétrons do caroço apresentam velocidades suficientemente próximas à da luz e a otimização dos coeficientes para os elétrons do caroço devem ser realizadas com um cálculo relativístico Dirac-Hartree-Fock. Assim, é possível incluir implicitamente no ECP os efeitos relativísticos escalares e a interação spin-órbita [64].

Como exemplo, o pseudopotencial utilizado para o bromo substitui os 10 elétrons mais internos do caroço e é denominado ECP10MDF; já para o iodo, é utilizado o ECP28MDF, ou seja, 28 elétrons do caroço são substituídos pelo pseudopotencial. O astato, um átomo bem maior em número de elétrons, chega a substituir 60 elétrons (ECP60MDF). Quando um conjunto de funções de base apresenta pseudopotencial é adicionado o termo “-pp” ao final da base, como em aug-cc-pV5Z-pp. A sigla para essas bases apresenta a forma

geral $ECPnXY$, em que n representa o número de elétrons do caroço substituídos pelo pseudopotencial, X indica o sistema de referência usado, neste caso “M” indica que o sistema é um átomo neutro, e Y representa o nível de teoria em que o ECP foi obtido, neste caso DF significa que foi realizado um cálculo relativístico na otimização das Gaussianas primitivas.

Abaixo é mostrado um esquema com o número de elétrons para cada sistema em que a valência é representada sem destaque e o caroço em itálico. Para os átomos bromo e iodo, os elétrons representados pelo pseudopotencial estão destacados em negrito.

Br: $1s^2 2s^2 2p^6 \textit{3s}^2 \textit{3p}^6 \textit{3d}^{10} 4s^2 4p^5$
(PP: *ECP10MDF* [81])

I: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \textit{4s}^2 \textit{4p}^6 \textit{4d}^{10} 5s^2 5p^5$
(PP: *ECP28MDF* [81])

At: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \textit{5s}^2 \textit{5p}^6 \textit{5d}^{10} 6s^2 6p^5$
(PP: *ECP60MDF* [82])

Uma última consideração importante está relacionada à aplicação dessas funções de base no estudo de espécies químicas. Em cálculos de estrutura molecular, os resultados obtidos para certas propriedades químicas podem ser utilizados em um processo de caracterização. Entretanto, é exigido uma metodologia que permita obter uma certa precisão entre os valores teóricos calculados e os experimentais. Se os valores forem o mais precisos possíveis, esta mesma metodologia poderá ser adotada para espécies que, por exemplo, não apresentam muitos resultados experimentais para serem usados como um parâmetro de avaliação da qualidade do resultado. É possível obter resultados bem precisos extrapolando os valores calculados no limite de base completa (CBS). Para isto, deve-se utilizar uma sequência de funções de base bem definidas e um modelo de extrapolação adequado.

Os conjuntos de funções base consistentes na correlação da série *aug-cc-pVnZ* ($n = D, T, Q$ e 5) de Dunning e co-autores [77–79] atendem bem a este requisito. Algumas estratégias de extrapolação podem ser adotadas, como as propostas por Feller [83].

Os resultados obtidos com esta sequência de bases consistentes na correlação podem ser extrapolados para o conjunto de base completa com o uso de expressões de dois [CBS(1)]

e três [CBS(2)] termos, equações 2.73 e 2.74, respectivamente [83].

$$E(n) = E_{CBS} + b/n^3 \quad (n = 4, 5) \quad (2.73)$$

$$E(n) = E_{CBS} + b \exp^{-(n-1)} + c \exp^{-(n-1)^2} \quad (n = 3, 4, 5) \quad (2.74)$$

É importante salientar que a extrapolação CBS(1) subestima e CBS(2) sobrestima o limite de energia. Aplicando a estratégia proposta por Feller [83], a energia CBS pode ser calculada pela média aritmética dos resultados obtidos pelas duas expressões. Assim, resultados acurados para as propriedades avaliadas podem ser alcançados podendo, inclusive, servir como um banco de dados de referência quando se investiga, por exemplo, espécies ainda não identificadas experimentalmente.

Como salientado na seção anterior, um problema importante a ser considerado nos cálculos de estrutura molecular é como recuperar a correlação eletrônica que não é abarcada nos resultados de energia Hartree-Fock. Apesar do valor dessa energia de correlação ser pequeno, ele apresenta uma ordem de grandeza que, do ponto de vista químico, não pode ser desprezado e, devido a isto, o método Hartree-Fock não permite o cálculo acurado de diversas propriedades. Com o objetivo de superar esta deficiência, métodos mais avançados na descrição da correlação foram desenvolvidos. Sendo conhecidos como *métodos pós-Hartree-Fock*, eles se diferenciam na maneira de inserir a correlação eletrônica no resultado da energia, seja na representação da função de onda molecular ou na maneira de escrever o Hamiltoniano.

Entretanto, há dois tipos de correlação que precisam ser diferenciados: a correlação estática e a correlação dinâmica [64, 75, 84]. A correlação estática se refere a situações em que são necessários múltiplos determinantes na descrição adequada de um sistema. Por exemplo, no cálculo da curva de energia potencial de uma molécula diatômica, a função de onda utilizada deverá ser capaz de lidar com diferentes configurações na região assintótica da curva para descrever diferentes estados eletrônicos, já que estes se tornam quase degenerados neste ponto da curva. Um método que recupera a correlação estática é denominado de Teoria do Campo Auto-consistente Multiconfiguracional - MCSCF (*Multiconfigurational Self-Consistent Field*). A correlação dinâmica se refere à inadequação do método Hartree-Fock em descrever a interação instantânea de um elétron em decorrência

do movimento dos outros elétrons. Métodos que recuperam este tipo de correlação são, por exemplo, o método *Coupled-Cluster* e Interação de Configurações Multirreferencial (MRCI).

Dois desses métodos, que foram utilizados neste trabalho, são o método *Coupled-Cluster*, que adota um tratamento perturbativo ao descrever o Hamiltoniano, e o método Interação de Configurações Multirreferencial, que considera a superposição de configurações eletrônicas na construção da função de onda molecular. Uma breve descrição desses métodos é apresentada nas próximas seções.

2.6 O Método *Coupled-Cluster*

Diferentemente do método Hartree-Fock (*HF*), a função de onda no formalismo *Coupled-Cluster* - *CC* (Ψ_{CC}) não é escrita como um determinante único de Slater, mas como explicitado na Eq. 2.75.

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_{HF} \quad (2.75)$$

Ψ_{CC} é a função de onda eletrônica não-relativística; Ψ_{HF} é a função de onda Hartree-Fock do estado fundamental normalizada; o operador $e^{\hat{T}}$ é definido por uma expansão de Taylor (Eq. 2.76) [52, 64].

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (2.76)$$

em que cada *operador de cluster* ($\hat{T}$) é representado por um somatório (Eq. 2.77).

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_N = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.77)$$

N é o número de elétrons e os operadores $\hat{T}_i$ geram todas os possíveis determinantes com i excitações em relação à função de onda referência (Ψ_{HF}).

Por exemplo, aplicando o operador de excitação de uma partícula ($\hat{T}_1$) e o operador de excitação de duas partículas ($\hat{T}_2$) sobre a função de onda *HF*, obtém-se os determinantes de *Slater* correspondentes a excitações simples e duplas, respectivamente (Eq. 2.78 e Eq.

2.79) [52]:

$$\hat{T}_1 \Psi_{HF} \equiv \sum_a^{\text{occ.}} \sum_r^{\text{virt.}} t_a^r \Psi_a^r \quad (2.78)$$

$$\hat{T}_2 \Psi_{HF} \equiv \sum_{a<b}^{\text{occ.}} \sum_{r<s}^{\text{virt.}} t_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \quad (2.79)$$

em que os coeficientes de expansão t representam as *amplitudes* de excitação. Eles refletem o peso que as excitações dos elétrons associados aos orbitais ab para os orbitais virtuais rs , por exemplo, na função de onda.

Através da substituição da Eq. 2.77 na Eq. 2.76 é possível escrever a expressão para $e^{\hat{T}}$ (Eq. 2.80) na forma [64]:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) + (\hat{T}_3 + \hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) + (\hat{T}_4 + \hat{T}_3\hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2\hat{T}_1^2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4) + \dots \quad (2.80)$$

Com o primeiro termo gera-se a função referência HF , com o segundo todas as excitações simples, com o terceiro as duplas, e assim por diante. Como resultado da aplicação do operador $e^{\hat{T}}$ no método CC chega-se a uma expressão para Ψ_{CC} , que é uma combinação linear de determinantes. Além de incluir Ψ_{HF} , adiciona-se todas as possíveis excitações dos elétrons dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais. É importante lembrar que o método CC não é variacional.

O uso do método CC com excitações simples, duplas e triplas ($CCSDT$) apresenta um custo computacional muito alto, logo a sua aplicação se limita a moléculas pequenas. Diversas alternativas surgiram para superar esta deficiência. Das soluções, a mais utilizada hoje em dia é a proposta por Raghavachari *et al.* [85]. Ele adicionou as excitações triplas de maneira aproximada através de um formalismo perturbativo. Esta estratégia é denominada $CCSD(T)$ [64, 84].

Entretanto, um problema surge quando os determinantes correspondentes aos estados excitados apresentam um peso significativo na constituição da função de onda total, ou seja, quando um sistema é multiconfiguracional. Nestes casos, os determinantes das excitações simples causam uma relaxação nos orbitais moleculares para descrever este caráter multireferencial de Ψ_{TOTAL} , portanto uma análise do peso do coeficiente de expansão t relacionado às excitações simples (t_a^r) permite avaliar o quanto Ψ_{HF} pode ser considerada

uma boa referência [64,66].

Lee *et al.* [86] propuseram uma expressão para o cálculo do caráter multireferencial conhecida como *Diagnóstico* τ_1 e definida pela Eq. 2.81.

$$\tau_1 = \sqrt{\frac{\sum_a^{occ.} \sum_r^{virt.} (t_a^r)^2}{N}} \quad (2.81)$$

em que N é o número de elétrons e t_a^r é a amplitude das excitações simples.

Nesse trabalho, Lee *et al.* aplicaram esse teste para sistemas químicos variados com e sem caráter multireferencial reconhecido. Eles concluíram que um valor maior que 0,02 para T_1 sugere cautela na avaliação de um resultado $CCSD(T)$ de referência única. Nestes casos, métodos que consideram uma abordagem multiconfiguracional são indicados. Uma alternativa robusta e que proporciona resultados acurados é utilizar o formalismo *Interação de Configurações Multirreferencial*.

2.7 O Método Interação de Configurações Multirreferencial

De maneira semelhante ao método *Coupled-Cluster*, o formalismo **Interação de Configurações - CI** (do inglês: *Configuration Interaction*) considera as excitações eletrônicas na construção de Ψ , definida como mostrado na Eq. 2.82.

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{HF} + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{ar} c_a^r \Psi_r^a + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{\substack{ab \\ rs}} c_{ab}^{rs} \Psi_{rs}^{ab} + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{abc \\ rst}} c_{abc}^{rst} \Psi_{rst}^{abc} \quad (2.82)$$

O termo $\left(\frac{1}{n!}\right)^2$ é inserido para não haver excitações computadas mais de uma vez. No método *CI*, a função de onda total (Ψ_{CI}) consiste de uma combinação linear de determinantes de *Slater*. Entretanto, há uma diferença importante com relação ao método *CC*. Os coeficientes de expansão c , neste caso, são determinados variacionalmente [53,75].

Uma abordagem rigorosa, conhecida como *Full CI* seria incluir na expansão um conjunto completo de determinantes gerados pela distribuição de todos os elétrons (do caroço e da valência) sobre todos os orbitais desocupados. Na prática, isto só é possível para sistemas químicos pequenos, mesmo que com um custo computacional alto.

O fato é que o número de configurações necessárias para representar as excitações aumenta muito com o tamanho do sistema. A estratégia adotada é utilizar uma função *CI* truncada, ou seja, sem representar todos os determinantes de excitação e limitando o número de elétrons excitados. Entretanto, este procedimento traz outro problema, a função de onda se torna ***não-extensiva*** e ***não-consistente*** em tamanho. *Não-extensiva* apresenta o mesmo significado do aplicado em termodinâmica para propriedade *extensiva*. O termo *não-consistente* costuma ser utilizado como sinônimo de *não-extensivo*, entretanto é importante lembrar que devem ser utilizados em contextos diferentes.

O termo *consistente em tamanho* é definido somente quando dois fragmentos não estão interagindo, portanto um método é não-consistente se não representa corretamente um processo, por exemplo, no limite de dissociação. *Extensivo em tamanho* implica que a energia calculada pelo método cresce linearmente com o número de partículas do sistema, sendo um conceito mais amplo que consistência, pois pode ser aplicado tanto para átomos quanto para moléculas. Apesar dessa deficiência do método *CI* truncado, a incorporação dos efeitos de excitações múltiplas na função de onda pode minimizar a magnitude do erro gerado [64, 84].

Algumas aproximações foram desenvolvidas para corrigir esta deficiência no resultado da energia *CI* truncada. No caso do formalismo *CI* com excitações simples e duplas para o cálculo desta correção, a mais utilizada é conhecida como *Correção de Davidson* representada pela Eq. 2.83.

$$\Delta E = E_D(1 - c_0^2) \quad (2.83)$$

em que ΔE é o valor adicionado na energia final que corresponde a essa correção; E_D é a energia correspondente às excitações duplas e c_0 é o coeficiente de expansão da função de onda do estado fundamental (Ψ_{HF}) [75, 87, 88].

Quando se pretende utilizar espaços de configuração menores que o *Full CI*, é importante lembrar de dois conceitos já abordados, da *correlação estática* e *dinâmica*. A *correlação estática* é introduzida para a correção da energia nos casos em que há a presença de estados quase degeneradas.

Para sua recuperação na energia final são utilizadas como referência funções de onda em que estejam presentes as configurações dominantes (de maiores coeficientes) e aquelas

configurações degeneradas a estas. Este espaço de configuração calibrado pela função de onda de referência é conhecido como *espaço de referência*.

Um caminho interessante para gerar os conjuntos de orbitais iniciais para o tratamento da correlação estática é o uso de um espaço de referência multiconfiguracional. No formalismo adotado pelo método MCSCF são utilizadas classes de configurações ao invés de selecionar apenas uma configuração específica.

Uma estratégia comumente aplicada é subdividir o espaço de referência em três partes: *orbitais inativos, ativos e virtuais*. Os orbitais inativos estão relacionados ao caroço, os orbitais ativos à valência e os virtuais estão vazios. A expansão da função de onda *MCSCF* é construída distribuindo, sem restrições, todos os elétrons de valência nos orbitais ativos.

Este procedimento denominado *Espaço Ativo Completo - CAS* (do inglês: *complete active space*), otimiza simultaneamente os orbitais e os coeficientes de expansão das configurações de referência, oferecendo um conjunto de orbitais e um espaço de referência multiconfiguracional para tratar a correlação estática.

Já a *correlação dinâmica* é introduzida para a correção das interações instantâneas entre os elétrons. A recuperação desta correlação na energia final é realizada através de um cálculo *CI* utilizando como referência um cálculo *CASSCF*, ou seja, são incluídas na expansão da Ψ_{CI} todas as configurações com excitações simples e duplas geradas do espaço de referência *CAS*.

É importante lembrar que o método *CI* otimiza variacionalmente os coeficientes de expansão das configurações eletrônicas, mas os orbitais obtidos da referência são mantidos fixos, isto é, não são reotimizados. Quando o espaço de referência contém mais de uma configuração (configuração de referência: *CAS*), o método passa a ser conhecido como *Interação de Configurações Multirreferencial - MRCISD*, ou simplesmente *MRCI* (*Multireference Configuration Interaction*) [64, 75, 84].

É possível obter resultados acurados e confiáveis através de cálculos utilizando os métodos pós-*HF* descritos acima. O exame detalhado das propriedades estruturais, termoquímicas e espectroscópicas geram um conjunto de dados essenciais para a compreensão, por exemplo, da capacidade do *Be* em formar ligações com outros elementos.

A caracterização dos pontos estacionários na superfície de energia potencial averiguando os processos de interconversão entre os isômeros, bem como com a determinação dos possíveis estados de transição envolvidos, oferecem um amplo panorama da estabilidade de espécies triatômicas contendo este elemento, e das barreiras de energia associadas a essas transformações. Combinados com dados sobre os possíveis canais de dissociação em que o sistema pode se fragmentar, estimativas confiáveis das energias de dissociação também podem ser obtidas.

No caso da investigação de espécies diatômicas, é possível realizar um estudo detalhado sobre a estrutura eletrônica caracterizando os diversos estados eletrônicos apresentados pelo cálculo acurado de importantes propriedades como constantes espectroscópicas, energia de dissociação, energia de excitação para os diferentes estados, bem como realizar uma análise da ligação química através da curva do momento de dipolo. Outra propriedade importante que pode ser obtida dos resultados teóricos é o tempo de vida radiativa dos estados excitados dessas espécies; o valor calculado teoricamente pode ser comparado com resultados experimentais e validar o método adotado. Na próxima seção será apresentado uma breve descrição de algumas dessas propriedades.

2.8 A Probabilidade de Transição

Para explicar o termo *vida radiativa*, começaremos analisando uma absorção causada em uma molécula qualquer por uma radiação eletromagnética alterando a população entre seus estados. Para isto definiremos dois estados, um de energia mais alta (v') que chamaremos de estado excitado, e outro de energia mais baixa (v'') que chamaremos de estado fundamental.

Einstein definiu três tipos de coeficientes de probabilidade de transição. O primeiro coeficiente representa a probabilidade de ocorrer uma *emissão espontânea* do estado excitado para o fundamental ($A_{v'v''}$); o segundo representa uma *absorção induzida* por um campo de radiação promovendo a molécula do estado fundamental para o excitado ($B_{v''v'}$); e um terceiro representando uma *emissão induzida* na qual depois da molécula ter sido excitada ela começa a emitir a radiação absorvida ($B_{v'v''}$), sendo esta última responsável pelo desenvolvimento dos lasers. A figura 2.2 mostra um esquema com os três processos [89].

Figura 2.2: Os três tipos de coeficientes de Einstein

É possível representar a mudança na população dos estados de uma molécula em um formalismo que represente alterações espontâneas ou induzidas por radiação de um estado excitado para o estado fundamental, isto pode ser representado pela Eq. 2.84 [90]:

$$\left(\frac{dN_{v'}}{dt} \right)_{emis.} = -N_{v'} B_{v'v''} \rho(v) - N_{v'} A_{v'v''} \quad (2.84)$$

O número de moléculas passando de v'' para v' pela absorção de um quantum $h\nu_{v''v'}$ é proporcional à $N_{v''}$ no estado v'' e à densidade de radiação naquela frequência $\rho(\nu_{v''v'})$. Na presença de radiação também haverá mudança na população do nível excitado por

absorção induzida dos estados de mais baixa energia:

$$\left(\frac{dN_{v'}}{dt}\right)_{abs.} = N_{v''}B_{v''v'}\rho(v) \quad (2.85)$$

A mudança de população total é dada por:

$$\frac{dN_{v'}}{dt} = (N_{v''} - N_{v'})B_{v''v'}\rho(v) - N_{v'}A_{v'v''} \quad (2.86)$$

Utilizaremos as relações obtidas por Boltzmann e pela relação da Lei de Planck para a densidade de radiação, equações 2.87 e 2.88, respectivamente:

$$N_{v'} = N_{v''}e^{\frac{-h\nu_{v''v'}}{kT}} \quad (2.87)$$

$$\rho(v) = \frac{8\pi h\nu_{v''v'}^3}{c^3(e^{\frac{-h\nu_{v''v'}}{kT}} - 1)} \quad (2.88)$$

Não é possível obter $A_{v'v''}$ pela teoria da radiação, mas pode-se chegar em uma relação entre $A_{v'v''}$ e $B_{v''v'}$, e obter indiretamente o coeficiente de Einstein de emissão espontânea. Considerando um sistema em equilíbrio ($dN_m/dt = 0$), ou seja, o número de moléculas passando de v'' a v' é igual ao número de moléculas que passam de v' a v'' , obtém-se:

$$(N_{v'} - N_{v''})B_{v''v'}\rho(v) - N_{v'}A_{v'v''} = 0 \quad (2.89)$$

Incorporando as Eq. 2.87 e 2.88 na Eq. 2.89 obtém-se a seguinte expressão para a emissão espontânea:

$$A_{v'v''} = 8\pi h c \nu_{v''v'}^3 B_{v''v'} \quad (2.90)$$

Pela definição de Herzberg, o coeficiente de absorção induzida $B_{v''v'}$ é dado pela Eq. 2.91 [91, 92]:

$$B_{v''v'} = \frac{8\pi^3}{3h^2c}(\mu_{v''v'})^2 \quad (2.91)$$

Substituindo a Eq. 2.91 na Eq. 2.90 obtém-se o coeficiente de Einstein para uma emissão espontânea:

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^2 \nu_{v'v''}^3}{3h} |\mu_{v'v''}|^2 \quad (2.92)$$

Para que $A_{v'v''}$ fique em s^{-1} , $\mu_{v'v''}$ em $e\cdot\text{\AA}$ e $\nu_{v'v''}$ em cm^{-1} a Eq. 2.92 deve ser reorganizada como na Eq. 2.93 [93,94]:

$$A_{v'v''} = (7,2356 \cdot 10^{-6}) \nu_{v'v''}^3 \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} |\langle \Psi_{v'} | \langle \Psi'_e | \vec{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_k) | \Psi''_e \rangle | \Psi_{v''} \rangle|^2 \quad (2.93)$$

em que, $\frac{(2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2-\delta_{0,\Lambda'})}$ é o fator de degenerescência; $\nu_{v'v''}$ é a energia de transição e pode ser obtida pela Eq. 2.94 [95]:

$$\nu_{v'v''} = (T'_e - T''_e) + [G(\nu)' - G(\nu'')] \quad (2.94)$$

Na Eq. 2.93 $\langle \Psi_{v'} | \langle \Psi'_e | \vec{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_k) | \Psi''_e \rangle | \Psi_{v''} \rangle = \mu_{v'v''}$ é o elemento da matriz do momento de dipolo de transição [94,95] e $\Psi_{v'}$ é a função de onda vibracional obtida pelo método de Numerov-Cooley [57,60] implementado no programa Intensity [58]; $\langle \Psi'_e | \vec{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_k) | \Psi''_e \rangle = \mu(R)$ é o momento de dipolo de transição eletrônica em função da distância internuclear, sendo Ψ'_e e Ψ''_e as funções de onda eletrônica dos dois estados envolvidos na transição obtidas através do programa Molpro. A função momento de dipolo clássica para uma coleção de N partículas de carga q_i no vetor posição $\vec{r}_i$ pode ser representada pela Eq. 2.95 [53,96]:

$$\vec{\mu} = \sum_i^N q_i \vec{r}_i \quad (2.95)$$

No formalismo da mecânica quântica, o operador momento de dipolo de N elétrons e S núcleos pode ser dividido duas partes, uma eletrônica e outra nuclear ($\mu = \mu_e + \mu_n$), e é dada pela Eq. 2.96:

$$\vec{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_k) = e \left(- \sum_i^N \vec{r}_i + \sum_k^S Z_k \vec{R}_k \right), \quad (2.96)$$

em que, $q_\mu = -1$ para elétrons e $q_k = Z_k$ para núcleos. A quantidade $\vec{R}_k$ é o vetor de posição para o $késimo$ núcleo; e é a carga do núcleo incluída para adotar o sistema internacional de unidades. No caso dos nossos cálculos, $\vec{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ é o operador que é aplicado na função de onda eletrônica Ψ_e para obter $\mu(R)$. Depois, com um programa de interpolação numérica, é obtida uma função matemática que melhor se ajusta aos valores de $\mu(R)$. Utilizando essa função matemática resultante da interpolação, resolve-se a integral $\mu_{v'v''}$ que constitui os elementos da matriz do momento de dipolo de transição, os quais são usados na Eq. 2.93 para calcular $A_{v'v''}$. Deve-se ter cautela com relação à convenção adotada para essas equações, como recomenda Larsson [94], e às unidades utilizadas. Aplicamos a sugestão de Whiting *et al.* [97] para as equações e Tatum oferece diversos fatores de conversão úteis [98].

Finalmente, podemos obter o tempo de vida radiativa, definido pela Eq. 2.97:

$$\tau_{v'} = \frac{1}{\sum_{v''} A_{v'v''}} \quad (2.97)$$

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1 Os sistemas BeX (X = Cl, Br e I)

Para o processo de caracterização teórica de espécies diatômicas são realizados diversos estudos para traçar o perfil estrutural e energético dos estados de mais baixa energia. A curva de energia potencial é calculada em um nível de teoria acurado permitindo visualizar os canais de dissociação da molécula. Através desta curva e fazendo uso de ferramentas matemáticas, as constantes espectroscópicas são obtidas para cada estado eletrônico. Um resultado acurado de energia de dissociação pode ser obtido para cada estado incluindo correções relativísticas e a energia do ponto zero. Outro parâmetro energético relevante determinado é a diferença de energia entre o poço das curvas dos estados excitados e o estado fundamental.

Outras propriedades importantes obtidas são o momento de dipolo de transição entre os estados eletrônicos e o momento de dipolo para cada estado. Os valores de momento de dipolo, quando colocados em um gráfico em função da variação da distância internuclear da diatômica, possibilitam uma ampla análise da polaridade da molécula, bem como com a interpolação desses resultados de μ Vs R é possível calcular o momento de dipolo médio para cada nível vibracional dos estados eletrônicos investigados como uma média dessas funções para cada estado vibracional. Fazendo uso do momento de dipolo de transição, as transições eletrônicas também podem ser estudadas através de parâmetros como coeficiente de Einstein, fatores de Franck-Condon e energia de excitação entre dois estados vibracionais. Com os coeficientes de Einstein, o tempo de vida radiativa de um determinado estado eletrônico excitado pode ser calculado e comparado com resultados experimentais.

Uma postura tradicional em uma investigação química é o estudo de compostos que apresentem alguma regularidade em suas propriedades. Uma das razões é o fato de pensarmos a química em função da organização presente na tabela periódica. Essas regu-

laridades, por exemplo, nos permitem extrapolar tendências para compostos ainda não conhecidos e prever ou confirmar suas características e propriedades.

Os haletos, particularmente, são alvo de diversos estudos quando se pretende averiguar essas regularidades. No melhor de nosso conhecimento, um dos primeiros trabalhos analisando essas regularidades foi publicado em 1975 por Surana [99], que investigou uma série de haletos (F, Cl, Br e I) dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos (exceto Fr e Ra), num total de 40 diatômicas. Surana utilizou uma relação matemática para o cálculo da frequência fundamental envolvendo uma combinação dos potenciais de Morse e de Coulomb, bem como incorporando a eletronegatividade do átomo de halogênio em sua equação. Além do valor de ω_e , Surana também calculou o momento de dipolo e a distância de equilíbrio. Como era esperado, os valores de μ e r_e aumentam do flúor para o iodo para todos os haletos estudados, enquanto os valores de ω_e diminuem, explicitando a regularidade dessas constantes conforme se varia o ânion. Na mesma época Kleinschmidt e Hildenbrand [100] determinaram a energia de dissociação via espectrometria de massas de haletos (F, Cl, Br e I) de metais alcalinos-terrosos (exceto Ra). Observando tendências nos valores de D_0 para os haletos de cálcio, estrôncio e bário eles estimaram o valor de energia de dissociação para os compostos BeBr, BeI, MgBr e MgI.

Um outro trabalho bem mais recente, também investigando os estados excitados, foi realizado por Bahrini *et al.* [101]. Neste trabalho experimental, eles determinaram os valores de T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , R_e , A_e e τ_v por espectroscopia a laser para o estado C $^2\Pi$ das espécies Ca^{79}Br e CaI . Pelo fato de haver poucos trabalhos a respeito de compostos de berílio, e com o intuito de vislumbrar uma visão mais geral a respeito desses compostos, neste trabalho estudamos uma série de diatômicas do tipo BeX (X = Cl, Br e I).

3.2 Metodologia Computacional

Como pretende-se obter as curvas de energia potencial para os estados eletrônicos de mais baixa energia (fundamental e excitados), surge a necessidade de se utilizar uma função de onda multiconfiguracional na representação desses estados. Isto exige primeiramente que sejam realizados cálculos no nível de teoria CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*), que incluem os efeitos de correlação estática, com um conjunto

de base de qualidade quintupla-zeta. Neste nível de teoria, os orbitais são otimizados para cada distância internuclear. A função de onda gerada deste cálculo é utilizada como referência no tratamento conhecido como Interação de Configurações Multirreferencial (MRCI), que inclui os efeitos de correlação dinâmica. Neste último cálculo, todas as possíveis excitações simples e duplas, que são possíveis de se obter com o espaço ativo CASSCF, são utilizadas para construir a função de onda MRCI. Para todas as diatômicas, o orbital 1s do caroço do berílio também foi liberado nestas excitações. Como o átomo de berílio apresenta apenas quatro elétrons, estes apresentam uma forte correlação.

Utilizou-se para o berílio a base aug-cc-pV5Z desenvolvida recentemente por Prascher *et al.* [102]. Para o cloro foi aplicada a base aug-cc-pV5Z [103], e para os outros haletos um conjunto de funções de base aug-cc-pV5Z-pp (pp - pseudopotencial): para o iodo a base com o potencial ECP28MDF [82] e, para o bromo, o potencial ECP10MDF [82]. As energias vibracionais foram obtidas pela solução da equação radial de Schrödinger pelo método de Numerov-Cooley como implementado no programa *Intensity* [58]. Com as energias rotovibracionais, foram calculadas as constantes espectroscópicas utilizando o método dos mínimos quadrados, como apresentado nos fundamentos teóricos. Na análise das transições eletrônicas, o coeficiente de Einstein ($A_{v'v''}$), os fatores de Franck-Condon e as energias de excitação vibracionais foram calculadas por um processo de interpolação, também utilizando o programa *Intensity*. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa MOLPRO09 [104].

Para a consideração dos efeitos relativísticos, os autoestados spin-órbita foram obtidos com a aplicação do operador Pauli-Breit ($H_{el} + H_{SO}$) representado na forma matricial, em que o termo H_{SO} corresponde ao acoplamento spin-órbita. Os elementos da matriz spin-órbita são obtidos no nível CASSCF/aVTZ pela aplicação do operador de Breit-Pauli como implementado no programa Molpro. Essa matriz foi construída substituindo os elementos da diagonal da matriz $H_{el} + H_{SO}$ pelas energias MRCI+Q/aV5Z. Uma descrição detalhada dos cálculos dos efeitos spin-órbita é dada por Berning *et al.* [105]. A simetria de uma molécula diatômica heteronuclear é representada através do grupo pontual $C_{\infty v}$, entretanto o código computacional utilizado nos cálculos impede o uso deste grupo de ponto. Neste caso, trabalhamos com o subgrupo C_{2v} . Essas representações irredutíveis estão correlacionadas: Σ^+ , Δ com A_1 ; Π_x com B_1 ; Π_y com B_2 ; Σ^- , Δ com A_2 .

3.3 A molécula BeCl

3.3.1 Investigação Teórica da diatômica BeCl

A molécula BeCl apresenta um total de 21 elétrons. No cálculo CASSCF, os 9 elétrons de valência foram distribuídos no espaço ativo composto por 9 orbitais especificados na forma (5,2,2,0), que representa o número de orbitais utilizados para cada espécie de simetria. Como adota-se o grupo pontual C_{2v} , esses orbitais se transformam segundo as representações irredutíveis (A_1, B_1, B_2, A_2). As configurações referentes à função de onda CASSCF, foram obtidas excitando-se os nove elétrons de valência no espaço ativo (5,2,2,0). Portanto, a função de onda CASSCF foi obtida otimizando esse conjunto de orbitais, gerando espaços de referência referentes aos estados dubletos (quartetos) de dimensão: 2308 (1408) (A_1), 2200 (1440) (B_1 e B_2), e 2112 (1472) (A_2). As configurações referentes à função de onda MRCI foram geradas pela excitação de onze elétrons de valência (incluindo dos elétrons 1s do Be) no espaço de configuração CASSCF. Neste caso, foram obtidas para os estados dubletos (quartetos): 4.885.563 (3.110.344) de configurações contraídas de simetria A_1 , 2.156.649 (2.326.671) de simetria B_1 e B_2 e 2.177.848 (1.956.737) de simetria A_2 . Na energia final MRCI foi incluída a correção de Davidson (MRCI+Q).

Os possíveis canais de dissociação correlacionados com os estados eletrônicos moleculares de mais baixa energia para a molécula BeCl foram determinados com a regra de Wigner-Witmer [91]. Na tabela 3.1 são apresentados os estados moleculares para os dois primeiros canais e os valores experimental e calculado para a energia de separação entre os canais no limite de dissociação.

Tabela 3.1: Estados eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeCl incluindo os canais de dissociação e a energia de separação no limite de dissociação (ΔE , em cm^{-1}).

Estados dos átomos separados	Estados moleculares	ΔE	
		Teór. ^a	Exp. ^b
Be (1S_g) [$2s^2$] + Cl (2P_u) [$3s^23p^5$]	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0
Be (3P_u) [$2s^12p^1$] + Cl (2P_u) [$3s^23p^5$]	$^{2,4}\Sigma^+(2), ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi(2), ^{2,4}\Delta$	21 835	21 980

^a Calculado em $R = 50 a_0$.

^b Ref. [106]. Calculado pela média dos multipletos atômicos.

A diferença de 145 cm^{-1} entre os valores teórico e experimental evidencia a acurácia da metodologia adotada. A Fig. 3.1 apresenta as curvas de energia potencial para sete estados eletrônicos da molécula BeCl. As linhas tracejadas correspondem aos estados não ligados: um estado dubleto ($D\ ^2\Sigma^+$) e um quarteto ($b\ ^4\Delta$). Os estados não ligados acima de 55000 cm^{-1} não foram incluídos na figura. É apresentado também o limite de dissociação referente a cada canal, e para cada estado são apresentados os níveis vibracionais.

Figura 3.1: Curvas de energia potencial para os sete estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula BeCl. Os estados dubletos e quartetos fracamente ligados são representados por linhas tracejadas.

Cinco estados eletrônicos moleculares da molécula BeCl foram caracterizados, quatro estados dubletos e um quarteto. Na tabela 3.2 encontram-se os parâmetros geométricos, espectroscópicos e energéticos calculados para esses estados.

Tabela 3.2: Energias de excitação T_e (em cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (em $a_0(\text{\AA})$), constantes rotacionais e vibracionais (em cm^{-1}) e energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) da molécula BeCl. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses. Resultados RCCSD(T) com base de qualidade quintupla-zeta são apresentados entre colchetes.

estado	T_e	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	D_e
X $^2\Sigma^+$	0	3,386 (1,792)	0,7322 (10)	849,2 (21)	4,447	94,31
Exp. ^a	0	3,396 (1,797)	0,7285	847,19	5,14	—
Exp. ^b	0	3,213 (1,7)	0,8	846,58	5,11	—
Exp. ^c	0	—	—	846,4	5,1	—
Exp. ^d	0	—	—	840,33	8,71	—
Teor. ^e	0	3,398 (1,798)	—	844,5	4,7	91,9
		[3,411 (1,805)]		[838,9]		
A $^2\Pi$	28 464	3,430 (1,815)	0,7136 (10)	828,7 (10)	4,678	13,01
Exp. ^a	27 992,9	3,441 (1,821)	0,7094	822,1	5,24	—
Exp. ^b	27 970,46	—	—	824,19	6,03	—
Exp. ^c	—	—	—	821	5	—
Exp. ^d	28 029,58	—	—	813,32	1,96	—
B $^2\Pi$	38 801	4,354 (2,304)	0,4453 (10)	834,97 (15)	12,497	46,01
C $^2\Sigma^+$ (int.)	47 818	3,254 (1,722)	0,7948 (3)	974,4 (3)	9,965	20,02
Exp. ^f	48 773	3,292 (1,742)	0,7751	952,5	—	—
C $^2\Sigma^+$ (ext.)	39 438	5,807 (3,073)	0,2490 (10)	331,3 (20)	0,796	43,98
a $^4\Sigma^+$	51 828	4,197 (2,221)	0,4792 (10)	312,2 (9)	9,048	8,76

^a Colin *et al.* [107]

^b Fredrickson *et al.* [108]

^c Novikov e Tunitskii [109]

^d Varma e Jha [110]

^e Vasiliu *et al.* [111]

^f Carleer *et al.* [112]

A tabela 3.2 indica que houve boa concordância entre os resultados experimentais e os obtidos neste trabalho. Pelos nossos resultados no nível MRCl, o estado fundamental apresenta uma distância de equilíbrio de 3,386 a_0 (1,792 $\text{\AA}$) e uma frequência de 849,2 cm^{-1} . Já no nível RCCSD(T), a distância de equilíbrio calculada foi de 3,411 (1,805) $\text{\AA}$ e a frequência 838,9 cm^{-1} . Colin *et al.* obtiveram uma distância de 3,396 (1,797) $\text{\AA}$ e frequência de 847,2 cm^{-1} , eles mediram o espectro desta molécula através de uma descarga de microondas sobre uma amostra aquecida de BeCl₂ sólido sob um fluxo constante de argônio [107]. Outros dois trabalhos experimentais, adotando uma metodologia semelhante a de Colin *et al.*, são os de Novikov e Tunitskii [109] e Varma e Jha [110], que obtiveram os valores 846,4 cm^{-1} e 840,33 cm^{-1} para a frequência, respectivamente.

Esses valores também foram coerentes com o trabalho recente de Valisiu *et al.* [111], neste trabalho são apresentados resultados no nível CCSD(T) no limite de base completa com o conjunto de funções de base aug-cc-pwCVnZ (n = Q e 5), incluindo efeitos de correlação caroço-valência e correções relativísticas para o estado fundamental da molécula BeCl. A diferença dos nossos resultados e os deste trabalho diferiram em apenas 0,01 a_0 , 4,7 cm^{-1} , 0,3 cm^{-1} e 2,41 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ e D_e , respectivamente. Nosso estudo representou o sistema molecular através de uma função de onda multirreferencial. Portanto, consideramos os nossos resultados como referência em relação aos trabalhos experimentais e teóricos. As tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os valores de B_v e $\Delta G_{v+1/2}$ utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas.

Tabela 3.3: Constantes rotacionais (em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeCl.

v	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Pi$	C $^2\Sigma^+$ (int.)	C $^2\Sigma^+$ (ext.)	a $^4\Sigma^+$
0	0,7300	0,7105	0,4476	0,7891	0,2500	0,4715
1	0,7217	0,7038	0,4568	0,7805	0,2520	0,4624
2	0,7149	0,6966	0,4629	0,7757	0,2538	0,4486
3	0,7081	0,6897	0,4667		0,2552	0,4289
4	0,7016	0,6834	0,4697		0,2562	0,4106
5	0,6953	0,6773	0,4710		0,2573	0,3865
6	0,6887	0,6709	0,4718		0,2583	0,3691
7	0,6819	0,6640	0,4718		0,2588	0,3479
8	0,6754	0,6565	0,4712		0,2591	0,3302
9	0,6690	0,6501	0,4700		0,2594	0,3119

Tabela 3.4: Diferenças entre as energias vibracionais ($\Delta G_{v+1/2}$, em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeCl.

v	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Pi$	C $^2\Sigma^+$ (int.)	C $^2\Sigma^+$ (ext.)	a $^4\Sigma^+$
0	847	822	945	956	331	293
1	834	811	812	931	329	290
2	825	799	738	916	327	267
3	816	789	695		326	244
4	806	782	665		327	218
5	796	775	640		326	197
6	786	764	620		324	179
7	776	752	603		320	164
8	767	740	587		317	148
9	758	741	572		313	293
10	749		557		309	

Na tabela 3.5 são apresentadas as configurações eletrônicas predominantes para os estados de mais baixa energia em R_e . Como o orbital 1s do berílio foi inserido no espaço ativo para o cálculo MRCI, o caroço contará com 10 elétrons e apresentará configuração $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 3\sigma^2$ correspondentes aos orbitais 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do átomo de cloro, respectivamente. O estado fundamental apresenta a configuração eletrônica $\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 7\sigma^1$ ($c_0^2 \approx 0,85$), que engloba os orbitais 1s (4σ) e 2s (5σ) do berílio, e 3s, $3p_x$, $3p_y$ e $3p_z$ do átomo de cloro, respectivamente.

Tabela 3.5: Configuração eletrônica na distância de equilíbrio de cada estado eletrônico, bem como o coeficiente de expansão C_0^2 definido na seção 2.7.

Estado	Configuração	C_0^2
X $^2\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma$	0,85
A $^2\Pi$	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 3\pi$	0,86
B $^2\Pi$	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 3\pi$	0,38
	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^2$	0,43
C $^2\Sigma^+$ (int.)	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 8\sigma$	0,81
C $^2\Sigma^+$ (ext.)	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma$	0,11
	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2$	0,56
	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma$	0,07
	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4 6\sigma 7\sigma 8\sigma$	0,06
D $^2\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma 2\pi^4 7\sigma^2$	0,54
a $^4\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi_x 2\pi_y^2 7\sigma 3\pi_x$	0,46
	$\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y 7\sigma 3\pi_x$	0,46

Para o estado A $^2\Pi$, foi calculada uma distância de equilíbrio de 3,430 a_0 (1,815 Å) e uma frequência de 828,7 cm^{-1} , em boa concordância com os resultados experimentais obtidos por Colin *et al.* [107], que obtiveram os valores de $R_e = 3,441 a_0$ (1,821 Å) e $\omega_e = 822,1 \text{ cm}^{-1}$. Fredrickson *et al.* [108] obtiveram uma frequência de 824,2 cm^{-1} através do espectro ultravioleta do BeCl. Outro parâmetro pelo qual se pode caracterizar um estado é a energia de transição T_e . Colin *et al.* [107] listam um valor de 27992,9 cm^{-1} para a transição A $^2\Pi \rightarrow X$ $^2\Sigma^+$, enquanto que Fredrickson *et al.* [108] e Varma e Jha [110] um valor de 27970,46 cm^{-1} e 28029,58 cm^{-1} , respectivamente. A diferença de 470 cm^{-1} do resultado de Colin *et al.* reforça nossa atribuição para este primeiro estado excitado. Outros Parâmetros energéticos para os estados estudados são apresentados na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Energia do ponto zero (em cm^{-1}), energia de transição T_e (em cm^{-1}), energia de transição vibrônica (ν_{00} , em cm^{-1}), energias de dissociação (D_0 , em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (ΔE , em cm^{-1}).

	ZPE	T_e	ν_{00}	D_e	D_0	ΔE
X $^2\Sigma^+$	430	0	0	94,31	92,24* 91,78^a 98,93^b 104^c 136 $\pm$ 11^d 99,6^e 90,69^h	
A $^2\Pi$	415	28 464	28 449 27 959,5^d 27 959,0^e 27 979,63^f	13,01	11,74	8776
B $^2\Pi$	523	38 801	38 894	46,01	44,51	
C $^2\Sigma^+(\text{int.})$	485	47 818	47 872 48 827,6 $\pm$ 3^g	20,02	18,64	
C $^2\Sigma^+(\text{ext.})$	166	39 438		43,98	43,50	
a $^4\Sigma^+$	145	51 828		8,76	8,19	

^a Hildenbrand e Theard [113]

^b Beckel *et al.* [114]

^c Farber e Srivastava [115]

^d Novikov e Tunitskii [109]

^e Fredrickson e Martin [108]

^f Colin *et al.* [107]

^g Carleer *et al.* [112]

^h Vasiliu *et al.* [111]

* Inclui efeitos spin-órbita.

Pode-se observar que não há um acordo sobre o valor de energia de dissociação do estado fundamental incluindo a correção do ponto zero. Os valores experimentais discordam entre si com uma diferença de até $\approx 44 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Obtivemos um valor de 94,31 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para D_e , adicionando a energia do ponto zero esse valor fica 93,08 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Incluindo o efeito spin-órbita, resultante do átomo de cloro, pode-se obter D_e estimado pelo valor da média ponderada sobre os multipletos experimentais, com isto chegamos a uma energia de dissociação de 92,24 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esse resultado está de acordo com o valor experimental de Hildenbrand e Theard [113], que mediu uma energia de dissociação de 91,78 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ através de métodos termoquímicos, e fazendo uso da técnica de espectrometria de massas. Nosso resultado também está em concordância com o valor teórico de 90,69 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtido por Vasiliu *et al.* [111].

Um resultado bem interessante que obtivemos, foi na análise da atribuição dos próximos dois estados excitados. Uma constatação nova que não é apresentada em nenhum dos resultados experimentais anteriores, os quais analisam o espectro eletrônico da molécula BeCl, é que na verdade o estado excitado descrito como B $^2\Sigma^+$ por Carleer *et al.* [112], mas considerado como C $^2\Sigma^+$ neste trabalho, apresenta dois mínimos resultantes de dois cruzamentos evitados (ver Fig. 3.1).

Podemos constatar pela Fig. 3.1 que este mínimo externo é de difícil acesso para um estudo experimental e que, portanto, o trabalho teórico apresenta uma informação importante. Observamos que a energia de transição eletrônica calculada neste trabalho (47818 cm^{-1}) apresentou uma diferença de 955 cm^{-1} em relação ao resultado de Carleer *et al.* (48773 cm^{-1}). Apesar deste estado apresentar um poço raso, foi possível calcular quatro níveis vibracionais. Estimamos o valor de $\omega_e = 974\text{ cm}^{-1}$ com os valores $\Delta G_{v+1/2} = 956, 931$ e 916 cm^{-1} ($v = 0, 1$ e 2). Carleer *et al.* [112] conseguiram detectar apenas três níveis vibracionais, isso pode ser explicado pela Fig. 3.1, onde se observa que este estado é cruzado pelo estado B $^2\Pi$ próximo a $v' = 0$. Ele obteve um valor de $\Delta G_{1/2} = 952,5\text{ cm}^{-1}$, estando em boa concordância com nosso resultado, porém o valor de $\Delta G_{3/2} = 1212,7\text{ cm}^{-1}$ está em desacordo com nossos resultados. Carleer *et al.* obtiveram esse valor tentando atribuí-lo à transição $(3, 2)$, entretanto esse aumento no espaçamento vibracional é incomum de ocorrer experimentalmente.

Também identificamos o estado excitado B $^2\Pi$ com um mínimo em $4,354\text{ a}_0$ e uma frequência de $834,97\text{ cm}^{-1}$ em 38894 cm^{-1} . Este estado é apenas inferido por Carleer *et al.* (como D $^2\Pi$), o qual não apresenta um resultado conclusivo a seu respeito, mas que supõem que ele possa existir devido às perturbações observadas no espectro rotacional na região do estado que ele chama de B $^2\Sigma^+$ (identificado em nosso trabalho como C $^2\Sigma^+$), a atribuição das transições B $^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$ também é um desafio para medidas experimentais. A possibilidade de obtenção de informações que não são facilmente obtidas por resultados experimentais, bem como a reinterpretação desses resultados, mostra a relevância da realização de estudos *ab initio* sobre determinados sistemas. Inclusive, os dados da molécula BeCl foram publicados no Journal of Molecular Spectroscopy [116]. Este jornal apresenta uma chamada intitulada “*Most Downloaded Journal of Molecular Spectroscopy Articles*”, em que este artigo estava incluído. Nos primeiros meses, já contava com mais

de 300 visualizações. Esta mesma lista apresentava também outro artigo publicado por nós a respeito da molécula BeBr [117]. Desde quando foi publicado em janeiro deste ano, até o mês de julho de 2014 o trabalho já contava com 600 visualizações, demonstrando o interesse científico por resultados como esses.

3.3.2 Os estados relativísticos Ω da diatômica BeCl

Para complementar o estudo da diatômica BeCl, os efeitos spin-órbita também foram considerados. As curvas de energia potencial para os estados relativísticos Ω são apresentadas na Fig. 3.2.

Figura 3.2: Curvas de energia potencial para os estados Ω da molécula BeCl.

Obtivemos uma constante de acoplamento de 41 cm^{-1} na região de equilíbrio do estado A $^2\Pi$ (Fig. 3.3) em boa concordância com o resultado experimental de $52,8 \pm 1$, bem como a análise de que se trata de um estado regular [107].

Figura 3.3: Destaque das curvas de energia potencial para o primeiro estado excitado.

No limite de dissociação, o valor da separação spin-órbita para o átomo de cloro foi de 823 cm^{-1} , em acordo com o determinado experimentalmente (882 cm^{-1}). Para o estado B $^2\Pi$, a constante de acoplamento obtida foi de apenas 9 cm^{-1} . Na tabela 3.7 são apresentadas as constantes espectroscópicas para os estados do primeiro canal.

Tabela 3.7: Distância internuclear (em $a_0(\text{\AA})$) e constantes roto-vibracionais (em cm^{-1}) para os estados Ω da molécula BeCl. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.

	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$
X $^2\Sigma_{1/2}$	3,386 (1,792)	0,7322 (10)	850,5 (20)	4,488
A $^2\Pi_{1/2}$	3,433 (1,816)	0,7122 (10)	829,9 (10)	4,107
A $^2\Pi_{3/2}$	3,429 (1,814)	0,7149 (10)	831,3 (9)	5,824
B $^2\Pi_{1/2}$	4,415 (2,336)	0,3825 (5)	896,28 (4)	15,485
B $^2\Pi_{3/2}$	4,351 (2,302)	0,4449 (10)	931,07 (8)	23,214

Esses resultados reforçam o pequeno efeito spin-órbita desta molécula. Os parâmetros apresentados não diferem muito daqueles dos cálculos sem considerar este efeito. Para o estado fundamental, houve apenas uma pequena mudança na frequência vibracional de $1,3 \text{ cm}^{-1}$. Para o primeiro estado excitado também não houve mudança significativa. A tabela 3.8 apresenta mais alguns parâmetros considerando os efeitos spin-órbita.

Tabela 3.8: Energia do ponto zero (ZPE) e de transição ν_{00} (em cm^{-1}), energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (em cm^{-1}) para alguns estados Ω da molécula BeCl.

	ZPE	T_e	ν_{00}	D_e	D_0	ΔE
X $^2\Sigma_{1/2}$	429	0	0	93,54	92,31	
A $^2\Pi_{1/2}$	413	28484	28468	14,57	13,39	8995
A $^2\Pi_{3/2}$	418	28443	28432	12,1	10,08	8445
B $^2\Pi_{1/2}$	452	38794	38817	10,73	9,44	3754
B $^2\Pi_{3/2}$	501	38804	38876	45,04	43,60	—

Pode-se observar na tabela 3.8 que os valores de energia de transição para o primeiro estado excitado apresentaram-se próximos ao resultado sem considerar o efeito spin-órbita ($\nu_{00} = 28449 \text{ cm}^{-1}$). O valor de energia de dissociação para o estado fundamental, incluindo a correção do ponto zero, foi de $92,31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, bem próximo da estimativa com a média ponderada feita anteriormente ($92,24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3.3.3 A Função Momento de Dipolo e a Polaridade da Molécula

A curva da Fig. 3.4 representa a função momento de dipolo para a molécula BeCl. Trata-se de um gráfico importante, onde é apresentado o momento de dipolo em função da distância internuclear para um conjunto de estados eletrônicos, incluindo o estado fundamental e alguns estados excitados de multiplicidade dubleto e quarteto. A figura permite uma análise minuciosa da variação do momento de dipolo em relação à distância, bem como em relação à cada estado eletrônico, possibilitando averiguar a polaridade da molécula em cada situação.

Figura 3.4: Funções do momento de dipolo para estados selecionados da molécula BeCl.

Valores negativos da curva indicam uma polaridade em que o berílio apresenta uma densidade de carga positiva e o cloro negativa ($\text{Be}^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$), já valores positivos representam uma polaridade invertida ($\text{Be}^{\delta-}\text{Cl}^{\delta+}$), enquanto que valores constantes próximos de zero indicam que os átomos na molécula apresentam um comportamento neutro. O comportamento constante da função momento de dipolo também indica que o efeito da transferência de carga é contrabalanceado pelo aumento da distância internuclear (neste caso, há a transferência de carga do átomo de Cl para o átomo de Be) [118,119]. Quando essa transferência de carga não é significativa, ou seja, a polaridade é mantida, observa-se um comportamento linear da curva conforme o momento de dipolo varia. Este fato é comum na região de equilíbrio, e reflete a predominância de uma certa configuração eletrônica para uma certa região da curva de um determinado estado eletrônico.

Outras duas características fornecem informações relevantes sobre a polaridade da molécula, uma é sobre a ascendência ou descendência das curvas. No primeiro caso, ocorre diminuição da polaridade da molécula, e o oposto ocorre no segundo caso, ou seja, a polaridade da molécula aumenta numa curva descendente. Os canais de dissociação

correspondem à separação da molécula nos fragmentos neutros, logo o momento de dipolo de todos os estados tende a zero conforme aumenta-se a distância internuclear. Isto pode ser observado para uma distância acima de $7 a_0$ para todos os estados, menos para $C^2\Sigma^+$ (ext), como este estado apresenta uma distância de equilíbrio de $5,8 a_0$ o momento de dipolo tenderá a zero para distâncias superiores a $10 a_0$.

Pode-se observar na Fig. 3.4 que ocorrem três variações importantes na função momento de dipolo, uma delas em aproximadamente $3,7 a_0$, a outra em aproximadamente $4,3 a_0$, e uma última em $6,0 a_0$. Ambas estão relacionadas às mudanças no caráter da função de onda devido a alterações de configuração eletrônica, e estão associadas a regiões da curva de energia potencial onde ocorrem cruzamentos evitados (observados na Fig. 3.1). Na região da distância menor, há o cruzamento evitado entre os estados $C^2\Sigma^+$ (int) e $D^2\Sigma^+$, enquanto na distância intermediária o cruzamento evitado é entre os estados $A^2\Pi$ e $B^2\Pi$. Por fim, em $\approx 6,0 a_0$ ocorre o cruzamento evitado entre os estados $X^2\Sigma^+$ e $C^2\Sigma^+$ (ext.).

É importante salientar que em $\approx 5,7 a_0$ não há mudança na função de onda, portanto este ponto não corresponde a um cruzamento evitado, até porque essas curvas correspondem a estados de simetrias diferentes. Como exemplo da mudança de configuração eletrônica, constata-se que numa distância internuclear de $3,6 a_0$, ou seja, antes do cruzamento evitado entre os estados $C^2\Sigma^+$ (int) e $D^2\Sigma^+$, a configuração de ambos é $\dots 6\sigma^2 2\pi^4 8\sigma$ ($c_0^2 \approx 0,81$) e $\dots 6\sigma 2\pi^4 7\sigma^2$ ($c_0^2 \approx 0,54$), respectivamente. Já a partir de $3,8 a_0$, ponto da curva onde se observa o cruzamento evitado, a configuração do estado $C^2\Sigma^+$ (int) passa a ser $\dots 6\sigma 2\pi^4 7\sigma^2$ ($c_0^2 \approx 0,59$) e do estado $D^2\Sigma^+$ a configuração $\dots 6\sigma^2 2\pi^4 8\sigma$ ($c_0^2 \approx 0,46$).

A curva do momento de dipolo para o estado fundamental apresenta comportamento linear na região de equilíbrio. A pequena magnitude da curva descendente (o momento de dipolo vai de $0 D$ (0 u.a.) numa distância de $3,0 a_0$ até $8,45 D$ ($1,76$ u.a.) em $5,4 a_0$) indica que a ligação química deve apresentar um caráter covalente (com polaridade $Be^{\delta+}Cl^{\delta-}$), fato que pode ser reforçado observando o valor de $-0,85 D$ ($-0,33$ u.a.) para o momento de dipolo do estado $X^2\Sigma^+$ em R_e . O momento de dipolo calculado está de acordo com o estudo teórico realizado por Langhoff *et al.* [120]. Ele realizou os cálculos no nível CISD (Interação de Configurações com excitações simples e duplas) com os conjuntos de função

de base [6s5p3d1f] (Be) e [9s7p3d2f] (Cl) correlacionando os elétrons do orbital 1s do berílio e obtiveram um valor de 0,88 D para o estado fundamental do BeCl.

Essas informações ficam mais conclusivas comparando os resultados com moléculas claramente iônicas. Por exemplo, a diatômica AlSi [121] foi trabalhada em nosso grupo e apresentou uma grande magnitude para a função momento de dipolo do estado fundamental, indicando um caráter iônico da ligação química; na região de equilíbrio, o momento de dipolo desta molécula apresentou um valor que é quase o triplo (+2,69 D) do BeCl (+0,88 D). Características semelhantes podem ser vistas para a espécie AlO. Uma grande magnitude da curva e um valor de momento de dipolo de 8,54 D para o estado fundamental não deixam dúvidas que se trata de uma molécula iônica.

Curiosamente, uma grande magnitude da função momento de dipolo pode ser observada, no caso do BeCl, para o estado $C\ ^2\Sigma^+$ (ext) (o momento de dipolo vai de 0 D (0 u.a.) numa distância de 5,2 a_0 até 17,3 D (3,6 u.a.) em 7,7 a_0). Este estado apresenta um alto valor de momento de dipolo em R_e de 4,53 D. Esses resultados caracterizam uma ligação de caráter iônico, e não são incoerentes considerando que a distância de equilíbrio deste estado eletrônico excitado apresenta o valor de 5,807 Å (quase o dobro em relação ao estado fundamental). Podemos inferir que devido a esse alto valor de R_e , aliado às densidades de carga de cada átomo, ocorre a formação de um dielétrico, ou seja, uma separação de cargas entre Be e Cl, características inerentes a uma ligação com caráter iônico. Outra característica que pode-se observar no gráfico apresentado na Fig. 3.4 é que a polaridade deste estado muda duas vezes; uma dessas mudanças ocorre em aproximadamente 3,7 a_0 de $Be^{\delta+}Cl^{\delta-}$ para $Be^{\delta-}Cl^{\delta+}$ e, em aproximadamente 6 a_0 , volta a apresentar a polaridade $Be^{\delta+}Cl^{\delta-}$.

Em contrapartida, podemos realizar uma comparação com outras espécies claramente covalentes como o caso das moléculas BeP [122] e BeAs [123], investigadas em nosso grupo. A curva do momento de dipolo do estado fundamental $X\ ^4\Sigma^-$ também apresenta uma pequena amplitude para o BeP (BeAs) (o momento de dipolo vai de 0 D (0 D) numa distância de 3,7 a_0 (4,0 a_0) até -1,4 D (+ 1,15 D) em 4,8 a_0 (idem)), com um momento de dipolo na distância de equilíbrio de -0,58 D (+0,72 D), valores próximos do BeCl (-0,85 D), mas pequenos em relação a uma espécie iônica.

No caso, o maior caráter covalente das espécies BeP e BeAs, em relação ao BeCl, pode ser compreendido analisando as eletronegatividades na escala Pauling: Be (1,57), P (2,19), As (2,18) e Cl (3,16). Portanto, observa-se uma menor diferença de eletronegatividade para as moléculas BeP e BeAs comparando com a diatômica BeCl. Logo, esta última apresentará maior polaridade. Uma maneira prática de analisar o caráter iônico dessas ligações é através da expressão proposta por Linus Pauling para calcular a porcentagem de caráter iônico (%CI) de uma ligação covalente (Eq. 3.1), nesta equação $\Delta\chi$ representa a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos da molécula [67].

$$\%CI = 100 \cdot [1 - e^{-\frac{1}{4}(\Delta\chi)^2}] \quad (3.1)$$

No caso das espécies BeCl, BeP e BeAs, os valores de %CI foram de 46,8%, 9,2% e 8,9%, indicando uma maior polaridade para a diatômica BeCl. Os valores baixos indicam que as espécies apresentam um maior caráter covalente. Uma comparação interessante pode ser feita observando esses valores para as diatômicas AlSi (97,9%) e AlO (56,7%), o que mostra claramente o caráter iônico dessas espécies.

O berílio apresenta características únicas que o torna peculiar. Se comparado com outros metais, ele é um dos que possui o menor raio atômico (45 pm), e como apresenta apenas 4 elétrons estes são fortemente atraídos pelo núcleo. Quando o Be realiza uma ligação com outros elementos (como no caso do cloro), os elétrons não são doados, como ocorre em uma ligação iônica, devido a essa força de atração elétron-núcleo. Portanto, a nuvem eletrônica do berílio é polarizada tornando-se positivamente carregada atraindo, dessa forma, os elétrons do átomo de Cl para formar uma ligação de caráter covalente. Devido ao pequeno raio atômico do berílio, os elétrons do caroço apresentam uma alta correlação com os elétrons de valência. Portanto, é importante que esses elétrons do caroço sejam considerados nos cálculos para uma descrição mais completa desses sistemas.

Os estados $C\ ^2\Sigma^+$ (int) e $A\ ^2\Pi$ também apresentam polaridade $Be^{\delta+}Cl^{\delta-}$ em distâncias abaixo de $3,55\ a_0$, porém são mais polares que o estado fundamental. A mesma distribuição de densidade de carga é apresentada pelos estados $C\ ^2\Sigma^+$ (ext) e $B\ ^2\Pi$ em valores de distância superiores a $5,4\ a_0$.

O estado $a^4\Sigma^+$ apresenta uma polaridade invertida em relação ao estado fundamental ($\text{Be}^{\delta-}\text{Cl}^{\delta+}$); isto também é observado para os estados $B^2\Pi$ e $D^2\Sigma^+$ em distâncias abaixo de $3,6 a_0$ e para o estado $A^2\Pi$ acima de $4,4 a_0$. É interessante observar que depois da variação na função momento de dipolo para o estado $D^2\Sigma^+$ a curva apresenta um valor constante próximo de zero (0,35 u.a.) entre $4,65$ a $5,15 a_0$. Portanto, neste caso a transferência de carga é contrabalanceada pelo aumento da distância internuclear, e os átomos Be e Cl apresentam um comportamento quase neutro.

Pela análise apresentada, o gráfico da função momento de dipolo permite realizar uma ampla investigação sobre a polaridade de uma molécula. A obtenção do momento de dipolo médio pode ser relevante para estudos experimentais, os valores calculados neste trabalho são apresentados na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Momentos de dipolo médio (e Å) para estados eletrônicos e vibracionais selecionados para a molécula de BeCl.

	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Pi$	$C^2\Sigma^+ \text{ (int.)}$	$C^2\Sigma^+ \text{ (ext.)}$	$a^4\Sigma^+$
0	-0,1750	-0,6419	-0,0001	-1,1657	-0,5138	0,6093
1	-0,1847	-0,6473	0,0739	-1,1658	-0,5239	0,5882
2	-0,1925	-0,6526	0,0979	-1,1501	-0,5339	0,5604
3	-0,2001	-0,6573	0,0965	-1,1030	-0,5468	0,5212
4	-0,2091	-0,6609	0,0964		-0,5616	0,4838
5	-0,2195	-0,6631	0,0857		-0,5743	0,4372
6	-0,2310	-0,6635	0,0759		-0,5872	0,4022
7	-0,2433	-0,6616	0,0661		-0,6047	0,3609
8	-0,2561	-0,6556	0,0549		-0,6237	0,3249
9	-0,2690	-0,6421	0,0447		-0,6408	0,2902

3.3.4 As transições eletrônicas do BeCl

Através do momento de dipolo de transição, foi possível analisar as transições eletrônicas desta espécie, com o cálculo dos coeficientes de Einstein e do tempo de vida radiativa para dois estados eletrônicos excitados. As transições $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+ \text{ (int.)} - X^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+ \text{ (int.)} - A^2\Pi$ e $B^2\Pi - X^2\Sigma^+$ foram investigadas. A curva do momento de transição em função da distância internuclear é apresentada na Fig. 3.5.

Figura 3.5: Momento de dipolo de transição para estados selecionados da molécula BeCl.

Observa-se um comportamento quase-linear para a curva da transição $A \ ^2\Pi - X \ ^2\Sigma^+$ até uma distância de $4,0 \ a_0$, após o qual ocorre uma brusca mudança na curva. O mesmo comportamento pode ser observado para a transição $B \ ^2\Pi - X \ ^2\Sigma^+$, indicando uma forte interação entre essas duas transições.

A tabela 3.10 apresenta os valores para o coeficiente de emissão de Einstein ($A_{v'v''}$) e os fatores de Franck-Condon ($Q_{v'v''}$), bem como as energias de transição ($T_{v'v''}$). O termo $Q_{v'}$ das tabelas que apresentam os resultados para $A_{v'v''}$, é obtido pela relação dada pela Eq. 3.2. O número de níveis v'' usados no somatório serão apresentados nas tabelas.

$$Q_{v'} = \sum_{v''=0}^{v''} q_{v'v''} \quad (3.2)$$

Tabela 3.10: Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em itálico e valores de referência entre colchetes^a) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição $\text{A } ^2\Pi - \text{X } ^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 10$.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
0	45 504 000	2 561 300	142 640	7 335	394	57
	<i>0,953</i>	<i>0,045</i>	<i>0,002</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>
	[0,949]	[0,088]	[0,002]	[0,001]	[0,000]	[0,000]
	(28 449)	(29 270)	(30 081)	(30 880)	(31 669)	(32 451)
1	1 846 000	40 943 000	4 543 400	392 080	31 176	2 134
	<i>0,047</i>	<i>0,866</i>	<i>0,080</i>	<i>0,006</i>	<i>0,001</i>	<i>0,000</i>
	[0,050]	[0,853]	[0,089]	[0,007]	[0,001]	[0,000]
	(27 602)	(28 424)	(29 235)	(30 033)	(30 822)	(31 604)
2	7 905	3 434 900	36 837 000	6 321 900	718 030	75 046
	<i>0,000</i>	<i>0,088</i>	<i>0,786</i>	<i>0,113</i>	<i>0,011</i>	<i>0,001</i>
	[0,001]	[0,097]	[0,764]	[0,124]	[0,013]	[0,001]
	(26 768)	(27 590)	(28 401)	(29 199)	(29 988)	(30 770)
3	45	23 065	5 051 600	32 866 000	7 914 500	1 101 500
	<i>0,000</i>	<i>0,001</i>	<i>0,129</i>	<i>0,707</i>	<i>0,144</i>	<i>0,017</i>
	[0,000]	[0,001]	[0,142]	[0,681]	[0,154]	[0,020]
	(25 943)	(26 765)	(27 576)	(28 374)	(29 163)	(29 945)
4	5	17	56 984	6 651 800	29 107 000	9 219 300
	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,002</i>	<i>0,170</i>	<i>0,631</i>	<i>0,169</i>
	[0,000]	[0,000]	[0,003]	[0,183]	[0,600]	[0,177]
	(25 127)	(25 949)	(26 760)	(27 558)	(28 347)	(29 129)
5	15	63	322	107 680	8 096 200	25 711 000
	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,004</i>	<i>0,208</i>	<i>0,563</i>
	(24 321)	(25 142)	(25 953)	(26 752)	(27 541)	(28 323)
6	1	5	66	557	158 310	9 314 600
	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,006</i>	<i>0,242</i>
	(23 524)	(24 346)	(25 157)	(25 955)	(26 744)	(27 526)
$Q_{v'}$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

^a Singh e Prabhuram [124]

Pela tabela 3.10 observa-se que as transições são diagonalmente dominantes. Podemos deduzir que a banda 0-0 será a mais intensa devido a uma diferença de apenas 0,04 a_0 entre as distâncias internucleares de equilíbrio dos estados A $^2\Pi$ (3,430 a_0) e X $^2\Sigma^+$ (3,386 a_0). Os valores para os fatores de Franck-Condon calculados neste trabalho estão em acordo com Singh e Prabhuram obtidos por um potencial de Morse [124].

Para a transição C $^2\Sigma^+$ (int.) – X $^2\Sigma^+$, Carleer *et al.* [112] observaram nove bandas na região do violeta associadas com duas progressões envolvendo os níveis $v'' = 0$ a 5 para o estado X $^2\Sigma^+$ e dois níveis vibracionais para o estado excitado ($v' = 0$ a 2) na região de 1990 a 2175 Å; essas bandas são apresentadas na Fig. 1 da referência [112].

Já observamos que o valor de $\Delta G_{3/2}$, obtido por Carleer *et al.*, não está em acordo com nossos resultados. Nossos valores de intensidade também estão em discordância com esses dados experimentais. A tabela 3.11 apresenta os resultados para a transição C–X.

Tabela 3.11: Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em itálico) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição C $^2\Sigma^+$ (int.) – X $^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 4$.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$
0	15 672 000 <i>0,627</i> (47 872)	10 258 000 <i>0,314</i> (48 825)	2 850 600 <i>0,056</i> (49 744)
1	5 273 200 <i>0,273</i> (47 025)	5 735 400 <i>0,190</i> (47 978)	15 372 000 <i>0,414</i> (48 897)
2	1 359 400 <i>0,078</i> (46 191)	5 778 700 <i>0,288</i> (47 144)	1 814 200 <i>0,040</i> (48 063)
3	290 760 <i>0,017</i> (45 364)	2 570 500 <i>0,147</i> (46 317)	4 659 300 <i>0,212</i> (47 236)
4	53 200 <i>0,003</i> (44 533)	826 600 <i>0,047</i> (45 486)	2 853 800 <i>0,177</i> (46 405)
$Q_{v'}$	1,000	0,986	0,899

Pode-se observar que este trabalho identificou as bandas (0,0) e (2,1) como as mais

intensas, informação corroborada tanto pelos valores de $A_{v'v''}$ como de $Q_{v'v''}$. Já Carleer *et al.* atribuíram as bandas mais intensas como sendo (1,2) e (1,1), respectivamente. Em nosso trabalho a próxima banda mais intensa é (1,0), sendo dois terços da intensidade da banda (0,0). Esta é seguida das bandas (1,2), (1,1) e (0,1), as quais apresentam um terço do valor de intensidade da banda (0,0). Com relação à atribuição, nossos cálculos identificam as bandas (0,0), (0,1) e (0,2) em 2088,90, 2126,51 e 2164,91 Å, respectivamente. Carleer *et al.* atribuíram essas bandas nas regiões 2047,78, 2083,51 e 2120,02 Å. Já para as transições (1,0), (1,1), (1,2), (1,3) e (1,4) nossos cálculos identificam essas bandas em 2048,12, 2084,27, 2121,14, 2159,03 e 2198,46, Carleer *et al.* atribuíram essas bandas nas regiões 2008,70, 2043,00, 2078,08, 2113,94 e 2150,64. Esses valores estão claramente diferentes, devido aos fatos apontados sugerimos que o espectro eletrônico da molécula BeCl seja reavaliado. As transições eletrônicas decorrentes do mínimo externo do estado C $^2\Sigma^+$ não foram estudadas por serem difíceis de serem exploradas experimentalmente. A tabela 3.12 apresenta as bandas da transição A–C.

Tabela 3.12: Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em itálico) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição C $^2\Sigma^+$ (ext.) – A $^2\Pi$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 3$.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$
0	1 522 500 <i>0,442</i> (19 424)	1 897 460 <i>0,399</i> (20 377)	1 016 940 <i>0,14</i> (21 296)
1	846 820 <i>0,331</i> (18 602)	106 558 <i>0,019</i> (19 555)	1 949 840 <i>0,354</i> (20 474)
2	313 880 <i>0,151</i> (17 790)	556 000 <i>0,198</i> (18 743)	37 978 <i>0,02</i> (19 662)
3	95 774 <i>0,054</i> (16 980)	437 700 <i>0,205</i> (17 934)	240 080 <i>0,066</i> (18 853)
$Q_{v'}$	0,978	0,821	0,579

No caso desta transição, observa-se que as bandas mais intensas em ordem crescente de energia foram: (2, 1), (1, 0), (0, 0) e (2, 0). Não há resultados experimentais a respeito

desta transição. Por fim, apresentamos as bandas da transição B – X (tabela 3.13).

Tabela 3.13: Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em itálico) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição B $^2\Pi$ - X $^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 20$.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
6	69 990 0,002 (33 970)	697 400 <i>0,025</i> (34 915)	2 188 800 <i>0,081</i> (35 727)	2 821 800 <i>0,105</i> (36 464)	1 294 480 <i>0,049</i> (37 159)	3 896 <i>0,000</i> (37 824)
7	251 980 <i>0,008</i> (33 184)	1 606 560 <i>0,058</i> (34 129)	2 997 200 <i>0,113</i> (34 941)	1 729 640 <i>0,068</i> (35 678)	26 778 <i>0,001</i> (36 373)	870 620 <i>0,030</i> (37 038)
8	754 940 <i>0,024</i> (32 408)	2 847 400 <i>0,102</i> (33 353)	2 622 000 <i>0,102</i> (34 164)	231 200 <i>0,010</i> (34 902)	676 160 <i>0,024</i> (35 597)	1 474 820 <i>0,056</i> (36 262)
9	1 892 420 <i>0,055</i> (31 641)	3 734 000 <i>0,130</i> (32 586)	1 056 960 <i>0,044</i> (33 398)	283 560 <i>0,009</i> (34 135)	1 545 340 <i>0,060</i> (34 830)	327 980 <i>0,014</i> (35 495)
10	3 968 200 <i>0,105</i> (30 884)	3 279 000 <i>0,113</i> (31 828)	1 942 <i>0,001</i> (32 640)	1 497 600 <i>0,054</i> (33 378)	630 020 <i>0,028</i> (34 073)	239 180 <i>0,008</i> (34 738)
11	6 908 600 <i>0,163</i> (30 135)	1 395 880 <i>0,050</i> (31 080)	990 260 <i>0,025</i> (31 891)	1 327 700 <i>0,053</i> (32 629)	60 570 <i>0,001</i> (33 324)	1 144 060 <i>0,045</i> (33 989)
12	9 827 200 <i>0,203</i> (29 395)	2 920 <i>0,001</i> (30 339)	2 531 800 <i>0,068</i> (31 151)	73 486 <i>0,006</i> (31 889)	1 207 600 <i>0,037</i> (32 583)	386 560 <i>0,020</i> (33 249)
13	11 106 800 <i>0,197</i> (28 663)	1 804 500 <i>0,030</i> (29 607)	1 752 360 <i>0,048</i> (30 419)	840 760 <i>0,015</i> (31 157)	1 054 940 <i>0,038</i> (31 852)	234 160 <i>0,003</i> (32 517)
14	9 519 800 <i>0,143</i> (27 939)	6 711 400 <i>0,117</i> (28 884)	17 807 <i>0,001</i> (29 696)	2 471 000 <i>0,054</i> (30 433)	694 <i>0,001</i> (31 128)	1 402 200 <i>0,038</i> (31 793)
15	5 707 200 <i>0,073</i> (27 224)	10 437 600 <i>0,168</i> (28 169)	2 363 800 <i>0,041</i> (28 980)	1 107 640 <i>0,025</i> (29 718)	1 551 200 <i>0,029</i> (30 413)	465 020 <i>0,016</i> (31 078)
16	2 031 400 <i>0,023</i> (26 517)	9 047 800 <i>0,130</i> (27 462)	8 430 200 <i>0,142</i> (28 273)	316 620 <i>0,005</i> (29 011)	2 213 800 <i>0,044</i> (29 706)	468 020 <i>0,007</i> (30 371)
17	264 080 <i>0,003</i> (25 818)	4 232 000 <i>0,055</i> (26 763)	10 736 800 <i>0,165</i> (27 575)	5 769 800 <i>0,101</i> (28 312)	58 134 <i>0,001</i> (29 007)	2 482 800 <i>0,047</i> (29 672)
$Q_{v'}$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

A transição eletrônica entre os estados B $^2\Pi$ - X $^2\Sigma^+$ não foi investigada experimentalmente. Podemos observar que as transições apresentam um espalhamento sobre vários níveis vibracionais do estado fundamental, e que apresenta um máximo em $v'' = 13$. Destacamos que a energia da transição mais intensa (28663 cm^{-1}) se localiza na mesma região espectral das transições diagonais das bandas A $^2\Pi$ - X $^2\Sigma^+$, podendo portanto interferir nas mesmas.

Por fim, utilizando os resultados apresentados nas tabelas 3.10, 3.11 e 3.12, foi possível calcular o tempo de vida radiativa para alguns estados eletrônicos excitados. Trata-se de um parâmetro quantitativo que pode ser comparado diretamente com resultados experimentais. Somando os valores de $A_{v',v''}$ sobre todos os níveis do estado de mais baixa energia (v''), é possível calcular os valores para o coeficiente de Einstein total ($A_{v'}$) para cada transição, e com esses valores obter o tempo de vida radiativa. Isto foi feito para as transições C $^2\Sigma^+$ - X $^2\Sigma^+$ (C-X), A $^2\Pi$ - X $^2\Sigma^+$ (A-X) e C $^2\Sigma^+$ - A $^2\Pi$ (C-A) (tabelas 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente). A tabela 3.14 apresenta os resultados de $A_{v'}$ para os níveis vibracionais selecionados e o tempo de vida radiativa para os estados eletrônicos excitados A $^2\Pi$ e C $^2\Sigma^+$ (int.).

Tabela 3.14: Coeficiente de Einstein total ($A_{v'}$, em s^{-1}) e tempo de vida radiativa (em ns) para vários níveis vibracionais dos estados excitados A $^2\Pi$ e C $^2\Sigma^+$ (int.) da molécula BeCl.

v'	$A_{v'}$				$\tau_{v'}$	
	C-X	A-X	C-A	Total (C)	A	C
0	22 648 560	47 357 974	2 778 974	25 427 534	21	39
1	25 169 200	46 962 368	2 997 718	28 166 918	21	36
2	27 549 900	46 632 063	3 244 838	30 794 738	21	33
3	—	46 347 495	—	—	22	—
4	—	46 026 218	—	—	22	—
5	—	45 620 237	—	—	22	—

No melhor do nosso conhecimento, não há nenhum trabalho experimental ou teórico na literatura que mediu ou calculou o tempo de vida radiativa da espécie BeCl. Neste trabalho, obtivemos os valores de 21 ns para o tempo de vida radiativa do estado A $^2\Pi$ ($v' = 0$) e 39 ns para o estado C $^2\Sigma^+$ (int, $v' = 0$).

Nosso grupo chegou a calcular o valor de $\tau_{v'}$ ($v' = 0$), no nível MRCI/aug-cc-pVQZ, do estado A $^2\Pi$ para as espécies BeF, MgF e CaF, obtendo os valores 6,81 ns, 7,16 ns e 19,48 ns, usando uma metodologia semelhante à deste trabalho. No caso da diatômica CaF, por exemplo, houve uma boa concordância entre o valor calculado e o resultado experimental ($21,9 \pm 4.0$ ns) [125]. Uma comparação qualitativa pode ser feita entre os resultados do BeCl e cloretos de outros metais alcalinos terrosos. Dagdigian *et al.* realizaram a medida experimental de $\tau_{v'}$ para monohaletos de metais alcalinos terrosos, e obtiveram valores de 29,4 ns e 38,2 ns para os tempos de vida radiativa dos estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma^+$ da molécula CaCl, bem como os valores 31,3 ns e 38,8 ns para os mesmos estados da diatômica SrCl [126]. Para compararmos esses resultados, consideramos que as curvas de energia potencial para moléculas isovalentes apresentam perfis semelhantes, como é o caso observado neste trabalho para as espécies BeCl, BeBr e BeI.

3.4 A molécula BeBr

Um dos primeiros trabalhos sobre o BeBr foi feito em 1967 por um grupo indiano, em que Reddy e Rao [127] relataram em uma nota na *Current Science* resultados (com acurácia de 3 cm^{-1}) para o espectro de emissão. O espectro foi obtido por uma descarga de alta frequência em uma matriz de argônio, produzindo uma sequência de bandas na região de $3660\text{--}3920\text{ Å}$ correspondentes a transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. A frequência do estado fundamental medida foi de $713,8\text{ cm}^{-1}$, com $\omega_e x_e = 3,5\text{ cm}^{-1}$. Acima do estado fundamental, em $26357,2\text{ cm}^{-1}$, Reddy e Rao determinaram o primeiro estado excitado com $\omega_e = 701,2\text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e x_e = 4,5\text{ cm}^{-1}$; concluíram dizendo que publicariam uma discussão completa sobre os valores medidos. Isto veio a ocorrer no ano seguinte [128]. No novo trabalho foram apresentados os mesmos dados anteriores (porém, com acurácia de 1 cm^{-1}) acrescidos do valor da separação spin-órbita do primeiro estado excitado (197 cm^{-1}). Além disso, explicaram com mais detalhes a parte experimental e ofereceram uma análise mais completa dos resultados.

Dois anos depois, foram apresentados resultados mais acurados ($0,1\text{ cm}^{-1}$) devido à consideração do efeito isotópico (Be^{79}Br e Be^{81}Br) e por utilizar um aparelho mais moderno. Reddy *et al.* [129] apresentaram os valores de $715,1\text{ cm}^{-1}$ para a frequência do estado fundamental ($\omega_e x_e = 4,3\text{ cm}^{-1}$) e $702,3\text{ cm}^{-1}$ para o primeiro estado excitado ($\omega_e x_e = 4,0\text{ cm}^{-1}$), a uma energia de $26353,2\text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental.

Por fim, cinco anos mais tarde, um grupo da Bélgica liderado por M. Carleer [130] realizaram a análise rotacional da sequência $\Delta v = 0$ da banda 0-0 referente à transição $A^2\Pi - X^2\Sigma$. Eles obtiveram resultados bem mais acurados pelo espectro de emissão de alta resolução da molécula BeBr na região de $3750\text{ a }3850\text{ Å}$. Apesar da alta resolução utilizada, Carleer *et al.* argumentaram que não foi possível fazer a análise rotacional das sequências $\Delta v = \pm 1$ devido à intrincada superposição de bandas. Neste estudo, eles chegaram nos valores de $B_0 = 0,5459 \pm 0,0001\text{ cm}^{-1}$ e $r_0 = 1,9532 \pm 0,0008\text{ Å}$ para o estado fundamental. Carleer *et al.* concluíram que o estado $A^2\Pi$ é regular, apresentando $v_{00} = 26437,6 \pm 0,3\text{ cm}^{-1}$, $B_0 = 0,5332 \pm 0,0001\text{ cm}^{-1}$, $r_0 = 1,9765 \pm 0,0008\text{ Å}$ e um desdobramento spin-órbita de $198,0 \pm 0,6\text{ cm}^{-1}$.

3.4.1 Investigação Teórica da diatômica BeBr

Para esta diatômica, foi utilizada uma base com pseudopotencial representando os 10 elétrons do caroço mais interno do Br, sobrando, portanto, 29 elétrons. No cálculo CASSCF, os 9 elétrons de valência foram distribuídos no espaço ativo composto por 9 orbitais especificados na forma (5,2,2,0). Portanto, a função de onda CASSCF foi obtida otimizando esse conjunto de orbitais, gerando espaços de referência para os estados dubletos (quartetos) de dimensões: 2308 (1408) (A_1), 2200 (1440) (B_1 e B_2) e 2112 (1472) (A_2). As configurações referentes à função de onda MRCI foram geradas pela excitação de onze elétrons (inclusão dos elétrons 1s do Be) no espaço de configuração CASSCF. Neste caso, foram obtidas para os estados dubletos (quartetos) a seguinte quantidade de configurações contraídas: 3.882.514 (2.481.194) (A_1), 3.259.360 (1.863.924) (B_1 e B_2) e 2.017.966 (1.864.876) (A_2).

Outra observação importante é sobre o número de estados utilizados para gerar os estados dubletos e quartetos que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação, que são definidos pelo número de raízes utilizado para cada simetria. Para a multiplicidade dubleto, foram utilizados cinco estados A_1 , quatro estados B_1 e B_2 e dois A_2 . Já para quarteto, presente no segundo canal, foram incluídos três estados A_1 , dois estados B_1 , B_2 e A_2 .

Fazendo uso da regra de Wigner-Witmer [91] determinou-se os possíveis canais de dissociação que se correlacionam com os estados eletrônicos de mais baixa energia para a espécie BeBr. A tabela 3.15 apresenta os estados moleculares para os dois primeiros canais de dissociação estudados, bem como o valor da energia no limite de dissociação experimental e calculado neste trabalho.

Tabela 3.15: Diferença de energia entre os dois canais no limite de dissociação (ΔE , em cm^{-1}) e os estados eletrônicos moleculares para a molécula BeBr.

Estados dos átomos separados	Estados moleculares	ΔE	
		Teór. ^a	Exp. ^b
Be (1S_g) [$2s^2$] + Br (2P_u) [$4s^24p^5$]	$^2\Sigma^+$, $^2\Pi$	0	0
Be (3P_u) [$2s^12p^1$] + Br (2P_u) [$4s^24p^5$]	$^{2,4}\Sigma^+(2)$, $^{2,4}\Sigma^-$, $^{2,4}\Pi(2)$, $^{2,4}\Delta$	21 889	21 980

^a Calculado em $R = 50 a_0$.

^b Ref. [106]. Calculado pela média dos multipletos atômicos.

Houve uma boa proximidade entre o valor experimental e o calculado neste trabalho para a diferença de energia entre os dois primeiros canais no limite de dissociação. Esta precisão era aguardada. O segundo canal se refere à promoção de um elétron do orbital $2s$ do átomo de berílio para o orbital $2p$. Não ocorre excitação do átomo de bromo neste canal de dissociação, portanto, as energias do Br se cancelam e, neste caso, (numa distância de $50 a_0$ entre os dois átomos) estamos, na verdade, realizando um tratamento altamente acurado do átomo de Be. A diferença de energia entre os dois primeiros canais obtida para os outros haletos de berílio também resultou em bons resultados, reforçando assim este argumento. A curva de energia potencial foi calculada no nível CASSCF/MRCI.

A Fig. 3.6 apresenta as curvas de energia potencial para os dez estados eletrônicos de mais baixa energia. As linhas tracejadas correspondem a estados não ligados. À direita da Fig. são apresentados os limites de dissociação para cada canal. Foram caracterizados sete estados eletrônicos moleculares da espécie BeBr.

Figura 3.6: Curvas de energia potencial para os dez primeiros estados eletrônicos da molécula BeBr. Os estados dubletos e quartetos não ligados são representados por linhas tracejadas.

Utilizando o programa *Intensity*, obtivemos as energias rotovibracionais e, pelas diferenças entre as energias dos estados excitados e o estado fundamental, foi possível calcular a energia de excitação para cada estado eletrônico. Estes e outros parâmetros são apresentados na tabela 3.16.

Tabela 3.16: Energias de excitação T_e (em cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (em $a_0(\text{\AA})$), constantes rotacionais e vibracionais (em cm^{-1}) e energias de dissociação (em $kcal\cdot mol^{-1}$) da molécula BeBr. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses. Resultados RCCSD(T) com base de qualidade quintupla-zeta são apresentados entre colchetes.

estado	T_e	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	D_e
X $^2\Sigma^+$	0	3,694 (1,955)	0,5455 (10)	715,9 (20)	3,592	77,31
Exp. ^a	0	—	—	715,1	4,30	—
Exp. ^b	0	3,6911 (1,9532)**	0,5459**	—	—	—
		[3,706 (1,961)]		[712,3]		
A $^2\Pi$	26 661	3,731 (1,975)	0,5349 (7)	700,0 (6)	3,492	14,72*
Exp. ^a	26 353,2	—	—	702,3	3,98	—
Exp. ^b		3,7351 (1,9767)**	0,5332**	—	—	—
B $^2\Pi$	33 449	4,485 (2,373)	0,3702 (10)	800,6 (15)	12,642	44,02
C $^2\Sigma^+$ (int.)	48 374	3,581 (1,895)	—		—	12,34*
C $^2\Sigma^+$ (ext.)	34 427	5,936 (3,141)	0,2113 (10)	313,9 (19)	1,015	41,30
a $^4\Sigma^+$	45 644	4,416 (2,337)	0,3768 (10)	294,0 (9)	7,473	—
b $^4\Delta$	46 874	4,616 (2,442)	0,3494 (7)	237,2 (6)	7,709	—

^a Reddy *et al.* [129]

^b Carleer *et al.* [130]

* Valores se referem à altura da barreira.

** Valores experimentais de R_0 e B_0

Notamos que dados experimentais sobre a molécula BeBr são bem mais escassos em relação aos que foram encontrados para a molécula BeCl. Como foi detalhado na seção 3.4, o grupo liderado por Reddy iniciou os estudos desse sistema em 1967. Com o aprimoramento das técnicas utilizadas e com aparelhos mais modernos para a época, eles foram revisando seus resultados até 1970. Somente em 1975, outro grupo, liderado por Carleer, reinvestigou a molécula BeBr. Entretanto, apesar de utilizarem técnicas bem mais avançadas em relação às adotadas por Reddy, Carleer *et al.* revisaram apenas os valores da distância de equilíbrio e B_e , bem como caracterizaram os estados A $^2\Pi_{1/2}$ e A $^2\Pi_{3/2}$.

Houve boa concordância entre os valores experimentais e os calculados neste trabalho. Obtivemos uma diferença de apenas $0,03 a_0$ e $0,0004 cm^{-1}$ (R_e e B_e) em relação aos valores experimentais obtidos por Carleer *et al.* [130]. Já para os parâmetros ω_e e $\omega_e x_e$, nossos cálculos chegaram a uma diferença de apenas $0,8 cm^{-1}$ e $0.7 cm^{-1}$ em relação ao trabalho de Reddy *et al.* [129]. Também calculamos os valores de R_e e ω_e no nível RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z(-pp), e os resultados foram coerentes com os obtidos no nível CASSCF/MRCI/aug-cc-pV5Z(-pp): diferença de $0,01 a_0$ e $4 cm^{-1}$, respectivamente.

Os parâmetros obtidos neste trabalho para o primeiro estado excitado A $^2\Pi$ também foram coerentes com os resultados experimentais. Os valores para R_e e B_e apresentaram uma diferença, em relação aos resultados de Carleer *et al.*, de $0,004 a_0$ e $0,002 cm^{-1}$, respectivamente. Já para os parâmetros ω_e e $\omega_e x_e$, obtivemos uma diferença, em relação aos resultados de Reddy *et al.*, de $2 cm^{-1}$ e $0,5 cm^{-1}$, respectivamente. No melhor do nosso conhecimento, não existem resultados experimentais para os estados B $^2\Pi$, C $^2\Sigma^+$ (int.), C $^2\Sigma^+$ (ext.), $^4\Sigma^+$ e b $^4\Delta$, sendo publicados pela primeira vez pelo nosso grupo [117].

Na tabela 3.17 e 3.18 são apresentados os valores de B_v e $\Delta G_{v+1/2}$ usados no cálculo dos parâmetros espectroscópicos deste trabalho.

Tabela 3.17: Constantes rotacionais (em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeBr.

v	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Pi$	C $^2\Sigma^+$ (ext.)	a $^4\Sigma^+$	b $^4\Delta$
0	0,5434	0,5323	0,3715	0,2117	0,3720	0,3435
1	0,5389	0,5277	0,3741	0,2126	0,3615	0,3313
2	0,5343	0,5232	0,3763	0,2133	0,3515	0,3196
3	0,5299	0,5187	0,3781	0,2139	0,3407	0,3068
4	0,5257	0,5142	0,3785	0,2145	0,3298	0,2933
5	0,5214	0,5099	0,3781	0,2149	0,3187	0,2799
6	0,5172	0,5071	0,3772	0,2153	0,3071	0,2667
7	0,5128		0,3760	0,2156	0,2950	
8	0,5085		0,3743	0,2158	0,2827	
9	0,5041		0,3725	0,2160	0,2708	

Tabela 3.18: Diferenças entre as energias vibracionais ($\Delta G_{v+1/2}$, em cm^{-1}) para os estados vibracionais selecionados dos níveis eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeBr.

v	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Pi$	C $^2\Sigma^+$ (ext.)	a $^4\Sigma^+$	b $^4\Delta$
0	710	695	864	313	280	222
1	700	685	786	311	265	206
2	693	678	725	308	249	192
3	687	671	676	306	233	175
4	680	664	638	304	219	159
5	673	660	609	302	204	145
6	666		585	300	189	
7	659		565	298	174	
8	652		547	295	161	
9	644		531	293		

A tabela 3.19 lista os valores de energia do ponto zero (ZPE), energia de transição eletrônica (sem e com a inclusão de ZPE), e energias de dissociação para cada estado dubleto. Para D_0 e ν_{00} , são apresentados alguns resultados experimentais para o estado fundamental e primeiro excitado, respectivamente. Os valores de barreira de energia calculados para os estados A $^2\Pi$ e C $^2\Sigma^+$ (int.), também são apresentados.

Tabela 3.19: Energia do ponto zero (em cm^{-1}), energia de transição T_e (em cm^{-1}), energia de transição vibrônica (em cm^{-1}), energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (em cm^{-1}) calculadas neste trabalho. Alguns valores experimentais são destacados em negrito.

	ZPE	T_e	ν_{00}	D_e	D_0	ΔE
X $^2\Sigma^+$	359	0	0	77,31	72,77 71^a 91,31^b	—
A $^2\Pi$	352	26 661	26 654 26 437,6^c 26 350,7^d	14,72	—	5149
B $^2\Pi$	455	33 499	33 353	44,02	42,72	—
C $^2\Sigma^+$ (int.)	364	48 374	48 379	1,80	0,76	630
C $^2\Sigma^+$ (ext.)	156	34 427	34 224	41,75	41,30	—

^a Kleinschmidt e Hildenbrand [100]

^b Reddy *et al.* [131]

^c Carleer *et al.* [130]

^d Reddy e Rao [128]

Como já mencionado, há poucos dados experimentais na literatura para a molécula BeBr. No melhor do nosso conhecimento, encontramos apenas dois trabalhos experimentais que determinaram o valor para a energia de dissociação do estado fundamental.

Kleinschmidt e Hildenbrand [100] calcularam a energia de dissociação para uma série de haletos dos metais alcalinos terrosos fazendo uso da extrapolação de Birge-Sponer. Por meio de métodos termoquímicos, eles utilizaram dados obtidos de reações em fase gasosa (menos para os brometo e iodeto de berílio e magnésio). Através de uma correlação entre esses resultados termoquímicos, eles estimaram a energia de dissociação para os haletos que faltavam. Desse trabalho, eles obtiveram um valor de $71 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para D_0 do BeBr.

Outro resultado de D_0 foi obtido Reddy *et al.* [131]. Eles assumiram que a energia de dissociação (D_{AB}) pode ser calculada utilizando a seguinte expressão empírica:

$$D_{AB} = \bar{D}_{AB}[1 - 0,2075(\Delta x)r_e] + 52,29\Delta x \quad (3.3)$$

em que $\bar{D}_{AB} = (D_{AA}D_{BB})^{1/2}$, Δx corresponde à diferença entre as eletronegatividades de Pauling ($\chi_A - \chi_B$), e r_e é a distância internuclear. Desta relação empírica, eles obtiveram um valor de $91,31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a energia de dissociação.

Nosso cálculo resultou em uma energia de dissociação D_e de $77,31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; com a adição da energia do ponto zero, obtivemos $D_0=76,28 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Incluindo o efeito spin-órbita do átomo de bromo (estimado através da média ponderada sobre os multipletos experimentais), chega-se a $72,77 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a energia de dissociação do BeBr, valor esse mais coerente com a energia obtida por Kleinschmidt e Hildenbrand.

Outro parâmetro da tabela 3.19 coerente com resultados experimentais é a energia de transição incluindo a energia do ponto zero. Carleer *et al.* [130] e Reddy *et al.* [128] determinaram os valores de $26473,6 \text{ cm}^{-1}$ e $26350,7 \text{ cm}^{-1}$; nosso valor de ν_{00} apresentou uma diferença de apenas 190 cm^{-1} e 313 cm^{-1} em relação aos valores de Carleer e Reddy, respectivamente.

3.4.2 Os estados relativísticos Ω da diatômica BeBr

A consideração dos efeitos relativísticos para a molécula BeBr fornece uma visão mais completa sobre os estados eletrônicos desta diatômica. A curva de energia potencial para os estados relativísticos é apresentada na Fig. 3.7.

Figura 3.7: Curvas de energia potencial para os estados Ω da molécula BeBr.

Obtivemos uma constante de acoplamento de 207 cm^{-1} na região de equilíbrio para o estado A $^2\Pi$, em boa concordância com o resultado experimental de 198.0 ± 6 [130]. Nossos resultados mostram que o estado A $^2\Pi$ é regular, ou seja, o estado de mais baixa energia é o A $^2\Pi_{1/2}$, de acordo com a observação experimental de Carleer *et al.*. Nesta mesma distância internuclear (ou seja, R_e para o estado A $^2\Pi$), observa-se pela Fig. 3.7 que a curva logo acima, referente ao estado B $^2\Pi$, apresentou uma maior separação spin-órbita entre os estados $1/2$ e $3/2$. A constante de acoplamento, neste caso, apresentou um valor de 1960 cm^{-1} .

Podemos entender melhor esses valores, considerando que na região de equilíbrio a configuração eletrônica $\dots 7\sigma^2 3\pi^4 4\pi^1 8\sigma^0$ está associada ao estado A e o orbital molecular

4π apresenta maior contribuição do orbital $2p$ do berílio. Portanto, o elétron estará mais localizado ao redor deste átomo. Para a mesma distância, a configuração eletrônica correspondente ao estado B é $...7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2$ e, neste caso, o orbital molecular 3π está mais localizado sobre o átomo de Br. Por isso, observa-se uma maior separação spin-órbita. Após aproximadamente $4,2 a_0$, ocorre um cruzamento entre os estados A $^2\Pi$; acima desta distância o estado $\Omega = 3/2$ apresenta menor energia, e o orbital molecular π está localizado sobre o haleto. Nossos cálculos representaram adequadamente o valor da separação spin-órbita experimental de $3685,24 \text{ cm}^{-1}$ [132], que corresponde ao valor da diferença de energia entre os multipletos $\text{Br}(^2P_{3/2})$ e $\text{Br}(^2P_{1/2})$, em $8,0 a_0$ nós determinamos uma separação de 3446 cm^{-1} para a separação spin-órbita, uma diferença de apenas 239 cm^{-1} . Na tabela 3.20 são apresentadas as constantes espectroscópicas para alguns estados spin-órbita.

Tabela 3.20: Distância internuclear (em a_0 (Å)) e constantes rotovibracionais (em cm^{-1}) para os estados spin-órbita da molécula BeBr. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.

	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$
X $^2\Sigma^+_{1/2}$	3,695 (1,955)	0,5481 (6)	708,9 (4)	0,9930
A $^2\Pi_{1/2}$	3,729 (1,973)	0,5352 (7)	696,8 (6)	1,7980
A $^2\Pi_{3/2}$	3,737 (1,977)	0,5343 (4)	686,4 (3)	1,3575
B $^2\Pi_{1/2}$	4,418 (2,338)	0,3817 (5)	841,4 (4)	16,6835
B $^2\Pi_{3/2}$	4,539 (2,402)	0,3628 (5)	989,5 (4)	38,8525

Outra discussão interessante, é relativa à região mais interna do estado C $^2\Sigma^+$ (agora em aproximadamente 48381 cm^{-1}). A consideração dos efeitos relativísticos mostra que além deste estado apresentar um cruzamento evitado com o estado B $^2\Pi_{1/2}$, também ocorre um cruzamento deste tipo com o estado a $^4\Sigma_{1/2}$. Neste caso, o estado C $^2\Sigma^+$ (int) desaparece. Esta informação pode ser confirmada pelo fato de não ter sido constatadas transições $^2\Sigma^+ - \text{X } ^2\Sigma^+$ nas investigações experimentais. A tabela 3.21 apresenta mais alguns parâmetros considerando os efeitos spin-órbita.

Tabela 3.21: Energia do ponto zero ZPE e de transição ν_{00} (em cm^{-1}), energias de dissociação (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e barreira de energia (em cm^{-1}).

	ZPE	T_e	ν_{00}	D_e	D_0	ΔE
X $^2\Sigma_{1/2}^+$	370	0	0	73,38	72,33	
A $^2\Pi_{1/2}$	353	26551	26534	17,83	16,17	6010
A $^2\Pi_{3/2}$	348	26758	26736	11,89	10,90	4160
B $^2\Pi_{1/2}$	434	33148	33213	12,34	11,10	4315
B $^2\Pi_{3/2}$	501	33849	33980	38,35	36,92	

O valor de energia de dissociação para o estado fundamental, incluindo a correção do ponto zero, foi de $72,33 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, bem próximo da estimativa com a média ponderada sobre os multipletos experimentais feita anteriormente neste trabalho ($72,77 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Além de D_0 , a tabela apresenta as energias de transição ν_{00} para os estados spin-órbita de mais baixa energia.

3.4.3 A polaridade da molécula BeBr

A Fig. 3.8 apresenta a curva da função do momento de dipolo para a diatômica BeBr.

Figura 3.8: Função do momento de dipolo para alguns estados selecionados da molécula BeBr.

Não há mudanças significativas entre o perfil da função do momento de dipolo entre o BeBr e a espécie BeCl avaliada anteriormente. Com exceção do estado $C\ ^2\Sigma^+$ que, no caso do BeBr, é mais polar. Para o estado fundamental, também se observa um comportamento linear próximo à distância de equilíbrio, e um aumento da polaridade ($\text{Be}^{\delta+}\text{Br}^{\delta-}$), bem como o estado quarteto apresenta polaridade invertida. Há três pontos da curva em que ocorre mudança de polaridade da ligação (em $3,9\ a_0$, $4,5\ a_0$ e $6,2\ a_0$), e essas inversões estão relacionadas às mudanças da função de onda associadas aos cruzamentos evitados. Como discutido no caso do BeCl, a amplitude da curva pode indicar o caráter iônico ou covalente da ligação química; no caso do BeBr, podemos concluir que apresenta um caráter de ligação covalente.

3.4.4 Probabilidade de transição e tempo de vida radiativa

A Fig. 3.9 apresenta a curva do momento de transição em função da distância internuclear para a molécula BeBr para as transições A $^2\Pi - X^2\Sigma^+$ e B $^2\Pi - X^2\Sigma^+$.

Figura 3.9: Momento de dipolo de transição para as transições eletrônicas A–X e B–X.

A curva para a transição A $^2\Pi - X^2\Sigma^+$ apresenta uma função que varia de maneira suave acima de $4,4 a_0$. Além disso, como no caso do BeCl, os estados fundamental ($3,694 a_0$) e primeiro excitado ($3,731 a_0$) apresentam uma diferença de apenas $0,04 a_0$ entre as distâncias de equilíbrio. Portanto, podemos inferir por essas observações que as transições serão diagonalmente dominantes, com a banda 0-0 sendo a mais intensa. Esta informação é confirmada observando os valores da tabela 3.22, calculados neste trabalho para as probabilidades de transição.

Tabela 3.22: Coeficientes de emissão de Einstein (em s^{-1}), fatores de Franck-Condon (em itálico) e energias de transição (em cm^{-1} , entre parênteses) para a transição A $^2\Pi$ – X $^2\Sigma^+$. Para o cálculo de $Q_{v'}$, $v'' = 5$.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$
0	31 960 000 <i>0,965</i> (26 654)	1 333 800 <i>0,033</i> (27 350)	58 261 <i>0,001</i> (28 034)	3 031 <i>0,001</i> (28 712)
1	931 070 <i>0,035</i> (25 945)	29 358 000 <i>0,898</i> (26 640)	2 532 400 <i>0,063</i> (27 325)	162 140 <i>0,004</i> (28 003)
2	1 345 <i>0,000</i> (25 245)	1 809 100 <i>0,068</i> (25 940)	26 862 000 <i>0,834</i> (26 625)	3 600 100 <i>0,090</i> (27 303)
3	17 <i>0,000</i> (24 552)	3 995 <i>0,000</i> (25 247)	2 609 100 <i>0,101</i> (25 932)	24 443 000 <i>0,772</i> (26 610)
4	0 <i>0,000</i> (23 865)	65 <i>0,000</i> (24 560)	7 478 <i>0,001</i> (25 245)	3 343 600 <i>0,133</i> (25 923)
$Q_{v'}$	1,000	1,000	1,000	1,000

Como podemos constatar na tabela 3.22, a transição 0-0 é a mais intensa. Em acordo com nosso resultado, Kus'menko e Chumak [133] obtiveram um valor de 0,956 para o fator de Franck-Condon para esta transição. Para avaliar o comportamento da curva referente à transição C $^2\Sigma^+$ (int.) – X $^2\Sigma^+$, notamos que próximo a $3,7 a_0$ o estado fundamental apresenta a configuração eletrônica $\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 3\pi^4$ e o primeiro estado excitado a configuração $\dots 7\sigma^2 8\sigma^0 3\pi^4 4\pi^1$, ficando assim evidente que se trata de uma transição $8\sigma^1 \rightarrow 4\pi^1$. Sendo que a maior contribuição desses orbitais moleculares corresponde ao berílio. Trata-se de um resultado coerente com o fato do primeiro estado excitado ser regular, já que a configuração π é semipreenchida, e portanto, o estado com $J = 1/2$ apresentará energia menor. Por fim, obtivemos o tempo de vida radiativa para o estado A $^2\Pi$, os resultados estão presentes na tabela 3.23.

Tabela 3.23: Coeficiente de Einstein total ($A_{v'}$, em s^{-1}) e tempo de vida radiativa (em ns) para quatro níveis vibracionais do estado A $^2\Pi$ da molécula BeBr.

v'	A-X	$\tau_{v'}$
0	32 892 432	30
1	32 504 960	31
2	32 069 239	31
3	31 551 871	32

No melhor do nosso conhecimento, não há resultados experimentais nem teóricos acerca do valor do tempo de vida radiativa para os estados excitados do BeBr. Podemos apenas fazer uma comparação com algumas espécies isovalentes, Dagdigian *et al.* [126] determinaram valores de $\tau_{v'}$ de 34,2 ns e 34,3 ns para as diatômicas CaBr e SrBr, respectivamente. Num trabalho mais recente, Bahrini *et al.* [134] obtiveram para o CaBr os valores 36,3 ns e 34,1 ns para os estados A $^2\Pi_{1/2}$ e A $^2\Pi_{3/2}$, respectivamente.

3.5 A molécula BeI

Notamos, anteriormente, que publicações de dados experimentais sobre a molécula BeBr são menores em relação aos que foram encontrados para a molécula BeCl. No caso da molécula BeI, esses dados são ainda mais escassos. Um dos primeiros trabalhos experimentais sobre essa molécula foi uma nota publicada na *Current Science* em 1969 em que Murty e Rao [135] descrevem a obtenção de um espectro com uma descarga de alta frequência direcionada para uma mistura de berílio metálico aquecido e vapor de iodo. Deste espectro constatou-se a existência de um sistema dubleto na região de 4100-4500 Å.

O estado fundamental foi caracterizado ($\omega_e = 611,7 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e x_e = 1,6 \text{ cm}^{-1}$), bem como o primeiro estado excitado ($\omega_e = 603,9 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e x_e = -2,1 \text{ cm}^{-1}$), presente em $23544,9 \text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental, com uma constante de acoplamento spin-órbita igual a 373 cm^{-1} . No mesmo ano, Murty e Rao [136] complementaram seus resultados incluindo os valores de $B_0 = 0,4577 \text{ cm}^{-1}$ e $r_0 = 2,092 \text{ Å}$ para o estado X $^2\Sigma$, e $B_0 = 0,4569 \text{ cm}^{-1}$ e $r_0 = 2,094 \text{ Å}$ para o estado A $^2\Pi_{1/2}$. Eles confirmaram que este estado é regular, obtendo um novo valor para A_0 de $357,2 \text{ cm}^{-1}$.

Três anos depois, em 1972, o mesmo grupo apresentou o espectro eletrônico do radical BeI oferecendo valores mais acurados e uma discussão mais detalhada da natureza regular do estado A $^2\Pi$. Para o estado fundamental Murty e Rao obtiveram $B_0 = 0,4385 \text{ cm}^{-1}$ e $r_0 = 2,137 \text{ Å}$. No caso do desdobramento spin-órbita e das frequências não houve mudança nos dados com relação aos trabalhos de 1969 [135, 136], exceto para o estado A $^2\Pi_{1/2}$ ($\omega_e = 603,8 \text{ cm}^{-1}$).

O último estudo, no melhor de nosso conhecimento, foi feito por Carleer *et al.* [112]. Neste trabalho experimental, o espectro foi obtido de uma descarga de microondas sobre uma amostra aquecida de BeI₂ sólido e com um fluxo constante de argônio. Eles realizaram uma nova análise rotacional em alta resolução do sistema de bandas da transição A $^2\Pi_{1/2}$ – X $^2\Sigma$ (situada em 4247 Å) e estenderam para a transição A $^2\Pi_{3/2}$ – X $^2\Sigma$ (situada em 4185 Å), Carleer *et al.* constataram que o primeiro sistema de bandas apresentou uma maior intensidade. Para o estado fundamental, eles determinaram $B_0 = 0,4219 \pm 0,0001 \text{ cm}^{-1}$ e $r_0 = 2,1789 \pm 0,0005 \text{ Å}$, para o estado A $^2\Pi_{1/2}$ $B_0 = 0,4216 \pm 0,0001 \text{ cm}^{-1}$, $r_0 =$

$2,1797 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ e $v_{00} = 23540,59 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$; para o estado A $^2\Pi_{3/2}$, $B_0 = 0,4182 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}$, $r_0 = 2,1885 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ e $v_{00} = 23900,83 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.1 Investigação Teórica da diatômica BeI

Esta molécula apresenta 57 elétrons, sendo que 28 elétrons do caroço mais interno do átomo de iodo foram representados por um pseudopotencial, dessa forma sobram 29 elétrons. Para o cálculo CASSCF, a valência dessa diatômica apresenta 9 elétrons, os quais foram distribuídos no espaço ativo (5,2,2,0). Para contemplar o primeiro e segundo canal de dissociação, o número de estados dubletos (quartetos) foi o mesmo que o adotado para o BeBr, ou seja: 5 (3) A_1 , 4 (2) B_1 e B_2 e 2 (2) A_2 . A otimização desse conjunto de orbitais no nível CASSCF gerou espaços de referência para os estados dubleto (quarteto) de dimensões: 2308 (1408) [A_1], 2200 (1440) [B_1 e B_2] e 2112 (1472) [A_2]. Para o cálculo no nível MRCI adotou-se o mesmo procedimento que para as espécies BeCl e BeBr, ou seja, os elétrons do orbital 1s do caroço do átomo de berílio não foram incluídos no espaço ativo do cálculo CASSCF, mas foram correlacionados através de excitações simples e duplas. Portanto, o número de configurações contraídas para os estados dubletos (quartetos) foi de: 7.701.227 (5.396.197) [A_1], 6.755.022 (4.494.557) [B_1 e B_2] e 4.900.047 (4.492.173) [A_2].

Pela regra de Wigner-Witmer [91], foram obtidos os possíveis canais de dissociação correlacionados com os estados eletrônicos de mais baixa energia para a espécie BeI. A tabela 3.24 apresenta os estados moleculares para os canais estudados e o valor da energia no limite de dissociação experimental e calculado neste trabalho.

Tabela 3.24: Estados eletrônicos de mais baixa energia para a molécula BeI incluindo os canais de dissociação e a energia de separação no limite de dissociação (ΔE , em cm^{-1}).

Estados dos átomos separados	Estados moleculares	ΔE	
		Teór. ^a	Exp. ^b
Be ($1S_g$) [$2s^2$] + I (2P_u) [$5s^25p^5$]	$^2\Sigma^+$, $^2\Pi$	0	0
Be (3P_u) [$2s^12p^1$] + I (2P_u) [$5s^25p^5$]	$^2,^4\Sigma^+(2)$, $^2,^4\Sigma^-$, $^2,^4\Pi(2)$, $^2,^4\Delta$	21 998	21 980

^a Calculado em $R = 50 a_0$.

^b Ref. [106]. Calculado pela média dos multipletos atômicos.

Nosso resultado está em ótima concordância com o valor experimental para a diferença de energia entre os dois primeiros canais. A curva de energia potencial foi obtida no nível CASSCF/MRCI utilizando um conjunto de funções de base de qualidade quintupla-zeta descritas na metodologia. A Fig. 3.10 apresenta as curvas de energia potencial para os dez estados eletrônicos de mais baixa energia.

Figura 3.10: Curvas de energia potencial para os dez primeiros estados eletrônicos da molécula BeI. Os estados dubletos e quartetos não ligados são representados por linhas tracejadas.

É possível observar algumas diferenças importantes em relação ao BeBr. Observa-se pela Fig. 3.10 que houve uma diminuição na barreira de energia que corresponde ao primeiro estado excitado ($A \ ^2\Pi$) em comparação ao BeBr (5149 cm^{-1}), reduzindo-se a quase pela metade para a molécula de BeI (2599 cm^{-1}). No caso do BeCl, esse valor foi de 8776 cm^{-1} . Outra característica interessante do sistema BeI, é que o estado $C \ ^2\Sigma^+$ (int) não apresenta um poço, portanto trata-se de um estado eletrônico não ligado. Seis estados eletrônicos moleculares da espécie BeI foram caracterizados, e os resultados são apresentados na tabela 3.25.

Tabela 3.25: Energias de excitação T_e (em cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (em $a_0(\text{\AA})$), constantes rotacionais e vibracionais (em cm^{-1}) e energias de dissociação (em $kcal\cdot mol^{-1}$) da molécula BeI. Para o parâmetro ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses. Resultados RCCSD(T) com base de qualidade quintupla-zeta são apresentados entre colchetes.

estado	T_e	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	D_e
X $^2\Sigma^+$	0	4,127 (2,184)	0,4198	616,2 (4)	2,448	59,88
Exp. ^a	0	4,038 (2,137)**	0,4385**	611,7	1,6	—
Exp. ^b	0	4,1175 (2,1789)**	0,4219**	—	—	—
		[4,142 (2,192)]		[611,6]		
A $^2\Pi$	24 053	4,125 (2,183)	0,4264	619,2 (2)	5,985	7,43*
Exp. ^a	—	4,040 (2,138)**	0,4380**	—	—	—
Exp. ^c	23 544,9	—	—	603,8***	2,1***	—
B $^2\Pi$	28 281	4,729 (2,503)	0,3202	919,6 (4)	35,883	41,86
C $^2\Sigma^+$ (ext.)	29 419	6,160 (3,260)	0,1886	305,9 (11)	1,157	38,64
a $^4\Sigma^+$	38 607	4,727 (2,501)	0,3205	311,3 (8)	5,944	12,35
b $^4\Delta$	39 911	4,882 (2,583)	0,3012	266,6 (5)	6,219	8,66

^a Murty e Rao [137]

^b Carleer e Colin [138]

^c Murty e Rao [135]

* Valores se referem à altura da barreira.

** Valores experimentais de R_0 e B_0 .

*** Referentes ao estado A $^2\Pi_{1/2}$.

De maneira geral, os valores para alguns parâmetros encontrados em trabalhos experimentais (descritos na seção 3.5) estão coerentes com os calculados em nosso trabalho. Para os parâmetros R_e , B_e , ω_e e $\omega_e x_e$ do estado fundamental, obtivemos uma diferença de 0,09 a_0 , 0,02 cm^{-1} , 4,5 cm^{-1} e 0,85 cm^{-1} entre nossos valores e os obtidos por Murty e Rao [137], respectivamente. Em relação aos resultados de Carleer e Colin [138], obtivemos uma diferença de 0,01 a_0 e 0,002 cm^{-1} para R_e e B_e . Os parâmetros calculados para este estado no nível MRCI também foram coerentes com os obtidos no nível RCCSD(T).

Para o primeiro estado excitado, foi obtida uma diferença de 0,08 a_0 e 0,02 cm^{-1} para R_e e B_e em relação ao trabalho de Murty e Rao [137], respectivamente. Já no caso dos parâmetros T_e , ω_e e $\omega_e x_e$, a diferença entre nossos valores e os obtidos por outro trabalho experimental de Murty e Rao [135] foi de 508 cm^{-1} , 20 cm^{-1} e 6 cm^{-1} .

No caso de ω_e e $\omega_e x_e$, os valores foram bem discrepantes. Com relação a essa alta dife-

rença entre os parâmetros vibracionais calculados neste trabalho e experimentais, temos alguns apontamentos importantes. Em dois trabalhos de 1969, Murty e Rao investigaram o espectro da molécula BeI, obtendo em um deles a constante de acoplamento, a energia de transição e os parâmetros vibracionais para o estado fundamental e primeiro excitado [135]. Num segundo trabalho, eles reavaliaram o valor da constante de acoplamento e ofereceram também os valores de B_0 e r_0 [136]. Curiosamente, neste segundo trabalho, Murty e Rao comentam que as constantes que aparecem no primeiro trabalho foram incorretamente determinadas. No segundo trabalho, eles apresentam um novo valor para a constante de acoplamento (de 373 cm^{-1} [135] para $357,2\text{ cm}^{-1}$ [136]). Disso, podemos inferir que para obter um valor mais preciso para esta constante o perfil da curva também teria sido determinado com uma maior precisão. Entretanto, os valores de ω_e e $\omega_e x_e$ permanecem iguais.

Além de estudar a molécula BeI, Carleer *et al.* também investigaram a transição $A\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$ para as espécies BeBr [130] e BeCl [107]. Notamos que para essas duas últimas espécies, eles realizaram uma investigação bem mais detalhada que no caso da diatômica BeI. Por exemplo, na reinvestigação da transição $A\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$ desta última molécula feita em 1977, além do estado $A\ ^2\Pi_{1/2}$ eles também obtiveram os parâmetros de energia para o estado $A\ ^2\Pi_{3/2}$ [138], sendo este último estado não avaliado por Murty e Rao. Entretanto, Carleer *et al.* não reavaliaram os parâmetros vibracionais, e inclusive incluíram no artigo os resultados de ω_e e $\omega_e x_e$ obtidos por Murty e Rao. Dentro dessas considerações, acreditamos que novas investigações experimentais são necessárias principalmente para rever os parâmetros vibracionais da molécula BeI.

O valor calculado neste trabalho para a energia de dissociação D_e foi de $59,88\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; incluindo a energia do ponto zero chegamos no valor de D_0 igual a $59,00\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Incluindo os efeitos spin-órbita, utilizando o valor da média ponderada sobre os multipletos experimentais do átomo de cloro ($7,25\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), chegamos a um valor de $51,75\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para a molécula BeI, Kleinschmidt e Hildenbrand adotaram o mesmo procedimento aplicado à molécula BeBr para obterem a energia de dissociação (explicado anteriormente neste trabalho), e estimaram um valor de $57\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [100]. Já para a energia de transição (ν_{00}) calculamos o valor de 24053 cm^{-1} , também em acordo com o resultado experimental de Murty e Rao [135] ($23540,8\text{ cm}^{-1}$), uma diferença de 512 cm^{-1} .

3.5.2 Os estados relativísticos Ω da diatômica BeI

Como no caso da espécie BeBr e, especialmente, devido aos efeitos spin-órbita mais pronunciados para o iodo, a consideração dos efeitos relativísticos para a molécula BeI nos fornece informações importantes a respeito de seus estados eletrônicos. A Fig. 3.11 apresenta a curva de energia potencial da molécula BeI incluindo os efeitos relativísticos.

Figura 3.11: Curvas de energia potencial para os estados Ω da molécula BeI.

A constante de acoplamento em R_e calculada neste trabalho foi de 324 cm^{-1} para o estado $A \ ^2\Pi$, diferindo em $33,2 \text{ cm}^{-1}$ e 37 cm^{-1} em relação ao valor experimental obtido por Murty e Rao [137] ($357,2 \text{ cm}^{-1}$) e por Carleer e Colin [112] ($361,1 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente. De maneira semelhante ao BeBr, nossos resultados mostraram que o estado $A \ ^2\Pi$ também é regular. Acima de $4,45 a_0$, ocorre uma inversão entre os estados $A \ ^2\Pi_{1/2}$ e $A \ ^2\Pi_{3/2}$, e em $50 a_0$ calculamos um valor de 6975 cm^{-1} para a diferença de energia entre os multipletos $I(^2P_{3/2})$ e $I(^2P_{1/2})$, em boa concordância com o valor experimental ($7603,15 \text{ cm}^{-1}$) [139]. Na tabela 3.26 são apresentadas as constantes espectroscópicas para alguns estados spin-órbita.

Tabela 3.26: Distância internuclear (em $a_0(\text{\AA})$) e constantes roto-vibracionais (em cm^{-1}) para os estados spin-órbita da molécula BeI. Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.

	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$
X $^2\Sigma_{1/2}^+$	4,130 (2,185)	0,4193 (10)	611,1 (9)	3,044
Exp. ^b	4,1175 (2,1789)	0,4219	611,7	1,6
A $^2\Pi_{1/2}$	4,123 (2,182)	0,4207 (6)	615,8 (5)	2,177
Exp. ^a	4,0400 (2,1380)	0,4380	603,8	2,1
Exp. ^b	4,1190 (2,1797)	0,4216	—	—
A $^2\Pi_{3/2}$	4,148 (2,195)	0,4137	—	—
Exp. ^b	4,1357 (2,1885)	0,4182	—	—
B $^2\Pi_{1/2}$	4,823 (2,552)	0,3079 (4)	905,1 (3)	33,033
B $^2\Pi_{3/2}$	4,611 (2,440)	0,3350 (10)	788,9 (5)	19,341

^a Murty e Rao [137]

^b Carleer e Colin [138]

Considerando os efeitos relativísticos, nossos resultados para o estado fundamental foram mais coerentes com os resultados experimentais. Para R_e , B_e , ω_e e $\omega_e x_e$, esses valores apresentaram as seguintes diferenças em relação ao trabalho de Carleer e Colin [138]: 0,01 a_0 , 0,003 cm^{-1} , 0,6 cm^{-1} , 1,4 cm^{-1} , respectivamente. Para os mesmos parâmetros, mas para o estado A $^2\Pi_{1/2}$, em relação ao trabalho de Murty e Rao [137], obtivemos as diferenças: 0,08 a_0 , 0,02 cm^{-1} , 12 cm^{-1} , 0,08 cm^{-1} , respectivamente. No caso de ω_e , a diferença caiu pela metade comparada com os nossos valores sem o efeito spin-órbita. Comparando com os resultados de R_e e B_e obtidos por Carleer e Colin, a diferença foi de 0,004 a_0 e 0,0009 cm^{-1} , respectivamente.

Para o estado A $^2\Pi_{1/2}$, nossos cálculos resultaram em valores regulares para os níveis vibracionais. Os valores de $\Delta G_{1/2}$, $\Delta G_{3/2}$, $\Delta G_{5/2}$ e $\Delta G_{7/2}$ aqui calculados através do programa Intensity foram: 610,8, 607,2, 603,6 e 598,6 cm^{-1} . Apesar desta regularidade, Carleer e Colin não recalcularam as frequências vibracionais obtidas por Murty e Rao, esta constatação reforça nossa recomendação para que novas investigações experimentais sejam realizadas para a molécula BeI. Através dos nossos resultados para o estado A $^2\Pi_{3/2}$, fica mais clara a razão de Carleer e Colin e Murty e Rao não terem calculado as constantes espectroscópicas. Este estado apresentou um poço muito raso, a ponto de não ser possível calcular as frequências vibracionais. Nosso cálculo resultou em apenas dois

níveis vibracionais $G_0 = 291 \text{ cm}^{-1}$ e $G_1 = 879 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta G_{1/2} = 587,8 \text{ cm}^{-1}$), e uma barreira de energia de $2,88 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na tabela 3.27 são apresentados mais alguns parâmetros considerando os efeitos relativísticos. Pode ser observado que nossos resultados de energia de transição (ν_{00}), para os estados A $^2\Pi_{1/2}$ e A $^2\Pi_{3/2}$, apresentaram uma diferença em relação ao valor experimental de 264 e 215 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 3.27: Energias do ponto zero ZPE, de transição T_e e ν_{00} (em cm^{-1}), e de dissociação D_e e D_0 (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

	ZPE	T_e	ν_{00}	D_e	D_0
X $^2\Sigma_{1/2}^+$	307	0	0	53,58	52,71
A $^2\Pi_{1/2}$	308	23806	23805	10,60*	9,72
Exp. ^a			23540,59		
A $^2\Pi_{3/2}$	291	24132	24116	2,88*	2,05
Exp. ^a			23900,83		

^a Carleer e Colin [138]

* Valores se referem à altura da barreira.

3.5.3 A polaridade da molécula BeI

A Fig. 3.12 apresenta a curva da função do momento de dipolo para a diatômica BeI.

Figura 3.12: Função do momento de dipolo para alguns estados selecionados da molécula BeI.

Observa-se que da mesma forma como ocorreu no caso do BeBr (comparando com o BeCl), a principal diferença está presente na curva do estado C $^2\Sigma^+$, no cruzamento próximo a $4,0 a_0$ entre este estado e o D $^2\Sigma^+$. Neste ponto, ocorre uma mudança de polaridade de $Be^{\delta+}I^{\delta-}$ para $Be^{\delta-}I^{\delta+}$ com uma variação no momento de dipolo de quase 20 D (8 u.a.). Essa grande variação associada à região da curva referente às distâncias menores, indica um estado não ligado.

O estado fundamental apresenta um comportamento linear próximo à distância de equilíbrio e um aumento da polaridade ($Be^{\delta+}I^{\delta-}$); nessa região o estado quarteto apresenta polaridade invertida. Como ocorreu para as espécies BeCl e BeBr, há três pontos da curva em que ocorre mudança de polaridade da ligação (em $3,95 a_0$, $4,7 a_0$ e $6,4 a_0$) e, igualmente, essas inversões estão relacionadas às mudanças da função de onda associadas a cruzamentos evitados. Como discutido para os outros dois haletos, podemos inferir pelo gráfico que a molécula BeI também apresenta um caráter de ligação covalente.

3.6 A periodicidade dos sistemas BeX (X = Cl, Br e I)

Uma abordagem interessante a respeito dos sistemas investigados neste trabalho é comparar as curvas de energia potencial relativísticas e não relativísticas das diatômicas BeCl, BeBr e BeI. A análise das curvas possibilita constatar a periodicidade esperada para esses haletos de berílio. Seguindo a sequência do cloro ao iodo, constata-se um aumento do número atômico, bem como do raio atômico, como consequência a distância internuclear dos haletos de berílio, nesta sequência, também aumentará. O aumento da carga nuclear e da distância de equilíbrio afetam diretamente as propriedades dessas diatômicas. A tendência em algumas propriedades podem ser visualizadas nas curvas apresentadas na Fig. 3.13.

Figura 3.13: Curvas de energia potencial não relativísticas (a, b e c) e relativísticas (d, e e f) para as moléculas BeCl, BeBr e BeI, respectivamente.

Uma primeira constatação que pode ser vislumbrada tanto nas curvas relativísticas como não relativísticas da Fig. 3.13, é que a energia de ligação na sequência adotada diminuirá com o aumento do número atômico, bem como a energia de dissociação da molécula BeI será menor que da molécula BeCl. No caso das curvas não relativísticas, a energia de dissociação calculada neste trabalho, incluindo a energia do ponto zero e considerando os efeitos relativísticos, foram: 92,24 kcal·mol⁻¹ (BeCl), 72,77 kcal·mol⁻¹ (BeBr) e 51,83 kcal·mol⁻¹ (BeI). Os efeitos relativísticos para o cálculo de D_0 são oriundos dos haletos, e são estimados de dados experimentais pela média ponderada sobre os multipletos dos átomos Cl (0,84 kcal·mol⁻¹), Br (3,51 kcal·mol⁻¹) e I (7,25 kcal·mol⁻¹).

Analisando as curvas não relativísticas, também pode-se constatar que o cruzamento evitado entre os estados A $^2\Pi$ (primeiro canal) e B $^2\Pi$ (segundo canal) gera uma barreira de energia que diminui do cloro para o iodo. Nestes casos, as barreiras apresentam os valores 8776 cm⁻¹ (BeCl), 5149 cm⁻¹ (BeBr) e 2599 cm⁻¹ (BeI). Esta tendência periódica é crucial no entendimento de propriedades espectroscópicas apresentadas por esses sistemas, já que a diminuição da barreira de energia pode ser determinante para a existência, ou não, de um determinado estado eletrônico. Isto é claramente constatado nos sistemas estudados, já que essa diminuição do valor da barreira também ocorre para o estado C $^2\Sigma^+(\text{int})$, esta barreira de energia surge de um cruzamento evitado com o estado $^2\Sigma^+$ de alta energia presente no segundo canal de dissociação. O valor desta barreira de energia diminui significativamente do BeCl (4166 cm⁻¹) ao BeBr (630 cm⁻¹) e desaparece completamente na molécula BeI.

Outra tendência visível nas curvas **a**, **b** e **c** da Fig. 3.13, é que os estados excitados apresentam uma energia cada vez menor do cloro ao iodo, por exemplo, a energia de excitação (T_e) do estado a $^4\Sigma^+$ apresenta os valores de 51828 cm⁻¹, 45644 cm⁻¹ e 38607 cm⁻¹, para o BeCl, BeBr e BeI, respectivamente, uma diminuição de até 13000 cm⁻¹. As consequências são que os estados de mais alta energia apresentarão uma maior contribuição na função de onda multirreferencial, bem como poderão causar interferências mais intensas quando cruzamentos evitados estão presentes. Isto ocorre nas curvas não relativísticas, já que o mínimo interno do estado C $^2\Sigma^+$ apresenta um cruzamento evitado com o estado $^2\Sigma^+$, portanto conforme vamos do cloro para o iodo a energia do estado $^2\Sigma^+$ (do segundo canal) vai diminuindo até causar o desaparecimento do estado C $^2\Sigma^+$.

A mesma diminuição da energia dos estados pode ser observada nas curvas relativísticas. Neste caso, a influência dos estados de mais alta energia é significativa, já que surgem novos cruzamentos evitados entre os estados relativísticos que não existiam na curva não relativística. Por exemplo, o estado $C\ ^2\Sigma^+$ (int) além de desaparecer na molécula BeI, também desaparece na molécula BeBr (curva **e**), devido ao cruzamento evitado entre o estado $C\ ^2\Sigma_{1/2}^+$ e o estado $B\ ^2\Pi_{1/2}$ em aproximadamente $3,40\ a_0$, bem como com o estado $a\ ^4\Sigma_{1/2}^+$ em aproximadamente $3,65\ a_0$.

Uma análise interessante das curvas **d**, **e** e **f** pode ser feita com relação à periodicidade de propriedades relativísticas, como por exemplo, a constante de acoplamento na região de equilíbrio e a separação spin-órbita no limite de dissociação. Essas propriedades apresentarão maior valor conforme a carga nuclear aumentar do Cl ao I. Na região de equilíbrio para o estado $A\ ^2\Pi$, as constantes de acoplamento calculadas neste trabalho foram de $41\ \text{cm}^{-1}$ (BeCl), $207\ \text{cm}^{-1}$ (BeBr) e $326\ \text{cm}^{-1}$ (BeI). Esta mesma constante para o estado $B\ ^2\Pi$, obtida verticalmente na distância de equilíbrio do estado $A\ ^2\Pi$, apresenta valores bem maiores: $477\ \text{cm}^{-1}$ (BeCl), $1960\ \text{cm}^{-1}$ (BeBr) e $3814\ \text{cm}^{-1}$ (BeI). O mesmo ocorre no limite assintótico, ou seja, a separação spin-órbita em $50\ a_0$ calculada por nós também apresentaram valores altos para as três diatômicas: $823\ \text{cm}^{-1}$ (BeCl), $3446\ \text{cm}^{-1}$ (BeBr) e $6974\ \text{cm}^{-1}$ (BeI).

Esses resultados podem ser explicados analisando a configuração eletrônica na região de equilíbrio e na região assintótica. No primeiro caso, ou seja, na distância de equilíbrio do estado $A\ ^2\Pi$ (BeBr) a configuração eletrônica é $\dots 7\sigma^2 3\pi^4 4\pi^1 8\sigma^0$, o orbital molecular 4π semipreenchido apresenta uma maior contribuição do orbital atômico $2p_z$ do átomo de berílio. Portanto, o elétron está mais localizado sobre o átomo de Be. Nesta mesma região, a configuração eletrônica do estado $B\ ^2\Pi$ (BeBr) é $\dots 7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2$, e, neste caso, o orbital está mais localizado sobre o haleto, o qual apresentará um maior efeito spin-órbita devido à maior carga nuclear. Esta mesma característica será observada no limite assintótico, neste caso os átomos estão separados e a configuração eletrônica estará relacionada à configuração dos átomos individuais. Em $50\ a_0$ a separação spin-órbita decorre da diferença de energia entre os multipletos $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$ dos haletos.

3.7 Os sistemas HBeP e BePH

Motivados pela escassez de estudos experimentais e teóricos de moléculas contendo berílio, nosso grupo tem buscado caracterizar teoricamente, por meio de cálculos acurados, espécies contendo este elemento químico. Se poucos trabalhos, experimentais ou teóricos, foram encontrados para as espécies diatômicas, para as espécies triatômicas isto é mais evidente. No melhor do nosso conhecimento, não há nenhum estudo experimental ou teórico abordando as espécies HBeP e BePH, extensão natural da espécie BeP já estudada no grupo [122].

No caso de sistemas triatômicos, um trabalho pioneiro realizado em nosso grupo analisou propriedades energéticas e estruturais, bem como os estados eletrônicos excitados e os possíveis canais de dissociação de uma espécie desconhecida experimentalmente, a molécula HBeN [51], usando a metodologia *CISD* incluindo a correção de Davidson. Existem poucos trabalhos teóricos a respeito dessa espécie triatômica. Recentemente, Li *et al.* [140], por exemplo, investigaram as espécies $HBeN^-$ e $HNBe^-$ em diferentes níveis de teoria incluindo CASPT2. Nesse estudo, eles averiguaram a estabilidade relativa, bem como a superfície de energia potencial para a multiplicidade duplo. Também foram caracterizados diferentes estados de transição para cada estado eletrônico.

Outro trabalho interessante foi realizado por McDowell [141], em que foram comparadas características estruturais e energéticas das moléculas HBeX ($X = F, Cl, Br$) em diferentes níveis de teoria incluindo CCSD(T). Zaidi *et al.* [142] investigaram a superfície de energia potencial dos isômeros HBeO e BeOH, através de cálculos acurados no nível MRCI e RCCSD(T), bem como analisaram a estabilidade relativa entre as espécies e determinaram os possíveis canais de dissociação. Por fim, Penotti se utiliza de diferentes níveis de teoria, incluindo CCSD(T), para analisar a estrutura eletrônica da espécie HBeLi e outras duas triatômicas na geometria de equilíbrio [143]. Há ainda outro estudo que investiga a estrutura cristalina de alguns hidretos de lítio e berílio que destaca a importância dessas moléculas relativamente à possibilidade de uso em sistemas de armazenamento de hidrogênio para substituir futuramente os combustíveis fósseis [144].

3.7.1 Descrição da Superfície $^3[H, Be, P]$

Nesta primeira etapa, focamos o trabalho na caracterização estrutural, na estabilidade relativa entre os isômeros, na barreira de energia para isomerização com o cálculo da constante de velocidade, bem como na determinação do calor de formação

Metodologia Computacional

Para o estudo da superfície de energia potencial $^3[H, Be, P]$, realizou-se primeiramente um estudo com o método $RCCSD(T)$. Para o átomo de hidrogênio foram usados os conjuntos de funções base consistentes na correlação da série $aug-cc-pVnZ$ de Dunning e co-autores [77–79]; já para o Be utilizou-se os conjuntos de funções base $cc-pVnZ$, e para o P , o $aug-cc-pV(n+d)Z$, em que $n = D, T, Q$ e 5.

Esses cálculos também foram realizados no nível $MRCI$ com os mesmos conjuntos de funções base. Os resultados foram extrapolados para o limite do conjunto de base completa com o uso de expressões de dois [**CBS(1)**] e três [**CBS(2)**] termos, adotando a estratégia proposta por Feller *et al.* [83] como explicada nos fundamentos teóricos. Na determinação do calor de formação de ambas as moléculas, as energias foram computadas e extrapoladas utilizando o mesmo procedimento adotado acima no nível $RCCSD(T)$. Já no cálculo da correção caroço-valência foram utilizados os seguintes conjuntos de funções base: $aug-cc-pVTZ$ para o H , $cc-pwCVTZ$ [145] para o Be e $aug-cc-pwCVTZ$ para o P [145]. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa *MOLPRO 2009* [104].

Pontos Estacionários da Superfície

A superfície $^3[H, Be, P]$ foi estudada utilizando as metodologias $RCCSD(T)$ e $MRCI$ e os resultados para ambos os níveis de teoria serão apresentados separadamente. Para o nível $RCCSD(T)$, os resultados obtidos para as moléculas $HBeP$ ($^3\Sigma^-$), $BePH$ ($^3A''$) e o estado de transição associado $HBeP$ ($^3A''$) encontram-se na tabela 3.28.

Tabela 3.28: Energias totais (em hartree), diagnóstico τ_1 , entalpias, energias de Gibbs e energia do ponto zero (em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), com os conjuntos de funções base $aVnZ$ ($n=D, T, Q$ e 5) obtidas no nível $RCCSD(T)$, incluindo a extrapolação para base completa (CBS).

ESPÉCIE	BASE	E_{TOTAL}	τ_1	H	G	ZPE
HBeP	aVDZ	-356,087010	0,01	-356,074610	-356,100873	5,320
	aVTZ	-356,126308	0,01	-356,113886	-356,140150	5,328
	aVQZ	-356,133620	0,01	-356,121146	-356,147387	5,367
	aV5Z	-356,140223	0,01	-356,127762	-356,154013	5,356
	CBS(1)	-356,145585		-356,133134	-356,159393	5,347
	CBS(2)	-356,144109		-356,131655	-356,157912	
	média	-356,144847		-356,132395	-356,158653	
BePH	aVDZ	-356,061301	0,02	-356,049315	-356,077596	4,912
	aVTZ	-356,102491	0,02	-356,090472	-356,118724	4,935
	aVQZ	-356,113985	0,02	-356,101921	-356,130157	4,966
	aV5Z	-356,117384	0,02	-356,105319	-356,133553	4,968
	CBS(1)	-356,120145		-356,108078	-356,136311	4,970
	CBS(2)	-356,126215		-356,107288	-356,135521	
	média	-356,123180		-356,107683	-356,135916	
TS	aVDZ	-356,020043	0,05	-356,010603	-356,038363	3,486
	aVTZ	-356,061216	0,05	-356,051680	-356,079405	3,550
	aVQZ	-356,072689	0,05	-356,063108	-356,090819	3,580
	aV5Z	-356,076031	0,05	-356,066444	-356,094153	3,584
	CBS(1)	-356,078744		-356,069153	-356,096860	3,587
	CBS(2)	-356,077966		-356,068376	-356,096084	
	média	-356,078355		-356,068765	-356,096472	

Analisando os dados da tabela 3.28 observa-se que o mínimo global, no nível CCSD(T), encontrado para todos os conjuntos de funções base se referem à espécie HBeP. Considerando os valores de energia eletrônica extrapolados, esta é mais estável que BePH por $13,60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; incluindo a energia do ponto zero esta diferença é $13,22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Os valores da variação da entalpia (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) a 298,15 K entre os isômeros HBeP e BePH, no limite de base completa, foram de $15,51 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $14,27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

O estado de transição foi confirmado pelo cálculo da coordenada intrínseca da reação (*IRC*). A barreira de energia, em termos da variação da energia livre de Gibbs, para o sentido direto da interconversão entre os isômeros foi de $39,02 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e para o sentido inverso de $24,75 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, a $298,15 \text{ K}$. Foi feita uma estimativa da constante de velocidade (k) utilizando a teoria do estado de transição, bem como da constante de equilíbrio (κ) considerando a seguinte reação como de primeira ordem:

Para o sentido inverso a constante k_{-1} apresentou o valor de $4,48 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 1,55 \times 10^5 \text{ s}$). Já para a constante de equilíbrio κ o valor calculado foi de $3,46 \times 10^{-11}$, portanto no equilíbrio haverá uma maior concentração de HBeP em relação a BePH; esse valor pequeno de κ indica que somente a altas temperaturas a espécie menos estável poderia ser caracterizada.

É importante observar na tabela 3.28 o alto valor do diagnóstico τ_1 para o estado de transição. Isto indica que esta espécie apresenta caráter multiconfiguracional e apresentará resultados mais confiáveis se for explorada por uma metodologia que utilize uma função de onda multirreferencial, como é o caso do *MRCI*, por exemplo. Portanto, convém reforçar que os resultados qualitativos obtidos no tratamento cinético e os valores de energia para o estado de transição obtidos no nível de teoria *RCCSD(T)* devem ser analisados com cautela e contrastados com metodologias multirreferenciais. Considerando essas observações os cálculos também foram computados no nível *MRCI*. A tabela 3.29 apresenta os respectivos resultados.

Tabela 3.29: Energias totais (em hartree), energias com a correção de Davidson, entalpias, energias de Gibbs e energia do ponto zero (em kcal · mol⁻¹) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), com os conjuntos de funções base aVnZ ($n=D, T, Q$ e 5) obtidas no nível *MRCI*, incluindo a extrapolação para base completa (*CBS*).

ESPÉCIE	BASE	E_{TOTAL}	$E_{TOTAL+Q}$	H	G	ZPE
HBeP	aVDZ	-356,083340	-356,087913	-356,070954	-356,097212	5,313
	aVTZ	-356,120391	-356,127926	-356,107978	-356,134230	5,326
	aVQZ	-356,130528	-356,139408	-356,118074	-356,144312	5,356
	aV5Z	-356,133418	-356,142399	-356,120964	-356,147201	5,355
	CBS(1)	-356,135765	-356,144827	-356,123311	-356,149547	5,354
	CBS(2)	-356,135091	-356,144126	-356,122637	-356,148873	
	média	-356,135428	-356,144477	-356,122974	-356,149210	
BePH	aVDZ	-356,057634	-356,063256	-356,045646	-356,073913	4,917
	aVTZ	-356,096537	-356,104571	-356,084499	-356,112733	4,952
	aVQZ	-356,107406	-356,115897	-356,095318	-356,123536	4,986
	aV5Z	-356,110525	-356,119111	-356,098432	-356,126647	4,990
	CBS(1)	-356,113058	-356,121722	-356,100961	-356,129173	4,993
	CBS(2)	-356,112331	-356,120972	-356,100235	-356,128448	
	média	-356,112695	-356,121347	-356,100598	-356,128811	
TS	aVDZ	-356,016339	-356,021126	-356,006993	-356,034770	3,421
	aVTZ	-356,054301	-356,062550	-356,044847	-356,072585	3,494
	aVQZ	-356,064793	-356,073801	-356,055288	-356,083010	3,529
	aV5Z	-356,067774	-356,076939	-356,058261	-356,085981	3,534
	CBS(1)	-356,070195	-356,079487	-356,060675	-356,088393	3,538
	CBS(2)	-356,069499	-356,078754	-356,059982	-356,087701	
	média	-356,069847	-356,079121	-356,060329	-356,088047	

No nível de teoria *MRCI*, o mínimo global encontrado para todos os conjuntos de funções base também foi para a espécie *HBeP*. Considerando os valores de energia eletrônica extrapolados, este isômero é mais estável que *BePH* por 14,27 kcal · mol⁻¹; incluindo a energia do ponto zero esta diferença fica em 13,90 kcal · mol⁻¹. Com a correção de Davidson, esta estabilidade apresenta o valor de 14,51 kcal · mol⁻¹, que com a incorporação da *ZPE* fica 14,15 kcal · mol⁻¹. A variação da entalpia (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) a 298,15 K no limite de base completa, entre os dois isômeros, apresentou os valores de 14,04 kcal · mol⁻¹ e 12,80 kcal · mol⁻¹, respectivamente.

Em termos de ΔG , para o sentido direto ($HBeP \rightarrow TS \rightarrow BePH$) obteve-se uma barreira de $38,38 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, e para o sentido inverso uma barreira de $25,58 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ em $298,15 \text{ K}$. A constante de velocidade k_{-1} foi estimada em $1,10 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (e uma meia-vida de $\tau_{1/2} = 6,28 \times 10^5 \text{ s}$). A constante de equilíbrio κ calculada foi de $4,16 \times 10^{-10}$.

Uma comparação interessante entre as metodologias mostra que a constante de equilíbrio apresentou um valor 12 vezes maior no nível $RCCSD(T)$ em relação ao resultado $MRCI$. Outra comparação pode ser feita a respeito da meia-vida ($\tau_{1/2}$). Como estamos trabalhando com uma reação de primeira ordem, a meia-vida será diretamente relacionada com a constante de velocidade ($\tau_{1/2} = \ln 2/k$). A meia-vida de uma reação é o tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza pela metade do seu valor inicial. Portanto, convertendo a unidade do valor de $\tau_{1/2}$ obtidos nos diferentes níveis, enquanto o resultado $RCCSD(T)$ prevê que o processo de isomerização iria ocorrer em 3 dias, no nível $MRCI$ a interconversão entre os isômeros se processaria em 14 dias.

Parâmetros Geométricos e Frequências Vibracionais

Os resultados otimizados para os parâmetros estruturais e para as frequências vibracionais harmônicas foram computados nos níveis $RCCSD(T)$ e $MRCI$ para as espécies HBeP ($^3\Sigma^-$), BePH ($^3A''$) e para o estado de transição associado, HBeP ($^3A''$). A tabela 3.30 apresenta os dados $RCCSD(T)$.

Tabela 3.30: Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências vibracionais (cm^{-1} ; *srt* - estiramento; *bnd* - deformação) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), otimizados no nível $RCCSD(T)$.

ESPÉCIE	BASE	GEOMETRIA			FREQUÊNCIAS		
HBeP		rHBe	rBeP	aHBeP	ν_{HBeP}^{bnd}	ν_{BeP}^{str}	ν_{HBe}^{str}
	aVDZ	1,3409	2,0731	180,00	485,15	625,89	2125,02
	aVTZ	1,3327	2,0569	180,00	476,47	634,50	2139,77
	aVQZ	1,3309	2,0474	180,00	480,48	640,70	2152,58
	aV5Z	1,3306	2,0491	180,00	477,85	637,90	2152,68
	CBS(2)	1,3304	2,0501	180,00	476,27	636,21	2152,69
BePH		rPH	rBeP	aBePH	ν_{BePH}^{bnd}	ν_{BeP}^{str}	ν_{PH}^{str}
	aVDZ	1,4409	2,0978	88,85	501,20	604,72	2330,27
	aVTZ	1,4288	2,0792	88,71	494,01	620,49	2337,60
	aVQZ	1,4271	2,0699	88,95	494,96	627,34	2351,46
	aV5Z	1,4268	2,0684	88,56	495,27	628,36	2351,20
	CBS(2)	1,4266	2,0675	88,33	495,45	628,94	2350,99
TS		rBeP	rHBe	aHBeP	ν_{HBeP}^{bnd}	ν_{BeP}^{str}	ν_{HBe}^{str}
	aVDZ	1,9806	1,4344	73,03	1569,55 <i>i</i>	716,73	1722,05
	aVTZ	1,9594	1,4215	73,41	1578,76 <i>i</i>	734,75	1748,62
	aVQZ	1,9507	1,4179	73,55	1578,51 <i>i</i>	742,63	1761,70
	aV5Z	1,9491	1,4175	73,59	1579,12 <i>i</i>	743,15	1764,16
	CBS(2)	1,9482	1,4173	73,61	1579,48 <i>i</i>	743,43	1765,57

Neste caso, foi utilizada a expressão de três termos para a extrapolação CBS e a tendência de convergência é claramente notada nesses dados; o número de casas decimais empregado tem o propósito de destacar esse fato.

Na tabela 3.31 encontram-se os dados em *MRCI*. Os resultados serão discutidos simultaneamente para ambos os níveis de teoria e apresentados sempre nesta ordem: *RCCSD(T)* (*MRCI*).

Tabela 3.31: Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências vibracionais (cm^{-1}) para as espécies HBeP, BePH e o estado de transição associado (TS), otimizados no nível MRCI.

ESPÉCIE	BASE	GEOMETRIA			FREQUÊNCIAS		
HBeP		rHBe	rBeP	aHBeP	ν_{HBeP}^{bnd}	ν_{BeP}^{str}	ν_{HBe}^{str}
	aVDZ	1,3421	2,0708	180,00	485,56	628,32	2116,72
	aVTZ	1,3344	2,0542	180,00	479,09	638,03	2129,64
	aVQZ	1,3325	2,0473	180,00	481,65	641,43	2141,54
	aV5Z	1,3322	2,0464	180,00	481,13	641,71	2142,21
	CBS(2)	1,3320	2,0459	180,00	480,81	641,86	2142,56
BePH		rPH	rBeP	aBePH	ν_{BePH}^{bnd}	ν_{BeP}^{str}	ν_{PH}^{str}
	aVDZ	1,4407	2,0922	88,85	503,75	612,65	2323,40
	aVTZ	1,4280	2,0729	88,78	498,73	629,55	2335,81
	aVQZ	1,4258	2,0637	89,05	500,32	636,54	2351,13
	aV5Z	1,4254	2,0623	89,04	500,80	637,73	2352,00
	CBS(2)	1,4252	2,0615	89,03	501,08	638,41	2352,45
TS		rHBe	rBeP	aHBeP	$\nu_{(i)HBeP}^{bnd}$	ν_{BeP}^{str}	ν_{HBe}^{str}
	aVDZ	1,4370	1,9875	72,30	1483,31	692,93	1700,26
	aVTZ	1,4238	1,9643	72,97	1524,32	715,42	1728,98
	aVQZ	1,4200	1,9549	73,20	1534,06	725,87	1742,66
	aV5Z	1,4195	1,9531	73,24	1537,03	727,38	1744,71
	CBS(2)	1,4192	1,9521	73,26	1538,75	728,23	1745,87

Foram observadas diferenças estruturais entre os dois isômeros. A espécie BePH, por exemplo, apresentou geometria angular e para os valores extrapolados obteve-se o ângulo de $88,33^\circ$ ($89,03^\circ$), enquanto que para a espécie HBeP foi determinada como apresentando geometria linear.

Como não há estudos experimentais para as espécies HBeP e BePH, uma alternativa foi comparar os parâmetros geométricos e vibracionais calculados neste trabalho no nível CCSD(T) (MRCI) para essas moléculas triatômicas, com a geometria experimental ou teórica (quando for o caso) das diatômicas correspondentes. A seguir, realizamos uma comparação entre nosso resultado para a distância HBe da triatômica HBeP com a distân-

cia determinada experimentalmente, bem como com resultados teóricos, para a diatômica HBe .

No caso dos dados referentes à diatômica BeP , foi necessário recalculer através do programa *Intensity* os parâmetros geométricos e espectroscópicos do trabalho publicado em nosso grupo substituindo o valor da massa reduzida [122]. A tabela 3.32, apresenta as correções utilizando uma massa reduzida de 6,9810, segue-se a mesma nomenclatura dos estados adotada no artigo. Esses resultados serão publicados juntamente com o trabalho para os isômeros $HBeP$ e $BePH$.

Tabela 3.32: Distâncias de equilíbrio (R_e , em Å) e constantes rotacionais e vibracionais (B_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e $\omega_e z_e$, respectivamente, em cm^{-1}), para a diatômica BeP . Para os parâmetros B_e e ω_e , o número de pontos utilizados no ajuste numérico é indicado entre parênteses.

estado	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$
X $^4\Sigma^-$	2,073	0,5606(8)	617,9(16)	8,296	0,225	-0,011
Teór. ^a	2,082		586			
1 $^2\Pi$	1,921	0,6549(8)	766,4(18)	6,865	0,138	-0,003
Teór. ^a	1,927		770			
1 $^2\Sigma^-$	2,074	0,5615(8)	639,2(20)	3,156	-0,003	0,000
1 $^2\Delta$	2,065	0,5665(8)	657,2(14)	6,199	0,079	-0,003
1 $^2\Sigma^+$	2,047	0,5769(4)	638,6(3)	-0,031	-0,793	-0,038
A $^4\Pi$	1,989	0,6103(8)	661,7(16)	4,520	0,029	0,000
2 $^2\Sigma^+$	1,843	0,7021(8)	1502,6(4)	106,274	7,300	—
Teór. ^b	1,771		1497			
2 $^2\Pi$	1,975	0,6183(6)	672,4(10)	7,423	0,376	-0,028
3 $^2\Pi$	2,052	0,5749(4)	519,3(5)	24,183	4,472	-0,280
B $^4\Sigma^-$	2,757	0,3172(6)	348,6(8)	4,094	0,175	-0,004
4 $^2\Pi$	2,045	—	670,8 ^c	—	—	—

^a Valores obtidos no nível de teoria CASSCF/MRCI+Q com uma base de qualidade tripla-zeta por Boldyrev *et al.* [146].

^b R_e otimizado no nível de teoria QCISD(T)/6-311+G(2df); ω_e obtido com um cálculo MP2(full)/6-31G(d), também de Boldyrev *et al.* [147]

^c Frequência fundamental.

Portanto, para a distância HBe , foi calculado neste trabalho o valor de 1,330 Å (1,332 Å), que é compatível com a distância de equilíbrio experimental de 1,343 Å obtida por Knight *et al.* [148]. Já Machado *et al.* [149] calcularam uma distância de equilíbrio de 1,346 Å no nível *MRCI* e Pitarch-Ruiz *et al.* [150] calcularam uma distância de 1,316 Å

usando um cálculo *CI Completo*, com uma base que inclui as funções 4s3p2d1f/3s2p1d (Be/H) + 4s4p2d Be.

Para distância *BeP*, obteve-se neste trabalho, para a espécie HBeP, os valores de 2,050 Å (2,046 Å), e para BePH, 2,068 Å (2,062 Å). Observou-se coerência com o valor teórico (tabela 3.32) para o estado fundamental da diatômica correspondente (2,073 Å). Por fim, obteve-se os valores de 1,427 Å (1,425 Å) para *PH*, sendo próximo do resultado experimental (1,4223 Å) obtido por Davies *et al.* [151].

A respeito das frequências harmônicas, também houve correspondência entre os resultados para as moléculas triatômicas e as respectivas diatômicas. Para a espécie triatômica linear (HBeP), a frequência calculada no valor de 2152,69 cm^{-1} (2142,56 cm^{-1}) pode ser identificada como sendo o modo de estiramento *HBe*. O valor experimental para a molécula diatômica *HBe* é de 2060,78 cm^{-1} (Knight *et al.* [148]), e Pitarch-Ruiz *et al.* [150] chegaram numa frequência de 2128,55 cm^{-1} .

Para a espécie triatômica angular (BePH), o modo de vibração de maior frequência calculado foi de 2350,99 cm^{-1} (2352,45 cm^{-1}), sendo identificado como o estiramento *PH*. Davies *et al.* determinaram uma frequência de 2365,2 cm^{-1} para o estiramento experimental da molécula diatômica correspondente [151]. Observa-se que nesta estratégia de comparação de resultados, houve uma boa correlação entre os parâmetros calculados neste trabalho e os determinados experimentalmente.

3.7.2 Propriedades Termoquímicas

O calor de formação e a energia de atomização para as espécies HBeP e BePH foram calculados neste trabalho no nível RCCSD(T). Para obter um resultado acurado são necessárias algumas correções. A primeira é considerar os efeitos de correlação *carço-valência*, esta correção foi estimada utilizando os conjuntos de funções base *aug-cc-pVTZ* para o *H*, *cc-pwCVTZ* para o *Be* e *aug-cc-pwCVTZ* para o *P*. Na metodologia adotada são realizados dois cálculos de otimização, em um deles são considerados apenas os elétrons de valência ($E_{eletr.}[pwCVTZ]$), e em outro os elétrons do carço também são incluídos ($E_{eletr.}[pwCVTZ - c]$), neste caso os 4 elétrons do *Be* e os 15 elétrons do *P* foram considerados (Eq. 3.4).

$$\Delta E_{CV} = E_{eletr.}[pwCVTZ - c] - E_{eletr.}[pwCVTZ] \quad (3.4)$$

A segunda seria considerar os efeitos spin-órbita. Foi realizada uma estimativa da correção incluindo esses efeitos, e obtivemos um valor na ordem de $0,01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para esta correção, logo ela foi desconsiderada. Para o cálculo do calor de formação, é necessário fazer uso da lei de Hess. No esquema abaixo é apresentada a aplicação desta lei para o caso da molécula mais estável.

A energia de atomização (D_0) das espécies triatômicas HBeP e BePH foi obtida pela Eq. 3.5.

$$D_0^{[0K]} = \Delta E_{elctr.}^{[0K]} + \Delta E_{CV}^{total} + E_{ZPE} \quad (3.5)$$

em que $\Delta E_{elctr.}^{[0K]}$ é a diferença de energia eletrônica a zero Kelvin entre os átomos separados e a molécula, e ΔE_{CV}^{total} é a diferença da correção caroço-valência (dada pela equação 3.4) entre os átomos separados e a molécula, por fim E_{ZPE} é a contribuição da energia do ponto zero para a molécula. É possível obter esta energia a 298,15 K substituindo o termo $\Delta E_{elctr.}^{[0K]}$ da equação 3.5 pela variação da entalpia a 298,15 K, $\Delta H^{[298K]}$. Como a correção da energia do ponto zero já está incluída na energia vibracional, o termo E_{ZPE} na equação 3.5 não deve ser adicionado para a correção a 298,15 K. Por exemplo, a variação $\Delta H^{[298K]}$ para o isômero mais estável (HBeP) é dada por:

$$\Delta H^{[298K]} = \left[H_{H(g)}^{[298K]} + H_{Be(g)}^{[298K]} + H_{P(g)}^{[298K]} \right] - H^{[298K]}(\text{HBeP}) \quad (3.6)$$

em que $H^{[298K]}(\text{HBeP})$ é a entalpia da triatômica a 298,15 K, e $H_{H(g)}^{[298K]}$ a entalpia para as espécies atômicas, neste caso para o hidrogênio. A entalpia a 298,15 K é calculada pela equação:

$$H^{[298K]}(\text{HBeP}) = E_{CCSDT-CBS}^{[0K]} + E_{TERM.}^{[298K]} + RT \quad (3.7)$$

em que $E_{TERM.}^{[298K]}$ representa a energia térmica do sistema, calculada pela soma das energias translacional, vibracional e rotacional, e pode ser obtida do output do Molpro (como comentado anteriormente, a energia vibracional já inclui E_{ZPE}). Para os átomos a correção para 298,15 K é expressa por:

$$H_{(H(g), Be(g), P(g))}^{[298K]} = E_{CCSDT-CBS}^{[0K]} + \frac{5}{2}RT \quad (3.8)$$

Os calores de formação, a zero kelvin, para os átomos foram obtidos das tabelas JANAF [106]. Como exemplo, o calor de formação para a espécie mais estável pode ser calculado a partir da energia de atomização e dos calores de formação de cada um dos átomos pela Eq. 3.9.

$$\Delta_f H^\ominus = [\Delta_f H^\ominus(Be_{(g)}) + \Delta_f H^\ominus(H_{(g)}) + \Delta_f H^\ominus(P_{(g)})] - [D_0(HBeP_{(g)})] \quad (3.9)$$

Dessa forma, a energia de atomização e o calor de formação foram calculados. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.33.

Tabela 3.33: Energias eletrônicas $RCCSD(T)$ totais para as espécies Be, P, H, HBeP e BePH, incluindo a extrapolação no limite de base completa. Contribuições do efeito de correlação caroço-valência (ΔE_{CV}), e energias do ponto zero (E_{ZPE}) para o cálculo da energia de atomização e do calor de formação para os isômeros BePH e HBeP.

CONTRIBUIÇÃO	Be	P	H	BePH	HBeP
aVDZ*	-14,616843	-340,798816	-0,499334	-356,060922	-356,087010
aVTZ*	-14,618427	-340,810688	-0,499821	-356,105485	-356,126308
aVQZ*	-14,618951	-340,828155	-0,499948	-356,118065	-356,133620
aV5Z*	-14,619078	-340,829975	-0,499995	-356,121721	-356,140223
CBS(1)*	-14,619151	-340,830984	-0,500022	-356,127246	-356,145585
CBS(2)*	-14,619211	-340,831885	-0,500044	-356,125026	-356,144109
$E_{CCSDT-CBS}^{[0K]}$ (média)*	-14,619181	-340,831434	-0,500033	-356,126136	-356,144847
ΔE_{CV}^*	-0,043700	-0,291259	0,000000	-0,335607	-0,335810
$E_{term.}^{[298K]*}$				0,011122	0,011517
$H^{[298K]*}$	-14,616821	-340,829074	-0,497633	-356,114070	-356,132386
E_{ZPE}^*				0,007446	0,008535
D_0^{**}				110,99	127,75
$\Delta_f H^\ominus[0K]**$				92,48	75,72
$\Delta_f H^\ominus[298, 15K]**^a$				97,76	86,14

	$Be_{(s)}$	$P_{(est.padrao)}$	$\frac{1}{2}H_{2(g)}$
$H_f^\ominus[0K]**^b$	76,42	75,42	51,63
$H_f^\ominus[298K]**^b$	77,44	75,62	52,10

*Valores em u.a.

**Valores em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

^a RT = 0,000944 u.a.

^b Tabelas JANAF [106]

Para o cômputo das energias totais foram utilizados os conjuntos de funções base aVnZ ($n=D, T, Q$ e 5) obtidas no nível $RCCSD(T)$ incluindo a extrapolação CBS . Os valores da energia de atomização e do calor de formação, a zero Kelvin, para HBeP foram de $127,75 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $75,72 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente; para a espécie menos estável, BePH, os valores foram $110,99 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $92,48 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Fizemos a correção térmica para $298,15 \text{ K}$ e obtivemos os seguintes resultados para a energia de atomização e o calor de formação: para a molécula HBeP o valor de $119,02 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $86,14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente; já para a molécula BePH foram calculados os valores $107,40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $97,76 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Espera-se, portanto, que esses dados venham a motivar a realização de trabalhos experimentais para a caracterização dessas moléculas.

3.7.3 Caracterização dos estados eletrônicos das espécies HBeP e BePH

Outro aspecto importante para o processo de caracterização é sobre os estados eletrônicos fundamental e excitados, bem como a relação entre esses estados com os canais de dissociação dessas moléculas. Esta investigação foi realizada no nível de teoria MRCI com um conjunto de funções de base de qualidade tripla-zeta. Dentro deste contexto, foi realizada a caracterização dos estados eletrônicos dessas moléculas através da determinação de parâmetros geométricos e vibracionais neste nível de teoria, bem como das propriedades eletrônicas dos estados fundamental e excitados.

A primeira etapa, para posterior planejamento dos cálculos, foi determinar os possíveis estados eletrônicos dos isômeros HBeP e BePH. Cálculos exploratórios no nível $CCSD(T)/\text{aug-cc-pVDZ}$ permitiram concluir que a espécie HBeP é linear e BePH angular. Com essa informação, e por meio da regra generalizada de Wigner-Witmer [91], foi possível obter os estados eletrônicos moleculares e sua correlação com os possíveis canais de dissociação da molécula. A tabela 3.34 apresenta esses estados para os dois isômeros, bem como os possíveis canais de dissociação correspondentes aos fragmentos $Be + PH$, $BeP + H$ e $HBe + P$ correlacionados da seguinte forma: $BePH \rightarrow Be + PH$; $BePH \rightarrow BeP + H$; $HBeP \rightarrow BeP + H$ e $HBeP \rightarrow HBe + P$.

Tabela 3.34: Estados eletrônicos para as espécies HBeP e BePH e os possíveis canais de dissociação de acordo com a regra de Wigner-Witmer.

Estados Moleculares do BePH $\rightarrow$	Estados de Be + PH	Estados Moleculares do BePH $\rightarrow$	Estados de BeP + H	Estados Moleculares do $\leftarrow$ HBeP	Estados de HBe + P	Estados Moleculares do $\leftarrow$ HBeP
$^3A''$	$^1S_g + ^3\Sigma^-$	$^3A''; ^5A''$	$^4\Sigma^- + ^2S_g$	$^3\Sigma^-; ^5\Sigma^-$	$^2\Sigma^+ + ^4S_u$	$^3\Sigma^-; ^5\Sigma^-$
$^1A'; ^1A''$	$^1S_g + ^1\Delta$	$^1A'; ^1A'', ^3A''; ^3A''$	$^2\Pi + ^2S_g$	$^1\Pi; ^3\Pi$	$^2\Sigma^+ + ^2D_u$	$^1,^3\Sigma^-; ^1,^3\Pi;$ $^1,^3\Delta$
$^1A'$	$^1S_g + ^1\Sigma^+$	$^1A''; ^3A''$	$^2\Sigma^- + ^2S_g$	$^3\Sigma^-; ^3\Sigma^-$	$^2\Sigma^+ + ^2P_u$	$^1,^3\Sigma^+; ^1,^3\Pi$
$^3A'; ^3A''$	$^1S_g + ^3\Pi$	$^1A'; ^1A'', ^3A'; ^3A''$	$^2\Delta + ^2S_g$	$^1\Delta; ^3\Delta$	$^2\Pi + ^4S_u$	$^3\Pi; ^5\Pi$
$^{1,2,3}A';$ $^{1,2,3}A''(2)$	$^3P_u + ^3\Sigma^-$	$^1A'; ^3A'$	$^2\Sigma^+ + ^2S_g$	$^1\Sigma^+; ^3\Sigma^+$	$^2\Pi + ^2D_u$	$^1,^3\Sigma^+; ^1,^3\Pi(2);$ $^1,^3\Delta; ^1,^3\Phi$
$^3A'(3); ^3A''(3)$	$^3P_u + ^1\Delta$	$^3A'; ^3A'', ^5A'; ^5A''$	$^4\Pi + ^2S_u$	$^3\Pi; ^5\Pi$	$^2\Pi + ^2P_u$	$^1,^3\Sigma^+; ^1,^3\Sigma^-;$ $^1,^3\Pi$

A segunda etapa foi averiguar a energia relativa dos estados em relação ao estado fundamental das moléculas HBeP e BePH através de cálculos iniciais exploratórios. Para isso, foram realizados alguns testes com cálculos *single-point* no nível CASSCF/aug-cc-pVDZ incluindo um certo número de raízes. A geometria otimizada do estado fundamental, utilizada no cálculo *single-point*, foi obtida no nível MRCI/aug-cc-pVTZ.

O teste foi iniciado com apenas quatro estados (Σ^- , Σ^+ , e dois estados Π) para cada multiplicidade. Como observou-se uma grande diferença entre essas energias suspeitou-se que pudesse haver mais estados com energias intermediárias entre eles. O número de raízes foi sendo aumentado até um valor em que as diferenças entre as energias não fossem significativas.

Chegou-se ao número de vinte e quatro estados para cada multiplicidade. Os oito primeiros estados foram comparados em ordem crescente de energia (relativa ao estado fundamental) para ambos os isômeros (Tabela 3.35).

Tabela 3.35: Energias CASSCF/aug-cc-pVDZ para os estados moleculares das espécies HBeP e BePH relativas ao estado fundamental X $^3\Sigma^-$ para o isômero HBeP (ΔE em cm^{-1}) e ao estado X $^3A''$ para o isômero BePH.

HBeP		BePH	
estado	ΔE	estado	ΔE
X $^3\Sigma^-$	0	X $^3A''$	0
a $^1\Delta$	9115	a $^1A'$	2120
b $^1\Sigma^+$	12034	b $^1A''$	2543
A $^3\Pi$	12257	A $^3A'$	13675
c $^1\Pi$	21826	B $^3A''$	20899
d $^1\Sigma^+$	36597	c $^1A''$	21267
1 $^5\Pi$	40348	d $^1A'$	24131
B $^3\Pi$	40615	1 $^5A''$	35365

Neste estudo preliminar, observa-se que o primeiro estado excitado para a espécie HBeP (a $^1\Delta$) situa-se a 9115 cm^{-1} em relação ao estado fundamental. Os dois estados seguintes (b $^1\Sigma^+$ e A $^3\Pi$), aproximadamente próximos entre si, estão a uma energia de 12034 e 12257 cm^{-1} , respectivamente. O próximo estado investigado (c $^1\Pi$) já se apresenta com energia bem alta em relação a X $^3\Sigma^-$ (21826 cm^{-1}).

Para o BePH, o primeiro estado excitado (a $^1A'$) está mais próximo do estado fundamental (2120 cm^{-1}) comparado ao seu isômero. O segundo estado excitado (b $^1A''$) está a 2543 cm^{-1} , entretanto, o terceiro estado (A $^3A'$) apresenta uma alta energia relativa ao estado X $^3A''$, 13675 cm^{-1} . O estado seguinte (B $^3A''$) já encontra-se energeticamente alto (20899 cm^{-1}). Uma observação importante é que ocorre uma inversão de estados do resultado CASSCF em relação ao cálculo MRCI; para este último método o estado X $^1A'$ foi identificado como sendo o fundamental.

Avaliando os resultados deste estudo exploratório, foram investigados no nível MRCI somente os quatro primeiros estados de mais baixa energia para ambos os isômeros. Para isto, o número de estados do cálculo CASSCF/MRCI para a espécie HBeP deverá incluir: $^3\Sigma^-$, $^3\Pi$ (para tripleto) e $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$ (para singlete), enquanto que o número de estados para a espécie BePH deverá incluir: $^3A''$, $^3A'$ (para tripleto) e $^1A'$, $^1A''$ (para singlete).

Propriedades eletrônicas e estruturais

Para os quatro primeiros estados de mais baixa energia para a espécie HBeP ($^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$ e $^3\Pi$) a tabela 3.36 apresenta para cada um deles a configuração eletrônica, a energia eletrônica molecular e a energia de transição vertical MRCI e MRCI incluindo a correção de Davidson (MRCI+Q), usando um conjunto de funções de base de qualidade tripla-zeta. No caso do átomo de berílio, utilizou-se funções de base revistas recentemente por Prascher *et al.* [102].

Tabela 3.36: Configuração eletrônica e energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI+Q para os quatro estados de menor energia da espécie HBeP, calculadas na distância de equilíbrio do estado fundamental ($X^3\Sigma^-$), bem como energia de transição T_v (em cm^{-1}).

estado	configuração eletrônica (c^2)	MRCI		estado	MRCI+Q	
		E	T_v		E	T_v
X $^3\Sigma^-$	...6 σ^2 7 σ^1 2 π_x^1 2 π_y^2 (0,88)	-0,117572	0	X $^3\Sigma^-$	-0,129646	0
a $^1\Delta$	...6 σ^2 7 σ^2 2 π_x^1 2 π_y^1 (0,43)	-0,085726	6989	a $^1\Delta$	-0,098166	6909
b $^1\Sigma^+$	...6 σ^2 7 σ^2 2 π_y^2 (0,42)	-0,061916	12215	A $^3\Pi$	-0,076847	11588
	...6 σ^2 7 σ^2 2 π_x^2 (0,42)					
A $^3\Pi$	...6 σ^2 7 σ^1 2 π_x^2 2 π_y^1 (0,81)	-0,061672	12269	b $^1\Sigma^+$	-0,075779	11823

Constata-se que os resultados incluindo a correção de Davidson apresentam valores menores (tabela 3.36), e que esta inclusão inverte a ordem energética dos estados b $^1\Sigma^+$ e A $^3\Pi$. A inversão de estados não ocorre para a transição T_e , como mostra a tabela 3.37 para resultados MRCI e MRCI+Q para esta transição.

Tabela 3.37: Energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI+Q, bem como energia de transição T_e (em cm^{-1}).

estado	MRCI		MRCI+Q	
	E	T_e	E	T_e
X $^3\Sigma^-$	-0,117572	0	-0,129646	0
a $^1\Delta$	-0,085737	6987	-0,098174	6907
A $^3\Pi$	-0,062715	12040	-0,077762	11387
b $^1\Sigma^+$	-0,061985	12200	-0,075845	11808

A tabela 3.38 apresenta os resultados para os quatro primeiros estados de menor energia para o isômero BePH (X $^1A'$, a $^3A''$, A $^1A''$ e b $^3A'$). Para cada um desses estados é apresentada a configuração eletrônica, a energia eletrônica molecular e a energia de transição T_v calculadas no nível MRCI e MRCI+Q com um conjunto de funções de base de qualidade tripla-zeta. A tabela 3.39 apresenta os resultados de energia de transição adiabática MRCI e MRCI+Q.

Tabela 3.38: Configuração eletrônica e energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI+Q para os quatro estados de menor energia da espécie BePH, calculadas na distância de equilíbrio do estado fundamental (X $^3\Sigma^-$) do HBeP, bem como energia de transição T_v (em cm^{-1}).

estado	configuração eletrônica (c^2)	MRCI		MRCI+Q	
		E	T_v	E	T_v
X $^1A'$	...7 a'^2 8 a'^2 2 a''^2 (0,79)	-0,094848	0	-0,108275	0
a $^3A''$	...7 a'^2 8 a'^2 2 a''^1 9 a'^1 (0,88)	-0,086492	1834	-0,096683	2544
A $^1A''$	...7 a'^2 8 a'^2 2 a''^1 9 a'^1 (0,81)	-0,079817	3299	-0,090839	3827
b $^3A'$	...7 a'^2 8 a'^1 2 a''^2 9 a'^1 (0,87)	-0,029078	14435	-0,040694	14832

Tabela 3.39: Energias (E+356, em u.a.) MRCI e MRCI mais a correção de Davidson (MRCI+Q), bem como energia de transição T_e (em cm^{-1}) para a molécula BePH.

estado	MRCI		MRCI+Q	
	E	T_e	E	T_e
X $^1A'$	-0,094848	0	-0,108275	0
a $^3A''$	-0,093745	242	-0,104142	907
A $^1A''$	-0,085518	2048	-0,097164	2439
b $^3A'$	-0,041562	11695	-0,053020	12127

Comparando as tabelas 3.38 e 3.39 com a 3.35, nota-se que ocorre uma inversão na ordem dos estados. No nível CASSCF o estado fundamental é $^3A''$, em contraposição ao resultado MRCI, em que o estado $^1A'$ é o fundamental. Este tipo de constatação também foi observado por Roberto-Neto e Ornellas [51] no estudo da espécie isovalente HBeN.

Para facilitar a discussão dos resultados apresentados nas tabelas 3.36, 3.37, 3.38 e 3.39, as geometrias de equilíbrio para os isômeros HBeP e BePH são exibidas na Fig. 3.14 (essas informações sobre a geometria também estão expostas mais à frente na tabela 3.40).

Figura 3.14: Parâmetros estruturais (Å) para os estados fundamental e excitados, otimizados no nível MRCI+Q/aVTZ, para os isômeros (a) HBeP e (b) BePH. Entre colchetes são apresentados os resultados RCCSD(T)/aV5Z.

Com relação às energias de transição T_v e T_e expostas nas tabelas 3.36 e 3.37, convém salientar a proximidade entre esses valores no caso da espécie linear, bem como a diferença marcante entre os mesmos parâmetros para a espécie angular (tabelas 3.38 e 3.39). Podemos explicar esse fato considerando que os valores semelhantes para as distâncias dos diferentes estados eletrônicos da molécula HBeP (Fig. 3.14a) representam que o fundo do poço das superfícies de energia potencial desses estados estão bem sobrepostos um sobre o outro, portanto as transições T_v e T_e apresentarão valores próximos (ver Fig. 3.15a). O oposto ocorre no caso da molécula BePH. Como a geometria é bem diferente entre o estado fundamental e os estados excitados (Fig. 3.14b), o fundo do poço correspondente a estes estados eletrônicos não estão sobrepostos e esta espécie apresentará diferentes valores de T_v e T_e (ver Fig. 3.15b).

Figura 3.15: Representação hipotética do corte da superfície de energia potencial para a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado dos isômeros (a) HBeP e (b) BePH

A seguir são apresentadas as tabelas 3.40 e 3.41 contendo as geometrias otimizadas e as frequências vibracionais harmônicas, respectivamente, para os isômeros HBeP e BePH, bem como para as diatômicas correspondentes a cada fragmento dos canais de dissociação. No caso dos parâmetros referentes à diatômica BeP, a comparação é feita com os dados da tabela 3.32.

Tabela 3.40: Geometrias otimizadas (r , Å; ângulo, °) no nível MRCI+Q/aug-cc-pVTZ para os estados fundamental e excitados dos isômeros HBeP e BePH, bem como para as diatômicas *HBe*, *BeP* e *PH*. Alguns resultados foram obtidos no nível RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z (entre colchetes).

	HBeP				BePH			
	X $^3\Sigma^-$	a $^1\Delta$	A $^3\Pi$	b $^1\Sigma^+$	X $^1A'$	a $^3A''$	A $^1A''$	b $^3A'$
rHBe	1,332 [1,331]	1,332 [1,330]	1,332	1,322	—	—	—	—
rBeP	2,059 [2,049]	2,052 [2,041]	2,036	1,987	1,915 [1,900]	2,079 [2,068]	1,993	2,031
rPH	—	—	—	—	1,455 [1,449]	1,434 [1,427]	1,439	1,509
$\angle$ HBeP	180,0 [180,0]	179,8 [180,0]	180,0	180,0	—	—	—	—
$\angle$ BePH	—	—	—	—	74,5 [73,2]	89,7 [88,9]	85,3	47,8

	BeP						PH			HBe
	X $^4\Sigma^-$	a $^2\Pi$	b $^2\Sigma^-$	c $^2\Delta$	d $^2\Sigma^+$	A $^4\Pi$	X $^3\Sigma^-$	a $^1\Delta$	b $^1\Sigma^+$	X $^2\Sigma^+$
rBeP	2,085 (2,073) ^a (2,082) ^b [2,070]	1,931 (1,921) ^a (1,927) ^b [1,915]	2,079 (2,074) ^a	2,073 (2,065) ^a	2,056 (2,047) ^a	1,995 (1,989) ^a	—	—	—	—
rPH	—	—	—	—	—	—	1,427 (1,422) ^c (1,423) ^d [1,424]	1,425 (1,430) ^c (1,418) ^d [1,422]	1,422	—
rHBe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,349 (1,343) ^e (1,316) ^f [1,346]

^a Comparados com os dados da tabela 3.32 corrigidos do trabalho teórico de Ornellas [122].

^b Teór. Boldyrev *et al.* [146].

^c Exp. Davies *et al.* [151].

^d Teór. Bruna *et al.* [152].

^e Exp. Knight *et al.* [148].

^f Teór. Pitarch-Ruiz *et al.* [150].

Tabela 3.41: Frequências vibracionais harmônicas (ω_e , cm^{-1} ; str, estiramento; bnd, deformação angular) no nível MRCI+Q/aug-cc-pVTZ para os estados fundamental e excitados dos isômeros HBeP e BePH, bem como para as diatômicas *HBe*, *BeP* e *PH*. Alguns resultados foram obtidos no nível RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z (entre colchetes).

ω_e	HBeP				BePH			
	X $^3\Sigma^-$	a $^1\Delta$	A $^3\Pi$	b $^1\Sigma^+$	X $^1A'$	a $^3A''$	A $^1A''$	b $^3A'$
BeP (str)	630,1 [637,9]	646,0 [652,0]	658,9	663,9	784,8 [799,5]	618,0 [628,4]	758,7	1303,4
HBe (str)	2124,2 [2152,4]	2141,2 [2153,2]	2140,1	2239,9	—	—	—	—
PH (str)	—	—	—	—	2204,2 [2236,0]	2311,2 [2350,8]	2293,9	1876,5
HBeP (bnd)	475,0 475,0 [478,6] [478,6]	467,6 — [433,6] [515,2]	468,2 468,3	440,9 440,9	— —	— —	— —	— —
BePH (bnd)	— —	— —	— —	— —	282,2 [232,5]	491,3 [495,0]	459,4	572,8

ω_e (str)	BeP						PH			HBe
	X $^4\Sigma^-$	a $^2\Pi$	b $^2\Sigma^-$	c $^2\Delta$	d $^2\Sigma^+$	A $^4\Pi$	X $^3\Sigma^-$	a $^1\Delta$	b $^1\Sigma^+$	X $^2\Sigma^+$
BeP	598,0 (617,9) ^a (586) ^b [614,3]	753,4 (766,4) ^a (770) ^b [806,6]	637,3 (639,2) ^a	632,6 (657,2) ^a	652,0 (638,6) ^a	661,0 (661,7) ^a	—	—	—	—
rPH	—	—	—	—	—	—	2347,0 (2365,2) ^c (2380) ^d [2369,3]	2368,3 (2415) ^d [2384,9]	2390,6	—
rHBe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2035,0 (2060,8) ^e (2128,6) ^f [2054,3]

^a Tab. 3.32 (corrigido de Ornellas [122]).

^b Teór. Boldyrev *et al.* [146].

^c Exp. Davies *et al.* [151].

^d Teór. Bruna *et al.* [152].

^e Exp. Knight *et al.* [148].

^f Teór. Pitarch-Ruiz *et al.* [150].

O isômero linear HBeP apresentou o estado fundamental $X\ ^3\Sigma^-$, e em 6907 cm^{-1} o primeiro estado excitado (a $^1\Delta$). Como não há resultados experimentais para serem contrastados com os nossos, uma abordagem interessante é comparar as energias de transição calculadas neste trabalho com espécies isovalentes e isoeletrônicas. A tabela 3.42 apresenta uma comparação dos valores de energia de transição para esta espécie e para a molécula isovalente HBeN e isoeletrônica CNN , ambas trabalhadas em nosso grupo.

Tabela 3.42: Energias de transição T_e (em cm^{-1}) para a espécie HBeP, bem como para a molécula isovalente HBeN, e para a molécula isoeletrônica CNN . São incluídas algumas espécies isoeletrônicas lineares que apresentam o estado fundamental $X\ ^3\Sigma^-$.

HBeP		CNN ^a		HBeN ^b	
estados	T_e	estados	T_e	estados	T_e
X $^3\Sigma^-$	0	X $^3\Sigma^-$	0	X $^3\Sigma^-$	0
a $^1\Delta$	6907	a $^1\Delta$	6859	A $^3\Pi$	8176
A $^3\Pi$	11387	b $^1\Sigma^+$	10814	a $^1\Sigma^-$	12096
b $^1\Sigma^+$	11808	A $^3\Pi$	23859	b $^1\Sigma^+$	14187
ESTADO		ISOELETRÔNICAS LINEARES			
X $^3\Sigma^-$		HAlC ^c ; HBSi ^d ; HSiC ^{+e}			

^a Alves *et al.* [153]

^b Roberto-Neto e Ornellas [51]

^c Tzeli e Mavridis [154]

^d Luke *et al.* [155]

^e Yang *et al.* [156]

Roberto-Neto e Ornellas [51] realizaram um trabalho abordando a espécie isovalente HBeN. Cálculos no nível de teoria SDCI+Q com um conjunto de funções de base de qualidade dupla-zeta indicaram que esta molécula apresenta geometria linear e o estado fundamental como sendo $^3\Sigma^-$; a 8176 cm^{-1} localizou-se o primeiro estado excitado, no caso o estado A $^3\Pi$. A molécula isoeletrônica CNN , estudada recentemente em nosso grupo no nível de teoria MRCI+Q/ CBS_{T-5} [153], também apresentou o estado fundamental $X\ ^3\Sigma^-$, mas com uma energia de transição igual a 6859 cm^{-1} para o primeiro estado excitado, a $^1\Delta$.

Há outras espécies isoeletrônicas ao HBeP que também apresentam o estado fundamental $X^3\Sigma^-$ e possuem geometria linear. Dentre essas, está a molécula $HAIC$, investigada por Tzeli *et al.* [154] através de cálculos no nível CASSCF/MRCI com bases de qualidade quadrupla-zeta. A espécie $HSiC^+$ estudada através de cálculos B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311G** realizados por Yang *et al.* [156] também apresenta as mesmas características, bem como a molécula $HBSi$, investigada por Luke *et al.* [155] com cálculos MP4SDTQ/6-31G**//HF/3-21G^(*) e por Mains *et al.* [157] com cálculos MP4SDTQ/6-31G*(6D)//HF/6-31G*(6D) (*frozen core*).

Como explicado anteriormente, outra maneira de validar nossos resultados é comparar os parâmetros geométricos e vibracionais dos isômeros HBeP e BePH calculados neste trabalho, com os mesmos parâmetros para as diatômicas correspondentes. Dessa forma, constatou-se que houve concordância entre parâmetros geométricos e vibracionais calculados neste trabalho para as espécies triatômicas com resultados experimentais e teóricos de espécies diatômicas (tabelas 3.40 e 3.41).

Para a distância HBe , a espécie HBeP apresentou $R_e = 1,332 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 2124,2 \text{ cm}^{-1}$ calculados no nível MRCI/aug-cc-pVTZ; calculamos os mesmos parâmetros no nível CCSD(T)/aug-cc-pV5Z, obtivemos os valores $R_e = 1,331 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 2152,4 \text{ cm}^{-1}$. Esses resultados também são coerentes com os determinados experimentalmente por Knight *et al.* [148], $R_e = 1,343 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 2060,8 \text{ cm}^{-1}$ para HBe , em uma matriz sólida de argônio a 4 K. Também houve coerência entre esses parâmetros com outros trabalhos teóricos. Pitarch-Ruiz *et al.* [150] realizaram cálculos CI completo obtendo uma distância internuclear de equilíbrio para o estado fundamental de $1,316 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 2128,6 \text{ cm}^{-1}$; Machado *et al.* [149] calcularam $R_e = 1,346 \text{ \AA}$ no nível MRCI/aug-cc-pV5Z.

Já para a distância internuclear BeP do isômero linear foram calculados $R_e = 2,059 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 630,1 \text{ cm}^{-1}$. Até o momento não foram encontrados trabalhos experimentais para a diatômica BeP , entretanto há coerência com trabalhos teóricos. Ornellas [122] obteve a curva de energia potencial no nível CASSCF/MRCI com aug-cc-pV5Z e calculou uma distância internuclear de $2,073 \text{ \AA}$ com uma frequência vibracional harmônica de $617,9 \text{ cm}^{-1}$ (tabela 3.32 com valores corrigidos da ref. [122]). Boldyrev *et al.* [146] calcularam $R_e = 2,082 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 586 \text{ cm}^{-1}$ no nível MRCI+Q com uma base de qualidade tripla-zeta para a mesma diatômica.

Com relação às geometrias e frequências da espécie BePH, obteve-se para a ligação PH da triatômica o valor de 1,455 Å e $\omega_e = 2204,2 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estado fundamental (calculado no nível MRCI+Q/aug-cc-pVTZ). Já para nossos resultados *coupled-cluster* com um conjunto de bases de qualidade quintupla-zeta para a mesma ligação os valores foram: $R_e = 1,449 \text{ Å}$ e $\omega_e = 2236 \text{ cm}^{-1}$.

Também há, neste caso, uma correspondência com os resultados experimentais da espécie diatômica PH. Davies *et al.* [151] determinaram $R_e = 1,422 \text{ Å}$ e $\omega_e = 2365,2 \text{ cm}^{-1}$; Ohashi *et al.* [158] obtiveram $R_e = 1,421 \text{ Å}$ e $\omega_e = 2366,8 \text{ cm}^{-1}$, e Beutel *et al.* [159] uma distância internuclear de 1,433 Å. Bruna *et al.* [152] calcularam no nível CI completo, com uma base incluindo funções f para o átomo de P, os valores de $R_e = 1,423 \text{ Å}$ e $\omega_e = 2380 \text{ cm}^{-1}$.

A ligação BeP do estado fundamental X $^1A'$ da molécula BePH apresentou $R_e = 1,915 \text{ Å}$ e $\omega_e = 784,8 \text{ cm}^{-1}$; já para o primeiro estado excitado A^3A'' os valores $R_e = 2,079 \text{ Å}$ e $\omega_e = 618,0 \text{ cm}^{-1}$. Nossos resultados RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z foram coerentes, obteve-se $R_e = 1,900 \text{ Å}$ e $\omega_e = 799,5 \text{ cm}^{-1}$ para o estado X $^1A'$, e $R_e = 2,068 \text{ Å}$ e $\omega_e = 628,4 \text{ cm}^{-1}$ para o primeiro estado excitado A^3A'' . O valor calculado por Ornellas [122] para o estado fundamental da diatômica BeP foi $R_e = 2,073 \text{ Å}$ e $\omega_e = 617,2 \text{ cm}^{-1}$ (tabela 3.32).

É interessante observar que a ligação BeP para o estado fundamental X $^3\Sigma^-$ da espécie linear HBeP de configuração eletrônica $\dots 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1$ apresentou os valores $R_e = 2,059 \text{ Å}$ e $\omega_e = 630,1 \text{ cm}^{-1}$. Esses resultados são mais próximos aos da ligação BeP do primeiro estado excitado da espécie angular BePH de configuração eletrônica semelhante $\dots 7a'^2 8a'^2 2a''^1 9a'^1$ ($R_e = 2,079 \text{ Å}$ e $\omega_e = 618,0 \text{ cm}^{-1}$).

Diagrama de energias relativas e canais de dissociação

A tabela 3.43 apresenta as energias dos fragmentos correlacionados aos canais de dissociação das espécies HBeP e BePH estudadas neste trabalho. Esses valores correspondem aos resultados CASSCF/MRCI+Q com um conjunto de funções de base de qualidade tripla-zeta, com uma única exceção para a energia do átomo de hidrogênio.

Tabela 3.43: Energias eletrônicas (E , em u.a.) para os átomos e diatômicas correspondentes aos canais de dissociação dos isômeros HBeP e BePH calculadas no nível MRCI+Q, bem como energias relativas aos canais de mais baixa energia (ΔE , em cm^{-1}) calculadas neste trabalho e experimentais (com exceção das energias da diatômica BeP).

Canais de Dissociação					
fragmento	E	fragmento	E	ΔE	Exp. ^a
Be (1S_g)	-14,618572	PH ($X^3\Sigma^-$)	-341,438811	0	0
Be (1S_g)	-14,618572	PH ($a^1\Delta$)	-341,403562	7736	7660
Be (1S_g)	-14,618572	PH ($b^1\Sigma^+$)	-341,371526	14767	15160
Be (3P_u)	-14,518158	PH ($X^3\Sigma^-$)	-341,438811	22038	21979
P (4S_u)	-340,823502	HBe ($X^2\Sigma^+$)	-15,197119	0	0
P (2D_u)	-340,770596	HBe ($X^2\Sigma^+$)	-15,197119	11612	11368
P (2P_u)	-340,736588	HBe ($X^2\Sigma^+$)	-15,197119	19075	18735
					Ref. ^b
H (2S_g)	-0,499821	BeP ($X^4\Sigma^-$)	-355,482447	0	0
H (2S_g)	-0,499821	BeP ($a^2\Pi$)	-355,480508	426	502
H (2S_g)	-0,499821	BeP ($b^2\Sigma^-$)	-355,473806	1896	1976
H (2S_g)	-0,499821	BeP ($c^2\Delta$)	-355,450174	7083	7000
H (2S_g)	-0,499821	BeP ($d^2\Sigma^+$)	-355,425114	12583	12280
H(2S_g)	-0,499821	BeP ($A^4\Pi$)	-355,421667	13340	13280

^a Referência [106].

^b Tab. 3.32 (corrigido de Ornellas [122]).

Houve boa concordância entre os valores calculados neste trabalho com os valores experimentais. Apesar de haver alguns resultados subestimados de ΔE nesta fase, o objetivo desses cálculos é obter uma relação qualitativa entre essas energias dos fragmentos separados e as energias eletrônicas moleculares de ambos os isômeros.

Como o método MRCI não é consistente em tamanho, realizamos um teste para averiguar qual o valor da energia de dissociação que é obtida por dois caminhos: um deles foi feito neste trabalho e consiste em calcular a energia de dissociação através da diferença entre a energia molecular da espécie triatômica e a soma das energias moleculares dos fragmentos separados; a outra maneira é realizar um cálculo de estrutura molecular e obter

a energia variando as distâncias internucleares da triatômica e mantendo a outra ligação fixa. Aplicamos as duas formas de se obter a energia de dissociação, a diferença entre os valores obtidos pelas duas maneiras foi de $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ no nível de teoria MRCI/aug-cc-pVTZ, e menos de $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ com um conjunto de base de qualidade quintupla-zeta. Portanto, o problema de o método não ser consistente em tamanho não chega a afetar significativamente os resultados obtidos pela metodologia adotada neste trabalho.

Combinando os dados MRCI+Q de energia de transição T_e das tabelas 3.37 e 3.39, com as energias eletrônicas dos átomos e as energias eletrônicas moleculares das diatômicas presentes na tabela 3.43 e relacionando essas informações com os possíveis canais de dissociação obtidos pela regra de Wigner-Witmer [91] (tabela 3.34), foi possível construir um diagrama (Fig. 3.16) com as energias relativas ao estado fundamental da espécie mais estável (HBeP), bem como as energias relativas dos possíveis canais de dissociação em relação à mesma referência.

Observa-se pela Fig. 3.16 que o HBeP é a espécie mais estável, apresentando uma energia 4690 cm^{-1} menor que a de seu isômero. Para BePH os dois primeiros estados excitados estão localizados em 907 cm^{-1} (a^3A'') e 2439 cm^{-1} (A^1A''). Esses estados são mais próximos do estado fundamental, se comparados com os estados excitados do isômero mais estável. O terceiro estado excitado (b^3A') encontra-se em 12127 cm^{-1} . Para HBeP, os dois primeiros estados estão localizados em 6907 cm^{-1} ($a^1\Delta$) e 11387 cm^{-1} ($A^3\Pi$), portanto mais distantes do estado fundamental, e um terceiro estado ($A^3\Pi$) em 11808 cm^{-1} .

As espécies isovalentes HBeN e HBeN também apresentam esta diferença de proximidade entre as energias, sendo porém mais pronunciadas. Antes, convém destacar que, diferentemente do isômero BePH, a molécula HBeN apresentou geometria quase-linear, discutida por Roberto-Neto e Ornellas [51]. Para a espécie HBeN os dois primeiros estados excitados encontram-se a 485 cm^{-1} ($a^3\Pi$) e 558 cm^{-1} ($A^1\Pi$), enquanto que para HBeN o primeiro estado excitado, $A^3\Pi$, encontra-se a 8176 cm^{-1} , o terceiro estado ($A^1\Sigma^-$) apresenta 12096 cm^{-1} de energia relativa.

Figura 3.16: Canais de dissociação e energias relativas (cm^{-1}) para as moléculas HBeP e BePH.

Ao contrário da espécie HBeN, a molécula HBeP não segue a regra de Walsh [160,161] que afirma que o estado fundamental de moléculas do tipo HAB com 10 ou menos elétrons de valência devem ser lineares, já que a espécie BePH possui 8 elétrons de valência. Em contrapartida, os resultados deste trabalho concordam com Bruna e Peyerimhoff [162] que notaram que moléculas ABH contendo átomos da primeiro grupo da tabela periódica possuem como isômero mais estável aquele que apresentar o átomo mais eletronegativo na extremidade da molécula.

Para o estado fundamental da espécie mais estável (HBeP), a energia necessária para a quebra da ligação hidrogênio-berílio é 8418 cm^{-1} , maior que para a quebra da ligação hidrogênio-fósforo. A dissociação via os fragmentos $H + BeP$ ocorre pelo canal de mais baixa energia (em 32346 cm^{-1}), assim como para a dissociação via $P + HBe$ (em 23928 cm^{-1}).

Para a molécula menos estável (BePH), a dissociação não ocorre da mesma maneira. A primeira rota de dissociação para o estado fundamental do BePH pela quebra da ligação berílio-fósforo, correlaciona-se com um canal em 18906 cm^{-1} . Portanto, a dissociação via o canal de mais baixa energia ($Be\ (^1S_g) + PH\ (X\ ^3\Sigma^-)$ em 11170 cm^{-1}) só acontecerá através de um cruzamento da superfície envolvendo o estado fundamental de BePH e os fragmentos correlacionados a ele, e a superfície que conecta o primeiro estado excitado da espécie BePH (a $^3A''$) com os respectivos fragmentos. Esta molécula só irá se dissociar a energias superiores a 11170 cm^{-1} ($\approx 32\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), ou seja, trata-se de uma via de dissociação provável de ocorrer.

Outro caminho é via os fragmentos $H + BeP$, em que a dissociação do estado fundamental do BePH pela quebra da ligação hidrogênio-berílio ocorre numa energia maior (9175 cm^{-1}) se comparado com a quebra da ligação berílio-fósforo. A dissociação pelo canal de mais baixa energia também ocorrerá com um cruzamento de duas superfícies, uma conectando o canal de maior energia ($H(^2S_g) + BeP(a\ ^2\Pi)$, em 28081 cm^{-1}) ao estado fundamental e outro conectando o canal de menor energia ($H(^2S_g) + BeP\ (X\ ^4\Sigma^-)$, a 27656 cm^{-1}) a um estado molecular excitado de alta energia. Esta via de dissociação só ocorrerá para energias superiores a $79\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, menos provável de ocorrer em relação à dissociação pela quebra da ligação berílio-fósforo.

Pelo conjunto de informações acumuladas num diagrama de energia como o apresentado na Fig. 3.16, percebe-se a importância de uma investigação como essa na caracterização de espécies triatômicas na qual dados sobre a estabilidade relativa, bem como as energias para os vários canais de dissociação da molécula são fornecidos oferecendo uma ampla visão a respeito de sistemas químicos como esses.

Capítulo 4

Conclusão

Este trabalho investigou uma série de haletos de berílio, realizando uma descrição completa e acurada das curvas de energia potencial relativística e não relativística para três haletos de berílio (BeCl, BeBr e BeI), oferecendo uma visão mais clara sobre regiões da curva de difícil acesso experimental. No geral, esses haletos apresentam poucos resultados experimentais, ou mesmo uma quantidade limitada de informações devido às restrições impostas por características inerentes a esses sistemas. Um exemplo, é o caso das transições eletrônicas, já que a interpretação e atribuição do espectro apresenta desafios devido à superposição de bandas ser elevada no espectro eletrônico desses compostos. Neste trabalho, nós propusemos uma nova atribuição considerando estados eletrônicos que não foram identificados experimentalmente, como o caso do estado $B\ ^2\Pi$ para as três diatômicas. Os cálculos das probabilidades de transição, fatores de Franck-Condon e tempos de vida radiativa complementaram a análise das transições eletrônicas. A validação de nossos cálculos foi feita pela comparação com parâmetros experimentais, ou mesmo obtidos por outros trabalhos teóricos de estrutura eletrônica, sendo os resultados muito bons. A consideração de efeitos relativísticos, além de elevar o nível do trabalho ao estado da arte, amplia a compreensão relativa principalmente às transições eletrônicas, oferecendo explicações para resultados experimentais controversos. Observa-se, por exemplo, nas curvas relativísticas que a presença de novos cruzamentos evitados entre os estados Ω fazem desaparecer alguns estados ligados que antes apresentavam alguns poucos níveis vibracionais. Este é o caso do estado $C\ ^2\Sigma^+$, que na curva relativística se manteve apenas com um nível vibracional, relativo à energia do ponto zero, no caso da molécula BeCl, mas que desapareceu no caso da espécie BeBr. Na molécula BeI, este mesmo estado já se apresenta como não ligado na curva não relativística. Para esta última diatômica, a consideração dos efeitos relativísticos mostra que o estado $A\ ^2\Pi_{3/2}$ apresenta um poço raso, com apenas o nível vibracional

relativo à energia do ponto zero, o que explica a ausência de resultados experimentais. Já a ligação química para cada estado eletrônico nessas diatômicas pôde ser amplamente investigada através da função momento de dipolo. Pela amplitude observada da curva de momento de dipolo do estado fundamental, foi possível concluir que essas espécies são polares e exibem um caráter covalente, e que a polaridade diminui do BeCl ao BeI. Já no caso das espécies triatômicas (HBeP e BePH), foi possível estimar dados referentes à termoquímica e cinética da isomerização. Nossos cálculos indicaram, por exemplo, que a 25°C a espécie mais estável (HBeP) levaria 14 dias para ser obtida, logo a reação deveria ser realizada a altas temperaturas. Valores acurados para propriedades como energia de atomização e calor de formação, foram obtidas pela primeira vez na literatura. A construção de um diagrama de energia relacionando as energias de transição T_e , as energias dos fragmentos correspondentes à dissociação dessas espécies triatômicas e a correspondência entre os possíveis canais de dissociação obtidos pela regra de Wigner-Witmer, reúne um conjunto amplo de informações importantes sobre essas espécies e poderá contribuir com estudos futuros que abordem sistemas semelhantes.

Referências Bibliográficas

- [1] P. F. Bernath, *Science* **324**, 1526 (2009).
- [2] J. M. Merritt, V. E. Bondybey e M. C. Heaven, *Science* **324**, 1548 (2009).
- [3] M. Kuschner, *Environ. Health Perspect.* **40**, 101 (1981).
- [4] www.chemicalregister.com/Beryllium/Suppliers/pid31886.htm; Acesso: 01 Set. 2010.
- [5] IARC, *IARC monographs* **58**, 41 (1993).
- [6] D. Middleton e P. Kowalski, *Int. J. Public Health* **7**, 115 (2010).
- [7] 11th Report on Carcinogens, U.S. Department on Health and Human Services, Rev. 2005, ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s022bery.pdf; Acesso: 01 Set. 2010.
- [8] K. Kreiss, G. A. Day e C. R. Schuler, *Ann. Rev. Public Health* **28**, 259 (2007).
- [9] E. Hong-Geller, *J. Occ. Env. Hyg.* **6**, 727 (2009).
- [10] D. M. Hollins, M. A. McKinley, C. Williams, A. Wiman, D. Fillos, P. S. Chapman e A. K. Madl, *Critic. Rev. Toxic.* **39**, 1 (2009).
- [11] K. J. Cummings, A. B. Stefaniak, M. A. Virji e K. Kreiss, *Environ. Health Perspect.* **117**, 1250 (2009).
- [12] V. E. Bondybey e J. H. English, *J. Chem. Phys.* **80**, 568 (1984).
- [13] J. M. Merritt, A. L. Kaledin, V. E. Bondybey e M. C. Heaven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4006 (2008).
- [14] K. Patkowski, V. Spirko e K. Szalewicz, *Science* **326**, 1382 (2009).
- [15] M. El Khatib, G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, W. Helal, T. Leininger, L. Tenti e C. Angeli, *J. Phys. Chem. A*, in prelo (2014).
- [16] W. Helal, S. Evangelisti, T. Leininger e A. Monari, *Chem. Phys. Lett.* **568**, 49 (2013).
- [17] Materion Corporation, <http://investor.shareholder.com/materion/releasedetail.cfm?ReleaseID=853748>; Acesso: 22 Jun. 2014.

- [18] Materion Corporation, <http://investor.shareholder.com/materion/releasedetail.cfm?ReleaseID=796984>; Acesso: 22 Jun. 2014.
- [19] PLANT Advancing Canadian Manufacturing, <http://www.plant.ca/general/companies-link-on-lithium-beryllium-hydrides-technologies-4390/>; Acesso: 27 Ago. 2010.
- [20] L. L. Snead e S. J. Zinkle, *AIP Conference Proceedings* **746**, 768 (2005).
- [21] P. Das e A. Ray, *Phys. Rev. C* **71**, 025801 (2005).
- [22] J. He, K. Wu, R. Sa, Q. Li e Y. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 051901 (2010).
- [23] P. Sorokin, A. Fedorov e L. Chernozatonskii, *Phys. Solid State* **48**, 398 (2006).
- [24] P. Zhang e V. H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 056403 (2002).
- [25] R. Mattes, K.-F. Tebbe, H. Neidhard e H. Rethfeld, *J. Less Common Metals* **47**, 29 (1976).
- [26] L. A. J. Garvie, P. R. Buseck e P. Rez, *J. Solid State Chem.* **133**, 347 (1997).
- [27] F. R. Ornellas e A. R. S. Valentim, *J. Phys. Chem.* **98**, 12570 (1994).
- [28] L. M. Molina, M. J. López, I. Cabria, J. A. Alonso e N. H. March, *Phys. Rev. B* **72**, 113414 (2005).
- [29] H. Lee, B. Huang, W. Duan e J. Ihm, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 143120 (2010).
- [30] Y.-H. Kim, Y. Zhao, M. J. Heben e S. B. Zhang, Generalized Kubas Complexes as a Novel Means for Room Temperature Molecular Hydrogen Storage, in *Materials for Hydrogen Storage 2004*, Editado por M. J. Heben, I. M. Robertson, R. Stumpf e T. Vogt, volume 837, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2005.
- [31] H. Lee, B. Huang, W. Duan e J. Ihm, *J. Appl. Phys.* **107**, 084304 (2010).
- [32] T. Ohtsuki, H. Yuki, M. Muto, J. Kasagi e K. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 112501 (2004).
- [33] T. Ohtsuki, K. Masumoto, K. Ohno, Y. Maruyama, Y. Kawazoe, K. Sueki e K. Kikuchi, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3522 (1996).
- [34] Y. Shigeta e K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **123**, 131101 (2005).
- [35] O. Maksimov, *Rev. Adv. Mat. Sci.* **9**, 178 (2005).
- [36] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt e H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).

- [37] W. C. Tsai, C. L. Cheng, T. T. Chen, Y. F. Chen, Y. S. Huang, F. Firszt, H. Męczyńska, A. Marasek, S. Łęgowski e K. Strzakołowski, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 121918 (2006).
- [38] A. Waag, F. Fischer, K. Schüll, T. Baron, H.-J. Lugauer, T. Litz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim, G. Reuscher e G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 280 (1997).
- [39] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. Litz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim e U. Lunz, *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 645 (1997).
- [40] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Moller e G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* **80**, 792 (1996).
- [41] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández e A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **55**, 14043 (1997).
- [42] K. Clark, E. Maldonado, P. Barrios, G. F. Spencer, R. T. Bate e W. P. Kirk, *J. Appl. Phys.* **88**, 7201 (2000).
- [43] K. Clark, E. Maldonado e W. P. Kirk, *J. Appl. Phys.* **103**, 064516 (2008).
- [44] J. M. Khoshman, A. Khan e M. E. Kordesch, *J. Appl. Phys.* **101**, 103532 (2007).
- [45] A. Tuleushev, V. Volodin e Y. Tuleushev, *JETP Lett.* **78**, 440 (2003), 10.1134/1.1633313.
- [46] A. C. Andreello e C. R. Appoloni, *Braz. Arch. Biol. Technol.* **53**, 179 (2010).
- [47] P. Schuller, A. Iroume, D. E. Walling, H. B. Mancilla, A. Castillo e R. E. Trumper, *J. Env. Qual.* **35**, 1756 (2006).
- [48] C. G. Wilson, R. A. Kuhnle, D. D. Bosch, J. L. Steiner, P. J. Starks, M. D. Tomer e G. V. Wilson, *J. Soil Water Conserv.* **63**, 523 (2008).
- [49] S. A. Fitzgerald, J. V. Klump, P. W. Swarzenski, R. A. Mackenzie e K. D. Richards, *Env. Sci. & Tech.* **35**, 300 (2001).
- [50] J. Zhu e C. R. Olsen, *J. Env. Radioact.* **100**, 192 (2009).
- [51] O. Roberto-Neto e F. R. Ornellas, *J. Phys. Chem.* **98**, 81 (1994).
- [52] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Inc., 5^a edição, 2000.
- [53] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Inc., 1996.

- [54] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1^a edição, 1995.
- [55] W. S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, 1989.
- [56] P. Bernath, *Electronic Spectroscopy of Diatomic Molecules*, em *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, cap. 16, chapter Electronic Spectroscopy of Diatomic Molecules, John Wiley & Sons, 2003.
- [57] R. Custodio, J. R. S. Politi, M. Segala, R. L. A. Haiduke e M. Cyrillo, *Química Nova* **25**, 159 (2002).
- [58] W. T. Zemke e W. C. Stwalley, *QCPE Bull.* **4**, 79 (1981).
- [59] J. W. Cooley, *Mathematics of Computation* **15**, 363 (1961).
- [60] F. Caruso e V. Oguri, *Rev. Bras. de Ensino de Fis.* **36**, 2310 (2014).
- [61] A. Hinchliffe, *Molecular Modelling for Beginners*, Wiley, 2003.
- [62] M. Mueller, *Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*, Springer, 2001.
- [63] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic, Molecular and Quantum-physics*, Advanced texts in physics, Springer, 2006.
- [64] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 2^a edição, 2007.
- [65] R. Eisberg e R. Resnick, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*, Wiley, 1974.
- [66] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons Ltd., 2^a edição, 2004.
- [67] P. Atkins e R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 4^a edição, 2008.
- [68] C. Zener, *Phys. Rev.* **36**, 51 (1930).
- [69] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [70] H. Eyring, J. Walter e G. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 1945.
- [71] V. Y. Frenkel', *Sov. Phys. Usp.* **22**, 580 (1979).

- [72] M. Reiher e A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*, Wiley, 2009.
- [73] K. G. Dyall e K. Faegri, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford University Press, USA, 2007.
- [74] L. Pauling e E. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics: With Applications to Chemistry*, Dover Books on Physics, Dover Publications, 1985.
- [75] T. Helgaker, P. Jørgensen e J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [76] J. P. Lowe e K. A. Peterson, *Quantum Chemistry*, Elsevier Academic Press, 2006.
- [77] K. A. Peterson, D. E. Woon e T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- [78] D. E. Woon e T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [79] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [80] K. A. Peterson e J. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [81] K. A. Peterson e K. E. Yousaf, *J. Chem. Phys.* **133**, 174116 (2010).
- [82] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll e M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [83] D. Feller, K. A. Peterson e T. D. Crawford, *J. Chem. Phys.* **124**, 054107 (2006).
- [84] N. H. Morgon e K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Livraria da Física - USP, 2007.
- [85] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople e M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [86] T. J. Lee e P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **36**, 199 (1989).
- [87] C. D. Sherrill, Some Comments on the Davidson Correction, Universidade de Georgia, <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/davidcorr/davidcorr.html>; Acesso: 20 Set. 2010.
- [88] C. D. Sherrill, An Introduction to Configuration Interaction Theory, Universidade de Georgia, http://www.ccqc.uga.edu/lec_top/ci/node21.html; Acesso: 15 Set. 2010.
- [89] W. J. Moore, *Físico-Química*, volume II, Editora Edgard Blücher Ltda., 1958.

- [90] J. D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Co., 1988.
- [91] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, 1950.
- [92] H. Lefebvre-Brion e R. W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier Academic Press, 2004.
- [93] A. P. de Lima Batista, A. G. Sampaio de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, *J. Phys. Chem. A* **115**, 8399 (2011).
- [94] M. Larsson, *Astron. Astrophys.* **128**, 291 (1983).
- [95] N. Honjou, *Comp. Theor. Chem.* **978**, 138 (2011).
- [96] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., 1990.
- [97] E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen e R. W. Nicholls, *J. Mol. Spectr.* **80**, 249 (1980).
- [98] J. B. Tatum, *Astrophys. J. Suppl.* **14**, 21 (1967).
- [99] S. S. L. Surana, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **13**, 480 (1975).
- [100] P. D. Kleinschmidt e D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* **68**, 2819 (1978).
- [101] C. Bahrini, S. Douin, Z. B. Lakhdar, J. Rostas e G. Taïeb, *AIP Conference Proceedings* **935**, 176 (2007).
- [102] B. Prascher, D. Woon, K. Peterson, T. Dunning e A. Wilson, *Theor. Chem. Acc.* **128**, 69 (2011).
- [103] D. E. Woon e J. Thom H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [104] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Küppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang e A. Wolf, MOLPRO, version 2009.1, um programa de pacotes ab initio, Relatório técnico, Molpro quantum chemistry package, 2009, <http://www.molpro.net>.

- [105] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles e P. Palmieri, *Mol. Phys.* **98**, 1823 (2000).
- [106] H. P. Palenius, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, in *NIST Standard Reference Database*, Editado por R. D. Johnson III, number 101 in Release 15a, National Institute of Standards and Technology, <http://cccbdb.nist.gov/>, 2010.
- [107] R. Colin, M. Carleer e F. Prevot, *Can. J. Phys.* **50**, 171 (1972).
- [108] W. R. Fredrickson e E. H. J. Martin, *Phys. Rev.* **46**, 454 (1934).
- [109] M. M. Novikov e L. N. Tunitskii, *Opt. Spectr.* **8**, 396 (1960).
- [110] M. P. Varma e B. L. Jha, *Indian J. Phys.* **53B**, 258 (1979).
- [111] M. Vasiliu, D. Feller, J. L. Gole e D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **114**, 9349 (2010).
- [112] M. Carleer, B. Burtin e R. Colin, *Can. J. Phys.* **55**, 582 (1977).
- [113] D. Hildenbrand e L. P. Theard, *J. Chem. Phys.* **50**, 5350 (1969).
- [114] C. L. Beckel, M. Shafi e R. Engelke, *J. Mol. Spectr.* **40**, 519 (1971).
- [115] M. Farber e R. D. Srivastava, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **70**, 1581 (1974).
- [116] J. C. B. de Lima e F. R. Ornellas, *J. Mol. Spectr.* **283**, 22 (2013).
- [117] J. C. B. de Lima e F. R. Ornellas, *J. Mol. Spectr.* **295**, 1 (2014).
- [118] B. H. Lengsfeld e B. Liu, *J. Chem. Phys.* **77**, 6083 (1982).
- [119] N. Honjou, *J. Mol. Struc.: THEOCHEM* **939**, 59 (2010).
- [120] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, H. Partridge e R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **84**, 5025 (1986).
- [121] F. R. Ornellas e S. Iwata, *Chem. Phys.* **232**, 95 (1998).
- [122] F. R. Ornellas, *J. Phys. B: At., Mol. & Opt. Phys.* **42**, 185102 (2009).
- [123] T. V. Tiago, W. Hermoso e F. R. Ornellas, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 383 (2010).
- [124] J. Singh e Prabhuram, *J. Pure Appl. Phys.* **13**, 133 (1975).
- [125] M. Pelegrini, C. S. Vivacqua, O. Roberto-Neto, F. R. Ornellas e F. B. C. Machado, *Brazilian J. Phys.* **35**, 950 (2005).

- [126] P. J. Dagdigian, H. W. Cruse e R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **60**, 2330 (1974).
- [127] Y. P. Reddy e P. T. Rao, *Curr. Science* **36**, 399 (1967).
- [128] Y. P. Reddy e P. T. Rao, *J. Phys. B: Proc. Phys. Soc.* **1**, 482 (1968).
- [129] B. R. Reddy, Y. P. Reddy e P. T. Rao, *J. Phys. B: At. and Mol. Phys.* **3**, L1 (1970).
- [130] M. Carleer, M. Herman e R. Colin, *Can. J. Phys.* **53**, 1321 (1975).
- [131] R. R. Reddy, A. S. R. Reddy e V. K. Reddy, *Can. J. Phys.* **63**, 31 (1975).
- [132] J. L. Tech, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A: Phys. Chem.* **67A**, 505 (1963).
- [133] N. E. Kuz'menko e L. V. Chumak, *J. Quant. Spectr. Radiat. Trans.* **35**, 419 (1986).
- [134] C. Bahrini, F. Auge-Rochereau, J. Rostas e G. Taieb, *Chem. Phys.* **330**, 130 (2006).
- [135] P. S. Murty e P. T. Rao, *Curr. Science* **38**, 187 (1969).
- [136] P. S. Murty e P. T. Rao, *Curr. Science* **38**, 537 (1969).
- [137] P. Murty e P. Rao, *Proc. Royal Irish Acad.* **72A**, 71 (1972).
- [138] M. Carleer e R. Colin, *Can. J. Phys.* **55**, 129 (1977).
- [139] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, volume III, Circular of the National Bureau of Standards, 1958.
- [140] W.-Z. Li, J.-B. Cheng, Q.-Z. Li, B.-A. Gong e J.-Z. Sun, *Int. J. Quant. Chem.* **110**, 1857 (2010).
- [141] S. A. McDowell, *J. Mol. Struc.: THEOCHEM* **593**, 33 (2002).
- [142] A. Zaidi, S. Lahmar, Z. B. Lakhdar, P. Rosmus e G. Chambaud, *Chem. Phys.* **321**, 4 (2006).
- [143] F. E. Penotti, *J. Chem. Phys.* **136**, (2012).
- [144] Y. Chen, F. Peng, Y. Yan, Z. Wang, C. Sun e Y. Ma, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13879 (2013).
- [145] K. A. Peterson e J. Thom H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [146] A. I. Boldyrev, N. Gonzales e J. Simons, *J. Phys. Chem.* **98**, 9931 (1994).
- [147] A. I. Boldyrev e J. Simons, *J. Phys. Chem.* **97**, 6149 (1993).
- [148] J. L. B. Knight, J. J. M. Brom e J. W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **56**, 1152 (1972).

- [149] F. B. C. Machado, O. Roberto-Neto e F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **284**, 293 (1998).
- [150] J. Pitarch-Ruiz, J. Sánchez-Marin, A. M. Velasco e I. Martin, *J. Chem. Phys.* **129**, 054310 (2008).
- [151] P. B. Davies, D. K. Russell e B. A. Thrush, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 280 (1975).
- [152] P. J. Bruna, G. Hirsch, S. D. Peyerimhoff e R. J. Buenker, *Mol. Phys.* **42**, 875 (1981).
- [153] T. V. Alves, Y. Alexandre Aoto e F. R. Ornellas, *Mol. Phys.* **108**, 2061 (2010).
- [154] D. Tzeli e A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1175 (2001).
- [155] B. T. Luke, J. A. Pople, M. B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar e P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 270 (1986).
- [156] J. Yang, J. Qi, M. Chen, Q. Zhang e C. Au, *Int. J. Mass Spectrom.* **272**, 165 (2008).
- [157] G. J. Mains, C. W. Bock e M. Trachtman, *J. Phys. Chem.* **93**, 1745 (1989).
- [158] N. Ohashi, K. Kawaguchi e E. Hirota, *Int. J. Mass Spectrom.* **103**, 337 (1984).
- [159] M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov e E. H. Fink, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 183 (1996).
- [160] R. J. Buenker e S. D. Peyerimhoff, *Chem. Rev.* **74**, 127 (1974).
- [161] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **468**, 2266 (1953).
- [162] P. J. Bruna e S. D. Peyerimhoff, *Adv. Chem. Phys.* **50**, 171 (1972).

Súmula Curricular

- DADOS PESSOAIS

Nome: José Carlos Barreto de Lima

Local e data de nascimento: Tremembé - SP, 21 de junho de 1979

- EDUCAÇÃO

▷ **Colégio Técnico de Taubaté**, Técnico em Química, Taubaté - SP, 1998.

▷ **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas - SP, 2004.

Graduação (Bacharelado em Química - Instituto de Química - UNICAMP)

- Iniciação Científica:

Desenvolvimento de conjuntos de base usando expressões polinomiais e com efeitos relativísticos empregadas no estudo de propriedades eletrônicas.

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon, 2004. Bolsa CNPq/PIBIC. Unicamp.

Estudo teórico, em fase gasosa, do mecanismo de reação da redução de ácidos carboxílicos utilizando o borohidreto de sódio e ácido sulfúrico como eletrófilo.

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon, 2005. Bolsa CNPq/PIBIC. Unicamp.

▷ **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas - SP, 2005.

Graduação (Licenciatura Plena em Química - Instituto de Química - UNICAMP)

▷ **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas - SP, 2008.

Mestrado em Química - Instituto de Química - UNICAMP

Estudo teórico do mecanismo da reação de redução do ácido etanóico, em fase condensada, utilizando o borohidreto de sódio e um eletrófilo.

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon, 2008, Bolsa CNPq. Unicamp.

- FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

6th MOLCAS Workshop. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2010.

- OCUPAÇÃO

Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico.

Instituto Federal de São Paulo, IFSP - Campus Suzano - SP.

- PUBLICAÇÕES

▷ A theoretical contribution to the characterization of the low-lying electronic states of BeBr including spin-orbit effects. de Lima, J. C. B. e Ornellas, F. R. *J. Mol. Spectr.*, 295, 1 (2014).

▷ The low-lying electronic states of BeCl: Potential energy curves, transition moments, transition probabilities, and radiative lifetimes. de Lima, J. C. B. e Ornellas, F. R. *J. Mol. Spectr.*, 283, 22 (2013).

▷ A theoretical study of SnF^{2+} , $SnCl^{2+}$, and SnO^{2+} and their experimental search. de Lima Batista, A. P., de Lima, J. C. B. e Ornellas, F. R. *J. Chem. Phys.*, 137, 154302 (2012).

▷ Comparação entre métodos compostos no cálculo de afinidades por próton e elétron em sistemas moleculares. de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. *Química Nova*, 33, 195 (2010).

- Congressos e Simpósios

- ▷ 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.
- ▷ XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011.
- ▷ III Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, 2010.
- ▷ 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
- ▷ XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009.
- ▷ XIV Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2008.
- ▷ 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- ▷ XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007.
- ▷ I Congresso de Extensão Universitária da UNICAMP, 2006.
- ▷ XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2005.
- ▷ XII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2004.
- ▷ XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2003.

- Resumos em Congressos

▷ de Lima, J. C. B. e Ornellas, F. R. Caracterização dos estados excitados dos isômeros HBeP e BePH. 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2012.

▷ de Lima, J. C. B. e Ornellas, F. R. Spectroscopic and Structural Properties of the Dication SnF^{2+} . XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Ouro Preto - MG, 2011.

▷ de Lima, J. C. B.; Ornellas, F. R. Estudo MRCI das novas espécies HBeP e BePH: propriedades termodinâmicas, estruturais e frequências harmônicas. III Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Brasília - DF, 2010.

▷ de Lima, J. C. B. e Ornellas, F. R. Cálculo acurado da entalpia de formação da molécula BePH. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2010.

▷ de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. Cálculo da energia molecular de estados de transição pelo método composto CBS-QB3 para o estudo do mecanismo de reações. XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas - MG, 2009.

▷ de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. Uso do método composto CBS-QB3 na análise de mecanismos de reações em fase gasosa e em fase condensada. XIV Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, São José dos Campos - SP, 2008.

▷ de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. Estudo do mecanismo da reação de redução do ácido etanóico utilizando borohidreto de sódio e um eletrólito. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - MG, 2007.

▷ de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. Estudo do mecanismo da reação de redução do ácido etanóico utilizando borohidreto de sódio e um eletrólito. XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas - MG, 2007.

▷ de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. Estudo teórico do mecanismo da reação de redução de ácidos carboxílicos utilizando o borohidreto de sódio e um eletrólito. XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas - SP, 2005.

▷ de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. Desenvolvimento de conjuntos de funções de base usando expressões polinomiais sem e com efeitos relativísticos empregadas no estudo de propriedades eletrônicas. XII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas - SP, 2004.

▷ de Lima, J. C. B. e Morgon, N. H. Análise, através da função peso, do efeito relativístico em conjuntos de funções de base. XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambú - MG, 2003.