

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

João Gabriel Farias Romeu

**Dicátions diatômicos contendo metais de transição:  
Estrutura eletrônica, espectroscopia, termoquímica e  
reatividade**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data de depósito:

05/04/2023

João Gabriel Farias Romeu

**Dicátions diatômicos contendo metais de transição:  
Estrutura eletrônica, espectroscopia, termoquímica e  
reatividade**

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

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

R763d Romeu, João Gabriel Farias  
Dicátions diatômicos contendo metais de transição: estrutura eletrônica, espectroscopia, termoquímica e reatividade / João Gabriel Farias Romeu. - São Paulo, 2023.  
187 p.

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

1. Dicátions diatômicos. 2. Química quântica. 3. Metais de transição. 4. Espectroscopia molecular. 5. Cinética química. I. T. II. Ornellas, Fernando Rei, orientador.



Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

"Dicátions diatômicos contendo metais de transição: estrutura eletrônica, espectroscopia, termoquímica e reatividade"

## **JOÃO GABRIEL FARIAS ROMEU**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - no Programa de Química.

---

**Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas**  
(Orientador e Presidente)

**APROVADO(A) POR:**

---

**Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga**  
IQ - USP

---

**Prof. Dr. Amaury Augusto de Almeida**  
IAG - USP

---

**Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado**  
ITA

**SÃO PAULO**  
**17 de maio de 2023**

*Aos meus pais e ao meu irmão.*

# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Armando e Fátima, e ao meu irmão, Luis Philipe, por todo o amor, carinho, incentivo e exemplos. Toda a minha trajetória pessoal e acadêmica foi Este suporte foi essencial para a minha jornada, que resultou na realização deste trabalho.

Ao meu professor de Química do Ensino Médio, Maurício, cujo exemplo, empenho e incentivo me motivaram a ser um cientista e me ajudaram a ingressar no curso de Química.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, por ter me dado a oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa na Iniciação Científica, confiado no meu trabalho e me orientado por mais de oito anos, até o final do Doutorado. Por todas as discussões, conselhos, orientação, ajuda nos cálculos e apoio durante todo esse processo, incluindo o incentivo na minha decisão de cursar o Bacharelado em Física, concomitantemente ao Doutorado.

Aos colegas de laboratório, Gabriel, Ricardo, Paulo, Levi, Matheus, Tiago e Antônio, pela amizade, pelas ajudas com as atividades do laboratório desde o meu primeiro dia, pelas discussões e companhia.

Aos meus amigos de curso, Amanda, Alessandra, André, Bruna, Elisa, Gabriel, Isabela, Larissa, Lucas, Stephanie e muitos outros que não foram citados. Obrigado pela amizade, pelas ajudas com os estudos, por tornarem o ambiente universitário mais acolhedor e descontraído. Mesmo com os diferentes caminhos tomados e independente da distância, o sentimento continua.

Aos amigos fora do curso que fiz durante minha experiência universitária, Rodrigo, Lucas, Pedro, Guilherme e muitos outros, pela amizade, apoio, companhia e momentos de descontração.

Aos meus tios, Glória, Marco, Luzinete e Paulo, meus primos, Clara, Isabel, Thiago, Diego e Mariana, pela presença, apoio e incentivo.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo,

pelo suporte e contribuição na minha formação acadêmica.

À banca, pela disponibilidade, atenção e contribuição à tese.

Às agências de fomento, FAPESP pelas bolsas de Doutorado Direto (2018/14845-6) e Iniciação Científica (2016/04698-0) e CNPq pela bolsa de Doutorado (142286/2018-4) e pelo suporte ao grupo de pesquisa.

*"O cientista não é a pessoa que dá as respostas certas, mas quem faz as perguntas certas."*

**Claude Levi-Strauss**

*"O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são."*

**Aristóteles**



## Resumo

Romeu, J. G. F. **Dicátions diatômicos contendo metais de transição: Estrutura eletrônica, espectroscopia, termoquímica e reatividade.** 2023. 187 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho teve como objetivos principais a caracterização espectroscópica e da estrutura eletrônica de dicátions diatômicos contendo metais de transição e o estudo cinético de reações de transferência de carga  $M^{2+} + X \rightarrow M^+ + X^+$ , em que M é um metal de transição. Foram estudados os sistemas  $ScS^{2+}$ ,  $VX^{+,2+}$  ( $X = Ar, Kr$ ) e  $YH^{2+}$  ( $Y = Sc, V, Cr, Mn, Cu$ ) usando as metodologias SA-CASSCF e icMRCI+Q, consideradas como o estado da arte na química computacional, e um conjunto de bases de qualidade quártupla-zeta. Os estados eletrônicos  $\Lambda + S$  associados aos canais de dissociação de menor energia desses dez sistemas foram caracterizados, obtendo as distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), parâmetros vibracionais ( $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ) e de dissociação ( $D_e$ ), além de outras propriedades. Também foram incluídos os efeitos relativísticos spin-órbita na obtenção dos estados  $\Omega$  para avaliar alterações nos perfis energéticos dos estados eletrônicos. Os momentos de dipolo e as transições eletrônicas foram analisadas, assim como também foram calculados os coeficientes de emissão espontânea de Einstein e os tempos de vida radiativos dos estados, quantificando as probabilidades de transição. Os sistemas  $ScS^{2+}$ ,  $VAr^{2+}$  e  $VKr^{2+}$  foram caracterizados pela primeira vez na literatura e os resultados obtidos aqui devem auxiliar futuras investigações experimentais e teóricas que possam ser feitas nesses e em sistemas similares. Para os demais, há poucos estudos e poucas informações experimentais e teóricas disponíveis na literatura, algumas das quais foram corroboradas com este trabalho e aprimoradas com novas informações e análises feitas aqui. No caso do  $VAr^+$  e  $VKr^+$ , nosso estudo obteve estados eletrônicos intermediários que dificilmente seriam detectados experimentalmente, além de ter confirmado o padrão de fotoabsorção determinado experimentalmente. No caso do  $ScH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$  e  $MnH^{2+}$ , as curvas de energia potencial também estiveram de acordo com outro estudo

teórico, que focou apenas no primeiro canal de dissociação ligado, enquanto conseguimos descrever outros estados eletrônicos não contemplados anteriormente. Para o  $\text{CuH}^{2+}$ , esse perfil energético foi obtido pela primeira vez e evidenciou possíveis inconsistências de outro estudo teórico desse sistema. A caracterização dos dicátions diatômicos dos cinco monohidretos estudados permitiu analisar a cinética das reações do tipo  $\text{Y}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Y}^+ + \text{H}^+$ , cujas probabilidades de ocorrência se mostraram bem maiores quando os estados repulsivos cruzaram os estados ligados a distâncias até  $20 a_0$ . Mesmo assim, somente para o  $\text{CuH}^{2+}$  as seções de choque se mostraram altas o suficiente para ocorrer esse tipo de transferência, enquanto nos demais as probabilidades foram relativamente baixas. Assim, a alta confiabilidade na metodologia utilizada e nos resultados apresentados e comparados, quando foi o caso, fazem deste trabalho uma importante referência para futuros estudos teóricos e experimentais da espectroscopia e cinética envolvendo esses compostos desafiadores.

**Palavras-chave:** Química quântica, Química computacional, Métodos *ab initio*, Espectroscopia molecular, Cinética química, Dicátions diatômicos, Metais de transição.

# Abstract

Romeu, J. G. F. **Diatomic dications containing transition metals: Electronic structure, spectroscopy, thermochemistry, and reactivity.** 2023. 187 p. Ph.D. Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The main goals of this work were the spectroscopic and the electronic structure characterizations of diatomic dications containing transition metals and the kinetic studies of the charge transfer reactions  $M^{2+} + X \rightarrow M^+ + X^+$ , where M is a transition metal atom. The systems studied were  $ScS^{2+}$ ,  $VX^{+,2+}$  ( $X = Ar, Kr$ ) and  $YH^{2+}$  ( $Y = Sc, V, Cr, Mn, Cu$ ), using the SA-CASSCF and icMRCI+Q methodologies, considered as the state-of-the-art in the computational chemistry, and a quintuple-zeta quality basis sets. The  $\Lambda + S$  electronic states associated to the lowest-lying dissociation channels of these ten systems were characterized, obtaining equilibrium internuclear distances ( $R_e$ ), vibrational parameters ( $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e$ ), excitation ( $T_e$ ) and dissociation ( $D_e$ ) energies, besides additional properties. Relativistic spin-orbit effects were also included, obtaining the  $\Omega$  states to evaluate changes in the energetic profiles of the states. Dipole moments and electronic transitions were also analyzed, as well as Einstein spontaneous emission coefficients and the radiative lifetimes were also calculated, quantifying the transition probabilities. The  $ScS^{2+}$ ,  $VAr^{2+}$  and  $VKr^{2+}$  systems were characterized for the first time in the literature and the results here obtained should guide future experimental and theoretical investigations that could be carried out with these and similar systems. For the other systems, there are only few studies and few theoretical and experimental information available in the literature, some of which were corroborated by this work and improved with the new information and analysis done here. In the case of  $VAr^+$  and  $VKr^+$ , our study revealed intermediate electronic states that would hardly be detected experimentally, besides confirming the photoabsorption pattern determined experimentally. In the case of  $ScH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$  and  $MnH^{2+}$ , the potential energy curves were also in accordance with those of existing theoretical studies, that focused only on the first bound dissociation channel,

while we could describe other electronic states not previously covered. For the  $\text{CuH}^{2+}$  system, the energetic profile was obtained for the first time and evidence was found of possible inconsistencies with another theoretical work of this system. The characterization of the diatomic dications of the five monohydrides investigated allowed us to analyze the kinetics of the reactions  $\text{Y}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Y}^+ + \text{H}^+$ , which occurrence probabilities turned out to be much larger when the repulsive states crossed the bound states up to  $20 a_0$ . Nevertheless, only for the  $\text{CuH}^{2+}$  system the cross sections turned out to be high enough for this type of transfer to occur, while, for the others, the probabilities were relatively low. Overall, the high reliability in the methodology used and in the results presented and compared, when it was the case, make of this work an important reference for future theoretical and experimental studies of the spectroscopy and the kinetics involving these challenging compounds.

**Keywords:** Quantum chemistry, Computational chemistry, *Ab initio* methods, Molecular spectroscopy, Chemical kinetics, Diatomic dications, Transition metals.

# Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de quatro possibilidades distintas de disposição das CEPs diabáticas em um dicátion diatômico. . . . .	68
2.2	Representação esquemática do processo de colisão dos fragmentos $X^{2+}$ e $Y$ , analisado pelo ponto de vista das CEPs diabáticas. . . . .	70
2.3	Representação esquemática das CEPs adiabáticas ( $E_1(R)$ e $E_2(R)$ ) e diabáticas ( $H_{11}(R)$ e $H_{22}(R)$ ) na vizinhança do cruzamento que ocorre em $R = R_x$ . Adaptado de [94]. . . . .	71
2.4	Representação esquemática das CEPs diabáticas (adiabáticas em tracejado, para o caso C) para a reação de transferência de carga $X^{2+} + Y \rightarrow X^+ + Y^+$ em três situações distintas de cruzamentos das curvas. Adaptado de [45].	72
3.1	Visão global (esquerda) e parcial ampliada (direita) das CEPs dos estados dubletos $\Lambda + S$ de menor energia do $ScS^{2+}$ . . . . .	80
3.2	Orbitais moleculares para quatro distâncias (7,0 $a_0$ , 6,0 $a_0$ , 4,35 $a_0$ e 4 $a_0$ ), respectivamente, de cima para baixo, associados às CSFs de maior peso para o estado fundamental do $ScS^{2+}$ . . . . .	82
3.3	Funções momento de dipolo (esquerda) e momento de transição (direita) para alguns estados dubletos do $ScS^{2+}$ . . . . .	84
3.4	Visão global das CEPs dos estados quartetos $\Lambda + S$ de menor energia do $ScS^{2+}$ . . . . .	86
3.5	Visão parcial ampliada das CEPs dos estados $\Lambda + S$ dubletos e quartetos (esquerda) e $\Omega$ (direita) de menor energia do $ScS^{2+}$ . . . . .	87
3.6	CEP referentes aos estados quintetos de menor energia do $VAr^+$ (esquerda) e $VKr^+$ (direita). . . . .	98

3.7	Distribuição espacial dos orbitais moleculares de maior relevância na distância de equilíbrio do estado fundamental do $\text{VAr}^+$ (superior) e $\text{VKr}^+$ (inferior).	103
3.8	Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear do $\text{VAr}^+$ (esquerda) e $\text{VKr}^+$ (direita). As linhas pontilhadas descrevem os momentos de dipolo de uma carga positiva no átomo metálico em relação ao centro de massa.	104
3.9	Funções do momento de transição em função da distância internuclear do $\text{VAr}^+$ (esquerda) e $\text{VKr}^+$ (direita).	104
3.10	Espectro de fotoabsorção a 300 K do $\text{VAr}^+$ (esquerda) e $\text{VKr}^+$ (direita).	107
3.11	CEP referentes aos estados quartetos de menor energia do $\text{VAr}^{2+}$ (esquerda) e $\text{VKr}^{2+}$ (direita).	108
3.12	Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear do $\text{VAr}^{2+}$ (esquerda) e $\text{VKr}^{2+}$ (direita). As linhas pontilhadas descrevem os momentos de dipolo de uma carga "2+" no átomo metálico em relação ao centro de massa.	110
3.13	Funções do momento de transição em função da distância internuclear do $\text{VAr}^{2+}$ (esquerda) e $\text{VKr}^{2+}$ (direita).	111
3.14	CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do $\text{VAr}^{2+}$ (esquerda) e $\text{VKr}^{2+}$ (direita).	114
3.15	CEP referentes aos estados singletos (esquerda) e tripletos (direita) de menor energia do $\text{ScH}^{2+}$ .	122
3.16	CEP referentes aos estados singletos (linha cheia) e tripletos (linha tracejada) de menor energia do $\text{ScH}^{2+}$ , ampliado na região de equilíbrio.	123
3.17	Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados singlete (esquerda) e tripleto (direita) do $\text{ScH}^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo.	125

3.18	Funções do momento de transição em função da distância internuclear dos estados singleto (esquerda) e tripleto (direita) do $\text{ScH}^{2+}$ . . . . .	126
3.19	CEPs referentes aos estados spin-órbita de menor energia do $\text{ScH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio. . . . .	128
3.20	CEPs referentes aos estados tripletos (esquerda) e quintetos (direita) de menor energia do $\text{VH}^{2+}$ . . . . .	129
3.21	CEPs referentes aos estados tripletos (linha cheia) e quintetos (linha tracejada) de menor energia do $\text{VH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio. . . .	130
3.22	Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados tripleto (esquerda) e quinteto (direita) do $\text{VH}^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo. . . . .	133
3.23	Funções do momento de transição em função da distância internuclear dos estados tripleto (superior e esquerda inferior) e quinteto (direita inferior) do $\text{VH}^{2+}$ . . . . .	134
3.24	CEPs referentes aos estados spin-órbita de menor energia do $\text{VH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio Cores dos estados: $0^-$ (roxo), $0^+$ (azul escuro), 1 (vermelho), 2 (azul claro), 3 (preto), 4 (verde), 5 (amarelo). Linhas tracejadas representam estados não atribuídos . . . . .	137
3.25	CEPs referentes aos estados quartetos (linhas tracejadas) e sextetos (linhas cheias) do $\text{CrH}^{2+}$ até os limites de dissociação (esquerda) e ampliadas na região de equilíbrio (direita). . . . .	139
3.26	CEPs referentes aos estados septetos (linhas tracejadas) e quintetos (linhas cheias) do $\text{MnH}^{2+}$ até os limites de dissociação. . . . .	141
3.27	CEPs referentes aos estados tripletos (linhas tracejadas) e singletos (linhas cheias) do $\text{CuH}^{2+}$ até os limites de dissociação (esquerda) e ampliadas na região de equilíbrio (direita). . . . .	142

3.28	Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados quarteto (esquerda) e sexteto (direita) do $\text{CrH}^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo. . . . .	144
3.29	Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos dois primeiros estados do $\text{MnH}^{2+}$ . A linha pontilhada descreve o modelo ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo. . . . .	144
3.30	Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados singlete (esquerda) e tripleto (direita) do $\text{CuH}^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo. . . . .	145
3.31	Funções do momento de transição em função da distância internuclear entre alguns pares de estados do $\text{CrH}^{2+}$ (esquerda) e do $\text{CuH}^{2+}$ (direita). . . . .	146
3.32	CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do $\text{CrH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio (esquerda) e comparação com os estados $\Lambda + S$ ampliada na mesma região (direita). . . . .	148
3.33	CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do $\text{MnH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio (esquerda) e comparação com os estados $\Lambda + S$ ampliada na mesma região (direita). . . . .	149
3.34	CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do $\text{CuH}^{2+}$ . 150	
3.35	CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do $\text{CuH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio (esquerda) e comparação com os estados $\Lambda + S$ ampliada na mesma região (direita). . . . .	151
4.1	CEPs adiabáticas referentes aos estados sextetos do $\text{CrH}^{2+}$ , ampliadas nas respectivas regiões de cruzamentos evitados. CEPs diabáticas associadas a cada cruzamento estão indicadas por curvas tracejadas. . . . .	155



4.2	CEPs adiabáticas referentes a alguns dos estados singletos e tripletos do $\text{CuH}^{2+}$ , ampliadas nas respectivas regiões de cruzamentos evitados. CEPs diabáticas associadas a cada cruzamento estão indicadas por curvas tracejadas. . . . .	156
4.3	Gráficos das seções de choque em função das energias de colisão para os cinco sistemas estudados. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: $\text{ScH}^{2+}$ , $\text{VH}^{2+}$ , $\text{CrH}^{2+}$ , $\text{MnH}^{2+}$ e $\text{CuH}^{2+}$ . . . . .	159
4.4	Gráficos das constantes de velocidade em função da temperatura para os cinco sistemas estudados. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: $\text{ScH}^{2+}$ , $\text{VH}^{2+}$ , $\text{CrH}^{2+}$ , $\text{MnH}^{2+}$ e $\text{CuH}^{2+}$ . . . . .	162

# Lista de Tabelas

1.1	Relação dos estudos sobre dicátions de metais de transição mostrados na revisão bibliográfica de Sabzyan <i>et al.</i> [2]. . . . .	28
2.1	Composição das funções primitivas e contraídas em cada base consistente na correlação. . . . .	43
2.2	Relações das representações irredutíveis $\Lambda+S$ dos grupos duplos das moléculas diatômicas aos respectivos estados relativísticos $\omega - \omega$ . . . . .	58
2.3	Correlações entre os estados de spin às representações irredutíveis nos grupos $D_{\infty h}^2$ ou $C_{\infty v}^2$ . . . . .	59
2.4	Relações entre os produtos diretos com as respectivas representações irredutíveis e estados $\omega - \omega$ . $R_{\Lambda}$ é a representação irredutível associada ao momento angular $\Lambda$ . . . . .	60
3.1	Relação dos estados espectroscópicos da molécula $\text{ScS}^{2+}$ e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer. . . . .	77
3.2	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o $\text{ScS}^{2+}$ . * . . . .	81
3.3	Relação das configurações eletrônicas de alguns estados dubletos do $\text{ScS}^{2+}$ nas respectivas distâncias de equilíbrio. . . . .	82
3.4	Coefficientes de Einstein totais, $A_{\nu'}$ (em $\text{s}^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados do $\text{ScS}^{2+}$ (unidades de ms para os estados $A \ ^2\Delta$ , $B \ ^2\Sigma^+$ e $F \ ^2\Pi$ e $\mu\text{s}$ para os demais). . . . .	85

3.5	Relação das distâncias de equilíbrio ( $R_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ) e constantes vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ ) para alguns estados $\Lambda + S$ dubletos e quartetos e estados $\Omega$ . Números entre parênteses se referem ao número de $\Delta G$ 's usados no ajuste numérico. . . . .	86
3.6	Relação dos estados espectroscópicos quintetos da molécula $VX^+$ ( $X = \text{Ar}, \text{Kr}$ ) e suas multiplicidades com os três primeiros canais de dissociação, segundo as regras de Wigner-Witmer. . . . .	91
3.7	Energias médias dos canais de dissociação quintetos do $V\text{Ar}^+$ para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses) e quantidade aproximada de CSFs por simetria. <sup>a</sup> Foi utilizada uma base de qualidade aug-cc-pV5Z. . . . .	92
3.8	Relação dos estados espectroscópicos da molécula $V\text{Ar}^{2+}$ e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer. . . . .	93
3.9	Relação dos estados espectroscópicos da molécula $V\text{Kr}^{2+}$ e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer. . . . .	94
3.10	Comparação das distâncias de equilíbrio e energias de dissociação do estado fundamental e excitação separação entre os dois primeiros canais ligados do $V\text{Ar}^{2+}$ para vários espaços ativos e quantidade aproximada de CSFs por simetria. <sup>a</sup> Foi utilizada uma base de qualidade aug-cc-pV5Z. . . . .	95
3.11	Comparação das distâncias de equilíbrio e energias de dissociação do estado fundamental e excitação separação entre os dois primeiros canais ligados do $V\text{Kr}^{2+}$ para vários espaços ativos e quantidade aproximada de CSFs por simetria. <sup>a</sup> Foi utilizada uma base de qualidade aug-cc-pV5Z. . . . .	96
3.12	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o $V\text{Ar}^+$ . . . . .	97

3.13	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o VKr <sup>+</sup> . . . . .	100
3.14	Relação das configurações eletrônicas de maiores pesos de alguns estados quintetos do VAr <sup>+</sup> nas respectivas distâncias de equilíbrio. . . . .	102
3.15	Relação das configurações eletrônicas de maiores pesos de alguns estados quintetos do VKr <sup>+</sup> nas respectivas distâncias de equilíbrio. . . . .	102
3.16	Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em s <sup>-1</sup> ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do VAr <sup>+</sup> (unidades de s para o B <sup>5</sup> Π, μs para o G <sup>5</sup> Π e H <sup>5</sup> Σ <sup>-</sup> ). . . . .	105
3.17	Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em s <sup>-1</sup> ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do VKr <sup>+</sup> (unidades de s para o B <sup>5</sup> Π, μs para o G <sup>5</sup> Π e H <sup>5</sup> Σ <sup>-</sup> ). . . . .	106
3.18	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o VAr <sup>2+</sup> . . . . .	108
3.19	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o VKr <sup>2+</sup> . . . . .	109
3.20	Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em s <sup>-1</sup> ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do VAr <sup>2+</sup> (unidades de s para os estados A <sup>4</sup> Π e B <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup> , ms para o C <sup>4</sup> Φ e μs para os demais). . . . .	112
3.21	Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em s <sup>-1</sup> ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do VKr <sup>2+</sup> (unidades de s para os estados A <sup>4</sup> Π e B <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup> , ms para o C <sup>4</sup> Φ e μs para os demais). . . . .	112
3.22	Relação dos estados espectroscópicos da molécula VH <sup>2+</sup> e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo a regra de Wigner-Witmer. . . . .	116

3.23	Relação dos estados espectroscópicos da molécula $\text{MnH}^{2+}$ e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer. . . . .	117
3.24	Relação dos estados espectroscópicos da molécula $\text{ScH}^{2+}$ e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo a regra de Wigner-Witmer. . . . .	117
3.25	Relação dos estados espectroscópicos da molécula $\text{CuH}^{2+}$ e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer. . . . .	117
3.26	Relação dos estados espectroscópicos da molécula $\text{CrH}^{2+}$ e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer. . . . .	118
3.27	Comparação das energias médias dos canais de dissociação quintetos ligados (2+) e repulsivos (++) do $\text{VH}^{2+}$ para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses). . . . .	119
3.28	Comparação das energias médias dos canais de dissociação singletos ligados (2+) e repulsivos (++) do $\text{CuH}^{2+}$ para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses) e quantidade aproximada de CSFs por simetria. . . . .	119
3.29	Comparação das energias médias dos canais de dissociação sextetos ligados (2+) e repulsivos (++) do $\text{CrH}^{2+}$ para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses) e quantidade aproximada de CSFs por simetria. . . . .	120
3.30	Comparação das energias médias dos canais de dissociação septetos ligados (2+) e repulsivos (++) do $\text{MnH}^{2+}$ para vários espaços ativos e quantidade aproximada de CSFs para a simetria $A_1$ . . . . .	120
3.31	Comparação das energias médias dos canais de dissociação singletos ligados (2+) e repulsivos (++) do $\text{ScH}^{2+}$ para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses). . . . .	121

3.32	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o $\text{ScH}^{2+}$ . . . . .	124
3.33	Coeficientes de Einstein totais ( $A_{\nu'}$ , em $\text{s}^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do $\text{ScH}^{2+}$ (unidades de ms para os estados B $^1\Pi$ , ns para o C $^1\Sigma^+$ e o d $^3\Sigma^+$ , e s para o b $^3\Delta$ e o c $^3\Sigma^+$ ). . . . .	127
3.34	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o $\text{VH}^{2+}$ . . . . .	131
3.35	Coeficientes de Einstein totais ( $A_{\nu'}$ , em $\text{s}^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos parciais (em parênteses) de algumas transições eletrônicas e vibracionais do $\text{VH}^{2+}$ (unidades de ms para as transições a – b, a – d, b – c, b – f e X – C, e $\mu\text{s}$ para as demais). . . . .	136
3.36	Relação dos estados relativísticos ( $\omega - \omega$ ) que surgem a partir dos estados eletrônicos não-relativísticos ( $\Lambda - S$ ) do $\text{VH}^{2+}$ . . . . .	136
3.37	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o $\text{CrH}^{2+}$ . . . . .	138
3.38	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o $\text{MnH}^{2+}$ . . . . .	140
3.39	Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ ) para o $\text{CuH}^{2+}$ . . . . .	142
3.40	Coeficientes de Einstein totais ( $A_{\nu'}$ , em $\text{s}^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos parciais (em parênteses, em unidades de ms) de algumas transições eletrônicas e vibracionais do $\text{CrH}^{2+}$ (em unidades de ms) e $\text{CuH}^{2+}$ (em unidades de ms para a transição C – B e $\mu\text{s}$ para as demais). . . . .	147

4.1	Relações das maiores exoergicidades <sup>a</sup> , em $\text{cm}^{-1}$ , em relação ao canal de dissociação repulsivo de mais baixa energia dos sistemas $\text{YH}^{2+}$ ( $\text{Y} = \text{Sc-Zn}$ ).154
4.2	Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para a molécula $\text{ScH}^{2+}$ . . . . . 157
4.3	Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para a molécula $\text{VH}^{2+}$ . . . . . 157
4.4	Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para as moléculas $\text{CrH}^{2+}$ e $\text{MnH}^{2+}$ . . . . . 158
4.5	Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para a molécula $\text{CuH}^{2+}$ . . . . . 158

# Lista de Abreviaturas e Siglas

aug-cc-pVnZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple-zeta</i>
CASSCF	Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo ( <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> )
CBS	Conjunto de Base Completa ( <i>Complete Basis Set</i> )
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCD	<i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Duplas ( <i>Coupled-Cluster Doubles</i> )
CCSD	<i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Simples e Duplas ( <i>Coupled-Cluster Singles and Doubles</i> )
CCSDT	<i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Simples, Duplas e Triplas ( <i>Coupled-Cluster Singles, Doubles and Triples</i> )
CCSD(T)	CCSD com Estimativa Perturbativa de Triplas Conectadas ( <i>CCSD with Perturbative Estimate for Connected Triples</i> )
cc-pCVnZ	<i>Correlation Consistent Polarized Core-Valence n-tuple-Zeta</i>
cc-pVnZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple-Zeta</i>
cc-pwCVnZ	<i>Correlation Consistent Polarized Weighted Core-Valence n-tuple-Zeta</i>
CEPs	Curvas de Energia Potencial
CI	Interação de Configurações ( <i>Configuration Interaction</i> )
CIS	Interação de Configurações com Excitações Simples ( <i>Configuration Interaction Including Single Electronic Excitations</i> )
CID	Interação de Configurações com Excitações Duplas ( <i>Configuration Interaction Including Double Electronic Excitations</i> )
CISD	Interação de Configurações com Excitações Simples e Duplas ( <i>Configuration Interaction Including Single and Double Electronic Excitations</i> )
CISD+Q	Interação de Configurações com correção de Davidson



CISDT	Interação de Configurações com Excitações Simples, Duplas e Triplas ( <i>Configuration Interaction Including Single, Double and Triple Electronic Excitations</i> )
CISDTQ	Interação de Configurações com Excitações Simples, Duplas, Triplas e Quádruplas ( <i>Configuration Interaction Including Single, Double, Triple and Quadruple Electronic Excitations</i> )
CSF	Função de Configuração de Estado ( <i>Configuration State Function</i> )
CTMC	Trajétoria Clássica de Monte Carlo ( <i>Classical Trajectory Monte Carlo</i> )
FCI	Interação de Configurações Completa ( <i>Full Configuration Interaction</i> )
GTO	Orbitais do tipo gaussiano ( <i>Gaussian-Type Orbitals</i> )
GTDSE	<i>Grid Time-Dependent Schrödinger Equation</i>
HF	Hartree-Fock
HFRH	Hartree-Fock-Roothan-Hall
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos ( <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> )
MCSCF	Campo Autoconsistente Multiconfiguracional ( <i>Multiconfigurational Self-Consistent Field</i> )
MRCI	Interação de Configurações Multirreferência ( <i>Multireference Configuration Interaction</i> )
MRCI+Q	MRCI com correção de Davidson
RHF	Hartree-Fock restrito ( <i>Restricted Hartree-Fock</i> )
RHF- RCCSD(T)	CCSD(T) com função de onda de referência RHF ( <i>CCSD restricted with RHF reference wavefunction</i> )
SA-CASSCF	CASSCF com Média Sobre os Estados ( <i>State-Averaged CASSCF</i> )
SA-MCSCF	MCSCF com Média Sobre os Estados ( <i>State-Averaged MCSCF</i> )
SCF	Campo Autoconsistente ( <i>Self Consistent Field</i> )
SEP	Superfície de Energia Potencial
STO	Orbitais do tipo Slater ( <i>Slater-Type Orbitals</i> )

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>31</b>
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	32
2.2	Método de Hartree-Fock . . . . .	35
2.3	Conjunto de funções de base . . . . .	40
2.4	Métodos multiconfiguracionais . . . . .	44
2.4.1	Método Interação de Configurações . . . . .	45
2.4.2	Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional . . . . .	48
2.4.3	Método Interação de Configurações Multirreferências . . . . .	50
2.5	Método <i>Coupled-Cluster</i> . . . . .	51
2.6	Efeitos relativísticos . . . . .	53
2.6.1	Aproximação de Breit-Pauli . . . . .	54
2.6.2	Estados eletrônicos relativísticos em moléculas diatômicas . . . . .	57
2.7	Espectroscopia de moléculas diatômicas . . . . .	61
2.7.1	Aspectos vibracionais e rotacionais . . . . .	62
2.7.2	Transições eletrônicas . . . . .	64
2.8	Aspectos cinéticos e termodinâmicos . . . . .	67
2.8.1	Estabilidade de dications diatômicos . . . . .	67
2.8.2	Fórmula de Landau-Zener-Stueckelberg . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão - Parte I</b>	<b>75</b>
3.1	O sistema $\text{ScS}^{2+}$ . . . . .	76
3.1.1	Metodologia computacional . . . . .	77

3.1.2	Estrutura eletrônica . . . . .	79
3.2	Os sistemas, $VX^{+,2+}$ ( $X = Ar, Kr$ ) . . . . .	89
3.2.1	Metodologia computacional . . . . .	91
3.2.2	Estrutura eletrônica . . . . .	96
3.3	Os sistemas, $YH^{2+}$ ( $Y = Sc, V, Cr, Mn, Cu$ ) . . . . .	115
3.3.1	Metodologia computacional . . . . .	116
3.3.2	Estrutura eletrônica . . . . .	121
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão - Parte II</b>	<b>153</b>
4.1	Análise cinética dos sistemas $YH^{2+}$ ( $Y = Sc, V, Cr, Mn, Cu$ ) . . . . .	153
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>165</b>
	<b>Referências</b>	<b>167</b>
	<b>Súmula Curricular</b>	<b>183</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Dicátions diatômicos em fase gasosa  $XY^{2+}$  representam uma classe de espécies químicas com muitos problemas em aberto para serem explorados e que nos traz vários desafios tanto experimentais como teóricos para serem enfrentados. Ao longo dos anos, verificou-se que, se o segundo potencial ( $PI_2$ ) de ionização de X for menor que o primeiro potencial de ionização ( $PI_1$ ) de Y, levando aos fragmentos dissociativos  $X^{2+} + Y$ , espera-se, então, que o sistema venha a ser termodinamicamente estável. Caso contrário, se a molécula se correlaciona com os dois fragmentos iônicos  $X^+ + Y^+$ , espera-se, em geral, que se tenha um caso de metaestabilidade termodinâmica. A constatação deste último fato vai depender de um balanço energético mais delicado envolvendo a profundidade do poço de energia potencial, quando existir, e as energias de excitação dos dois íons, o que pode resultar também em espécies termodinamicamente estáveis.

Neste contexto, vale ressaltar que o breve apanhado geral sobre o desenvolvimento histórico inicial sobre dicátions apresentado por Falcinelli *et al.* [1] pode agora ser contrastado com os impressionantes desenvolvimentos apresentados em revisões recentes feitas por Sabzyan *et al.* [2], e também por Price [3], Milko *et al.* [4], como também no volume temático sobre íons moleculares com cargas múltiplas editado por Price e Roithová [5]. As revisões de Schröder e Schwarz [6] e por Mathur [7] também abordam esse progresso com ênfase em aspectos estruturais, energéticos, reativos, e de dinâmica de íons carregados em fase gasosa. Mais recentemente, ainda, no que diz respeito às reações envolvendo dicátions e tricátions de átomos e pequenas moléculas na fase gasosa, a revisão realizada por Price

*et al.* [8] procura abordar os principais desenvolvimentos experimentais realizados até o presente, bem como os aspectos conceituais que fundamentam a compreensão dessas reações.

No caso específico de espécies termodinamicamente estáveis, Kolbuszewski e Wright [9] sugeriram uma série de potenciais candidatos para estudos experimentais com base em cálculos *ab initio* rigorosos no nível de teoria interação de configurações. Dentre eles, destacamos os monohaletos de alcalinos terrosos que foram objetos de estudos experimentais por Falcinelli *et al.* [1]. Teoricamente, a estabilidade termodinâmica do  $\text{CaF}^{2+}$  foi recentemente estabelecida por cálculos *ab initio* de alto nível em nosso grupo [10]. No caso da série de dicátions  $\text{MO}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ), estudos teóricos bem detalhados foram publicados por Fišer *et al.* [11], Linguerrri *et al.* [12], e Brites *et al.* [13], respectivamente, para Be, Mg, Ca. Fechando essa série, completou-se recentemente o estudo do  $\text{SrO}^{2+}$  [14], que se mostrou ser também termodinamicamente estável, e os estudos das espécies  $\text{SrX}^{2+}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [15; 16] também feitos pelo nosso grupo.

Quanto aos estudos dos dicátions de metais de transição, podem-se destacar alguns apresentados na revisão bibliográfica de Sabzyan *et al.* [2]. Na Tabela 1.1, tais trabalhos estão apresentados conforme a natureza dos estudos (teórico, experimental ou os dois simultaneamente).

Tabela 1.1: Relação dos estudos sobre dicátions de metais de transição mostrados na revisão bibliográfica de Sabzyan *et al.* [2].

Tipo de estudo	Dicátions
Teórico	$\text{Ti}_2^{2+}$ [17], $\text{V}_2^{2+}$ [17], $\text{Cr}_2^{2+}$ [17], $\text{Fe}_2^{2+}$ [17], $\text{Rh}_2^{2+}$ [17], $\text{Pd}_2^{2+}$ [17], $\text{Ir}_2^{2+}$ [17], $\text{Co}_2^{2+}$ [17; 18], $\text{Mn}_2^{2+}$ [18], $\text{Ni}_2^{2+}$ [17; 19], $\text{Zn}_2^{2+}$ [20], $\text{ScN}^{2+}$ [21], $\text{ScF}^{2+}$ [22], $\text{ZnO}^{2+}$ [21], $\text{Ag}_2^{2+}$ [23], $\text{Ta}_2^{2+}$ [24]
Experimental	$\text{CrO}^{2+}$ [11], $\text{AgO}^{2+}$ [11], $\text{Zr}_2^{2+}$ [25], $\text{Hf}_2^{2+}$ [23], $\text{PdCl}^{2+}$ [26]
Teórico e experimental	$\text{TiF}^{2+}$ [27], $\text{VO}^{2+}$ [28], $\text{FeCl}^{2+}$ [29], $\text{CuAr}^{2+}$ [30], $\text{AuAr}^{2+}$ [30], $\text{AgAr}^{2+}$ [30], $\text{CuZn}^{2+}$ [31], $\text{Nb}_2^{2+}$ [17; 32], $\text{Mo}_2^{2+}$ [17; 33–35], $\text{Cd}_2^{2+}$ [25; 23], $\text{W}_2^{2+}$ [17; 23], $\text{Pt}_2^{2+}$ [17; 23], $\text{NbO}^{2+}$ [36], $\text{HfO}^{2+}$ [36], $\text{ReO}^{2+}$ [36], $\text{Au}_2^{2+}$ [23; 37], $\text{Hg}_2^{2+}$ [23; 38; 39], $\text{LaO}^{2+}$ [40; 41]

Mesmo havendo uma quantidade significativa de trabalhos realizados envolvendo metais de transição, esse número ainda é baixo, comparado à quantidade de estudos de dications de elementos representativos mostrados na mesma revisão. Os trabalhos teóricos também são grande maioria nos que envolvem os metais de transição, evidenciando a dificuldade de se trabalhar experimentalmente com esses dications. Esses envolveram o uso de modelos de potenciais, cálculos dos tipos DFT, MCSCF, RCCSD(T), CASSCF/MRCI, MP2, MP4 e CASPT2, dependendo de cada molécula. Só nessa revisão, 16 sistemas foram contemplados em nove artigos puramente teóricos, contrastando com as cinco moléculas estudadas nos quatro artigos experimentais. Outros 18 sistemas foram estudados em 18 artigos que fizeram tanto a caracterização teórica quanto experimental, reforçando uma demanda maior por trabalhos dessas duas naturezas se complementando.

Conforme apontado por Harrison [42], a caracterização dos estados eletrônicos das moléculas diatômicas contendo metais de transição está longe de ser trivial, dado que a proximidade dos níveis de energia do átomo metálico leva a uma alta densidade de estados ligados relativamente próximos em energia, tornando a caracterização desses sistemas mais desafiadora do que para elementos do grupo principal. Quando envolvem dications, há uma dificuldade adicional, uma vez que os cálculos precisam ser planejados de modo a incluir tanto os canais de dissociação repulsivos do tipo  $M^+ + X^+$  quanto os canais de dissociação ligados do tipo  $M^{2+} + X$ . Isso permite, para além da caracterização da estrutura eletrônica das espécies  $MX^{2+}$ , estudar os processos de transferência de carga  $M^{2+} + X \rightarrow M^+ + X^+$  entre os fragmentos atômicos.

Diversas metodologias podem ser usadas no estudo das reações de transferências de carga em sistemas multicarregados. Um dos primeiros trabalhos, feito por Bates e Moiseiwitsch [43], empregou o método semiclássico de Landau-Zener para estudar a transferência de carga das colisões dos íons  $Be^{2+}$ ,  $Si^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  com um átomo de hidrogênio. Na mesma época, Dalgarno [44] estudou as colisões do hidrogênio com os íons  $Al^{3+}$ ,  $B^{2+}$ ,  $Li^{2+}$  e  $Al^{2+}$  usando a mesma metodologia. Experimentalmente, Herman [45] investigou diversas colisões entre íons ( $Ar^{2+}$ ,  $Kr^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $N^{2+}$ ) e átomos neutros (He, Kr) a energias entre 0,1 e 10 eV, além de colisões entre dications diatômicos e átomos neutros. Também

podem ser destacados os trabalhos envolvendo a aplicação do método eikonal, como as colisões entre  $B^{4+}$  e He [46],  $C^+$  e S [47] e  $He^{2+}$  e H [48], assim como métodos quânticos dependentes do tempo, como no caso da reação entre  $C^{4+}$  e H [49]. Mesmo em estudos bem atuais, métodos clássicos e semiclássicos continuam sendo bastante utilizados, por exemplo, o estudo das colisões entre  $Be^{4+}$  e H pelo método da trajetória clássica de Monte Carlo (CTMC) e solução numérica da equação de Schrödinger dependente do tempo (GTDSE) por Jorge, Illescas e Errea [50].

Dentro dessa perspectiva, o objetivo deste trabalho foi estudar detalhadamente os estados eletrônicos e a estabilidade termodinâmica envolvendo espécies  $MX^{2+}$ , com M um metal de transição e X um elemento do primeiro/segundo/terceiro período da tabela periódica. Além disso, como parte do estudo da estabilidade termodinâmica, também está o estudo cinético das reações de transferência de carga do tipo  $M^{2+} + X \rightarrow M^+ + X^+$ , que podem ocorrer em alguns dicátions  $MX^{2+}$ . Em alguns casos, o estudo da espécie neutra e do respectivo cátion está implícito nessa investigação. Inicialmente, deu-se continuidade ao estudo sobre a difícil caracterização teórica dos estados eletrônicos e transições no monossulfeto de escândio, ScS [51]. Foram explorados seus íons positivos e dipositivos, seguidos pelo estudo de outras espécies para as quais  $PI_2(M) < PI_1(X)$ , com M sendo um elemento da primeira série dos metais de transição e X um elemento do primeiro ao terceiro período da tabela periódica. Assim, este trabalho também abre novas possibilidades de investigações envolvendo estudos cinéticos de compostos contendo um átomo de metal de transição, em virtude do uso de metodologias que representam o estado da arte na obtenção das curvas de energia potencial.

## Capítulo 2

# Fundamentos Teóricos

Com os avanços nos campos da matemática e da física ao longo dos séculos, cada vez mais os conceitos e as ferramentas dessas duas áreas vêm sendo usados na química, abrindo novos horizontes para essa ciência experimental. Nesse sentido, a Química Quântica é o ramo em que os problemas de química são tratados lançando mão de ferramentas da Mecânica Quântica e também da Teoria Quântica de Campos. Uma das equações fundamentais mais relevantes para a descrição de sistemas químicos é a equação de Schrödinger independente do tempo (2.1),

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

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano que descreve o sistema de interesse (o que se considera relevante do problema),  $\Psi$  é a função de onda desse sistema e  $E$  é a energia do mesmo. Obter as autofunções  $\Psi$  do operador Hamiltoniano nessa equação significa, também, poder determinar as propriedades do sistema quântico associado, no caso em que ele está em um estado estacionário. Contudo, para sistemas contendo muitas partículas, não é possível obter analiticamente soluções exatas dessa equação, sendo necessário recorrer a métodos alternativos com soluções numéricas. Algumas dessas alternativas são conhecidas como métodos *ab initio* de estrutura eletrônica e serão explicados nas próximas seções, que têm como referências alguns livros-textos de Química Quântica e Química Computacional [52–56]. Esses problemas de estrutura eletrônica são oriundos da aproximação de



Born-Oppenheimer, cujos detalhes serão abordados na seção seguinte.

## 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das formas usadas para simplificar o estudo de moléculas é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer. Proposta por Max Born e Robert Oppenheimer, em 1927 [57], a mesma consiste em considerar a separação entre o movimento dos núcleos e o movimento dos elétrons na molécula. Uma vez que os núcleos atômicos possuem massas muito maiores que as massas dos elétrons e, como as velocidades das partículas são inversamente proporcionais às suas respectivas massas, considera-se que os elétrons se movem muito mais rápidos do que os núcleos. Nesse caso, uma ligeira mudança nas posições dos núcleos faz com que a nuvem eletrônica se readeque a essa nova configuração quase instantaneamente. Em outras palavras, os elétrons sentem como se os núcleos estivessem estáticos, enquanto os núcleos sentem esses elétrons como um potencial médio.

Originalmente, Born e Oppenheimer abordaram o problema de maneira perturbativa, expandindo as funções de onda e energias moleculares em termos da razão entre a massa do elétron e a massa média da molécula. Contudo, um tratamento variacional mais moderno foi proposto por Born e Huang, cujos principais detalhes podem ser encontrados em [58]. Como os estados eletrônicos são tratados de maneira desacoplada entre si, ambas as abordagens são casos de aproximações adiabáticas.

Para um sistema molecular, o Hamiltoniano total não-relativístico pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

em que  $\hat{T}_n$  e  $\hat{T}_e$  são os operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente,  $\hat{V}_{ee}$  e  $\hat{V}_{nn}$  são os operadores de energias potenciais de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, e  $\hat{V}_{ne}$  é o operador de energia potencial de atração elétron-núcleo. Mais explicitamente, cada um dos termos de (2.2) pode ser escrito, em unidades atômicas, como:

$$\hat{T}_n = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (2.7)$$

em que os índices  $i$  e  $j$  se referem a cada um dos  $n$  elétrons da molécula, os índices  $A$  e  $B$  aos  $N$  núcleos da mesma, as variáveis  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  às coordenadas dos núcleos e elétrons, e os parâmetros  $M$  e  $Z$  à massa e à carga de cada núcleo, respectivamente.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, a separação entre os movimentos dos elétrons e dos núcleos implica, matematicamente, que a função de onda total associada a um  $k$ -ésimo estado desse sistema pode ser separada na forma:

$$\Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{e,k}(\vec{r}; \vec{R}) \Psi_{n,k}(\vec{R}) \quad (2.8)$$

em que  $\Psi_k(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda total,  $\Psi_{e,k}(\vec{r}; \vec{R})$  e  $\Psi_{n,k}(\vec{R})$  são as funções de onda eletrônica e nuclear associadas ao estado eletrônico  $k$ , respectivamente. Vale destacar que a função de onda total do sistema pode ser expandida como a soma das funções associadas a cada um dos  $k$  estados, ou seja, ao conjunto  $\{\Psi_k(\vec{r}; \vec{R})\}$ . Contudo, como os diferentes estados eletrônicos estão totalmente desacoplados na aproximação adiabática, a função de onda total fica na forma (2.8). Nesse caso, os chamados acoplamentos não-adiabáticos, que envolvem estados eletrônicos distintos e podem ser representados por

$$\langle \Psi_{e,k} | \vec{\nabla}_A | \Psi_{e,l} \rangle \quad (2.9)$$

$$\langle \Psi_{e,k} | \nabla_A^2 | \Psi_{e,l} \rangle \quad (2.10)$$

são desprezados. Esses acoplamentos passam a ser importantes quanto menor for a separação energética entre os estados eletrônicos  $k$  e  $l$ . Dessa forma, tal aproximação adiabática pode não ser tão boa para estudar sistemas envolvendo diferentes estados

eletrônicos, como algumas reações fotoquímicas e nas regiões onde ocorrem cruzamentos evitados. Quando todos os termos que envolvem as massas ou os operadores nucleares são desprezados, tem-se o que, convencionalmente, é chamado de aproximação de Born-Oppenheimer, ainda que ela não seja idêntica à proposta original dos dois autores.

Nota-se que a função de onda eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares,  $\vec{R}$ , assim como as respectivas energias associadas. Além disso, torna-se conveniente reescrever o Hamiltoniano como

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{H}_{el} \quad (2.11)$$

em que  $\hat{H}_{el}$  é conhecido como o operador Hamiltoniano eletrônico e satisfaz

$$\hat{H}_{el}\Psi_{e,k}(\vec{r}; \vec{R}) = E_{el,k}(\vec{R})\Psi_{e,k}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.12)$$

sendo  $E_{el,k}(\vec{R})$  a energia eletrônica do estado eletrônico  $k$ , que depende parametricamente das coordenadas nucleares. Isso significa que os cálculos das energias eletrônicas são feitos para uma dada configuração nuclear, ou seja, com as posições dos átomos bem definidas. Essa energia eletrônica em função das coordenadas nucleares determina o que é conhecida como *Superfície de Energia Potencial* (SEP) ou, no caso de moléculas diatômicas, também chamada de *Curva de Energia Potencial* (CEP). Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos se movimentam em meio ao potencial determinado por essa SEP.

Uma vez que a solução do problema eletrônico for encontrada, a SEP pode ser utilizada para resolver o problema do movimento nuclear. Nesse caso, a equação de Schrödinger associada ao movimento nuclear tem a forma:

$$[\hat{T}_n + E_{el,k}(\vec{R})]\Psi_{n,k}(\vec{R}) = E_k\Psi_{n,k}(\vec{R}) \quad (2.13)$$

sendo  $E_k$  a energia total desse estado  $k$ . Com isso, informações acerca das vibrações e rotações no sistema de interesse podem ser calculadas como, por exemplo, algumas das propriedades espectroscópicas vibracionais e rotacionais.

Antes disso, serão explorados os fundamentos teóricos por trás dos métodos de estru-

tura eletrônica que permitem a obtenção das CEPs dos sistemas diatômicos.

## 2.2 Método de Hartree-Fock

O Método de Hartree-Fock (ou HF) é considerado um dos mais importantes na resolução da equação de Schrödinger eletrônica não-relativística. Tal relevância pode ser constatada pelo nível de detalhamento dado a este método em diversos livros de Química Quântica e Química Computacional que abordam os métodos de estrutura eletrônica. Ele não só funciona como ponto de partida para muitos outros métodos mais acurados (por exemplo, Interação de Configurações, Coupled-Cluster, Teoria de Perturbação de Møller-Plesset etc.), mas também é a base da Teoria do Orbital Molecular, que fornece uma visão muito intuitiva acerca do papel dos elétrons na constituição das moléculas.

Antes de apresentar mais detalhes sobre o método Hartree-Fock, algumas considerações devem ser feitas. Uma delas é o fato de o spin eletrônico surgir naturalmente da resolução da equação de Schrödinger relativística. Todavia, como os efeitos relativísticos não foram considerados no Hamiltoniano (2.2), esse spin tem que ser colocado de maneira *ad hoc*, por meio do conjunto ortonormal de funções de spin  $\{\alpha, \beta\}$ . Assim, as funções de onda de um elétron são escritas como um produto entre uma função espacial e uma função de spin, gerando o que são conhecidos como *spin-orbitais*. Além disso, como os elétrons são férmions, o princípio da antissimetria implica que a função de onda eletrônica total tem que ser antissimétrica. Ou seja, com a permutação de dois elétrons quaisquer desse sistema eletrônico, deve haver a troca de sinal da função de onda. Como consequência disso, está o que é conhecido como *princípio de exclusão de Pauli*, em que a função de onda eletrônica é nula se dois elétrons estiverem associados ao mesmo spin-orbital (em outras palavras, não existe um sistema nessa condição).

Uma das formas de se construir uma função de onda antissimétrica envolve a utilização de determinantes de Slater [59]. Para um sistema de  $n$ -elétrons, esses determinantes são construídos a partir de uma base ortonormal de spin-orbitais,  $\{\phi_i\}$ , e são representados por

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_n) & \phi_2(\vec{x}_n) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

em que as colunas são formadas pelos diferentes spin-orbitais, enquanto as coordenadas dos elétrons,  $\vec{x}_i$ , aparecem associadas a cada uma das linhas do determinante.

Inicialmente, em 1928, Douglas Hartree introduziu um procedimento que o mesmo chamou de *campo autoconsistente* para calcular funções de onda aproximadas a partir de campos de força [60]. Nesse procedimento, considera-se que cada elétron está inserido em um campo médio gerado pelos demais elétrons. Desse modo, as soluções da equação de Schrödinger são obtidas para os elétrons individualmente, de maneira que a solução aproximada é dada como o produto dessas funções individuais, conhecido como produto Hartree. Outros trabalhos dessa época que podem ser destacados são os de John Slater [61] e de John Gaunt [62], ao aplicarem o método variacional em um produto Hartree como função tentativa inicial, o que facilitou a compreensão da proposta de Hartree. Todavia, há algumas deficiências no produto de Hartree, como a ausência da antissimetrização e da indistinguibilidade dos elétrons. Estas só foram resolvidas com os trabalhos de Vladimir Fock [63] e Slater [64], que introduziram o uso dos determinantes de Slater como funções tentativas iniciais, obtendo resultados muito mais acurados.

No método de Hartree-Fock, a função de onda associada a um sistema de  $n$ -elétrons é aproximada para um único determinante de Slater e, aplicando o princípio variacional, obtém-se o melhor conjunto de spin-orbitais que leve a um mínimo na energia eletrônica. A expressão dessa energia, nesse contexto, é dada por

$$E[\{\phi\}] = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^n h_a + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [J_{ab} - K_{ab}] + V_{nn} \quad (2.15)$$

em que

$$h_a = \langle \phi_a | \hat{h}_a | \phi_a \rangle \quad (2.16)$$

sendo  $\hat{h}_a$  um operador que atua no  $a$ -ésimo elétron, estando associado à energia cinética do mesmo e ao potencial de atração aos demais núcleos, podendo ser escrito como

$$\hat{h}_a = -\frac{1}{2}\nabla_a^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_a|} \quad (2.17)$$

Em (2.15), está indicado que a energia é um funcional do conjunto de spin-orbitais usados na construção do determinante de Slater. O termo  $V_{nn}$  é o termo de repulsão nuclear, também apresentado em (2.4), e  $J_{ab}$  e  $K_{ab}$  são conhecidos como integral de Coulomb e integral de Troca, respectivamente. Essas últimas são escritas nas formas

$$J_{ab} = \left\langle \phi_a(\vec{r}_i)\phi_b(\vec{r}_j) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_a(\vec{r}_i)\phi_b(\vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.18)$$

$$K_{ab} = \left\langle \phi_a(\vec{r}_i)\phi_b(\vec{r}_j) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_b(\vec{r}_i)\phi_a(\vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.19)$$

em que a diferença entre ambas está na permutação entre os elétrons  $i$  e  $j$  escritos no ket. Enquanto para a integral de Troca não existe análogo clássico, a integral de Coulomb representa a repulsão entre duas distribuições de carga. De maneira similar à que aparecem nas integrais, também é conveniente definir os operadores de Coulomb e de Troca ao operar em um spin-orbital, dados, respectivamente, por

$$\hat{J}_b(\vec{r}_j)|\phi_a(\vec{r}_j)\rangle = \left\langle \phi_b(\vec{r}_i) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_b(\vec{r}_i) \right\rangle |\phi_a(\vec{r}_j)\rangle \quad (2.20)$$

$$\hat{K}_b(\vec{r}_j)|\phi_a(\vec{r}_j)\rangle = \left\langle \phi_b(\vec{r}_i) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_a(\vec{r}_i) \right\rangle |\phi_b(\vec{r}_j)\rangle \quad (2.21)$$

O processo de minimização da energia, variando os spin-orbitais, tem que ser feito de modo que o conjunto  $\{\phi_i\}$  se mantenha ortonormal. Como há um vínculo (a relação de ortonormalidade) a ser satisfeito nessa otimização dos orbitais, utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange. Assim, obtém-se um conjunto de equações de pseudo-autovalores, conhecidas como equações de Hartree-Fock, na forma

$$\hat{F}_a(\vec{r}_i)\phi_a(\vec{r}_i) = \epsilon_a\phi_a(\vec{r}_i) \quad (2.22)$$

sendo  $\hat{F}$  o operador de Fock e  $\epsilon_a$  a energia associada ao spin-orbital  $\phi_a$ . O operador de Fock é escrito como

$$\hat{F}_a(\vec{r}_i) = \hat{h}_a(\vec{r}_i) + \sum_b^n [J_b(\vec{r}_i) - K_b(\vec{r}_i)] \quad (2.23)$$

e está associado à variação da energia total do sistema, descrevendo a energia cinética e as energias potenciais envolvendo um elétron. Além disso, tal operador também depende do conjunto de spin-orbitais, que são soluções de (2.22). Como as equações de Hartree-Fock não são lineares, elas precisam ser resolvidas por métodos iterativos. Dessa forma, um conjunto inicial de spin-orbitais é usado para se obter novas soluções, que são reinseridas nessas equações até que haja convergência nas iterações, dentro de um limite estipulado por quem aplica o método. Por isso, o método de Hartree-Fock também pode ser chamado de método do Campo Autoconsistente (do inglês, *Self-Consistent Field* ou SCF).

Determinar as partes espaciais do conjunto de orbitais moleculares a ser usado no método SCF pode não ser uma tarefa simples. De maneira independente, Roothaan [65] e Hall [66] introduziram o uso de um conjunto de bases atômicas para construir os orbitais moleculares, ou seja

$$\phi_i = \sum_{a=1}^M c_{ai} \chi_a \quad (2.24)$$

em que  $\{\chi_a\}$  é o conjunto, de dimensão  $M$ , de funções atômicas (linearmente independentes e normalizadas, mas não necessariamente ortogonais) e  $c_{ai}$ 's são os coeficientes da combinação linear. Assim, todos os orbitais moleculares são aproximados a combinações lineares de orbitais atômicos (ou *Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO). O método resultante do emprego das LCAO nas equações de HF ficou conhecido como método Hartree-Fock-Roothaan-Hall (HFRH ou LCAO SCF), embora em alguns lugares o método HF possa ser encontrado como sinônimo do HFRH.

Representar de maneira exata os orbitais implica em utilizar um conjunto de funções de base completo (*Complete Basis Set*, CBS), ou seja, com infinitas funções, o que é inviável de se implementar na prática. Desse modo, utiliza-se um conjunto de tamanho

finito para descrever os orbitais de maneira aproximada. Contudo, se esse conjunto for grande o suficiente, aproxima-se do que é conhecido como limite de base completa. Nesse limite, tem-se essa representação exata dos orbitais e, conseqüentemente, com o emprego delas no método HF, obtém-se as soluções exatas das equações de Hartree-Fock. Tal resultado é chamado de limite Hartree-Fock, cujas energias associadas são as menores possíveis dentro dessa metodologia, para um dado sistema de  $n$ -elétrons.

Omitindo alguns detalhes das deduções, o método de Hartree-Fock-Roothaan-Hall leva às equações matriciais conhecidas como equações de Roothaan-Hall, escritas na forma

$$FC = SC\epsilon \quad (2.25)$$

em que  $F$  é a representação do operador de Fock na base do conjunto  $\{\chi_a\}$ ,  $C$  é a matriz dos coeficientes,  $S$  é a matriz de *overlap* (recobrimento) e  $\epsilon$  é uma matriz diagonal associada aos autovalores. Com isso, o antigo problema de determinar os orbitais moleculares se transforma em determinar a matriz dos coeficientes, que continua sendo feito iterativamente, dada a dependência funcional da matriz de Fock com o conjunto de funções base.

Uma consequência importante ao se usar a função de onda inicial como um único determinante de Slater é a ausência das interações instantâneas (ponto a ponto) elétron-elétron, conforme constatado nos termos de Coulomb e de Troca. Em outras palavras, as interações elétron-elétron são consideradas como repulsões de cada um dos elétrons com um campo médio gerado pelos demais, ao longo do espaço. Com isso, embora o método de Hartree-Fock recupere em torno de 99% da energia total, ela ainda não é o suficiente para descrever alguns fenômenos químicos. Essa diferença entre a energia total não-relativística e a energia obtida no limite Hartree-Fock, chamada de *energia de correlação eletrônica*, é a essência do que os demais métodos que usam o HF como ponto de partida buscam recuperar. Alguns deles serão apresentados nas próximas seções, porém, antes, algumas considerações sobre conjuntos de funções base devem ser feitas.



## 2.3 Conjunto de funções de base

Conforme mencionado na seção anterior, conjuntos de funções de base são usados na representação dos orbitais nos cálculos de estrutura eletrônica. Além do tamanho desse conjunto ser importante, uma vez que, por limitações práticas, o mesmo precisa ser finito, o tipo das funções de base também é importante para uma descrição acurada dos orbitais. Essas funções de base, também chamadas de orbitais atômicos, podem ser dos mais variados tipos, porém duas delas ganharam maior destaque nos cálculos de estrutura eletrônica: orbitais do tipo Slater (*Slater-Type Orbitals, STO*) e orbitais do tipo gaussiano (*Gaussian-Type Orbitals, GTO*).

As funções STO são parecidas com os orbitais hidrogenóides, mas têm a forma:

$$\chi_{n,l,m,\zeta}^{STO}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.26)$$

em que  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente,  $N$  é uma constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são os harmônicos esféricos e  $\zeta$  é um parâmetro ajustável que controla a amplitude da função de base. Além da ausência de nós radiais, que pode ser depreendida de (2.26), as funções STO são mais precisas, embora o custo computacional de se calcularem algumas integrais usando tais funções seja elevado. Dessa forma, os usos dessas funções ficam mais restritos a átomos, moléculas diatômicas e até alguns métodos semiempíricos.

As funções GTO são parecidas com as STO, porém com a parte radial modificada e possuindo uma exponencial gaussiana. Tais funções podem ser escritas em coordenadas esféricas ou coordenadas cartesianas, respectivamente, nas formas:

$$\chi_{n,l,m,\alpha}^{GTO}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\alpha r^2} \quad (2.27)$$

$$\chi_{a,b,c,\alpha}^{GTO}(x, y, z) = N'x^a y^b z^c e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.28)$$

em que  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ,  $N$  e  $N'$  são constantes de normalização, e a soma dos termos  $a$ ,  $b$  e  $c$  determina o momento angular associado à função. Apesar de haver duas formas de

escrever as funções GTO, há mais componentes associadas a um mesmo momento angular ao escrever as funções em coordenadas cartesianas do que em coordenadas esféricas, quando este é igual ou superior a dois (equivalente a orbitais dos tipos  $d$ ,  $f$ ,  $g$  etc.).

Por conta do termo  $r^2$  na exponencial, as funções GTO possuem derivadas nulas em  $r = 0$ , não representando adequadamente o comportamento nas regiões próximas aos núcleos. Isso não ocorre no caso das funções STO, cujas derivadas são descontínuas nessa região. Ademais, o termo quadrático na exponencial das funções GTO faz com que as amplitudes das funções de onda decaiam rapidamente a partir do núcleo, em comparação às funções STO. Sendo assim, a precisão das funções STO é superior a das GTO, necessitando de um conjunto com mais funções desse segundo tipo para alcançar a eficiência das do primeiro tipo. Como o custo computacional de calcular as integrais é bem menor quando se utilizam as GTO, a necessidade de se usarem mais funções desse tipo é compensada por essa agilidade, de modo que as funções GTO são amplamente empregadas nos cálculos de estrutura eletrônica. Além disso, historicamente, uma das formas de se contornar o problema do custo computacional das STO, porém mantendo a maior precisão, é empregando uma combinação linear de GTO que consiga reproduzir as STO. Isso é chamado de contração de orbitais gaussianos (*Contracted Gaussian-Type Orbitals*, *CGTO*), em que cada GTO é chamada de primitiva e a combinação linear das primitivas é uma função contraída, representando uma STO.

Uma vez escolhido o tipo de função de base a ser empregado, deve-se determinar, também, a quantidade dessas funções a compor o conjunto  $\{\chi_a\}$ . O menor conjunto possível é conhecido como base mínima e corresponde ao uso de uma função de base associada a cada orbital atômico ocupado do sistema químico de interesse. Contudo, usar uma base mínima implica em uma baixa flexibilidade das funções de base ao aplicar o método variacional nos cálculos convencionais de estrutura eletrônica, uma vez que os expoentes dessas funções não são otimizados. Portanto, há necessidade de se aprimorar o conjunto de funções de base, aumentando o número de funções usadas.

As bases do tipo ênupla-zeta ( $nZ$ ), por exemplo, dupla-zeta (DZ), tripla-zeta (TZ), quádrupla-zeta (QZ) etc., são aquelas em que se usam  $n$  funções de base para cada orbital

atômico do sistema químico, o que amplia em  $n$  vezes o tamanho da base mínima. Todavia, como as ligações químicas envolvem os orbitais de valência, uma variação dessa base é chamada de valência desdobrada (ou *split valence*). Representadas por VnZ ( $n = D, T, Q, 5, 6$  etc.), nessa base são usadas  $n$  funções para cada orbital de valência, mas mantendo uma função associada a cada orbital atômico mais interno.

À medida que os átomos se aproximam uns dos outros, as densidades eletrônicas tendem a se polarizar, ou seja, distorcem-se para determinada direção. Assim, para descrever melhor as ligações químicas, funções de polarização podem ser adicionadas à base. Essas funções de polarização (P) são funções com momentos angulares superiores aos momentos angulares das funções que se desejam polarizar, como, por exemplo, os orbitais da camada de valência. Em geral, para polarizar um orbital com número quântico  $l$ , utiliza-se uma função com momento angular  $l + 1$ . Ou seja, orbitais do tipo  $s$  são polarizado por funções do tipo  $p$ , enquanto essas são polarizadas por funções do tipo  $d$  e assim sucessivamente. Outros tipos de funções importantes são as funções difusas, usadas em sistemas com grande densidade eletrônica e também para descrever interações a longas distâncias. Essas funções possuem expoentes pequenos, de modo que o decaimento exponencial da amplitude da função de onda é menor, permitindo descrever regiões mais afastadas dos núcleos atômicos.

Embora, matematicamente, não haja restrição nas quantidades e tipos das funções ao compor um conjunto de funções de base, na prática, para minimizar os erros nas energias a valores abaixo da acurácia química (poucos  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), há uma necessidade de se usar conjuntos balanceados. Uma regra geral para construir conjuntos balanceados é a de que o número de funções de um dado tipo precisa ser menor que a quantidade de funções de um tipo com momento angular maior. Por exemplo, conjuntos como 4s3p2d1f ou 6s4p2d1f estão balanceados, enquanto um conjunto 4s3p2d2f1g está muito polarizado.

Alguns conjuntos de funções de base balanceados e amplamente utilizados nos cálculos de química quântica são as bases consistentes na correlação. Desenvolvidas inicialmente por Dunning [67], esses conjuntos foram construídos de modo a convergirem sistematicamente ao limite de base completa, conforme o tamanho aumenta, por meio de proce-

dimentos de extrapolação. Os acrônimos cc-pVnZ ( $n = D, T, Q, 5, 6$  etc.) são usados para as bases consistentes na correlação ênupla-zeta de valência polarizada (*correlation consistent polarized valence n-tuple-zeta*). Conforme a qualidade da base aumenta (ou seja,  $n$  aumenta), uma função de cada tipo é adicionada na base, além de acrescentar uma nova função de polarização, como mostrado na Tabela 2.1, que foi adaptada de [52]. Além disso, tais bases podem ser aumentadas adicionando-se funções difusas (representadas pelo prefixo aug-), ou seja, funções com expoentes menores para cada momento angular. Representadas por aug-cc-pVnZ (*augmented correlation consistent polarized valence n-tuple-zeta*), nessas bases são adicionadas uma função de cada tipo ( $s, p, d, f, g, h$ , etc.) na respectiva base cc-pVnZ associada.

Tabela 2.1: Composição das funções primitivas e contraídas em cada base consistente na correlação.

Base	Hidrogênio	2 <sup>o</sup> Período	3 <sup>o</sup> Período
cc-pVDZ	(4s)/[2s1p]	(9s4p)/[3s2p1d]	(12s8p)/[4s3p2d]
cc-pVTZ	(5s)/[3s2p1d]	(10s5p)/[4s3p2d1f]	(15s9p)/[5s4p3d1f]
cc-pVQZ	(6s)/[4s3p2d1f]	(12s6p)/[5s4p3d2f1g]	(16s11p)/[6s5p4d2f1g]
cc-pV5Z	(8s)/[5s4p3d2f1g]	(14s8p)/[6s5p4d3f2g1h]	(20s12p)/[7s6p5d3f2g1h]
cc-pV6Z	(10s)/[6s5p4d3f2g1h]	(16s10p)/[7s6p5d4f3g2h1i]	(21s14p)/[8s7p6d4f3g2h1i]

Quando há interesse em recuperar a correlação dos elétrons mais internos entre si (caroço-carço) e com os elétrons de valência (caroço-valência), a base pode ser aumentada incluindo funções "justas" (*tight*), com expoentes maiores, que recobrem regiões mais próximas aos núcleos. As bases cc-pCVnZ (*correlation consistent polarized core-valence n-tuple-zeta*) e cc-pwCVnZ (*correlation consistent polarized weighted core-valence n-tuple-zeta*) são usadas para essa finalidade, sendo que, no segundo caso, um peso maior é colocado na otimização dos expoentes para a correlação caroço-valência, que é quimicamente mais importante. Assim, os expoentes das funções "justas" colocadas nas bases do tipo cc-pwCVnZ são menores que os respectivos nas bases cc-pCVnZ.

## 2.4 Métodos multiconfiguracionais

Conforme explicado anteriormente, no método HF, o movimento dos elétrons não é descrito de maneira correlacionada, resultando em uma perda na determinação da energia total, que é importante na descrição de alguns fenômenos químicos. Essa diferença, chamada de energia de correlação eletrônica, é o que os métodos a serem abordados nesta seção buscam recuperar.

Em alguns lugares é possível encontrar uma separação da correlação eletrônica em dois tipos: dinâmica e estática (ou não dinâmica). A correlação dinâmica está associada ao movimento dos elétrons, que tendem a se evitar em regiões de maior proximidade aos demais, por exemplo, para elétrons associados a um mesmo orbital espacial e nas distâncias internucleares de equilíbrio. A correlação estática está associada à descrição limitada que o método HF tem de alguns estados eletrônicos para sistemas com muitos elétrons. No método HF, as funções de onda se limitam a serem descritas por uma configuração (no caso, um determinante de Slater). Todavia, há casos em que é necessário mais de uma configuração para descrever apropriadamente um estado eletrônico, por exemplo, quando tais configurações possuem energias próximas, como ocorre no limite de dissociação de algumas moléculas. Por isso, a correlação estática também pode ser chamada de efeito de quase-degenerescência. Para exemplificar, no caso de uma molécula como o  $H_2$ , na distância de equilíbrio a correlação eletrônica é predominantemente dinâmica e, conforme a distância interatômica aumenta, a parte estática passa a ter mais contribuição. Isso mostra que não existe uma distinção clara entre os dois tipos de correlação, mas pode ser conceitualmente útil para se pensar sobre a correlação eletrônica.

Sem distinção entre os tipos, a correlação eletrônica pode ser recuperada como um aprimoramento do método HF, sendo a função de onda tentativa dada por uma combinação linear

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_i c_i\Phi_i \quad (2.29)$$

em que  $\Phi_0$  é uma solução de referência (geralmente a solução HF),  $\Phi_i$ 's são determi-

antes de Slater,  $c_0 \approx 1$ , mas determinada pela normalização, e  $c_i$ 's são os coeficientes que se desejam determinar. Dessa forma, diferentes configurações eletrônicas devem ser consideradas nesses métodos e, por isso, são conhecidos como métodos multiconfiguracionais. A diferença nos métodos de correlação eletrônica, que serão discutidos nas próximas seções, reside na maneira como são determinados os coeficientes  $c_i$ 's. Antes disso, vale destacar que a combinação de vários determinantes de Slater (ou diferentes configurações eletrônicas) muda a visão que se tinha dos elétrons ocupando orbitais. Nesse caso, é mais apropriado se pensar em densidades eletrônicas no sistema químico.

### 2.4.1 Método Interação de Configurações

No método Interação de Configurações (*Configuration Interaction*, CI), a somatória em (2.29) é separada em termos associados às diferentes possibilidades de excitações eletrônicas feitas em cima da solução HF. Usando um conjunto de  $M$  funções de base para um sistema de  $n$  elétrons, a solução das equações HF fornece um conjunto de  $n/2$  orbitais ocupados e  $M - n/2$  orbitais virtuais (não ocupados), considerando como exemplo um sistema de camada fechada. Com base nesse conjunto de orbitais ocupados e virtuais, outros determinantes de Slater podem ser construídos por meio de excitações dos elétrons associados aos orbitais ocupados para os orbitais virtuais. Ou seja, a partir da configuração eletrônica dada por  $\Phi_0$ , excitações de um elétron (simples), dois (duplas) e assim sucessivamente, são feitas, gerando novas configurações eletrônicas (determinantes de Slater), que são agrupadas de acordo com o grau de excitação. Além dos determinantes de Slater isoladamente, que nem sempre são autofunções  $\hat{S}^2$ , é possível utilizar combinações lineares desses determinantes, quando estas resultam em autofunções de spin. Nesses casos, tais combinações são chamadas de funções de configuração de estado (*Configuration State Functions*, CSF) ou configurações adaptadas ao spin.

Quando todas as excitações possíveis são consideradas, tem-se o que é conhecido como método *full*-CI (FCI), cuja função de onda total é escrita como a combinação linear

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_S c_S\Phi_S + \sum_D c_D\Phi_D + \sum_T c_T\Phi_T + \dots \quad (2.30)$$

em que os subscritos  $S, D, T$  etc. indicam os determinantes de Slates ou CSFs associados às excitações simples, duplas, triplas etc., respectivamente. No método FCI, tem-se a melhor descrição da função de onda para recuperar a correlação eletrônica, em uma dada base. Como a descrição dos orbitais moleculares depende do conjunto de funções de base empregado, sendo que tais orbitais compõem os determinantes de Slater associados às configurações, a base passa a limitar a recuperação da correlação eletrônica. Sendo assim, utilizar o FCI no limite de base completa implica em resolver exatamente a equação de Schrödinger eletrônica, recuperando totalmente a correlação eletrônica.

Nesse método, os orbitais moleculares que compõem os determinantes de Slater são os mesmos usados no cálculo HF de referência. Apenas os coeficientes  $c_i$ 's são determinados, por meio do método variacional, com o vínculo de que a função de onda total CI seja ortonormal, o que implica no uso do método dos multiplicadores de Lagrange. Com isso, o problema variacional se transforma na resolução da equação matricial

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{C} \quad (2.31)$$

em que  $\mathbf{C}$  é um vetor contendo os coeficientes da expansão,  $\mathbf{H}$  é a matriz Hamiltoniana (matriz CI), cujos elementos são dados por  $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ . Resolver (2.31) equivale a diagonalizar a matriz CI, em que o conjunto de autovalores resultante se refere às energias associadas ao estado fundamental (menor energia, ou também chamada de energia CI) e aos demais estados excitados, bem como os respectivos coeficientes determinam os autovetores associados.

Conforme o número de determinantes de Slater usados na expansão da função de onda aumenta, o custo computacional também cresce rapidamente, o que torna o uso do FCI viável somente para sistemas muito pequenos. Todavia, dados os bons resultados que se obtêm desse método, para determinado conjunto de funções de base, o FCI é útil de se usar como referência no desenvolvimento de outros métodos aproximados.

Uma forma de tornar o uso do método CI computacionalmente viável envolve o truncamento da expansão da função em termos dos determinantes excitados, com base no nível de excitação. Quando apenas excitações simples são consideradas, utiliza-se o acrônimo

CIS. Na prática, os elementos da matriz CI envolvendo os determinantes simplesmente excitados e a função de onda HF são nulos, como consequência do Teorema de Brillouin. Assim, para o estado fundamental, o CIS e o HF têm os mesmos resultados. Dessa forma, o próximo nível de excitação mais baixo que resulta em um aprimoramento do cálculo HF é considerar apenas as excitações duplas, chamado de CID. Além disso, os elementos da matriz CI envolvendo os determinantes simplesmente excitados e os duplamente excitados não são nulos, de modo que as excitações simples têm contribuição indireta na função de onda. Quando ambas as excitações são consideradas, no caso do CISD, o custo computacional ainda é viável para alguns sistemas. Isso não se mantém ao incluir as excitações triplas e quádruplas, como no CISDT e CISDTQ, respectivamente, que aumentam muito o número de determinantes a serem considerados, além de contribuírem pouco para a energia.

Para um sistema de partículas que interajam entre si, é de se esperar que, a distâncias suficientemente grandes, a energia total do mesmo seja equivalente à soma das energias individuais de cada uma das partículas que o compõem. Os modelos que são capazes de descrever tal fenômeno são chamados de consistentes na correlação. De maneira parecida, para um sistema de partículas que não interajam, espera-se que a energia total seja igual à soma das energias das partículas isoladas, independentemente da distância entre elas. Nesse caso, os modelos que descrevem tal efeito são chamados de extensivos no tamanho, em que o conceito de extensividade é o mesmo que se utiliza na termodinâmica. O método FCI é consistente e extensivo no tamanho, porém os métodos CI truncados não são, uma vez que, para descrever um sistema e para descrever individualmente as partículas que o compõe, seria necessário considerar graus de excitação distintos em cada um dos dois casos. Como consequência disso, a recuperação da correlação eletrônica piora à medida que o sistema aumenta.

Uma das formas de tentar corrigir a falta de extensividade (e consistência) no tamanho no CISD é usando a correção de Davidson (+Q), introduzida por Langhoff e Davidson ao realizarem cálculos sobre a molécula de nitrogênio [68]. Nela, a contribuição das excitações quádruplas na energia de correlação é estimada por



$$E_Q^{corr} = (1 - c_0^2)E_{CISD}^{corr} \quad (2.32)$$

em que  $E_{CISD}^{corr}$  é a energia de correlação obtida no CISD e  $c_0$  o coeficiente da função de onda HF em (2.30). Esse método costuma ser representado por CISD+Q e, embora tente melhorar a extensividade e a consistência no tamanho, a correção de Davidson e as energias corrigidas não as são.

### 2.4.2 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

No método HF ou SCF, os orbitais moleculares são otimizados de modo a obter a melhor representação da função de onda com um único determinante de Slater. No caso do método do campo autoconsistente multiconfiguracional (*Multiconfigurational Self-Consistent Field*, MCSCF), como o nome sugere, mais de uma configuração é utilizada no procedimento de otimização SCF. Os primeiros trabalhos surgiram na década de 1930, em que as ideias iniciais foram apresentadas por Frenkel [69] e as primeiras aplicações em átomos foram feitas por Hartree *et al.* [70], usando os chamados "termos de superposição de configurações" na função de onda. Já as primeiras aplicações desse método em moléculas diatômicas foram realizadas em meados da década de 1960, por Das e Wahl [71]. Existem diversas outras deduções e variações do MCSCF, algumas das quais são mencionadas por Shepard [72] e cujos detalhes do desenvolvimento do método podem ser encontrados no mesmo.

Esse método é semelhante ao CI, porém, além de determinar os coeficientes na expansão (2.30), os próprios orbitais que compõem os determinantes de Slater também são otimizados variacionalmente. Contudo, quanto mais configurações são consideradas na função de onda MCSCF, maior o custo computacional em comparação ao método CI. Além disso, o MCSCF é bastante útil na descrição qualitativa da estrutura eletrônica de sistemas em que mais de uma configuração eletrônica sejam importantes, como moléculas que apresentam estruturas de ressonância, o que não pode ser feito apropriadamente com um único determinante de Slater.

Ao aumentar a flexibilidade da função de onda, ou seja, adicionando-se mais CSFs

que podem ser ajustadas na expansão da função de onda, há uma melhora na descrição do sistema, recuperando parte da energia de correlação. É comum encontrar na literatura menções de que o método MCSCF recupera a parte estática da correlação eletrônica, enquanto o método CI recupera a correlação dinâmica. Todavia, conforme explicado antes, não há uma forma rigorosa de separar ambos os conceitos. Conforme mais configurações são incluídas, mais se aproxima do limite FCI, no qual a energia de correlação é totalmente recuperada, não havendo distinção clara entre os dois tipos de correlação.

Uma das maiores dificuldades na utilização do MCSCF é a escolha de quais configurações são importantes na descrição de um dado sistema, visto que o aumento do custo computacional restringe o tamanho do sistema e a quantidade de CSFs utilizadas. O método conhecido como Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo (*Complete Active Space Self-Consistent Field*, CASSCF) é comumente usado como forma de gerar essas configurações mais relevantes. Ele consiste em particionar os orbitais em três tipos: inativos (duplamente ocupados em todas as configurações), virtuais (desocupados em todas as configurações) e ativos (ocupação variável de 0 a 2). Com isso, um FCI é aplicado nos orbitais ativos (o conjunto deles é chamado de espaço ativo), gerando todas as CSFs possíveis nesse espaço, que vão compor a expansão da função de onda e, sem seguida, aplicar o método MCSCF. É comum utilizar a notação  $(n,m)$ -CASSCF para indicar que  $n$  elétrons foram distribuídos ao longo de  $m$  orbitais do espaço ativo. Mais detalhes desse método podem ser consultados no trabalho de Roos [73].

A escolha dos orbitais ativos é feita manualmente, de acordo com o que se consideram ser os orbitais mais relevantes para descrever o sistema e também o custo computacional. Por exemplo, os orbitais de valência dos átomos podem ser escolhidos para compor o espaço ativo, porém isso varia de sistema para sistema e conforme as propriedades a serem descritas, exigindo certo conhecimento e análises preliminares. Vale ressaltar que o procedimento SCF nem sempre converge para uma energia correspondente a um mínimo global, que é desejada, o que pode implicar na mudança da escolha do espaço ativo para esse sistema a fim de obtê-la.

O método MCSCF pode ser empregado para descrever separadamente os diferentes

estados eletrônicos, realizando um cálculo de cada vez. No entanto, cada função de onda é otimizada de maneira independente, o que faz com que elas não sejam ortogonais entre si, dificultando os cálculos de algumas propriedades com as funções de onda, como os momentos de transição. Uma forma de se otimizar simultaneamente vários estados eletrônicos usando um mesmo conjunto de orbitais se dá por meio do método *state-averaged* MCSCF (SA-MCSCF ou, quando se emprega o CASSCF, SA-CASSCF), conforme descrito por Werner [74] e Werner e Meyer [75; 76] e implementado no programa Molpro [77], utilizado neste projeto. Esse conjunto de orbitais é obtido a partir da minimização da energia média dos  $N$  estados eletrônicos, que é escrita na forma

$$E^{SA-MCSCF} = \sum_{i=0}^N w_i E_i \quad (2.33)$$

em que  $w_i$  e  $E_i$  são o peso e a energia o  $i$ -ésimo estado eletrônico. Normalmente, os pesos são números fixos e iguais para todos os estados. Assim, como os orbitais são otimizados para todos os estados simultaneamente, não se tem a melhor descrição para cada estado individualmente. Todavia, os estados eletrônicos gerados são ortogonais, além do método convergir mais facilmente do que calcular separadamente, o que torna o SA-CASSCF útil no estudo de sistemas com vários estados eletrônicos.

### 2.4.3 Método Interação de Configurações Multirreferências

No método CI descrito anteriormente, as CSFs foram obtidas a partir de excitações a partir de um único determinante de Slater, o que significa ter uma função de onda do tipo HF como referência. Da mesma forma, as excitações eletrônicas do CI podem ser realizadas em todos os determinantes obtidos pelo método MCSCF (SA-CASSCF), o que caracteriza o método conhecido como multireferência CI (*Multireference Configuration Interaction*, MRCI) [74; 78; 79]. Nesse método, o número de configurações geradas aumenta substancialmente, o que pode tornar o cálculo custoso computacionalmente, restringindo sua aplicabilidade a alguns sistemas pequenos. Assim como no método CI, é comum truncar a expansão da função de onda MRCI em excitações de primeira e segunda ordem (no caso do MRCI+Q, há ainda a inclusão da correção de Davidson) e, caso continue ex-

cessivamente custoso, selecionar apenas as configurações com contribuição acima de certo limite predefinido. Contudo, a combinação das contribuições da correlação estática, vinda da função MCSCF de referência, com a correlação dinâmica, advinda das excitações do CI nessa referência, faz com que as funções de onda MRCI possam ser muito acuradas na descrição dos sistemas.

## 2.5 Método *Coupled-Cluster*

Outro método que busca recuperar a correlação eletrônica é conhecido como *Coupled-Cluster* (CC). Nesse método, para um sistema de  $n$  elétrons, emprega-se um operador de excitação, escrito na forma

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots + \hat{T}_n \quad (2.34)$$

em que  $\hat{T}_i$ 's são os operadores de *cluster* de  $i$  corpos que, atuando na função HF de referência, geram os  $i$ -ésimos determinantes de Slater excitados. Tais operadores podem ser escritos em termos de pares de operadores de criação ( $\hat{a}^\dagger$ ) e aniquilação ( $\hat{a}$ ), nas formas

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_a \quad (2.35)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b \quad (2.36)$$

⋮

$$\hat{T}_n = \sum_{a<b<\dots} \sum_{r<s<\dots} t_{ab\dots}^{rs\dots} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \cdots \hat{a}_a \hat{a}_b \cdots \quad (2.37)$$

em que os coeficientes  $t$  da expansão costumam ser chamados de amplitudes. Os índices  $r, s, \dots$  estão associados aos spin-orbitais ocupados os quais terão elétrons removidos e os índices  $a, b, \dots$  aos spin-orbitais virtuais para os quais os elétrons serão promovidos.

A função de onda FCI, trabalhada anteriormente, pode ser escrita em termos desse operador de excitação como

$$\Psi_{FCI} = (1 + \hat{T})\Phi_0 \quad (2.38)$$

enquanto a função de onda CC é definida como

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}}\Phi_0. \quad (2.39)$$

O operador exponencial, por sua vez, pode ser escrito em termos de uma expansão em série de Taylor

$$e^{\hat{T}} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \hat{T}^i = 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots \quad (2.40)$$

em que o primeiro termo gera a função de referência,  $\hat{T}_1$  gera os determinantes simplesmente excitados, o primeiro termo entre parênteses gera os determinantes duplamente excitados e assim sucessivamente. Os termos que aparecem na forma  $\hat{T}_i$  são considerados as contribuições de *cluster* conectadas, enquanto os termos que aparecem como produtos desses operadores são chamados de contribuições de *cluster* desconectadas. No caso dos termos conectados  $\hat{T}_i$ 's, estes correspondem a conjuntos de  $i$  elétrons que interagem entre si. No caso dos termos desconectados, cada operador se refere a um aglomerado (*cluster*) de elétrons que interage entre si, mas não com os elétrons associados aos outros aglomerados do produto de operadores. As diferenças entre  $\Psi_{FCI}$  e  $\Psi_{CC}$  estão nos termos desconectados que aparecem no método CC e são esses termos que tornam o *Coupled-Cluster* extensivo no tamanho, mesmo truncando o operador de excitação.

A energia CC poderia ser determinada em termos do valor esperado da função de onda CC, cujas amplitudes seriam obtidas via princípio variacional, assim como empregado no CI. Contudo, a expansão da exponencial em (2.40) torna a abordagem variacional muito complexa para sistemas que não sejam muito pequenos. Uma das alternativas é projetar a equação de Schrödinger CC na função de onda de referência, enquanto as amplitudes são determinadas ao projetar a equação de Schrödinger CC nos determinantes excitados.

Assim como no método CI a expansão da função de onda necessita ser truncada de

acordo com o grau de excitação, no método CC o operador de excitação também precisa ser truncado, uma vez que a geração de todos os determinantes excitados equivale ao FCI. Da mesma forma que já foi discutido no CI, incluir todas as excitações simples, via  $\hat{T} = \hat{T}_1$ , não resulta em nenhuma melhora em relação ao HF. Dessa forma, a aproximação mais simples se dá pela inclusão de todas as excitações duplas, onde  $\hat{T} = \hat{T}_2$ , conhecida também como *Coupled-Cluster Doubles* (CCD). Outras excitações também podem ser incluídas, como nos modelos *Coupled-Cluster Singles and Doubles* (CCSD), onde  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ , e *Coupled-Cluster Singles, Doubles and Triples* (CCSDT), onde  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ .

O CCSDT, apesar de descrever bem a função de onda aproximada, apresenta um custo computacional elevado, o que restringe as aplicações desse modelo. Uma forma de contornar esse problema é usar o modelo *Coupled-Cluster Singles and Doubles with Perturbative Estimate for Connected Triples*, ou CCSD(T), no qual o modelo CCSD é aplicado e as excitações triplas conectadas são estimadas via teoria de perturbação. Dessa forma, a aproximação CCSD(T) costuma ser usada na obtenção de bons resultados de energia para um estado eletrônico.

## 2.6 Efeitos relativísticos

Os efeitos relativísticos na energia total costumam ser mais importantes quando o átomo apresenta número atômico acima de 10, já que eles passam a ter contribuições na energia comparáveis à energia de correlação. Todavia, como esses efeitos são mais pronunciados nos elétrons mais internos, em alguns casos eles podem ser desprezados, devido a cancelamentos de erros nas energias relativas. Dessa forma, até os elementos do quarto período da tabela periódica, os efeitos relativísticos causados nas energias e geometrias das moléculas podem ser desconsiderados, sendo necessários, principalmente, a partir do sexto período [52]. Porém, efeitos como o acoplamento spin-órbita, também de origem relativística, podem ser importantes nos demais casos, especialmente para os metais de transição, que apresentam diversos desdobramentos dessa natureza. Essa classe de elementos é o foco deste trabalho e, portanto, tem-se uma atenção especial a esses efeitos.

Na equação de Schrödinger não relativística, a expressão para a energia cinética não considera que a massa das partículas dependa da velocidade, assim como o termo de energia potencial do Hamiltoniano não está de acordo com a descrição relativística para as interações eletromagnéticas. Mesmo na equação de Schrödinger dependente do tempo, a parte espacial é tratada com derivadas parciais de segunda ordem, enquanto o tempo é tratado com derivada parcial de primeira ordem. Como ambas as coordenadas não são tratadas de forma equivalente, essa equação não é invariante de Lorentz. Todos esses pontos fazem com que essa equação de Schrödinger não seja aceitável para tratar dos efeitos relativísticos. Portanto, outras expressões precisam ser utilizadas para incluir tais efeitos, como a equação de Dirac e a aproximação de Breit-Pauli, que serão comentadas a seguir e cujos detalhes podem ser encontrados em [52; 80; 81].

### 2.6.1 Aproximação de Breit-Pauli

A equação de Dirac, proposta por Paul Dirac em 1928 [82], é uma das alternativas normalmente utilizadas no tratamento dos efeitos relativísticos, em detrimento da equação de Schrödinger não-relativística, apresentada anteriormente. Essa equação considera a função de onda relativística como um espinor de quatro componentes,  $\Psi$ , o que o torna útil na representação dos momentos angulares e do spin, também de naturezas quadri-dimensionais, além de tratar de maneira igual as coordenadas espaciais e temporal. No caso de uma partícula carregada, a equação de Dirac se escreve como

$$\left[ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\phi + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) + \beta m_0 c^2 \right] \Psi = 0 \quad (2.41)$$

em que  $m_0$  é a massa de repouso,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\mathbf{p}$  é o vetor de momento linear,  $e$  é a carga do elétron,  $\mathbf{A}$  e  $\phi$  são os potenciais vetor e escalar, respectivamente. As matrizes  $\alpha$  e  $\beta$  são quadradas e de dimensões 4, escritas em termos de matrizes  $2 \times 2$ . Mais explicitamente,

$$\alpha^i = \begin{bmatrix} 0_2 & \sigma^i \\ \sigma^i & 0_2 \end{bmatrix}, \sigma^x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma^y = \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix}, \sigma^z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

em que  $i = x, y, z$ ,  $\sigma^i$ 's são as matrizes de Pauli que compõem os respectivos  $\alpha^i$ 's e

$$\beta = \begin{bmatrix} I & 0_2 \\ 0_2 & -I \end{bmatrix}, I = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, 0_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

A equação de Dirac tem uma contribuição importante ao mostrar o spin eletrônico (e de outras subpartículas) como uma consequência da junção da mecânica quântica com a relatividade. Outra grande conquista foi a de sugerir, teoricamente, a existência de antimatéria, quase três anos antes da primeira detecção experimental dos pósitrons. Além disso, a descrição rigorosa da estrutura fina do espectro do átomo de hidrogênio serviu como forma de validar o modelo, ainda que este não contenha algumas correções de natureza da eletrodinâmica quântica, como o desvio de Lamb (*Lamb shift*).

Para sistemas multieletrônicos, o uso da equação de Dirac apresenta uma complexidade elevada, necessitando do emprego de aproximações para tratar desses problemas. Uma delas é a aproximação de Breit-Pauli, que utiliza correções perturbativas de primeira ordem aos operadores de um elétron de Dirac, como o operador de Breit

$$\hat{B}_{ij} = -\frac{e^2}{2r_{ij}} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.44)$$

em que  $r_{ij}$  é a distância dos elétrons  $i$  e  $j$  e  $\boldsymbol{\alpha}_i$  é a matriz de Dirac do  $i$ -ésimo elétron. Esse operador considera a interação coulombiana não-relativística entre dois elétrons e também uma aproximação da interação relativística entre dois elétrons, que está associada à emissão e absorção de fótons virtuais entre ambos. Ao hamiltoniano resultante, outras aproximações podem ser usadas, como a transformação unitária de Foldy-Wouthuysen, que ajuda na remoção dos operadores associados às componentes de energia negativas. Com isso, obtém-se o hamiltoniano de Breit-Pauli para um sistema multieletrônico. Na ausência de campo magnético externo, tal hamiltoniano para um sistema monoatômico pode ser decomposto em:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{MV} + \hat{H}_{RE} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_D + \hat{H}_{IC} \quad (2.45)$$



em que

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.46)$$

é o hamiltoniano para o sistema não-relativístico,

$$\hat{H}_{MV} = -\frac{1}{8m_0^3c^2} \sum_i p_i^4 \quad (2.47)$$

é o termo da correção relativística massa-velocidade,

$$\hat{H}_{RE} = -\frac{e^2}{2m_0^2c^2} \sum_{i<j} \left[ \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.48)$$

é o termo de retardação relativística causado pelo campo eletromagnético gerado pelo elétron,

$$\hat{H}_{SO} = \frac{e\hbar}{2m_0^2c^2} \sum_i \vec{s}_i \cdot \left[ \vec{E}_i \times \vec{p}_i + \sum_{i<j} \frac{2e}{r_{ij}^3} (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_j) \right] \quad (2.49)$$

é o termo de acoplamento spin-órbita ( $\vec{E}_i = -\vec{\nabla}_i V$  e  $V$  é o termo de energia potencial do  $\hat{H}_0$ ),

$$\hat{H}_D = \frac{ie\hbar}{4m_0^2c^2} \sum_i (\vec{p}_i \cdot \vec{E}_i) \quad (2.50)$$

é o termo da correção de Darwin, e

$$\hat{H}_{IC} = \frac{e^2\hbar^2}{m_0^2c^2} \left[ \sum_{i<j} \left( \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \delta^3(r_{ij}) \right) \right] \quad (2.51)$$

é o termo da interação de contato, causada pela interação entre os momentos magnéticos de spin dos elétrons, em que  $\delta^3(r_{ij})$  é a função delta de Dirac em três dimensões. No caso de uma molécula, o hamiltoniano de Breit-Pauli pode ser estendido adicionando termos relativos aos potenciais que envolvem os núcleos.

Os cálculos dos efeitos do acoplamento spin-órbita podem ser feitos considerando o operador  $\hat{H}_{SO}$  do hamiltoniano de Breit-Pauli. No caso do programa Molpro [77], utilizado neste trabalho, os estados spin-órbita são obtidos pela diagonalização de  $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$  em uma base de autoestados de  $\hat{H}_{el}$ , conforme desenvolvido por Berning e colaboradores e cujos detalhes podem ser encontrados em [84].

## 2.6.2 Estados eletrônicos relativísticos em moléculas diatômicas

No tratamento relativístico de uma molécula, a simetria de spin e a simetria espacial do grupo de ponto são quebradas por conta do operador spin-órbita, uma vez que os momentos angulares orbital e de spin se acoplam. Isso implica em mudanças nos estados eletrônicos das moléculas, não só em relação à quantidade, mas também quanto à classificação dos mesmos. Assim, em vez de se utilizar a simetria de grupos pontuais para moléculas, como no caso não-relativístico, nos problemas relativísticos se utiliza a simetria de grupos duplos (*double-group*).

Introduzida por Hans Bethe em 1929 para estudar o desdobramento dos níveis de energia em complexos de íons metálicos contendo um elétron desemparelhado, os grupos duplos são formados pela combinação de um grupo pontual com o grupo que contém as operações identidade ( $E$ ) e rotação em  $360^\circ$  ( $R$ ). Por exemplo, para o grupo pontual  $C_2$ , que contém as operações

$$\hat{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \hat{C}_2 = \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

são incluídas as operações

$$\hat{R} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \hat{C}_2\hat{R} = \begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

formando o grupo duplo  $C_2^2$ , em que o quadrado de  $\hat{C}_2$  é a própria operação  $R$ , em vez da identidade. Mais detalhes sobre os grupos duplos e suas propriedades podem ser encontrados em [80], bem como a versão traduzida para o inglês do trabalho de Bethe em [83].

Em sistemas diatômicos, as moléculas pertencem ao grupo pontual  $C_{\infty v}$  (heteronucleares) ou  $D_{\infty h}$  (homonucleares). Tais representações podem ser usadas no tratamento não-relativístico ou relativístico dessas moléculas, na ausência dos efeitos do acoplamento spin-órbita. No entanto, as representações de grupos duplos  $C_{\infty v}^2$  e  $D_{\infty h}^2$  são necessárias nos casos heteronuclear e homonuclear, respectivamente, quando se incluem tais acopla-

mentos.

O momento angular resultante da molécula é representado por

$$\Omega = |\Lambda + S| = |M_{J_1} + M_{J_2}| \quad (2.54)$$

em que  $\Lambda$  indica o momento angular ao longo do eixo internuclear,  $S$  indica o momento angular de spin da molécula e  $M_{J_i}$  indica a projeção individual do número quântico  $J$  para um átomo  $i$ . Esse procedimento é similar ao que se faz na determinação do momento angular resultante em átomos, sendo que o valor resultante  $\Omega$  está associado aos estados eletrônicos relativísticos  $\omega - \omega$ . Estes, por sua vez, estão relacionados às representações irredutíveis dos grupos duplos (os estados não-relativísticos  $\Lambda + S$ ). Essas relações estão mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Relações das representações irredutíveis  $\Lambda + S$  dos grupos duplos das moléculas diatômicas aos respectivos estados relativísticos  $\omega - \omega$ .

Representação irredutível	Estado $\omega - \omega$
$\Sigma^+$	$0^+$
$\Sigma^-$	$0^-$
$\Pi$	1
$\Delta$	2
$\Phi$	3
$\Gamma$	4
$H$	5
$E_{1/2}$	1/2
$E_{3/2}$	3/2
$E_{n/2}$	$n/2$

No que tange às multiplicidades de spin, estas se relacionam às representações irredutíveis  $D^s$  no grupo duplo das moléculas diatômicas, em que  $s$  é o número quântico de spin. Quando  $s$  for par,  $D^s$  se correlaciona às representações irredutíveis  $\Sigma^+ + \dots + \Gamma^{(s)}$ , em que  $\Gamma^{(s)}$  é a representação irredutível no grupo  $D_{\infty h}^2$  ou  $C_{\infty v}^2$  correspondente ao momento angular de valor  $s$ . Quando  $s$  for ímpar,  $D^s$  se correlaciona às representações

$\Sigma^- + \dots + \Gamma^{(s)}$ , enquanto nos casos de  $s$  semi-inteiro as correlações são às representações  $E_{1/2} + \dots + E_s$ . Na Tabela 2.3, estão mostrados alguns exemplos dessas correlações dos estados de spin nas moléculas diatômicas.

Tabela 2.3: Correlações entre os estados de spin às representações irreduzíveis nos grupos  $D_{\infty h}^2$  ou  $C_{\infty v}^2$ .

Multiplicidade de spin	$D^s$	Representações irreduzíveis
Singleto	$D^0$	$\Sigma^+$
Dubleto	$D^{1/2}$	$E_{1/2}$
Tripleto	$D^1$	$\Sigma^- + \Pi$
Quarteto	$D^{3/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2}$
Quinteto	$D^2$	$\Sigma^+ + \Pi + \Delta$
Sexteto	$D^{5/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2} + E_{5/2}$
Septeto	$D^3$	$\Sigma^- + \Pi + \Delta + \Phi$

Os estados relativísticos originados a partir dos estados não-relativísticos podem ser determinados usando os produtos diretos entre as representações irreduzíveis dos grupos duplos. Para isso, o produto direto entre as representações correspondentes às partes espacial e de spin do estado eletrônico deve ser realizado. O resultado desta operação, decomposto nas representações irreduzíveis do grupo  $D_{\infty h}^2$  ou  $C_{\infty v}^2$ , é interpretado conforme as designações apresentadas na Tabela 2.2 para os estados relativísticos  $\omega - \omega$ . Na Tabela 2.4, estão mostradas as relações entre os produtos diretos com as respectivas representações irreduzíveis e estados  $\omega - \omega$ . Embora a totalidade das possibilidades de produtos diretos não tenha sido explicitada, é possível estender a mesma lógica aos demais casos não contemplados na tabela, determinando os respectivos estados relativísticos.

Aplicando o raciocínio proposto acima ao estado não-relativístico  ${}^3\Pi$ , tem-se que a multiplicidade de spin desse estado tripleto se correlaciona às representações  $\Sigma^-$  e  $\Pi$ . Como a parte espacial se correlaciona à representação  $\Pi$ , realizando o produto direto entre as partes espacial e de spin resultam em

$$\Sigma^-(\text{spin}) \otimes \Pi(\text{espacial}) = \Pi \quad (1) \quad (2.55)$$

Tabela 2.4: Relações entre os produtos diretos com as respectivas representações irredutíveis e estados  $\omega - \omega$ .  $R_\Lambda$  é a representação irredutível associada ao momento angular  $\Lambda$ .

Produto direto	Representação irredutível	Estado $\omega - \omega$
$\Sigma^+ \otimes \Sigma^+$	$\Sigma^+$	$0^+$
$\Sigma^+ \otimes \Sigma^-$	$\Sigma^-$	$0^-$
$\Sigma^- \otimes \Sigma^-$	$\Sigma^+$	$0^+$
$\Sigma^+ \otimes \Pi$	$\Pi$	1
$\Sigma^+ \otimes \Delta$	$\Delta$	2
$\Pi \otimes \Pi$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta$	$0^+, 0^-, 2$
$\Pi \otimes \Delta$	$\Phi \oplus \Pi$	3, 1
$\Pi \otimes \Phi$	$\Gamma \oplus \Delta$	4, 2
$\Pi \otimes \Gamma$	$H \oplus \Phi$	5, 3
$\Delta \otimes \Delta$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Gamma$	$0^+, 0^-, 4$
$\Delta \otimes \Phi$	$H \oplus \Pi$	5, 1
$\Delta \otimes \Gamma$	$I \oplus \Delta$	6, 2
$\Phi \otimes \Phi$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus I$	$0^+, 0^-, 6$
$\Phi \otimes \Gamma$	$J \oplus \Pi$	7, 1
$\Gamma \otimes \Gamma$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus K$	$0^+, 0^-, 8$
$E_{1/2} \otimes E_{1/2}$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Pi$	$0^+, 0^-, 1$
$E_{3/2} \otimes E_{3/2}$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Phi$	$0^+, 0^-, 3$
$E_{5/2} \otimes E_{5/2}$	$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus H$	$0^+, 0^-, 5$
$E_{1/2} \otimes E_{3/2}$	$\Delta \oplus \Pi$	2, 1
$E_{1/2} \otimes E_{5/2}$	$\Phi \oplus \Delta$	3, 2
$E_{3/2} \otimes E_{5/2}$	$\Gamma \oplus \Pi$	4, 1
$E_{1/2} \otimes \Sigma^+$ (ou $\Sigma^-$ )	$E_{1/2}$	$\frac{1}{2}$
$E_{1/2} \otimes \Pi$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
$E_{1/2} \otimes \Delta$	$E_{5/2} \oplus E_{3/2}$	$\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$
$E_{3/2} \otimes \Sigma^+$ (ou $\Sigma^-$ )	$E_{3/2}$	$\frac{3}{2}$
$E_{3/2} \otimes \Pi$	$E_{5/2} \oplus E_{1/2}$	$\frac{5}{2}, \frac{1}{2}$
$E_{3/2} \otimes \Delta$	$E_{7/2} \oplus E_{1/2}$	$\frac{7}{2}, \frac{1}{2}$
$E_{j/2} \otimes R_\Lambda$	$E_{\Lambda+j/2} \oplus E_{ \Lambda-j/2 }$	$\Lambda + \frac{j}{2},  \Lambda - \frac{j}{2} $

$$\Pi(\text{spin}) \otimes \Pi(\text{espacial}) = \Sigma^- \oplus \Sigma^+ \oplus \Delta \quad (0^- \oplus 0^+ \oplus 2) \quad (2.56)$$

indicando que o estado  ${}^3\Pi$  se desdobra nos estados relativísticos  $0^+, 0^-, 1$  e  $2$ . Como

as representações  $\Pi$  e  $\Delta$  são duplamente degeneradas, tal desdobramento resultará em seis estados a mais quando são incluídos os acoplamentos spin-órbita, preservando a degenerescência do estado não-relativístico. A ordem energética desses estados dependerá da configuração eletrônica da molécula e é similar à regra de Hund: se o preenchimento dos elétrons for menor que a metade da capacidade (multiplete de spin regular), a ordem crescente em energia será  $0^+$ ,  $0^-$ , 1 e 2; caso contrário (multiplete de spin invertido), será 2, 1,  $0^-$ ,  $0^+$ . Todavia, outros fatores, como a proximidade energética com outros estados eletrônicos, podem interferir na ordem exata dos estados relativísticos.

Tomando o estado  $^4\Delta$  como um último exemplo, a multiplicidade de spin quarteto se correlaciona às representações  $E_{1/2}$  e  $E_{3/2}$ . Fazendo o produto direto com a parte espacial, tem-se

$$E_{1/2}(\text{spin}) \otimes \Delta(\text{espacial}) = E_{5/2} \oplus E_{3/2} \quad \left( \frac{5}{2} \oplus \frac{3}{2} \right) \quad (2.57)$$

$$E_{3/2}(\text{spin}) \otimes \Delta(\text{espacial}) = E_{7/2} \oplus E_{1/2} \quad \left( \frac{7}{2} \oplus \frac{1}{2} \right) \quad (2.58)$$

Sendo assim, o estado não-relativístico  $^4\Delta$  se desdobra nos estados relativísticos  $\frac{7}{2}$ ,  $\frac{5}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$  e  $\frac{1}{2}$ , todos duplamente degenerados.

## 2.7 Espectroscopia de moléculas diatômicas

Como explicado antes, com a aproximação de Born-Oppenheimer, obtêm-se as CEPs para os  $k$ -ésimos estados eletrônicos, dadas pelo conjunto de energias calculadas  $E_{el,k}(\vec{R})$ . Esse conjunto de energias pode ser usado para resolver a equação radial de Schrödinger e descrever o movimento nuclear, conforme (2.13). Assim, consegue-se analisar os movimentos rotacionais e vibracionais dos sistemas diatômicos, bem como as transições eletrônicas envolvidas. Parte do desenvolvimento e das expressões apresentadas nesta seção podem ser encontrados em Herzberg [85] ou em outros livros de espectroscopia, com foco nas moléculas diatômicas.

### 2.7.1 Aspectos vibracionais e rotacionais

Conforme pode ser encontrado em livros-textos de Química Quântica [86–88], o movimento dos núcleos pode ser separado nos movimentos das coordenadas do centro de massa e das coordenadas internas da molécula. Como se deseja estudar os movimentos de vibração e rotação de uma molécula, apenas a equação de Schrödinger referente ao movimento das coordenadas internas será relevante e deve ser resolvido separadamente.

Usando da equação de Schrödinger que descreve o movimento nuclear, em unidades atômicas e usando coordenadas esféricas com origem no centro de massa da molécula diatômica, tem-se que

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{int}^2\Psi_n(r,\theta,\phi)+E_{el}(R)\Psi_n(r,\theta,\phi)=E_{v,J}\Psi_n(r,\theta,\phi) \quad (2.59)$$

em que o subscrito  $k$ , indicando o  $k$ -ésimo estado eletrônico, foi omitido,  $\mu$  é a massa reduzida da molécula e

$$\nabla_{int}^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (2.60)$$

Usando a técnica de separação de variáveis na resolução de (2.59), a função de onda nuclear pode ser escrita como

$$\Psi_n(r,\theta,\phi)=R(r)Y_l^m(\theta,\phi) \quad (2.61)$$

em que  $R(r)$  é uma função de onda radial e  $Y_l^m(\theta,\phi)$  são os harmônicos esféricos. Omitindo algumas etapas, obtém-se a equação radial para o movimento nuclear numa molécula diatômica, dada por

$$-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}R(r)+\left(E_{el}(r)+\frac{J(J+1)-\Lambda^2}{2\mu r^2}\right)R(r)=E_{v,J}R(r) \quad (2.62)$$

em que  $J$  é o número quântico rotacional,  $\Lambda$  é a projeção do momento angular orbital eletrônico no eixo internuclear e ambos compõem ao potencial centrífugo oriundo da

rotação da molécula. Os subscritos  $v$  e  $J$  na energia total indicam, respectivamente, a dependência da mesma com os estados vibracional e rotacional da molécula. Esses autovalores podem ser expressos como uma contribuição das partes eletrônica, vibracional e rotacional, na forma

$$E_{v,J} = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (2.63)$$

em que  $T_e$  é a energia de excitação adiabática,  $G(v)$  é a energia do nível vibracional  $v$  associado ao estado eletrônico e  $F_v(J)$  é a energia do nível rotacional  $J$  associada a esse estado vibracional. Ambos podem ser escritos como séries de potências em termos de  $(v + 1/2)$  e  $J(J + 1)$ , ou seja

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.64)$$

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.65)$$

Em (2.64),  $\omega_e$  é a constante vibracional harmônica, enquanto  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$  etc. são as correções anarmônicas, que passam a ser mais relevantes na medida em que  $v$  aumenta. Em (2.65),  $B_v$  é a constante rotacional e  $D_v$  é a constante de distorção centrífuga.

Como, experimentalmente, o que se medem são as diferenças entre os níveis de energia, em vez das energias absolutas desses níveis, é comum apresentar os valores das transições entre os níveis. Tanto no caso rotacional quanto no caso vibracional, quando desacoplados, as regras de seleção  $\Delta v = \pm 1$  e  $\Delta J = \pm 1$  indicam que as principais transições vibracionais e rotacionais ocorrem entre níveis adjacentes. Assim, a energia de uma transição  $v \rightarrow v+1$  é escrita como

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v + 1) - G(v) \quad (2.66)$$

que, usando (2.64), transforma-se em

$$\begin{aligned} \Delta G_{v+1/2} = & \omega_e - 2\omega_e x_e(v + 1/2) + \omega_e y_e[1 + 3(v + 1/2)^2] + \\ & -\omega_e z_e[1 + 4(v + 1/2) + 6(v + 1/2)^2 + 4(v + 1/2)^3] \end{aligned} \quad (2.67)$$



Para uma transição rotacional  $J \rightarrow J + 1$ , a energia é expressa por

$$\Delta F(J) = F(J + 1) - F(J) \quad (2.68)$$

em que, usando (2.65), transforma-se em

$$\Delta F(J) = 2B_v(J + 1) - 4D_v(J + 1)^3 \quad (2.69)$$

Para a constante rotacional  $B_v$ , associada a um estado vibracional  $|v\rangle$ , é comum calculá-la a partir da integral

$$B_v = \left\langle v \left| \frac{16,8576}{\mu R^2} \right| v \right\rangle \quad (2.70)$$

em que  $\mu$  está em unidade de massa atômica,  $R$  está em angstrom e o resultado sai em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . Com os valores das constantes rotacionais, podem-se determinar a constante rotacional de equilíbrio,  $B_e$ , e as constantes de acoplamento vibração-rotação,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ , a partir da relação

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2. \quad (2.71)$$

Em relação às equações (2.67) e (2.71), todas as constantes associadas podem ser determinadas usando o método dos mínimos quadrados, a partir dos conjuntos de valores  $\Delta G_{v+1/2}$  e  $B_v$ , respectivamente.

### 2.7.2 Transições eletrônicas

Um ponto importante a ser destacado nas transições eletrônicas diz respeito às probabilidades dessas transições, uma propriedade também associada às intensidades das bandas de emissão ou de absorção. No caso das moléculas diatômicas, há algumas regras de seleção que determinam quais tipos de transições radiativas são permitidas. Uma delas diz que somente transições envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin ( $\Delta S = 0$ ) são permitidas. Quanto ao número quântico  $\Lambda$ , são permitidas as transições em que

$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ , com exceção da transição  $\Sigma^+ - \Sigma^-$  ( $\Lambda = 0 - \Lambda = 0$ ). Similarmente, em relação ao número quântico  $\Omega$ , do momento angular eletrônico total, a regra de seleção é  $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ , sendo que a transição  $0^+ - 0^-$  ( $\Omega = 0 - \Omega = 0$ ) é proibida. Nesta seção, serão tratadas apenas das transições permitidas entre dois estados ligados (*bound-bound*), em que  $v'$  representa o estado de maior energia e  $v''$  o de menor energia.

Na aproximação de dipolo, o operador momento de transição geralmente é tomado como o operador de momento de dipolo elétrico, desconsiderando os multipolos de ordem superior. Assim, decompondo o operador momento de dipolo nas respectivas componentes, o momento de transição eletrônico entre um estado eletrônico de menor energia,  $|\Psi_e''\rangle$ , e um estado de maior energia,  $|\Psi_e'\rangle$ , pode ser calculado como

$$D_{v'v''} = \langle \Psi_e' | \mu_z | \Psi_e'' \rangle \quad (2.72)$$

para as transições paralelas (com  $\Delta\Lambda = 0$  ou  $\Delta\Omega = 0$ ), ou

$$D_{v'v''} = \left\langle \Psi_e' \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x \pm i\mu_y) \right| \Psi_e'' \right\rangle \quad (2.73)$$

para as transições perpendiculares (com  $\Delta\Lambda = \pm 1$  ou  $\Delta\Omega = \pm 1$ ), conforme descrito por Whiting *et al.* [89]

Nas transições radiativas, em que pode haver absorção ou emissão de um fóton, o modelo de Einstein é comumente utilizado no tratamento desses fenômenos. O processo de absorção da radiação eletromagnética e a consequente transição para um estado de maior energia é descrito pela absorção induzida, representado pelo coeficiente  $B_{v'v''}$ . No caso das emissões, em que há o retorno para um estado de menor energia com a emissão de um fóton, elas podem ocorrer de duas formas: na emissão espontânea, representado pelo coeficiente  $A_{v'v''}$ , o sistema transita de um estado excitado para um estado de menor energia, com a emissão de um fóton; na emissão estimulada, representado pelo coeficiente  $B_{v''v'}$ , um fóton incidente interage com o sistema no estado excitado e o induz a decair para um estado de menor energia, com a emissão de um novo fóton. Esses três coeficientes são valores fixos para os sistemas e estão associados a probabilidades por unidade de tempo,

podendo ser obtidos de maneira universal.

Os detalhes acerca da obtenção desses coeficientes podem ser encontrados em [35] e não serão aprofundados nesta seção. Contudo, a dedução passa, principalmente, por considerar as taxas de absorção e de emissão em função da população desses estados, dos respectivos coeficientes e da densidade de energia radiante com a frequência associada à transição eletrônica. A primeira leva em conta a distribuição de Boltzmann, enquanto a última considera a radiação de corpo negro dada pela Lei de Planck. Assumindo que o sistema esteja em equilíbrio e que os coeficientes  $B_{v'v''} = B_{v''v'}$ , obtêm-se as expressões para os três coeficientes.

Para a absorção induzida entre dois níveis eletrônico-vibracionais, tem-se que

$$B_{v''v'} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} |D_{v'v''}|^2 \quad (2.74)$$

em que  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $h$  é a constante de Planck. Para a emissão espontânea, tem-se que

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^2\nu_{v'v''}^3}{c^3} |D_{v'v''}|^2 \quad (2.75)$$

em que  $\nu_{v'v''}$  é a diferença de energia entre os estados vibrônicos. Caso a energia seja dada em unidades de  $\text{cm}^{-1}$  e o momento de transição em  $\text{e}\text{\AA}$ , (2.75) pode ser reescrita como

$$A_{v'v''} = 7,2356 \times 10^{-6} |D_{v'v''}|^2 \nu_{v'v''}^3 \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \quad (2.76)$$

em que  $A_{v'v''}$  sai em unidades de  $\text{s}^{-1}$  e o fator de degenerescência,  $\frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}}$ , vale 2 para as transições do tipo  $\Sigma - \Pi$  e vale 1 para as demais transições, de acordo com Whiting *et al.* [89] e Larsson [90]. Por fim, os tempos de vida radiativos de um estado vibrônico  $|v'\rangle$  podem ser calculados como o inverso da soma dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein associados aos demais estados  $|v''\rangle$  inferiores, ou seja,

$$\tau_{v'} = \frac{1}{\sum_{v''} A_{v'v''}} \quad (2.77)$$

em que  $\tau_{v'}$ , dado em segundos, é o tempo para que sobre  $1/e$  das moléculas ou átomos

inicialmente no estado excitado  $v'$ .

## 2.8 Aspectos cinéticos e termodinâmicos

Nos sistemas diatômicos multicarregados, como os dications, trications etc., a presença de estados eletrônicos ligados e repulsivos pode favorecer a ocorrência de reações de transferência de carga intramolecularmente. Esses processos dependem das estabilidades termodinâmicas dos estados eletrônicos ligados desses sistemas, dadas pelas respectivas CEPs. Nesta seção, serão apresentados alguns aspectos cinéticos do ponto de vista das CEPs e também a fórmula de Landau-Zener, um dos modelos usados no estudo cinético do processo de transferência de carga.

### 2.8.1 Estabilidade de dications diatômicos

O cálculo das CEPs é o primeiro passo na caracterização de um sistema diatômico, permitindo não só a obtenção das propriedades espectroscópicas, como também avaliar a estabilidade das moléculas. Em relação aos dications  $XY^{2+}$ , os sistemas podem ser classificados em estáveis, metaestáveis ou instáveis, a depender das posições relativas das CEPs. Estas, por sua vez, podem ser classificadas como atrativas (ligadas) ou repulsivas com base nos canais de dissociação associados.

As curvas de energia potencial ligadas são aquelas em que o canal de dissociação resulta nos fragmentos  $X^{2+} + Y$  ou  $X + Y^{2+}$ , as quais serão representadas como estados "2+", indicando que há uma carga dipositiva em um dos átomos. A presença de um átomo carregado positivamente induz a uma polarização na nuvem eletrônica do átomo neutro, de modo que o potencial atrativo entre ambos resulta em estados eletrônicos ligados. Já as curvas de energia potencial repulsivas são aquelas em que o canal de dissociação resulta nos fragmentos  $X^+ + Y^+$ , representados como estados "++", indicando que cada átomo está com uma carga positiva. Neste caso, a presença de cargas positivas nos dois átomos resulta em um potencial repulsivo entre ambos e, conseqüentemente, produz estados repulsivos.

A estabilidade de um estado eletrônico depende da diferença de energia dos canais de dissociação ligado e repulsivo, conforme esquematizado na Figura 2.1.

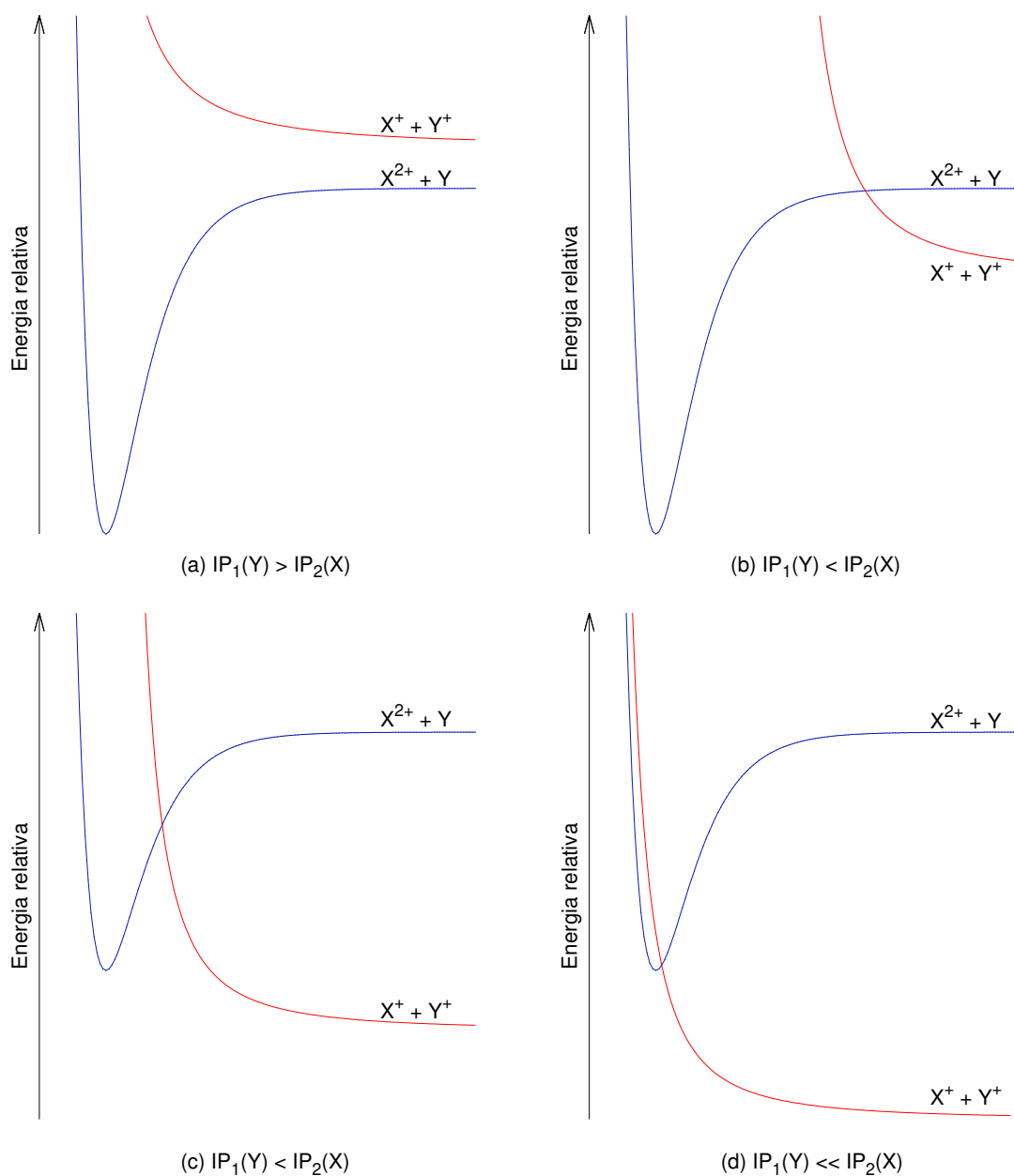


Figura 2.1: Representação esquemática de quatro possibilidades distintas de disposição das CEPs diabáticas em um dicátion diatômico.

No caso (a), se o primeiro potencial de ionização da espécie Y,  $IP_1(Y)$ , for maior que o segundo potencial de ionização da espécie X,  $IP_2(X)$ , o canal de dissociação ligado  $X^{2+} + Y$  terá energia menor que a do canal repulsivo  $X^+ + Y^+$  (o mesmo raciocínio pode ser aplicado trocando as espécies X e Y). Isso significa que não haverá cruzamentos entre as CEPs ligadas e repulsivas, indicando estabilidade termodinâmica desse estados ligados.

Caso  $IP_1(Y) < IP_2(X)$ , haverá esses cruzamentos e a estabilidade será determinada pela posição do limite assintótico em relação à energia na distância de equilíbrio do estado ligado. No caso (b), o cruzamento ocorre a uma distância internuclear maior e o canal  $X^+ + Y^+$  tem energia maior que o mínimo de energia do estado ligado, ou seja, este é termodinamicamente estável. No caso (c), o cruzamento se dá mais próximo da região de equilíbrio da molécula, de modo que o limite assintótico repulsivo está com energia menor que o mínimo de energia do estado ligado. Isso significa que o estado ligado associado é metaestável e pode haver dissociação via tunelamento, a depender do nível vibracional e das características do sistema, como a altura e a largura da barreira de ativação. No caso (d), o cruzamento ocorre muito próximo à distância internuclear de equilíbrio, indicando que  $IP_1(Y) \ll IP_2(X)$  e que o canal  $X^+ + Y^+$  tem energia bem menor que a do mínimo do estado ligado, ou seja, este é termodinamicamente instável.

Além da estabilidade dos estados eletrônicos, é possível estudar os processos de transferência de carga do tipo  $X^{2+} + Y \rightarrow X^+ + Y^+$ , a partir das CEPs ligadas e repulsivas. Usando uma visão clássica, os fragmentos  $X^{2+}$  e  $Y$ , representados pelo limite assintótico do canal ligado, aproximam-se até a região onde ocorre o cruzamento com a curva repulsiva. Nesta região, os átomos estão próximos o suficiente para que possa haver transferência de um elétron do átomo  $Y$  para o  $X^{2+}$ , produzindo os fragmentos  $X^+$  e  $Y^+$ , que se repelem, conforme descrito pela CEP repulsiva. Caso não ocorra a transferência, forma-se a molécula  $XY^{2+}$ , conforme esquematizado na Figura 2.2.

O estudo cinético desse processo pode ser feito com base no modelo semiclássico de Landau-Zener, a ser abordado na próxima seção. Outros modelos semiclássicos, como a aproximação eikonal, que inclui os acoplamentos não-adiabáticos entre os estados eletrônicos, bem como os modelos quânticos, que descrevem os fragmentos como pacotes de onda, também podem ser empregados, mas não foram utilizados neste trabalho.

### 2.8.2 Fórmula de Landau-Zener-Stueckelberg

As reações de transferência de carga  $X^{2+} + Y \rightarrow X^+ + Y^+$  ocorrem por um processo de duplo cruzamento pela região onde as CEPs ligada e repulsiva se cruzam, conforme

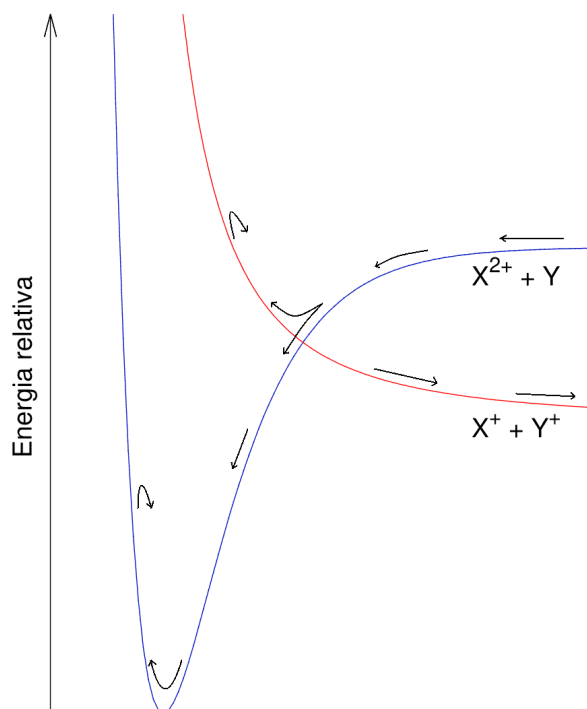


Figura 2.2: Representação esquemática do processo de colisão dos fragmentos  $X^{2+}$  e  $Y$ , analisado pelo ponto de vista das CEPs diabáticas.

apresentado na Figura 2.2. Inicialmente, esse processo foi estudado de maneira independente por Landau [91], usando teoria de perturbação adiabática, e Zener [92], a partir das equações diabáticas, ambos em 1932. No mesmo ano, Stueckelberg [93] obteve os mesmos resultados e fez alguns aprimoramentos de maneira mais rigorosa, usando uma formulação por ondas parciais. Isso deu origem ao que é conhecida como fórmula de Landau-Zener-Stueckelberg ou, mais comumente encontrado na literatura, apenas fórmula de Landau-Zener. Algumas aplicações dessa fórmula na obtenção das seções de choque e constantes de velocidade das reações de transferência de carga podem ser encontrados nos trabalhos de Bates e Moiseiwitsch [43] e Dalgarno [44]. Os detalhes do desenvolvimento do método dependem de qual abordagem foi utilizada, porém os que se referem ao que foi elaborado por Zener podem ser vistos em [94]. As equações descritas a seguir tratam do método de Landau-Zener implementadas no programa LZRATE [95], que foi usado nas análises das reações do tipo  $M^{2+} + X \rightarrow M^+ + X^+$ .

O método consiste em analisar a região de cruzamento entre dois estados diabáticos (ou cruzamento evitado entre dois estados adiabáticos de mesma simetria). Na Figura

2.3, está um diagrama esquemático dos potenciais diabáticos e adiabáticos na vizinhança do cruzamento, na distância internuclear  $R = R_x$ .

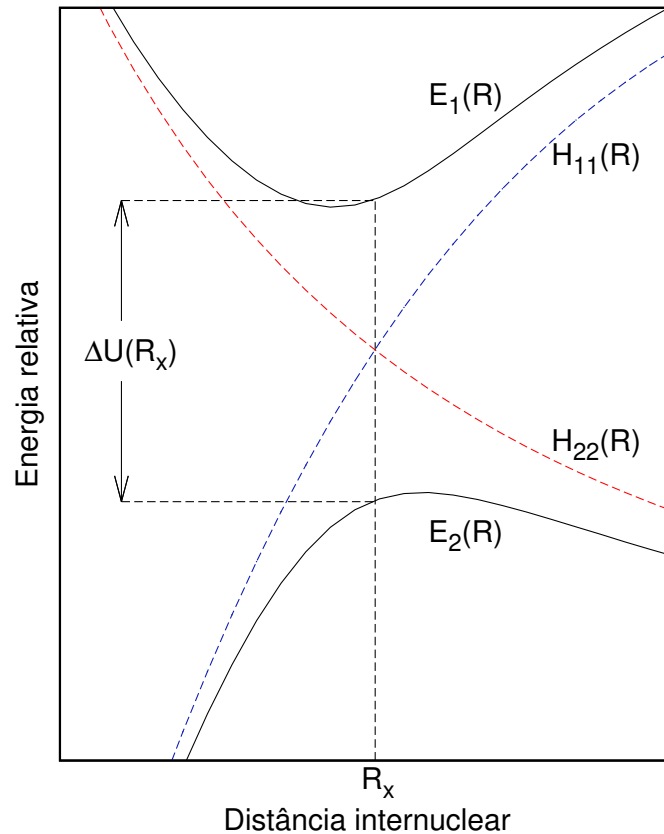


Figura 2.3: Representação esquemática das CEPs adiabáticas ( $E_1(R)$  e  $E_2(R)$ ) e diabáticas ( $H_{11}(R)$  e  $H_{22}(R)$ ) na vizinhança do cruzamento que ocorre em  $R = R_x$ . Adaptado de [94].

Nesta aproximação, a probabilidade da reação ocorrer é dada por

$$\mathcal{P} = 2P(1 - P) \quad (2.78)$$

em que  $P$  é a probabilidade de ocorrência da transição entre os estados ligado e repulsivo durante uma única passagem pelo cruzamento em  $R_x$ . Essa probabilidade é estimada como

$$P = e^{-w} \quad (2.79)$$

em que  $w$  é dado por

$$w = \frac{2\pi[H_{12}(R_x)]^2}{\hbar v(R_x) \left| \frac{d}{dR}[H_{11}(R) - H_{22}(R)] \right|_{R_x}} \quad (2.80)$$



sendo  $v(R_x)$  a componente radial da velocidade relativa em  $R_x$ ,  $H_{11}$  e  $H_{22}$  são as CEPs diabáticas e  $\Delta U(R_x) = 2H_{12}(R_x)$  é a separação energética entre as CEPs adiabáticas no ponto  $R_x$ .

A fórmula de Landau-Zener considera que somente na região bem próxima ao cruzamento há uma chance significativa de ocorrência da transição entre os estados ligado e repulsivo. Essa premissa faz com que o modelo seja adequado nos casos de médias e altas energias, ou seja, quando a energia de colisão do sistema for bem maior que a separação energética  $H_{12}(R_x)$ . Essa diferença de energia, por sua vez, depende da distância internuclear onde ocorre o cruzamento entre os estados, conforme esquematizado na Figura 2.4.

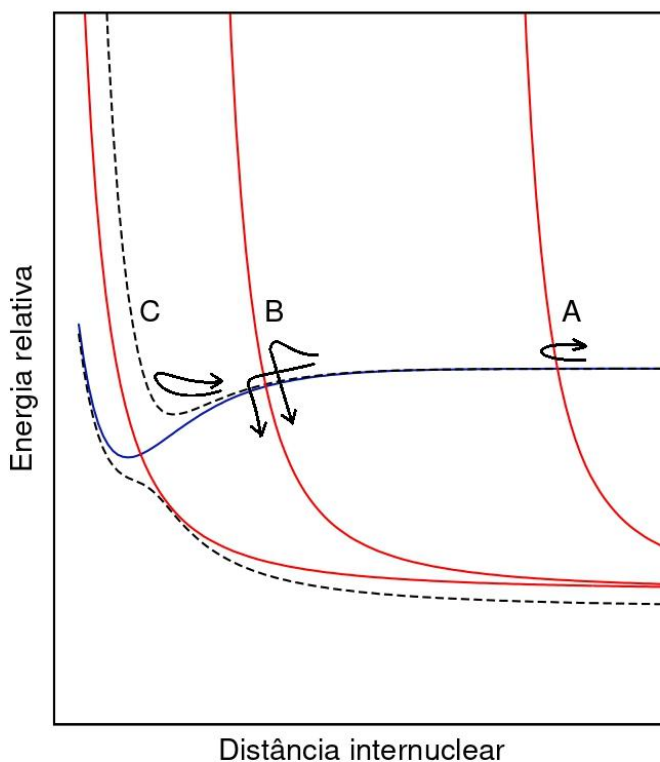


Figura 2.4: Representação esquemática das CEPs diabáticas (adiabáticas em tracejado, para o caso C) para a reação de transferência de carga  $X^{2+} + Y \rightarrow X^+ + Y^+$  em três situações distintas de cruzamentos das curvas. Adaptado de [45].

Se  $R_x$  for suficientemente grande, como no caso A, os átomos estarão tão distantes entre si que a interação entre eles será muito pequena, fazendo com que a probabilidade  $P$  seja desprezível e o sistema se mantenha na CEP ligada. Se o cruzamento ocorrer em distâncias pequenas, como no caso C, os estados ligado e repulsivo terão um desdo-

bramento adiabático grande, fazendo com que  $P$  seja próximo de um. Isso significa que a probabilidade da reação ocorrer será muito baixa. Já no caso B, a distâncias intermediárias de cruzamento,  $P$  se aproxima de 0,5 e indica uma probabilidade de ocorrência da reação maior, com uma seção de choque alta. Isso ilustra o conceito de janela de reação, que é a região onde há maior chance da reação de transferência de carga ocorrer. Conforme descrito por Herman [45], quando a energia de colisão está na casa de poucos eV, essa janela costuma ficar entre 2–6 Å.

A distância  $R_x$  também pode ser estimada grosseiramente a partir da exoergicidade, a separação energética entre os limites assintóticos dos canais ligado e repulsivo, usando a relação

$$R_x = \frac{14,4}{\Delta E} \quad (2.81)$$

em que  $\Delta E$  é a exoergicidade, em eV, e  $R_x$  é dado em Å.

A seção de choque obtida pelo método de Landau-Zener pode ser calculada como

$$\sigma(E) = 4\pi p R_x^2 (1 + \lambda) \int_1^\infty e^{-\eta x} (1 - e^{-\eta x}) x^{-3} dx \quad (2.82)$$

em que  $p$  é a probabilidade das partículas  $X^{2+}$  e  $Y$  se aproximarem por uma CEP específica (em geral se assume o valor um),

$$\lambda = \frac{H_{11}(\infty) - H_{11}(R_x)}{E} \quad (2.83)$$

é o desvio do potencial  $H_{11}(R)$  em relação a um potencial constante, por causa dos efeitos de polarização atrativos, em que  $E$  é a energia de colisão e

$$\eta = \frac{2\pi^3 \mu [\Delta U(R_x)]^2}{k\hbar^2 (1 + \lambda)^{1/2} \left| \frac{d}{dR} [H_{11}(R) - H_{22}(R)] \right|_{R_x}} \quad (2.84)$$

sendo  $\mu$  a massa reduzida e  $k = \mu v / \hbar$  o momento no canal inicial (ligado) antes da colisão.

Caso haja múltiplos canais repulsivos cruzando o canal ligado, a seção de choque total pode ser aproximada como a soma das seções de choque associadas a cada canal, ou seja,

pelo método de acoplamento próximo da mecânica quântica

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2.85)$$

em que  $\sigma_i$  é a seção de choque da reação de transferência de carga em relação ao  $i$ -ésimo canal repulsivo, de acordo com a teoria de colisão.

A constante de velocidade em função da temperatura, ou coeficiente de taxa térmica, do processo em equilíbrio térmico, dada pela média das seções de choque sobre a distribuição de Maxwell-Boltzmann das velocidades relativas, pode ser calculada numericamente, em unidades de  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ , como

$$k(E, T) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu k_B^3 T^3}} \int_0^\infty \sigma(E) E e^{-E/k_B T} dE \quad (2.86)$$

conforme descrito por Szabó *et al.* [96], em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $E$  é a energia cinética, ou seja,

$$k(E, T) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma(E) E e^{-E/k_B T} dE \quad (2.87)$$

assim como descrito em Dalgarno *et al.* [97].

Esses coeficientes de taxa térmica, obtidos a partir de seções de choque calculadas totalmente quanticamente, podem ser usados para modelagens ou simulações e outras aplicações astrofísicas.

## Capítulo 3

# Resultados e Discussão - Parte I

A obtenção das CEPs, por meio dos cálculos de estrutura eletrônica, é a primeira (e a mais importante) etapa da caracterização espectroscópica dos sistemas diatômicos, assim como necessária para avaliação da estabilidade termodinâmica e reatividade das moléculas. Para tanto, é necessário escolher apropriadamente o espaço ativo a ser utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica, que pode variar de sistema para sistema e conforme a quantidade de estados eletrônicos excitados a serem estudados. Neste capítulo, serão apresentados os principais resultados referentes à estrutura eletrônica de cada um dos sistemas estudados, assim como os detalhes metodológicos.

Inicialmente, foi estudado o dicátion de monossulfeto de escândio,  $\text{ScS}^{2+}$ , como uma extensão dos trabalhos envolvendo os sistemas  $\text{ScS}$  e  $\text{ScS}^+$ , ambos estudados durante a Iniciação Científica e, também, como uma inclusão destes na temática dos dicátions de metais de transição. Dadas as complexidades na descrição cinética das possíveis reações de transferência de carga do tipo  $\text{Sc}^{2+} + \text{S} \rightarrow \text{Sc}^+ + \text{S}^+$ , que serão explicadas na próxima seção, optou-se por continuar os estudos com os sistemas  $\text{VX}^{2+}$  ( $X = \text{Ar}, \text{Kr}$ ). Na sequência, por conta de outros problemas encontrados nesta última dupla de moléculas, esta etapa do trabalho foi finalizada com o estudo dos sistemas  $\text{YH}^{2+}$  ( $Y = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ).

Assim, em relação aos resultados e às análises cinéticas quanto às reações de transferência de carga, estes foram feitos para parte do conjunto de monohidretos dicatiônicos da primeira série dos metais de transição,  $\text{YH}^{2+}$  ( $Y = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ). Tais resultados e discussões sobre esses sistemas selecionados estarão apresentados no capítulo

subsequente.

### 3.1 O sistema $\text{ScS}^{2+}$

Conforme destacado na Introdução, estudos envolvendo sistemas diatômicos, em especial os dicátions, são escassos na literatura. No caso de moléculas contendo o escândio, pode-se destacar o  $\text{ScN}^{2+}$ , investigado por Kunze e Harrison [21], com foco nos estados eletrônicos, ligação química e estabilidade termodinâmica e como um complemento dos trabalhos envolvendo o  $\text{ScN}^+$  [98] e  $\text{ScN}$  [99]. A estabilidade termodinâmica do  $\text{ScHe}^{3+}$  e  $\text{ScF}^{2+}$  também foram estudadas por Petrie [22], assim como Wilson *et al.* [100–102] também investigaram os sistemas  $\text{MHe}^n$ , com  $M = \text{Sc–Cu}$  e  $n = 0, +1, +2$  e os respectivos análogos isoeletrônicos com hidrogênio e hélio. Klos *et al.* [103] também confirmaram a estabilidade termodinâmica dos sistemas  $\text{ScHe}^{2+}$  e  $\text{TiH}^{2+}$ , enquanto Harrison e Christopher [104] analisaram a ligação química e a estabilidade da série de dicátions  $\text{MH}^{2+}$  ( $M = \text{Sc–Mn}$ ).

Em relação aos compostos análogos ao monossulfeto de escândio,  $\text{ScS}$ , o interesse neles pode variar desde em estudos de vaporização a altas temperaturas [105] a até nas propriedades físicas dos sistemas sólido-vapor para investigações espectroscópicas [106–110]. Também há um interesse astrofísico, uma vez que o  $\text{TiS}$  e o  $\text{ZrS}$  já foram identificados em estrelas variáveis do tipo S, levantando a possibilidade do  $\text{ScS}$  e dos análogos mono- e dicatiônicos também serem encontrados [111; 112]. Isso também reforça a importância dos estudos teóricos de alto nível envolvendo a caracterização espectroscópica desses sistemas.

Até o presente, não há outras informações teóricas ou experimentais sobre o  $\text{ScS}^{2+}$  na literatura, ainda que haja alguns estudos sobre o  $\text{ScS}$  e, um pouco menos, sobre o  $\text{ScS}^+$ , conforme destacado nos dois artigos publicados pelo nosso grupo acerca de ambas as moléculas [51; 113]. No trabalho sobre o  $\text{ScS}^{2+}$ , resultante deste projeto da tese [114], são destacadas algumas formas de se produzir e investigar experimentalmente esse dicátion. Uma delas, que pode ser a mais promissora, envolve o aquecimento dos cristais sólidos amarelos de sulfeto de escândio ( $\text{Sc}_2\text{S}_3$ ) para produzir uma mistura gasosa de  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  e  $\text{ScS}$ , seguido por ionização eletrônica ou fotoionização e espectrometria de massas.

A seguir, serão apresentados os principais resultados e análises obtidos sobre o ScS<sup>2+</sup>. Esses dados, além de outros que eventualmente fiquem de fora desta seção, podem ser consultados em [114].

### 3.1.1 Metodologia computacional

A determinação dos estados do ScS<sup>2+</sup> a serem calculados começou pela aplicação das regras de Wigner-Witmer, descrita em Herzberg (p. 315) [85], nos fragmentos atômicos Sc<sup>2+</sup> + S e Sc<sup>+</sup> + S<sup>+</sup>, conforme resumido na Tabela 3.1. As energias são uma soma das médias ponderadas dos estados relativísticos ( $J$ ) associados aos respectivos termos atômicos ( $^{2S+1}\Lambda$ ) de cada fragmento presente em determinado canal de dissociação, conforme apresentado na base de dados do NIST [115].

Tabela 3.1: Relação dos estados espectroscópicos da molécula ScS<sup>2+</sup> e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados moleculares	Energia <sup>a</sup> /cm <sup>-1</sup>
Sc <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> D <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>u</sub> )	2, 4, 6	Σ <sup>-</sup> , Π, Δ	0
Sc <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> D <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>u</sub> )	4	Σ <sup>-</sup> , Π, Δ	2483
Sc <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> F <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>u</sub> )	2, 4, 6	Σ <sup>+</sup> , Π, Δ, Φ	4851
Sc <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> D <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>u</sub> )	4	Σ <sup>-</sup> , Π, Δ	10887
Sc <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>u</sub> )	4	Σ <sup>-</sup>	11679
Sc <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>u</sub> )	2, 4, 6	Σ <sup>+</sup> , Π	12016
Sc <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> G <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>u</sub> )	4	Σ <sup>-</sup> , Π, Δ, Φ, Γ	14203
Sc <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> D <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>u</sub> )	2, 4	Σ <sup>+</sup> (2), Σ <sup>-</sup> (3), Π(4), Δ(3), Φ(2), Γ	14872
Sc <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> D <sub>g</sub> ) + S <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>u</sub> )	2	Σ <sup>+</sup> (2), Σ <sup>-</sup> (3), Π(4), Δ(3), Φ(2), Γ	17355
Sc <sup>2+</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>g</sub> ) + S( <sup>3</sup> P <sub>g</sub> )	2, 4	Σ <sup>+</sup> , Σ <sup>-</sup> (2), Π(3), Δ(2), Φ	19678

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]

No trabalho sobre o ScS<sup>+</sup> [113], foi identificada uma região acima de 15000 cm<sup>-1</sup> com uma alta densidade de estados eletrônicos ligados muito próximos entre si. O mesmo foi esperado para o dicátion que, além disso, conta com vários cruzamentos evitados resultantes dos estados repulsivos à medida que a distância internuclear aumenta. Incluir todos esses estados eletrônicos e cruzamentos evitados até os limites de dissociação nos cálculos de estrutura eletrônica necessita de espaços ativos muito grandes. Isso gera várias

CSFs nas funções de referência e nos cálculos de interação de configurações, o que está bem além da capacidade de processamento e memória presente nos recursos computacionais e na própria versão do Molpro utilizada [77].

Para descrever os estados eletrônicos e construir as curvas de energia potencial de maneira acurada, necessita-se do emprego de metodologias que sejam capazes de descrever efeitos de correlação eletrônica tanto estática como dinâmica [52]. No caso da correlação estática, utilizou-se a metodologia SA-CASSCF implementada no Molpro 2010 [74–76; 116; 117], com o mesmo espaço ativo usado nos estudos do ScS [51] e ScS<sup>+</sup> [113] (5A<sub>1</sub>, 2B<sub>1</sub>, 2B<sub>2</sub>, 1A<sub>2</sub>), referente à inclusão dos orbitais 3s e 3p do enxofre e 3d e 4s do escândio. Assim, sete elétrons foram distribuídos de todas as formas possíveis nesse conjunto de orbitais usando uma base do tipo cc-pV5Z para ambos os átomos [118; 119]. Isso gerou um espaço de referência com as dimensões (A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>/B<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>) de (3526, 3460, 3414) para os estados dubletos e (2272, 2320, 2328) para os quartetos.

Como foi trabalhado no grupo de ponto C<sub>2v</sub>, um subgrupo do C<sub>∞v</sub>, a notação implica que a representação A<sub>1</sub> se correlaciona aos estados Σ<sup>+</sup> e Δ<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>}, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> com Π<sub>x</sub> e Π<sub>y</sub>, respectivamente, e A<sub>2</sub> com Σ<sup>-</sup> e Δ<sub>xy</sub>. Os estados Φ e Γ também são degenerados nas representações B<sub>1</sub>/B<sub>2</sub> e A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>, respectivamente, assim como acontece com os estados Π e Δ. De modo a contemplar uma quantidade significativa de estados do ScS<sup>2+</sup>, baseando-se na Tabela 3.1 e levando em conta as limitações do programa, 80 estados dubletos (20 de cada simetria) e 80 estados quartetos (20 de cada simetria) foram misturados nos cálculos SA-CASSCF, lembrando que os estados Δ/Γ devem ser incluídos nas simetrias A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> e Π/Φ nas simetrias B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>.</sub>

Para o tratamento da correlação dinâmica, levando em conta o espaço de referência, foi empregada a metodologia contraída internamente do MRCI (icMRCI) [78; 79] implementada no Molpro [77], capaz de investigar simultaneamente vários estados eletrônicos de mesma multiplicidade. As funções de onda finais contêm cerca de 12 milhões de CSFs para todas as simetrias dos estados dubletos e 13 milhões de CSFs para os quartetos, sendo que as correções de Davidson (+Q) [120; 121] também foram incluídas. Por conta do alto custo computacional, das limitações do programa e dos problemas de convergência

numérica, foi necessário restringir a quantidade de raízes MRCI+Q extraídas para sete estados de cada simetria, o que não atrapalhou na descrição dos estados ligados do ScS<sup>2+</sup>. Para incluir os acoplamentos spin-órbita nas CEPs, os elementos da matriz spin-órbita foram obtidos em nível SA-CASSCF e, em seguida, os elementos da diagonal principal foram trocados pelos valores de energia MRCI+Q dos estados  $\Lambda + S$ . Os estados  $\Omega$  foram, então, obtidos pela diagonalização da matriz dos operadores eletrônico e spin-órbita ( $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ ) na base dos autoestados ( $\Lambda + S$ ) de  $\hat{H}_{el}$ , usando os operadores de um e dois elétrons [84], conforme implementado no Molpro 2010 [77].

As CEPs, funções de momento de dipolo e momento de transição foram geradas a partir de 68 distâncias internucleares calculadas. Essas energias foram usadas na solução da equação radial de Schrödinger para o movimento nuclear, permitindo a determinação dos parâmetros espectroscópicos usando procedimentos padrão para as energias vibracionais e rotacionais [85; 122–125]. Para alguns estados selecionados, o programa Intensity [126] foi usado para obter as energias e as funções de onda vibracionais, os momentos de dipolo médios e probabilidades de transição descritas pelos coeficientes de emissão espontânea de Einstein para potenciais sem efeitos de rotação, dados pela equação (2.76), e tempos de vida radiativos. Os fatores de conversão relacionados ao momento de transição para outras variáveis dinâmicas podem ser consultados em [90]. As figuras dos orbitais moleculares foram geradas com o programa IboView [127].

### 3.1.2 Estrutura eletrônica

Assim como previsto, com base nos estudos do ScS [51] e ScS<sup>+</sup> [113], também foram obtidas regiões com alta densidade de estados eletrônicos ligados para o dicátion ScS<sup>2+</sup>. Adicionalmente, há vários cruzamentos evitados resultantes dos estados repulsivos que se dissociam nos canais Sc<sup>+</sup> + S<sup>+</sup> e os estados ligados que se correlacionam aos canais Sc<sup>2+</sup> + S. A Figura 3.1 mostra as CEPs referentes aos estados dubletos de menor energia desse sistema em duas perspectivas: até 17 a<sub>0</sub>, mostrando os cruzamentos evitados e destacando os estados  $\Pi$  (esquerda), e ampliada na região de Franck-Condon abaixo de 25000 cm<sup>-1</sup>, destacando alguns níveis vibracionais dos estados de mais baixa energia (direita).



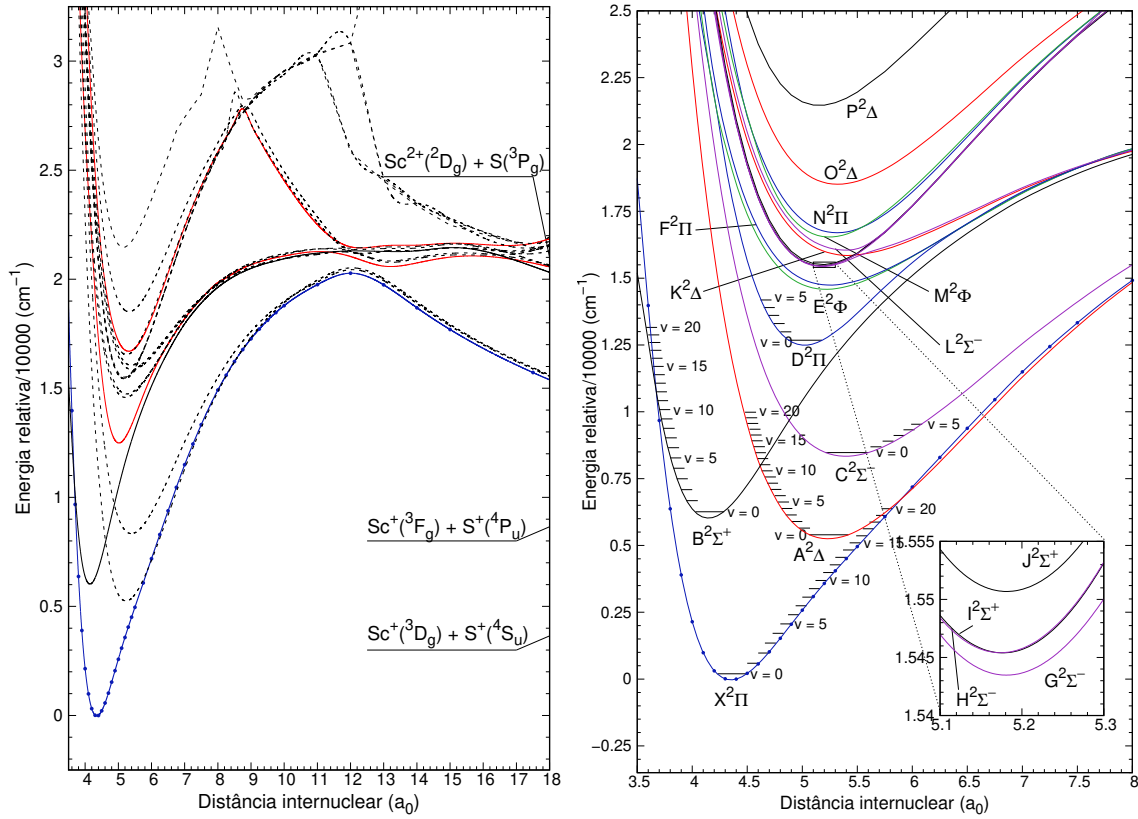


Figura 3.1: Visão global (esquerda) e parcial ampliada (direita) das CEPs dos estados dubletos  $\Lambda + S$  de menor energia do  $\text{ScS}^{2+}$ .

Na Tabela 3.2, estão apresentados os parâmetros espectroscópicos de alguns estados dubletos  $\Lambda + S$  do  $\text{ScS}^{2+}$  que, com base na análise das CEPs, devem apresentar transições eletrônicas que possam ser investigadas e atribuídas experimentalmente sem muitas dificuldades. Em outras palavras, são os estados ligados cujas CEPs se encontram relativamente afastadas umas das outras e, portanto, possíveis atribuições experimentais das transições eletrônicas e vibracionais devem ser mais claras.

Como a abordagem teórica foi a mesma empregada no estudo do  $\text{ScS}$  e  $\text{ScS}^+$ , para os quais os resultados tiveram boa concordância com as informações experimentais disponíveis, espera-se que os resultados deste trabalho tenham o mesmo nível de confiabilidade e possam, também, auxiliar futuras investigações experimentais. Além disso, o segundo potencial de ionização do  $\text{ScS}$  foi estimado em 21,16 eV (adiabático) e 31,35 eV (vertical, a partir de  $v' = 4$ ), com base no que foi feito em [51].

As informações de ambos os gráficos e tabela mostram o estado fundamental,  $X^2\Pi$ , seguido pelos estados  $A^2\Delta$  e  $B^2\Sigma^+$ , com energias próximas entre si, mas distâncias de

Tabela 3.2: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o ScS<sup>2+</sup>.\*

Estado	$R_e / a_0$	$T_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e / \text{cm}^{-1}$	$D_e / \text{kcal mol}^{-1}{}^a$
X <sup>2</sup> Π	4,352	0	404,6(14)	5,438	0,0360	9,61
A <sup>2</sup> Δ	5,236	5274	212,2(14)	1,231	0,0082	-5,18
B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	4,146	6051	427,5(13)	4,205	0,0069	6,85
C <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup>	5,394	8366	217,7(15)	0,997	0,0031	-13,89
D <sup>2</sup> Π	5,024	12515	326,1(14)	4,149	0,0100	-11,65
E <sup>2</sup> Φ	5,201	14603	208,4(13)	1,683	0,0071	-
F <sup>2</sup> Π	5,256	14768	199,0(13)	1,422	0,0157	-
O <sup>2</sup> Δ	5,334	18540	226,4(14)	1,362	0,0177	-
P <sup>2</sup> Δ	5,160	21485	261,3(14)	1,867	0,0214	-

\*Os valores entre parênteses se referem ao número de  $\Delta G$ 's utilizados no cálculo dos parâmetros especificados.

<sup>a</sup> Estados muito energéticos não puderam ser bem descritos na dissociação, não havendo  $D_e$  calculado.

equilíbrio bem diferentes. Na Tabela 3.3, estão relacionadas as CSFs de maior peso para cada estado eletrônico dubleto selecionado do ScS<sup>2+</sup>, nas respectivas distâncias internucleares de equilíbrio. Vale ressaltar que os pesos de cada CSF variam com a distância internuclear, porém os orbitais moleculares que as compõem não se alteram na região de Franck-Condon, o que possibilita analisar a ligação química em cada estado, mesmo com  $R_e$ 's diferentes. Assim, a menor distância de ligação do estado B <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> pode ser entendida como resultado da excitação eletrônica  $2\sigma^2 1\pi^3 \rightarrow 2\sigma^1 1\pi^4$ . Conforme mostrado na Figura 3.2, o orbital molecular  $1\pi$ , formado por uma sobreposição de orbitais atômicos dos tipos d e p, tem um caráter ligante maior que o orbital molecular antiligante  $2\sigma$ , o que justifica esse encurtamento na ligação.

O estado fundamental do ScS<sup>2+</sup> é termodinamicamente estável e tem energia de dissociação de 9,61 kcal mol<sup>-1</sup> (0,417 eV), porém é necessário vencer uma barreira energética de 58,05 kcal mol<sup>-1</sup> (2,517 eV) para que o composto efetivamente se dissocie. Como o primeiro potencial de ionização do enxofre (10,36 eV) é menor que o segundo potencial de ionização do escândio (12,80 eV), essa estabilidade não é algo que poderia ser inferido em uma análise preliminar. A profundidade do poço de energia potencial do estado X <sup>2</sup>Π, que depende da intensidade da interação entre os dois átomos, foi o que tornou

Tabela 3.3: Relação das configurações eletrônicas de alguns estados dubletos do  $\text{ScS}^{2+}$  nas respectivas distâncias de equilíbrio.

Estado	$R_e/a_0$	Configuração eletrônica
X $^2\Pi$	4,352	$0,66 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2\rangle + 0,60 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1\rangle$
A $^2\Delta$	5,236	$0,99 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 1\delta_-^1\rangle$
B $^2\Sigma^+$	4,146	$0,69 1\sigma^2 2\sigma^1 1\pi^4\rangle + 0,45( 1\sigma^2 2\sigma^1 1\pi_x^2 2\pi_x^1 1\pi_y^2\rangle +  1\sigma^2 2\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1\rangle)$
C $^2\Sigma^-$	5,394	$0,73 1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1\rangle + 0,43 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1\rangle$
D $^2\Pi$	5,024	$0,48 1\sigma^2 2\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2\rangle + 0,40 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1\rangle$
E $^2\Phi$	5,201	$0,63 1\sigma^2 2\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 1\delta_-^1\rangle - 0,55 1\sigma^2 2\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 1\delta_+^1\rangle$
F $^2\Pi$	5,256	$0,63 1\sigma^2 2\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2\rangle + 0,34 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1\rangle$
O $^2\Delta$	5,334	$0,58( 1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2\rangle  1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_y^2\rangle)$
P $^2\Delta$	5,160	$0,63( 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\delta_+^1\rangle +  1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_y^2 1\delta_+^1\rangle) - 0,42 1\sigma^2 1\pi^4 1\delta_+^1\rangle$

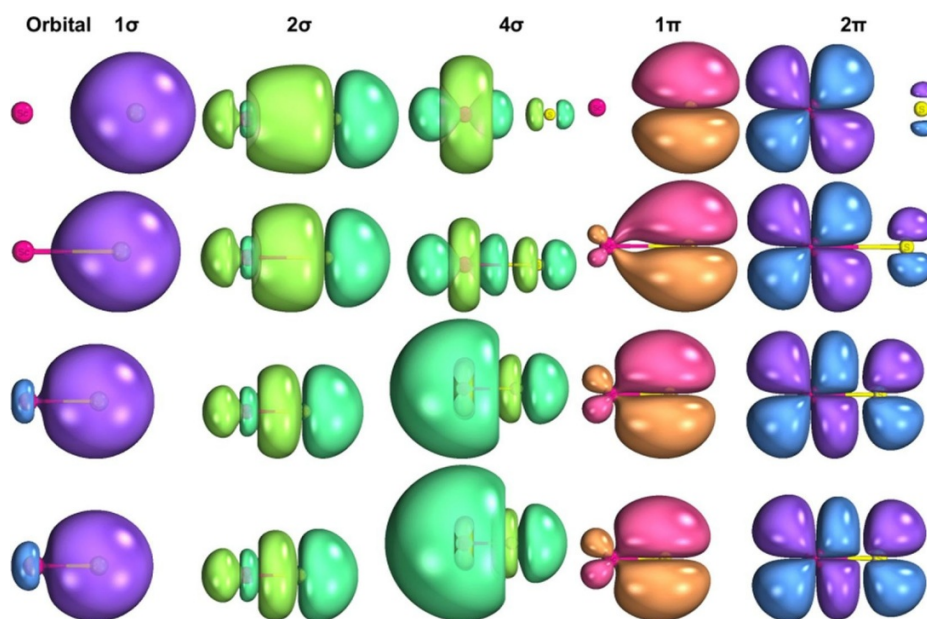


Figura 3.2: Orbitais moleculares para quatro distâncias ( $7,0 a_0$ ,  $6,0 a_0$ ,  $4,35 a_0$  e  $4 a_0$ ), respectivamente, de cima para baixo, associados às CSFs de maior peso para o estado fundamental do  $\text{ScS}^{2+}$ .

possível essa estabilidade na ligação. Uma vez que os estados A  $^2\Delta$  e C  $^2\Sigma^-$  também se correlacionam com o primeiro canal, as energias de dissociação foram determinadas como  $-5,18$  e  $-13,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Isso significa que ambos os estados se encontraram em energias acima do limite de dissociação. Contudo, como as energias

das barreiras até a dissociação foram de 42,97 (A <sup>2</sup>Δ) e 34,13 (C <sup>2</sup>Σ<sup>-</sup>) kcal mol<sup>-1</sup>, ambos puderam ser classificados como metaestáveis. Para o estado B <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, o mínimo de energia do potencial ligado está 6,85 kcal mol<sup>-1</sup> abaixo do correspondente limite de dissociação repulsivo, além de haver uma barreira energética de 40,75 kcal mol<sup>-1</sup> a ser superada, logo, é termodinamicamente estável.

A estimativa da diferença de energia entre os dois primeiros canais dubletos foi de 4949 cm<sup>-1</sup> e está de acordo com o resultado experimental [115], de 4851 cm<sup>-1</sup> para a diferença de energia entre o Sc<sup>+</sup>(<sup>3</sup>D<sub>g</sub>) e Sc<sup>+</sup>(<sup>3</sup>F<sub>g</sub>). Quanto ao estado fundamental, também foi feito um cálculo do tipo *coupled-cluster* com spin parcialmente restrito, com excitações simples, duplas e estimativa perturbativa para as excitações triplas, usando uma função de referência Hartree-Fock restrita para camada aberta (RHF-RCCSD(T)) [128; 129]. O conjunto de parâmetros ( $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $D_e$ ) foi (4,312 a<sub>0</sub>, 461,8 cm<sup>-1</sup>, 9,82 kcal mol<sup>-1</sup>), mostrando uma boa concordância com os resultados MRCI+Q, com diferenças inferiores a 3% para  $R_e$  e  $D_e$  e 12% para  $\omega_e$ . Sobre a frequência vibracional harmônica, a diferença maior pode ser explicada pela ausência dos termos anarmônicos no cálculo RHF-RCCSD(T). Conforme mostrado na Tabela 3.2, estes são relevantes e influenciam no ajuste numérico usado na obtenção das propriedades vibracionais.

Os momentos de dipolo em relação ao centro de massa em função da distância internuclear para alguns estados dubletos estão apresentados na Figura 3.3 (esquerda). Além disso, estão mostrados (direita) os gráficos dos momentos de transição de seis pares de estados cujas transições eletrônicas possam ser atribuídas experimentalmente com mais facilidade.

Com exceção do momento de dipolo do estado fundamental na região de equilíbrio, todos os demais apresentaram comportamentos lineares ou praticamente lineares. Em relação aos estados A <sup>2</sup>Δ e C <sup>2</sup>Σ<sup>-</sup>, que se dissociam no mesmo canal que o estado fundamental, foi evidente que a mudança no momento de dipolo do X <sup>2</sup>Π indicou que outros fatores participam da estabilização da molécula. No mesmo gráfico, também foram colocados três curvas representando as funções de momento de dipolo de sistemas ideais: uma com uma carga positiva em cada núcleo (+,+), outra com uma carga 2+ no centro do

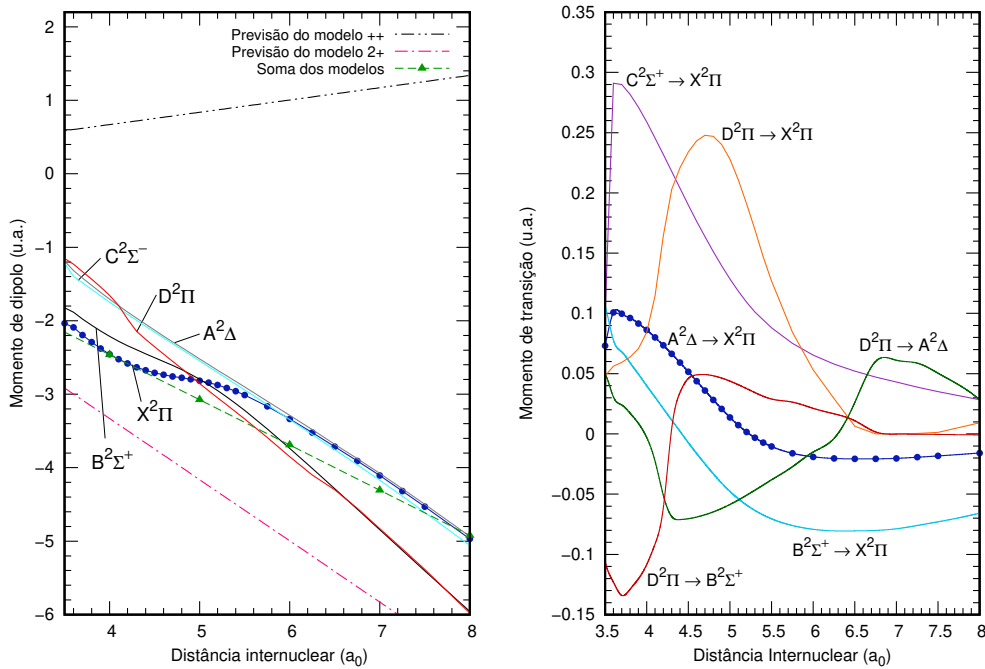


Figura 3.3: Funções momento de dipolo (esquerda) e momento de transição (direita) para alguns estados dubletos do  $\text{ScS}^{2+}$ .

átomo de escândio e nenhuma carga no enxofre  $(2+,0)$ , e outra que é a soma dessas duas contribuições, mas com pesos hipotéticos de 1,10  $(+,+)$  e 1,00  $(2+,0)$ . É interessante notar que a combinação desses modelos ideais levou a um momento de dipolo muito próximo ao obtido para o estado fundamental a distâncias internucleares menores. A diferença ocorreu devido à contribuição covalente na ligação, que se refletiu na não-linearidade próxima à distância internuclear de equilíbrio. Para os estados repulsivos, o momento de dipolo variou linearmente como  $-0,17 \times R(\text{u.a.})$  a distâncias longas.

A transição eletrônica  $D^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$  apresentou o maior valor do momento de transição na região de Franck-Condon. Na Tabela 3.4, estão relacionados os coeficientes de emissão espontânea de Einstein totais para as transições dos estados mais energéticos para o estado fundamental. Foi identificada a banda D–X como aquela que deve apresentar transições intensas e, portanto, um sistema em potencial para investigações experimentais, com tempos de vida radiativos perto de  $10 \mu\text{s}$ . Nesse caso, a banda  $(7, 0)$  foi predita como sendo a mais intensa e localizada na região do infravermelho próximo. Para as bandas B–X e C–X, as contribuições de  $\mu^2$  e  $\nu^3$  para as probabilidades de transição diminuíram significativamente, o que resultou em valores pequenos de  $A_{\nu'}$ .

Tabela 3.4: Coeficientes de Einstein totais,  $A_{v'}$  (em s<sup>-1</sup>) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados do ScS<sup>2+</sup> (unidades de ms para os estados A <sup>2</sup>Δ, B <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> e F <sup>2</sup>Π e μs para os demais).

Estado	$v'$			
	0	1	2	3
A <sup>2</sup> Δ	0,5288 (1891)	2,553 (392)	6,743 (148)	13,17 (75,9)
B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	377 (2,63)	291 (3,43)	245 (4,08)	233 (4,28)
C <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup>	2392 (418)	3022 (331)	3716 (269)	4434 (226)
D <sup>2</sup> Π	98672 (10,13)	100050 (9,99)	100809 (9,92)	100977 (9,90)
F <sup>2</sup> Π*	404 (2,48)	420 (2,38)	432 (2,31)	433 (2,31)
O <sup>2</sup> Δ*	4448 (225)	5697 (176)	6981 (143)	8263 (121)
P <sup>2</sup> Δ*	2885 (347)	2867 (349)	2841 (352)	2809 (356)

\*Valores parciais, considerando apenas a transição ao estado fundamental.

Outros detalhes sobre as transições envolvidas na banda D–X não serão apresentados aqui, mas podem ser consultados em [114], assim como outras informações sobre as composições dos orbitais moleculares, níveis de energia vibracionais e rotacionais e momentos de dipolo médio estão apresentados no material suplementar do mesmo.

Para incluir os efeitos dos acoplamentos spin-órbita no ScS<sup>2+</sup> foi necessário obter, também, as CEPs associadas aos estados quartetos ligados de menor energia, como apresentado na Figura 3.4.

Observa-se que foi difícil caracterizar a região além de 10 a<sub>0</sub>, por conta da alta densidade de estados e cruzamentos evitados, porém as regiões de equilíbrio estão bem descritas. Já os efeitos dos acoplamentos spin-órbita foram mais bem identificados na Figura 3.5, onde estão postos lado a lado as CEPs combinadas dos estados Λ + S dubletos e quartetos (esquerda) e as CEPs dos estados Ω (direita). Na Tabela 3.5, estão mostrados os parâmetros espectroscópicos associados a alguns dos estados dubletos e quartetos, bem como dos estados relativísticos de maior interesse para esse sistema.

Em relação ao estado fundamental, X <sup>2</sup>Π, foi obtido um pequeno desdobramento de energia de 253 cm<sup>-1</sup> na região de equilíbrio, sendo a componente 3/2 a de mais baixa energia. Para o outro estado que pode ser explorado experimentalmente, D <sup>2</sup>Π, envolvido

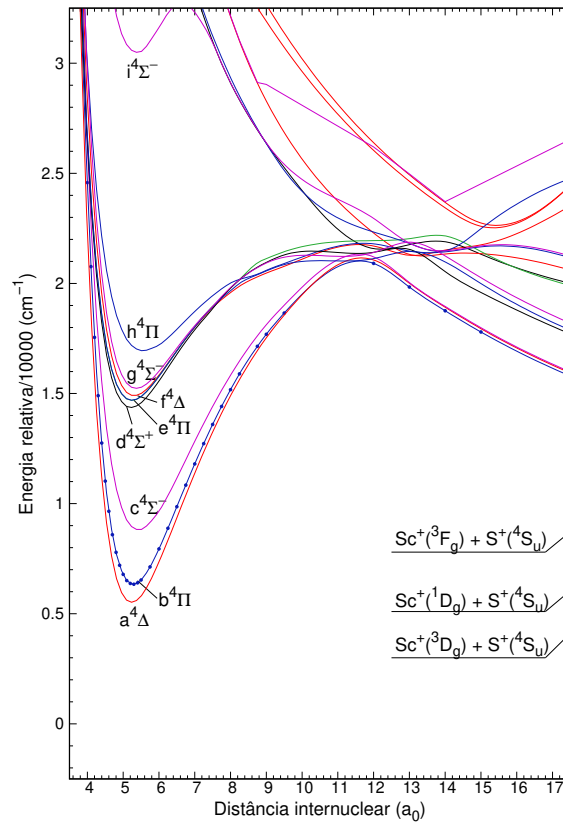


Figura 3.4: Visão global das CEPs dos estados quartetos  $\Lambda + S$  de menor energia do  $\text{ScS}^{2+}$ .

Tabela 3.5: Relação das distâncias de equilíbrio ( $R_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ) e constantes vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ) para alguns estados  $\Lambda + S$  dubletos e quartetos e estados  $\Omega$ . Números entre parênteses se referem ao número de  $\Delta G$ 's usados no ajuste numérico.

Estado	$R_e/a_0$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$
X $^2\Pi$	4,352	0	404,6(14)	5,438
a $^4\Delta$	5,214	5507	251,3(15)	1,188
b $^4\Pi$	5,284	6340	245,6(14)	1,123
c $^4\Sigma^-$	5,431	8810	212,3(11)	0,901
D $^2\Pi$	5,024	12515	326,1(14)	4,149
X <sub>1</sub> $^2\Pi_{3/2}$	4,345	0	400,6(14)	4,553
X <sub>2</sub> $^2\Pi_{1/2}$	4,353	253	404,4(14)	5,845
B $^2\Sigma_{0+}$	4,148	6179	423,5(4)	3,397
D <sub>1</sub> $^2\Pi_{3/2}$	5,027	12493	316,9(7)	3,534
D <sub>2</sub> $^2\Pi_{1/2}$	5,023	12787	319,8(6)	3,440

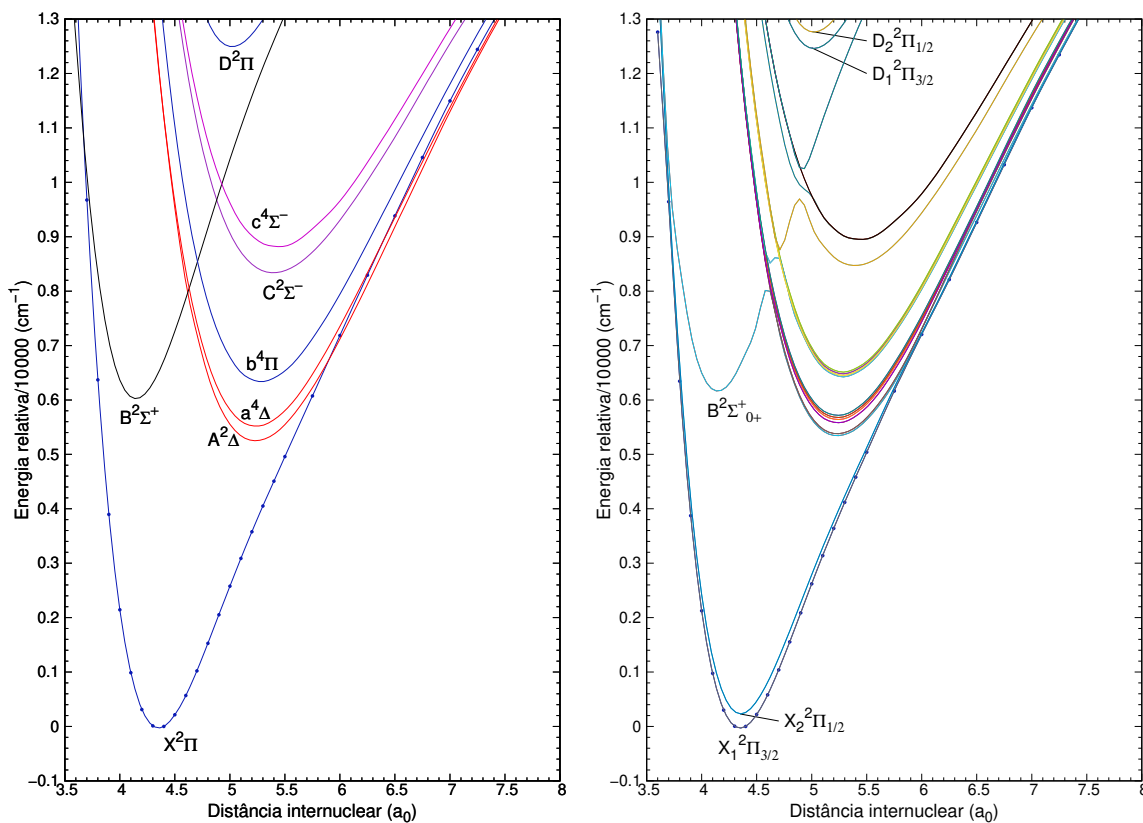


Figura 3.5: Visão parcial ampliada das CEPs dos estados  $\Lambda + S$  dubletos e quartetos (esquerda) e  $\Omega$  (direita) de menor energia do  $\text{ScS}^{2+}$ .

na transição mais intensa, o desdobramento foi de  $294 \text{ cm}^{-1}$ , também com a componente  $3/2$  de mais baixa energia. A inclusão dos acoplamentos spin-órbita impactou muito pouco nas distâncias de equilíbrio e constantes vibracionais, havendo diferenças inferiores a 1% no  $R_e$  e  $\omega_e$ . As CEPs para os estados  $\Sigma$  praticamente não foram afetadas e apenas mudanças pequenas foram obtidas para os outros estados, além de também não alterar a estabilidade termodinâmica dos estados ao incluir tais acoplamentos. Sobre as energias de dissociação em relação ao primeiro canal de dissociação, os efeitos spin-órbita calculados para o estado fundamental diferiram muito pouco em comparação ao cálculo não-relativístico dos estados dubletos. Em  $R_e$ , o mínimo de energia diminuiu em  $127 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,36 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), o que é praticamente cancelado por uma diminuição similar em razão do desdobramento do  $\text{Sc}^+$ , avaliado em  $106 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) a partir da média ponderada sobre as energias experimentais [115] dos multipletos.

O estudo do  $\text{ScS}^{2+}$  mostrou não só características interessantes desse sistema quanto às propriedades espectroscópicas, à composição dos orbitais e aos acoplamentos spin-órbita,



como também forneceu informações importantes referentes ao estudo dos dicátions de metais de transição. A alta densidade de estados eletrônicos torna mais complexa, computacionalmente custosa, e às vezes até inviável a caracterização da estrutura eletrônica desses sistemas, assim como os vários cruzamentos evitados próximos entre si dificultam o estudo dos processos de transferência de carga. Para que esses problemas possam ser minimizados e, principalmente, seja possível fazer uma investigação apropriada sobre a cinética das reações do tipo  $M^{2+} + X \rightarrow M^+ + X^+$  envolvendo os metais de transição, foram escolhidos sistemas que apresentassem um número não tão alto de estados eletrônicos ligados. Como os metais de transição costumam apresentar muitos estados atômicos com momento angular orbital mais altos, é possível concluir, por meio da aplicação direta das regras de Wigner-Witmer [85], que o outro elemento a compor o dicátion deva ser um cujos estados apresentem momentos angulares orbitais mais baixos, por exemplo, os gases nobres.

Os potenciais de ionização experimentais utilizados para estimar a posição relativa dos canais ligados e repulsivos dos dicátions foram coletados de [115]. No caso do  $ScAr^{2+}$  e  $ScKr^{2+}$ , o canal repulsivo de menor energia está a 23873 e 9677  $cm^{-1}$  acima do primeiro canal ligado de menor energia. Isso indica que não há reações de transferência de carga envolvendo os estados ligados de mais baixa energia desses sistemas. O mesmo ocorre para o  $TiAr^{2+}$  e  $TiKr^{2+}$  com diferenças de 17616 e 3421  $cm^{-1}$ , respectivamente. Nos análogos de vanádio, o  $VAr^{2+}$  também possui um canal repulsivo 9079  $cm^{-1}$  mais energético que o canal ligado de mais baixa energia. Contudo, para o  $VKr^{2+}$ , o canal repulsivo está 5117  $cm^{-1}$  abaixo do ligado, indicando, em um primeiro momento, a possibilidade de haver as reações  $V^{2+} + Kr \rightarrow V^+ + Kr^+$ . Mesmo a reação  $V^{2+} + Ar \rightarrow V^+ + Ar^+$  poderia ocorrer, mas envolvendo o primeiro canal ligado excitado. Já os processos  $Sc^{2+} + Ar \rightarrow Sc^+ + Ar^+$  e  $Ti^{2+} + Ar \rightarrow Ti^+ + Ar^+$  só ocorreriam nos canais localizados em regiões bem mais energéticas e, por isso, não foram estudados. Dessa forma, o trabalho se seguiu a partir do estudo dos sistemas  $VX^{+,2+}$  ( $X = Ar, Kr$ ). Cabe destacar que os respectivos monocátions com vanádio são de interesse experimental e com alguns trabalhos já disponíveis na literatura, o que corroborou na escolha dessa série.

## 3.2 Os sistemas, $VX^{+,2+}$ ( $X = \text{Ar}, \text{Kr}$ )

Os sistemas diatômicos envolvendo metais de transição e gases nobres são úteis no estudo de interações eletrostáticas fracas. Além disso, também são compostos que surgem como resíduos em experimentos de espectrometria de massas na presença de metais de transição e algum gás nobre que compõe a atmosfera do aparelho. Sobre a série estudada nesta seção, apenas para os monocátions há estudos teóricos e experimentais na literatura, ainda que as informações desses sistemas sejam escassas. Quanto aos dicátions, este trabalho foi o primeiro a caracterizá-los.

Lessen e Brucat [130] estudaram, experimentalmente, os sistemas  $V\text{Ar}^+$  e  $V\text{Kr}^+$  resfriados supersonicamente e isolados, usando a técnica de fotodissociação ressonante. Com isso, para uma única transição eletrônica, foram obtidas progressões vibracionais que permitiram obter as energias de ligação, frequências vibracionais e outros parâmetros energéticos. Os autores propuseram um modelo de potencial do tipo  $a/R^8 - C/R^4$  para determinar as energias de ligação em complexos tetra- e hexacoordenados. Os parâmetros espectroscópicos obtidos a partir desse modelo foram comparados aos obtidos experimentalmente, porém os resultados não se mostraram tão bons. Além disso, a identificação dos estados envolvidos nas transições também não está explícita, de modo que foi assumido que todas as transições partiram do estado eletrônico e vibracional fundamental. Quase uma década depois, Hayes *et al.* [131] atribuíram erroneamente essa transição como sendo  $B\ ^5\Pi_1 \rightarrow X\ ^5\Sigma^+$ , por meio de um estudo experimental que analisou rotacionalmente as transições no  $V\text{Ar}^+$ . Todavia, houve uma melhora significativa nos resultados das energias de ligação e na distância internuclear  $R_0$  do estado vibracional fundamental em ambos os estados eletrônicos. Um potencial simplificado do tipo Morse foi usado para representar analiticamente a CEP, porém os próprios autores reconheceram que a descrição do potencial iônico foi inadequada. As propriedades termodinâmicas foram investigadas por Maltsev *et al.* [132] para temperaturas até  $10^4$  K, usando parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais na construção de uma função de partição aprimorada. Além da relevância dos argetos metálicos  $M\text{Ar}^+$  na espectroscopia, vale ressaltar a importância deles na extração de íons na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

[133].

Na caracterização teórica dos complexos de metais de transição com gases nobres, apesar das dificuldades já apontadas por Harrison [42], os cálculos de estrutura eletrônica *ab initio* de alto nível têm contribuído significativamente na determinação das energias de ligação e na compreensão da ligação química nesses sistemas. Partridge *et al.* [134] estudaram um conjunto grande de cátions diatômicos de metais de transição com gases nobres e conseguiram explicar tendências nos parâmetros experimentais do estado fundamental por um mecanismo diferente do observado nos sistemas do tipo  $MNa^+$ . Posteriormente, Partridge e Bauschlicher [135] ampliaram os estudos para descrever vários estados eletrônicos excitados de sistemas contendo metais de transição ligados a gases nobres, porém sem abordar o  $VKr^+$ . Em relação ao  $VAr^+$ , os estados eletrônicos quintetos que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação foram calculados. Vale ressaltar que essa região composta pelos dois primeiros canais de dissociação é bem distinta da região espectral relatada nos estudos experimentais. Além disso, os próprios autores reconheceram as dificuldades de caracterizar esses dois canais e tiveram que mesclar duas abordagens. O primeiro e o segundo canais envolvem o íon  $V^+$  nas configurações  $3d^4$  e  $3d^34s^1$ , respectivamente. Como essas ocupações são degeneradas e fortemente misturadas em nível CASSCF, as soluções por essa metodologia ficam viesadas para os estados com menor número de elétrons  $3d$ , no caso, para o segundo canal. Assim, descrever simultaneamente ambos os canais acarretou em distorções nas CEPs CASSCF e, conseqüentemente, nas correções de Davidson no icMRCI+Q. Como no icMRCI esses problemas não apareceram, os autores fizeram a seguinte abordagem: os três estados associados ao primeiro canal foram calculados à parte em nível icMRCI+Q; em um segundo cálculo, os sete estados associados aos dois primeiros canais foram obtidos em nível icMRCI; no resultado final, foram considerados apenas os estados icMRCI+Q do primeiro canal e os estados icMRCI do segundo canal. Com isso, as energias de dissociação e excitações atômicas foram condizentes aos resultados obtidos experimentalmente.

Os dados dos sistemas  $VAr^+$  e  $VKr^+$  obtidos neste trabalho podem ser consultados em [136], porém parte deles será detalhada nas próximas subseções, assim como os estudos

dos respectivos dicátions.

### 3.2.1 Metodologia computacional

As metodologias e programas utilizados foram os mesmos empregados no estudo do  $\text{ScS}^{2+}$ . Na etapa inicial, a aplicação das regras de Wigner-Witmer para os dois monocátions estão relacionados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Relação dos estados espectroscópicos quintetos da molécula  $VX^+$  ( $X = \text{Ar}, \text{Kr}$ ) e suas multiplicidades com os três primeiros canais de dissociação, segundo as regras de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Configuração do $V^+$	Estados Moleculares	Energia <sup>a</sup> /cm <sup>-1</sup>
$V^+(^5D_g) + X(^1S_g)$	$3d^4$	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	0
$V^+(^5F_g) + X(^1S_g)$	$3d^3(^4F)4s^1$	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	2720
$V^+(^5P_g) + X(^1S_g)$	$3d^3(^4F)4s^1$	$\Sigma^-, \Pi$	13440

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]

Para os monocátions, apenas os estados quintetos associados aos três primeiros canais de dissociação foram calculados, totalizando 15 estados ( $3A_1, 4B_1, 4B_2, 4A_2$ ) na etapa SA-CASSCF e nove estados no icMRCI+Q. Vários espaços ativos para o  $V\text{Ar}^+$  foram testados a fim de se obter uma boa descrição dos canais de dissociação, conforme mostrado na Tabela 3.7. Os valores entre parênteses se referem aos desvios padrões entre as raízes associadas a um mesmo canal de dissociação.

Para todos os espaços ativos testados, o terceiro canal de dissociação foi superestimado em mais de 1100 cm<sup>-1</sup>. Mesmo incluindo mais CSFs com o aumento do espaço ativo, em alguns casos o valor foi ainda mais superestimado, o que sugere uma limitação da metodologia empregada na descrição desse sistema. O mesmo também foi observado para o segundo canal de dissociação, como o caso dos quatro últimos espaços ativos apresentados na tabela. Por conta disso, a escolha do espaço ativo utilizou como principal critério a diferença de energia entre os dois primeiros canais de dissociação, bem como os valores das incertezas. Apesar das incertezas terem sido apresentadas em termos do desvio padrão, em alguns casos as diferenças das energias entre as raízes associadas a um mesmo canal chegaram a 200 cm<sup>-1</sup>, um valor alto considerando as energias de dissociação

Tabela 3.7: Energias médias dos canais de dissociação quintetos do  $VAr^+$  para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses) e quantidade aproximada de CSFs por simetria.<sup>a</sup> Foi utilizada uma base de qualidade aug-cc-pV5Z.

Orbitais abertos Ar / V	Espaço ativo	Energia média / $cm^{-1}$			Número de CSFs CASSCF / icMRCI
		<sup>5</sup> D	<sup>5</sup> F	<sup>5</sup> P	
Fechado / 4s, 3d	3, 1, 1, 1	0(1)	2589(0)	14910(0)	4 / 760.000
Fechado / 4s, 3d, <b>5s</b>	4, 1, 1, 1	0(30)	2557(28)	14861(27)	10 / 840.000
Fechado / 4s, 3d, <b>4p</b>	4, 2, 2, 1	0(59)	2655(6)	14962(21)	30 / 2.500.000
Fechado / 4s, 3d, <b>4d</b>	5, 2, 2, 2	0(46)	2662(10)	14963(8)	80 / 5.000.000
Fechado / 4s, 3d, <b>4p, 5s</b>	5, 2, 2, 1	0(60)	2645(5)	14950(18)	50 / 3.400.000
Fechado / 4s, 3d, <b>5s, 4d</b>	6, 2, 2, 2	0(50)	2658(11)	14961(10)	128 / 7.000.000
Fechado / 4s, 3d, <b>4p, 4d</b>	6, 3, 3, 2	0(46)	2682(8)	14973(19)	248 / 15.000.000
Fechado / 4s, 3d, <b>4p, 5s, 4d</b>	7, 3, 3, 2	0(9)	2699(5)	14979(13)	340 / 21.000.000
3p / 4s, 3d	4, 2, 2, 1	0(11)	3029(22)	14765(1)	670 / 2.700.000
3p / 4s, 3d, <b>5s</b>	5, 2, 2, 1	0(19)	3119(34)	14825(8)	3.000 / 7.000.000
3p / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 3, 3, 1	0(23)	2745(2)	15059(3)	35.000 / 58.000.000
3s, 3p / 4s, 3d	5, 2, 2, 1	0(12)	3856(25)	14587(0)	2.000 / 2.700.000
3s, 3p / 4s, 3d, <b>5s</b>	6, 2, 2, 1	0(19)	3960(35)	14674(4)	11.000 / 7.000.000
3s, 3p / 4s, 3d, <b>4p</b>	6, 3, 3, 1	0(377)	3154(189)	15804(295)	178.000 / 59.000.000
3p / 3p, 4s, 3d	5, 3, 3, 1	0(15)	3926(26)	14665(22)	13.000 / 12.000.000
Experimental <sup>1</sup>		0	2720	13440	

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]

dos estados do  $VAr^+$ . Assim, o espaço ativo escolhido incluiu os orbitais de valência 3d e 4s do vanádio, além dos orbitais virtuais 5s, 4p e 4d do mesmo elemento, tanto para o  $VAr^+$  quanto para o  $VKr^+$ . Neste último, as energias foram calculadas em 0(8), 2740(5) e 14991(12) para os três primeiros canais de dissociação, respectivamente. Percebe-se a necessidade de ser incluída uma camada d adicional no átomo de vanádio, não apenas se limitando a um orbital 4d virtual, mas também considerando os orbitais virtuais 4p e 5s, menos energéticos que o 4d. Isso reduziu as incertezas nas raízes calculadas, principalmente no que tange ao primeiro canal de dissociação.

Nesse espaço ativo resultante ( $7A_1$ ,  $3B_1$ ,  $3B_2$ ,  $2A_2$ ), quatro elétrons foram distribuídos de todas as formas gerando as funções de referência de dimensões 333 ( $A_1$ ), 342 ( $B_1/B_2$ ) e 358 ( $A_2$ ). No icMRCI, a quantidade de funções de onda finais ficou na ordem de 21

milhões ( $V\text{Ar}^+$ ) e 35 milhões ( $V\text{Kr}^+$ ) para cada simetria. Foram usadas bases do tipo consistentes na correlação de qualidade quártupla-zeta (aug-cc-pV5Z) desenvolvidas por Balabanov e Peterson [118] para descrever o átomo de vanádio, por Wilson *et al.* [119] para o criptônio, e Woon e Dunning [137] para o argônio.

Nota-se uma excelente concordância em relação aos dois primeiros canais de dissociação (desvio inferior a 1%), porém as diferenças entre o primeiro e o terceiro canais foram superestimadas em 1539 ( $V\text{Ar}^+$ ) e 1551 ( $V\text{Kr}^+$ )  $\text{cm}^{-1}$  em relação ao valor experimental, algo que não se resolveu com a mudança do espaço ativo. Para contornar este problema e tornar possíveis as comparações dos parâmetros espectroscópicos com os experimentos para os dois estados mais energéticos, as CEPs globais de ambos foram reescaladas, por meio da subtração das energias associadas em 1539 ( $V\text{Ar}^+$ ) e 1551 ( $V\text{Kr}^+$ )  $\text{cm}^{-1}$ , nas 26 distâncias internucleares calculadas.

Além das análises das emissões espontâneas, como feitas no sistema anterior, também foram calculadas as intensidades de fotoabsorção, conforme a abordagem descrita por Pezzella *et al.* [138] e implementada no programa Duo para o cálculo do espectro de moléculas diatômicas, desenvolvido por Yurchenko *et al.* [139].

Nas Tabelas 3.8 e 3.9, estão apresentadas, respectivamente, as relações dos estados do  $V\text{Ar}^{2+}$  e  $V\text{Kr}^{2+}$  para cada canal de dissociação ligado (2+) e repulsivo (++) , conforme as regras de Wigner-Witmer.

Tabela 3.8: Relação dos estados espectroscópicos da molécula  $V\text{Ar}^{2+}$  e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados Moleculares	Experimental <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$
$V^{2+}(^4F_g) + \text{Ar}(^1S_g)$	4	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	0
$V^+(^5D_g) + \text{Ar}^+(^2P_u)$	4, 6	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi$	9079
$V^{2+}(^4P_g) + \text{Ar}(^1S_g)$	4	$\Sigma^-, \Pi$	11331
$V^{2+}(^2G_g) + \text{Ar}(^1S_g)$	2	$\Sigma^+, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$	11750
$V^+(^5F_g) + \text{Ar}^+(^2P_u)$	4, 6	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$	11799

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]

Para ambos os dicátions, incluir simultaneamente os canais ligados e repulsivos nos

Tabela 3.9: Relação dos estados espectroscópicos da molécula  $V\text{Kr}^{2+}$  e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados Moleculares	Experimental <sup>a</sup> /cm <sup>-1</sup>
$V^+(^5D_g) + \text{Kr}^+(^2P_u)$	4, 6	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi$	0
$V^+(^5F_g) + \text{Kr}^+(^2P_u)$	4, 6	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$	2720
$V^{2+}(^4F_g) + \text{Kr}(^1S_g)$	4	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	5117
$V^+(^3F_g) + \text{Kr}^+(^2P_u)$	2, 4	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$	8697
$V^+(^3P_g) + \text{Kr}^+(^2P_u)$	2, 4	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta$	11502
		⋮	
$V^{2+}(^4P_g) + \text{Kr}(^1S_g)$	4	$\Sigma^-, \Pi$	16447

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]

cálculos SA-CASSCF/icMRCI+Q ocasionou diversos problemas de convergência e de descontinuidades nas curvas para diversos espaços ativos testados. Em muitos casos, todas as raízes convergiram para os canais repulsivos desses sistemas a distâncias internucleares grandes, enquanto a distâncias inferiores a 20  $a_0$ , algumas delas apresentaram grandes descontinuidades e convergiram aos estados ligados. No entanto, isso não seguiu a ordem dos canais e os valores das energias, conforme mostrado nas Tabelas 3.8 e 3.9. Como o canal ligado está associado a um gás nobre de camada totalmente fechada, enquanto no canal repulsivo o gás nobre apresenta elétrons 3p desemparelhados, essa alteração no caráter das moléculas pode estar relacionada às mudanças abruptas nas energias calculadas.

No caso do  $V\text{Ar}^{2+}$ , o cruzamento evitado foi estimado para ocorrer somente no segundo canal ligado a um  $R_x$  de cerca de 100  $a_0$ , segundo a equação (2.81). Quanto ao  $V\text{Kr}^{2+}$ , o menor  $R_x$  no primeiro canal ligado foi estimado em 43  $a_0$  e, no segundo canal ligado, em 13  $a_0$ . Isso significa que as possíveis reações de transferência de carga nos dois dications só deve ocorrer a distâncias grandes, com probabilidades muito pequenas ou praticamente nulas. Assim, a descrição dos estados repulsivos não se torna importante nesta etapa do trabalho, sendo necessário apenas descrever os estados ligados, o que resolve os problemas destacados anteriormente. Uma discussão mais detalhada e exemplificada a respeito da cinética de transferência de carga será trazida na seção do estudo dos sistemas  $\text{YH}^{2+}$  (Y

= Sc, V, Cr, Mn, Cu), porém aqui as conclusões já foram antecipadas a fim de justificar a escolha metodológica.

Nas Tabelas 3.10 e 3.11, foram comparadas algumas propriedades do estado fundamental do  $V\text{Ar}^{2+}$  e  $V\text{Kr}^{2+}$  e a energia de excitação do primeiro para o segundo canal ligado em diferentes espaços ativos, a fim de se determinar o mais apropriado para seguir os estudos.

Tabela 3.10: Comparação das distâncias de equilíbrio e energias de dissociação do estado fundamental e excitação separação entre os dois primeiros canais ligados do  $V\text{Ar}^{2+}$  para vários espaços ativos e quantidade aproximada de CSFs por simetria.<sup>a</sup> Foi utilizada uma base de qualidade aug-cc-pV5Z.

Orbitais abertos Ar / V	Espaço ativo	$R_e /$ $a_0$	$D_e /$ $\text{cm}^{-1}$	$V^{2+}(^4F \rightarrow ^4P) /$ $\text{cm}^{-1}$	Número de CSFs CASSCF / icMRCI
Fechado / 4s, 3d, <b>4p</b> , <b>5s</b> , <b>4d</b>	7, 3, 3, 2	4,641	9220	12905	115 / 1.700.000 <sup>b</sup>
3p / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 3, 3, 1	4,638	9320	12897	38.000 / 8.300.000 <sup>b</sup>
3s, 3p / 4s, 3d	5, 2, 2, 1	4,665	8837	12352	5.000 / 7.000.000
3s, 3p / 3p <sub>z</sub> , 4s, 3d	6, 2, 2, 1	4,665	8895	11292	14.500 / 15.500.000
3p / 3p, 4s, 3d	5, 3, 3, 1	4,599	9547	12399	38.000 / 10.800.000 <sup>b</sup>
3s, 3p / 3p, 4s, 3d	6, 3, 3, 1	4,594	9690	11329	89.000 / 16.000.000 <sup>b</sup>
Experimental <sup>1</sup>				11331	

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>b</sup>icMRCI selecionando as CSFs com pesos maiores que 0,01.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]

À medida que o espaço ativo aumentou, mais orbitais atômicos foram liberados para serem polarizados. Com isso, as distâncias internucleares de equilíbrio e as energias de dissociação do estado fundamental reduziram e aumentaram, respectivamente. Quanto à diferença de energia entre os dois primeiros canais ligados, única informação experimental conhecida sobre esses sistemas, não houve uma tendência específica, porém os valores ficaram bem próximos (diferença inferior a 0,1%) quando foram liberados os orbitais p internos dos dois átomos. No caso do vanádio, mesmo incluindo apenas o orbital p<sub>z</sub>, direcionado no eixo da ligação química, foi o suficiente, porém o  $R_e$  diminuiu e o  $D_e$  aumentou significativamente ao incluir os orbitais p<sub>x</sub> e p<sub>y</sub>. Sendo assim, o espaço ativo escolhido incluiu os orbitais 4s, 3d e 3p do vanádio, assim como os orbitais s e p da camada mais externa dos gases nobres.



Tabela 3.11: Comparação das distâncias de equilíbrio e energias de dissociação do estado fundamental e excitação separação entre os dois primeiros canais ligados do  $V\text{Kr}^{2+}$  para vários espaços ativos e quantidade aproximada de CSFs por simetria.<sup>a</sup> Foi utilizada uma base de qualidade aug-cc-pV5Z.

Orbitais abertos Kr / V	Espaço ativo	$R_e /$ a <sub>0</sub>	$D_e /$ cm <sup>-1</sup>	$V^{2+}(^4F \rightarrow ^4P) /$ cm <sup>-1</sup>	Número de CSFs CASSCF / icMRCI
Fechado / 4s, 3d, <b>4p</b> , <b>5s</b> , <b>4d</b>	7, 3, 3, 2	4,886	11929	12900	115 / 1.700.000 <sup>b</sup>
4p / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 3, 3, 1	4,886	11994	12894	38.000 / 8.300.000 <sup>b</sup>
4s, 4p / 4s, 3d	5, 2, 2, 1	4,907	11512	12351	5.000 / 7.000.000
4s, 4p / 3p <sub>z</sub> , 4s, 3d	6, 2, 2, 1	4,902	11763	11291	14.500 / 15.500.000
4p / 3p, 4s, 3d	5, 3, 3, 1	4,967	12386	12392	38.000 / 10.800.000 <sup>b</sup>
4s, 4p / 3p, 4s, 3d	6, 3, 3, 1	4,835	12473	11321	89.000 / 16.000.000 <sup>b</sup>
Experimental <sup>1</sup>				11331	

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>b</sup>icMRCI selecionando as CSFs com pesos maiores que 0,01.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]

No espaço ativo resultante ( $6A_1$ ,  $3B_1$ ,  $3B_2$ ,  $1A_2$ ), três elétrons foram distribuídos de todas as formas gerando as funções de referência de dimensões 88944 ( $A_1$ ), 89232 ( $B_1/B_2$ ) e 89520 ( $A_2$ ). No icMRCI, selecionando as configurações com coeficientes acima de 0,01, a quantidade de funções de onda finais ficou na ordem de 7 milhões, na simetria  $A_1$ , e 16 milhões nas demais simetrias, em ambas as moléculas. Foram usadas as mesmas bases empregadas nos respectivos monocátions.

### 3.2.2 Estrutura eletrônica

#### Caracterização das espécies $VX^+$ ( $X = \text{Ar}, \text{Kr}$ )

A Figura 3.6 mostra as CEPs calculadas para os nove estados quintetos  $\Lambda + S$  de mais baixa energia do  $V\text{Ar}^+$  (esquerda) e  $V\text{Kr}^+$  (direita). Na Tabela 3.12, estão relacionados os parâmetros espectroscópicos do  $V\text{Ar}^+$ , comparados aos valores encontrados na literatura.

De maneira geral, as CEPs dos dois sistemas são bem semelhantes entre si, com poços de energia potencial um pouco mais profundos no caso do  $V\text{Kr}^+$ . Além disso, o estado excitado  $A \ ^5\Delta$  do  $V\text{Kr}^+$  se encontra muito próximo ao estado fundamental, diferente do

Tabela 3.12: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $V\text{Ar}^+$ .

Estado	Estudo	$R_e / a_0$	$T_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e^c / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e / \text{cm}^{-1}$	$D_e / \text{cm}^{-1}$
X $^5\Sigma^+$	Este estudo	4,950	0	162,7(15)	2,6370	0,0034	2752
	MRCI+Q [135]	5,00	–	155	–	–	2597
	Potencial [130]	3,76	–	193	–	–	–
	Exp. [131]	4,99	–	–	–	–	2982 <sup>a</sup>
	Exp. [130]	–	–	–	–	–	2975 <sup>a</sup>
	Exp. [140]	–	–	–	–	–	1600 <sup>b</sup>
A $^5\Delta$	Este estudo	4,834	194	169,8(14)	3,3082	0,0076	2539
	MRCI+Q [135]	5,01	–	126	–	–	1799
B $^5\Pi$	Este estudo	5,015	627	138,9(15)	2,7672	0,0127	2113
	MRCI+Q [135]	5,17	–	144	–	–	1758
C $^5\Delta$	Este estudo	5,990	4559	72,5(9)	1,6894	0,0097	922
	MRCI+Q [135]	6,36	–	56	–	–	686
D $^5\Pi$	Este estudo	5,963	4577	69,2(9)	1,5110	0,0051	901
	MRCI+Q [135]	6,28	–	54	–	–	661
E $^5\Sigma^-$	Este estudo	5,958	4600	66,8(9)	1,5411	0,0139	880
	MRCI+Q [135]	6,18	–	60	–	–	718
F $^5\Phi$	Este estudo	6,047	4668	62,6(8)	1,4163	0,0097	799
	MRCI+Q [135]	6,26	–	57	–	–	942
G $^5\Pi$	Este estudo	5,610	15038	84,3(11)	2,1251	0,0250	1143
	Potencial [130]	4,57	–	108	–	–	–
	Exp. [131]	5,50	15216	90,4	1,56	–	1361 <sup>a,b</sup>
	Exp. [130]	–	15158	94,1	1,97	0,012	1411 <sup>a</sup>
H $^5\Sigma^-$	Este estudo	6,060	15387	61,5(9)	1,3769	0,0068	755

<sup>a</sup>  $D_0$ .<sup>b</sup> Incerteza de  $10 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>c</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

mesmo estado no  $V\text{Ar}^+$  que, embora próximo ao fundamental, encontra-se um pouco mais acima em energia.

Em relação ao estado fundamental, os valores das distâncias de equilíbrio para as duas abordagens *ab initio* concordam entre si em 1% e são bastante diferentes do resultado significativamente subestimado de Lessen e Brucat [130], obtido a partir de um modelo de potencial. Esses resultados *ab initio* também praticamente coincidem com o valor de

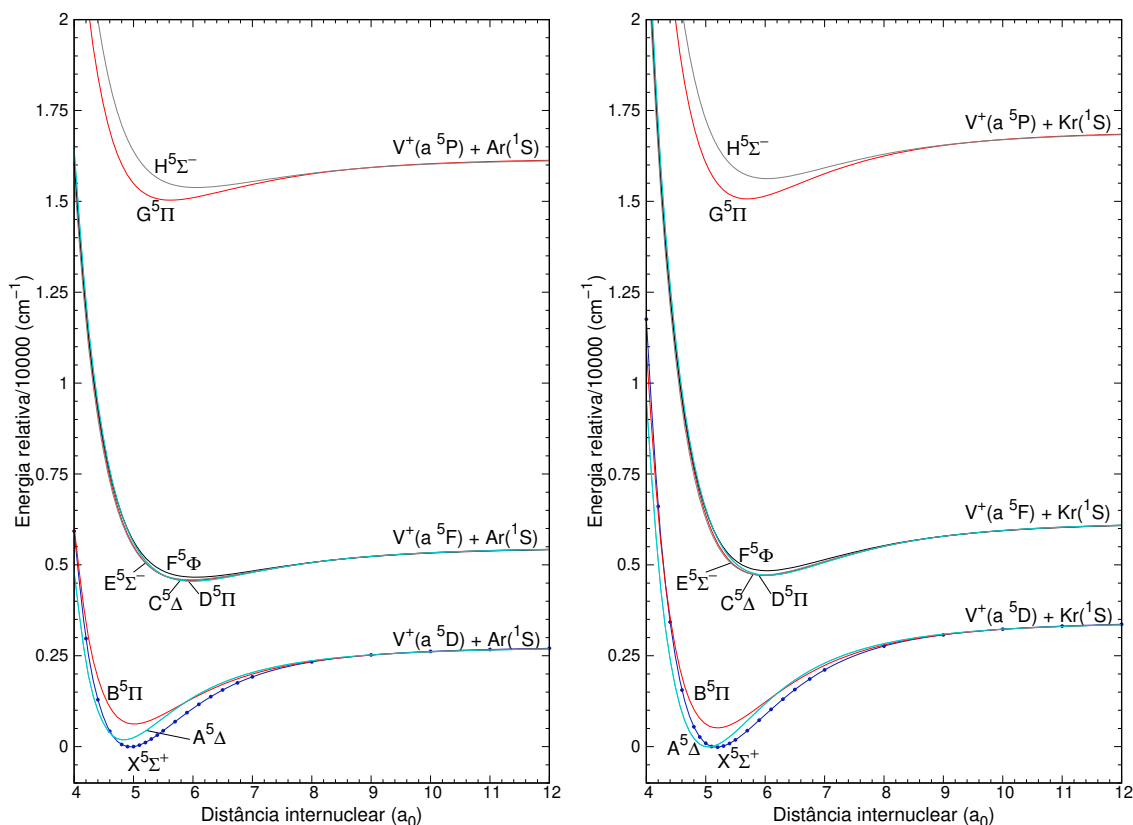


Figura 3.6: CEP referentes aos estados quintetos de menor energia do  $VAr^+$  (esquerda) e  $VKr^+$  (direita).

$R_0$  ( $4,99 \pm 0,04 a_0$ ) obtido da análise rotacional da transição  ${}^5\Pi - X^5\Sigma^+$  [131]. No caso da constante vibracional harmônica, o valor predito pelo modelo de potencial está cerca de 20% superestimado em relação aos cálculos *ab initio*. Quanto à energia de dissociação, ambos os valores *ab initio* previram um poço de potencial um pouco mais raso do que nos estudos de Lessen e Brucat [130] e Hayes [131], além de que o valor experimental de  $1600 \pm 1600 \text{ cm}^{-1}$  é muito incerto para comparação.

Para os outros dois estados associados ao primeiro canal de dissociação, foram obtidos neste trabalho:  $A^5\Delta$  ( $R_e = 4,834 a_0$ ,  $D_e = 2539 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $B^5\Pi$  ( $R_e = 5,015 a_0$ ,  $D_e = 2113 \text{ cm}^{-1}$ ) que, comparado aos resultados de Partridge e Bauschlicher [135],  $A^5\Delta$  ( $R_e = 5,01 a_0$ ,  $D_e = 1799 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $B^5\Pi$  ( $R_e = 5,17 a_0$ ,  $D_e = 1758 \text{ cm}^{-1}$ ), previu distâncias de equilíbrio mais curtas e ligações químicas mais fortes. Os estados  $A^5\Delta$  e  $B^5\Pi$  foram estimados com mínimos de energia em  $194 \text{ cm}^{-1}$  e  $627 \text{ cm}^{-1}$  acima do estado fundamental, diferente do que pode ser inferido visualmente na figura 7 do trabalho de Partridge e Bauschlicher [135], em que o estado  $A^5\Delta$  se localiza ligeiramente mais baixo em energia

do que o B  $^5\Pi$ . Contudo, os valores exatos das energias de excitação não foram apresentados no estudo deles.

Quanto aos quatro estados associados ao segundo canal de dissociação, C  $^5\Delta$ , D  $^5\Pi$ , E  $^5\Sigma^-$  e F  $^5\Phi$ , a abordagem usada por Partridge e Bauschlicher [135] foi diferente daquela empregada para descrever os estados associados ao primeiro canal, conforme destacado anteriormente. Os resultados deste estudo mais acurado previram distâncias de equilíbrio cerca de 5% mais curtas e frequências harmônicas cerca de 10% maiores do que no trabalho dos dois autores. As energias de ligação foram quase 35% maiores para os estados C  $^5\Delta$  e D  $^5\Pi$ , cerca de 23% maior para o estado E  $^5\Sigma^-$  e 18% menor para o estado F  $^5\Phi$ . Ademais, a separação energética entre os dois primeiros canais, em  $2699 \text{ cm}^{-1}$ , calculada neste trabalho, mostra uma ótima concordância com o dado experimental [115], em  $2720 \text{ cm}^{-1}$ , reforçando a confiabilidade nos resultados, cuja metodologia empregada não necessitou da mistura de duas abordagens distintas, como feita por Partridge e Bauschlicher [135].

Para os dois últimos estados quintetos, G  $^5\Pi$  e H  $^5\Sigma^-$ , apenas em relação ao primeiro deles há parâmetros espectroscópicos apresentados na literatura. No estudo de Lessen e Brucat [130], a distância de equilíbrio obtida a partir do modelo de potencial foi significativamente subestimada em quase  $1 a_0$  relativamente a este trabalho; a frequência vibracional harmônica foi superestimada em 28%, quando usado o modelo de potencial, e 13%, quando determinada experimentalmente. Posteriormente, uma distância de equilíbrio aprimorada ( $R_0 = 5,50 a_0$ ) foi determinada por análise rotacional desses mesmos dados da transição eletrônica com o estado fundamental [131], o que reduziu a diferença para quase  $0,1 a_0$  em comparação a este trabalho e corroborou com os resultados apresentados aqui. A energia de excitação para a transição G  $^5\Pi - X^5\Sigma^+$  em  $15038 \text{ cm}^{-1}$  também apresentou uma boa concordância com aquelas derivadas experimentalmente em  $15158 \text{ cm}^{-1}$  [131] e  $15216 \text{ cm}^{-1}$  [130]. Sobre a energia de dissociação calculada em  $1143 \text{ cm}^{-1}$ , esta indicou um poço de potencial ligeiramente menor que os dois trabalhos experimentais. Quanto ao estado H  $^5\Sigma^-$ , os parâmetros espectroscópicos foram apresentados pela primeira vez na literatura com este estudo, cujas confiabilidades estão atreladas à boa concordância dos demais resultados mostrados nesta subseção.

De maneira geral, há menos informações disponíveis na literatura acerca do sistema  $\text{VKr}^+$  do que para o  $\text{VAr}^+$ . Experimentalmente, o análogo de criptônio foi estudado na mesma linha que o composto de argônio [130; 140]. Para o estado excitado mais energético  $^5\Pi$ , que neste estudo foi possível identificá-lo como  $G\ ^5\Pi$ , uma análise vibracional das informações espectrais permitiu determinar a constantes vibracionais, energias de excitação e de dissociação, além da energia de dissociação do estado fundamental. A distância de equilíbrio e a constante vibracional harmônica também foram calculados com um modelo de potencial, nos mesmos moldes do  $\text{VAr}^+$ . Nenhum outro estudo teórico sobre o  $\text{VKr}^+$  foi encontrado na literatura, o que reforça a importância deste trabalho utilizando cálculos *ab initio* de alto nível. Na Tabela 3.13, estão apresentadas as informações espectroscópicas do  $\text{VKr}^+$  calculadas neste trabalho e comparadas aos demais estudos.

Tabela 3.13: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $\text{VKr}^+$ .

Estado	Estudo	$R_e / a_0$	$T_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e^c / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e / \text{cm}^{-1}$	$D_e / \text{cm}^{-1}$
X $^5\Sigma^+$	Este estudo	5,185	0	142,7(22)	1,5739	0,0007	3446
	Potencial [130]	3,93	—	175	—	—	—
	Exp. [130]	—	—	—	—	—	3824 <sup>a</sup>
	Exp. [140]	—	—	—	—	—	3200 <sup>a,b</sup>
A $^5\Delta$	Este estudo	5,052	8	153,8(13)	1,9105	0,0010	3420
B $^5\Pi$	Este estudo	5,198	530	129,7(15)	1,6473	0,0026	2904
C $^5\Delta$	Este estudo	6,047	4773	75,4(14)	1,0760	0,0015	1445
D $^5\Pi$	Este estudo	5,986	4724	75,5(11)	1,1429	0,0034	1452
E $^5\Sigma^-$	Este estudo	5,958	4736	74,8(10)	1,1459	0,0033	1438
F $^5\Phi$	Este estudo	6,029	4856	70,2(11)	1,1158	0,0049	1309
G $^5\Pi$	Este estudo	5,691	15025	91,5(14)	1,3947	0,0060	1852
	Potencial [130]	4,57	—	111	—	—	—
	Exp. [130]	—	15295	99,5	1,45	0,006	2124 <sup>a</sup>
H $^5\Sigma^-$	Este estudo	6,027	15584	69,2(14)	1,1141	0,0050	1275

<sup>a</sup>  $D_0$ .

<sup>b</sup> Incerteza de  $1600\ \text{cm}^{-1}$ .

<sup>c</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

Para o estado fundamental, ambas as energias de dissociação relatadas na literatura foram obtidas experimentalmente, sendo que no estudo de Aristov e Armentrout [140] a

incerteza no valor é muito alta, assim como no caso do  $V\text{Ar}^+$ . Neste trabalho, a previsão foi de que o poço de potencial seja ligeiramente mais raso do que no estudo de Lessen e Brucat [130]. A distância internuclear de equilíbrio e a frequência vibracional harmônica calculadas por estes autores se valeu do mesmo modelo de potencial usado no  $V\text{Ar}^+$  que, como mencionado anteriormente, resultou em uma distância de equilíbrio significativamente subestimada em comparação aos trabalhos teóricos *ab initio*. Essa tendência se repetiu no  $V\text{Kr}^+$ , em que eles calcularam tal distância cerca de  $1,3 a_0$  mais curta e a frequência harmônica cerca de 20% maior do que neste estudo. Portanto, as mesmas considerações devem ser feitas neste sistema acerca da maior confiabilidade dos novos dados apresentados neste trabalho.

Quanto aos demais estados excitados associados ao primeiro e segundo canais de dissociação, as informações mostradas aqui foram as primeiras disponibilizadas na literatura. Destaca-se a energia de excitação ( $T_e$ ) extremamente baixa do estado  $A \ ^5\Delta$  em relação ao estado fundamental, estimada em  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Comparado ao  $V\text{Ar}^+$ , as distâncias de equilíbrio dos estados do  $V\text{Kr}^+$  foram cerca de  $0,1-0,2 a_0$  maiores e as energias de dissociação quase  $500-1000 \text{ cm}^{-1}$  mais fortes. Isso pode ser explicado pelo maior raio atômico e maior polarizabilidade da nuvem eletrônica do criptônio em relação ao argônio.

Analogamente ao  $V\text{Ar}^+$ , no terceiro canal de dissociação, apenas para o estado  $G \ ^5\Pi$  foram encontrados dados espectroscópicos na literatura. A distância de equilíbrio calculada pelo modelo de potencial por Lessen e Brucat [130] foi subestimada em quase  $1,1 a_0$ , conforme também observado para os outros casos. A frequência vibracional harmônica calculada neste estudo foi mais próxima ao dado experimental desses autores do que ao teórico usando esse modelo de potencial. Além disso, as constantes vibracionais anarmônicas obtidas aqui foram bem próximas aos valores experimentais, assim como a energia de excitação eletrônica. Por fim, a energia de dissociação em  $1852 \text{ cm}^{-1}$  mostrou um poço de potencial ligeiramente mais raso do que o trabalho experimental determinou.

Nas Tabelas 3.14 e 3.15, estão relacionadas as configurações dos estados quintetos associados ao primeiro e terceiro canais de dissociação do  $V\text{Ar}^+$  e  $V\text{Kr}^+$ , respectivamente. Na Figura 3.7, estão mostrados os orbitais moleculares de maior relevância que compõem

as configurações eletrônicas do VAr<sup>+</sup> (superior) e VKr<sup>+</sup> (inferior) destacadas nas tabelas.

Tabela 3.14: Relação das configurações eletrônicas de maiores pesos de alguns estados quintetos do VAr<sup>+</sup> nas respectivas distâncias de equilíbrio.

Estado	$R_e/a_0$	Configuração eletrônica
X <sup>5</sup> Σ <sup>+</sup>	4,950	0,949 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩
A <sup>5</sup> Δ	4,834	0,785 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ - 0,535 1σ <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩
B <sup>5</sup> Π	5,015	0,877 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ + 0,325 1σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ + - 0,172( 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> ⟩ +  1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩)
G <sup>5</sup> Π	5,610	0,728 1σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ + 0,437( 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> ⟩ +  1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩)
H <sup>5</sup> Σ <sup>-</sup>	6,060	0,857 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> ⟩ - 0,427 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩

Tabela 3.15: Relação das configurações eletrônicas de maiores pesos de alguns estados quintetos do VKr<sup>+</sup> nas respectivas distâncias de equilíbrio.

Estado	$R_e/a_0$	Configuração eletrônica
X <sup>5</sup> Σ <sup>+</sup>	5,185	0,949 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩
A <sup>5</sup> Δ	5,052	0,797 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ - 0,518 1σ <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩
B <sup>5</sup> Π	5,198	0,872 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ + 0,336 1σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ + + 0,164( 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> ⟩ -  1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩)
G <sup>5</sup> Π	5,691	0,719 1σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩ + 0,437( 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> ⟩ +  1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩)
H <sup>5</sup> Σ <sup>-</sup>	6,027	0,860 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1π <sub>x</sub> <sup>1</sup> 1π <sub>y</sub> <sup>1</sup> ⟩ - 0,423 1σ <sup>1</sup> 2σ <sup>1</sup> 1δ <sub>+</sub> <sup>1</sup> 1δ <sub>-</sub> <sup>1</sup> ⟩

Tanto as configurações eletrônicas como as composições dos orbitais moleculares nos dois sistemas foram bem semelhantes entre si, variando apenas o valor dos coeficientes, em alguns casos. Apenas o estado fundamental mostrou-se ser majoritariamente mono-configuracional, enquanto para os demais estados houve pelo menos duas configurações eletrônicas com coeficientes superiores a 0,1. Vale ressaltar que, quando foi testado o espaço ativo de valência, abrindo apenas os orbitais 4s e 3d do vanádio, as configurações de maiores pesos para um determinado estado eletrônico variaram conforme a distância internuclear. Em outras palavras, uma configuração eletrônica que não aparecia contribuindo para um estado eletrônico na distância de equilíbrio aparecia como a configuração

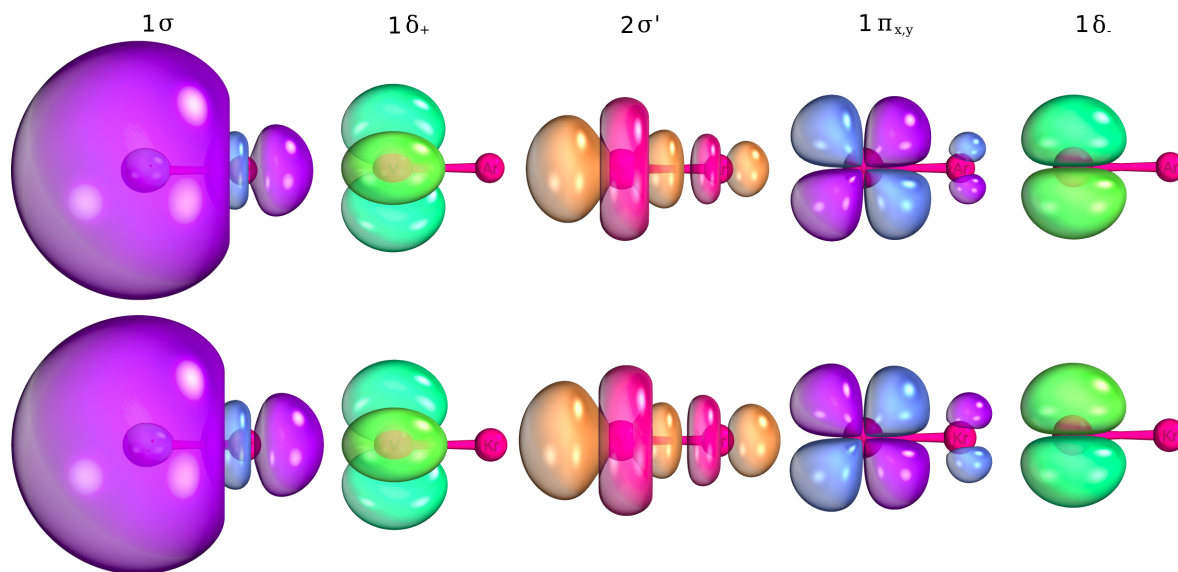


Figura 3.7: Distribuição espacial dos orbitais moleculares de maior relevância na distância de equilíbrio do estado fundamental do  $V\text{Ar}^+$  (superior) e  $V\text{Kr}^+$  (inferior).

de maior peso a uma distância um pouco maior. Isso não aconteceu quando foram incluídos os orbitais 4p, 5s e 4d do vanádio no espaço ativo. Neste caso, os valores dos coeficientes variaram com a distância internuclear, porém as configurações envolvidas se mantiveram as mesmas.

Todas as funções momento de dipolo são praticamente lineares, conforme mostrado na Figura 3.8. Nesses mesmos gráficos, estão indicados (linha tracejada) os valores estimados de um modelo aproximado que considera uma carga pontual positiva localizada no átomo metálico. A grandes distâncias, os momentos de dipolo devem variar com a distância internuclear ( $R$ ) nas formas  $-0,439 \times R$  para o  $V\text{Ar}^+$  (esquerda) e  $-0,622 \times R$  para o  $V\text{Kr}^+$  (direita). Conforme a distância internuclear diminui, o efeito de blindagem eletrônica aumenta, principalmente para os estados excitados associados ao segundo e terceiro canais, evidenciado pela discrepância ao modelo. Para todos os estados eletrônicos, o  $V\text{Kr}^+$  apresentou as maiores polaridades.

Em relação às transições eletrônicas, na Figura 3.9 estão mostrados os momentos de transição entre pares de estados do  $V\text{Ar}^+$  (esquerda) e  $V\text{Kr}^+$  (direita) para aquelas transições permitidas envolvendo o estado  $G^5\Pi$ . Os momentos para as transições  $B^5\Pi - X^5\Sigma^+$  e  $B^5\Pi - A^5\Delta$  são praticamente nulos e não foram mostrados nos gráficos. Para as transições envolvendo o estado  $H^5\Sigma^-$ , os momentos de transição são inferiores a 0,03 u.a.



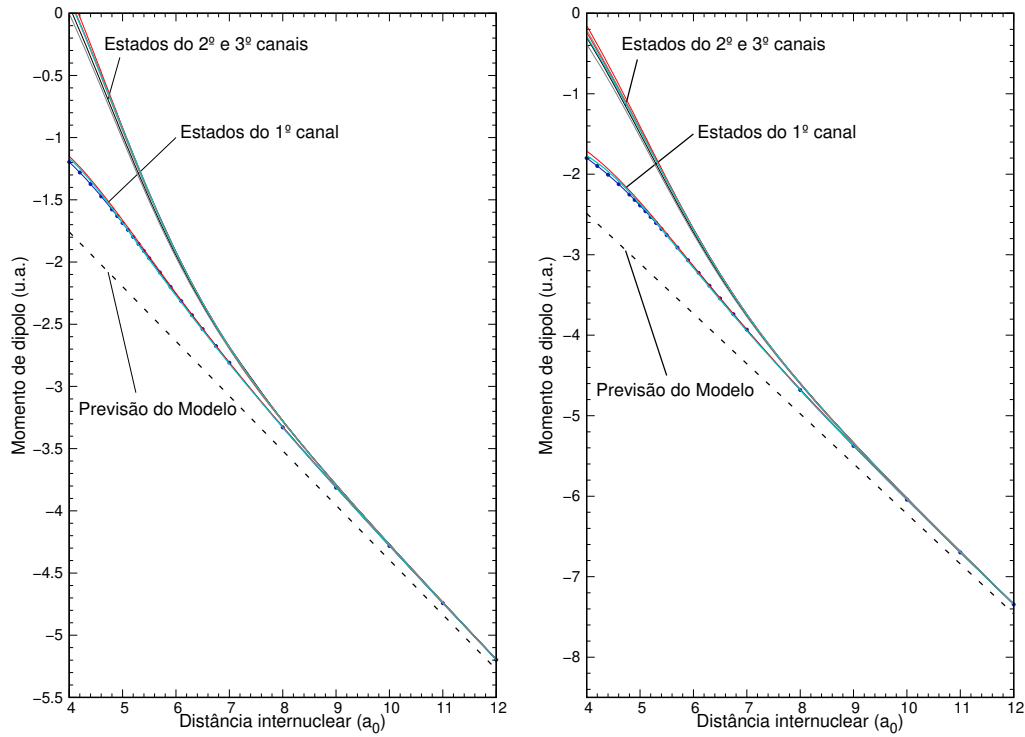


Figura 3.8: Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear do  $\text{VAR}^+$  (esquerda) e  $\text{VKr}^+$  (direita). As linhas pontilhadas descrevem os momentos de dipolo de uma carga positiva no átomo metálico em relação ao centro de massa.

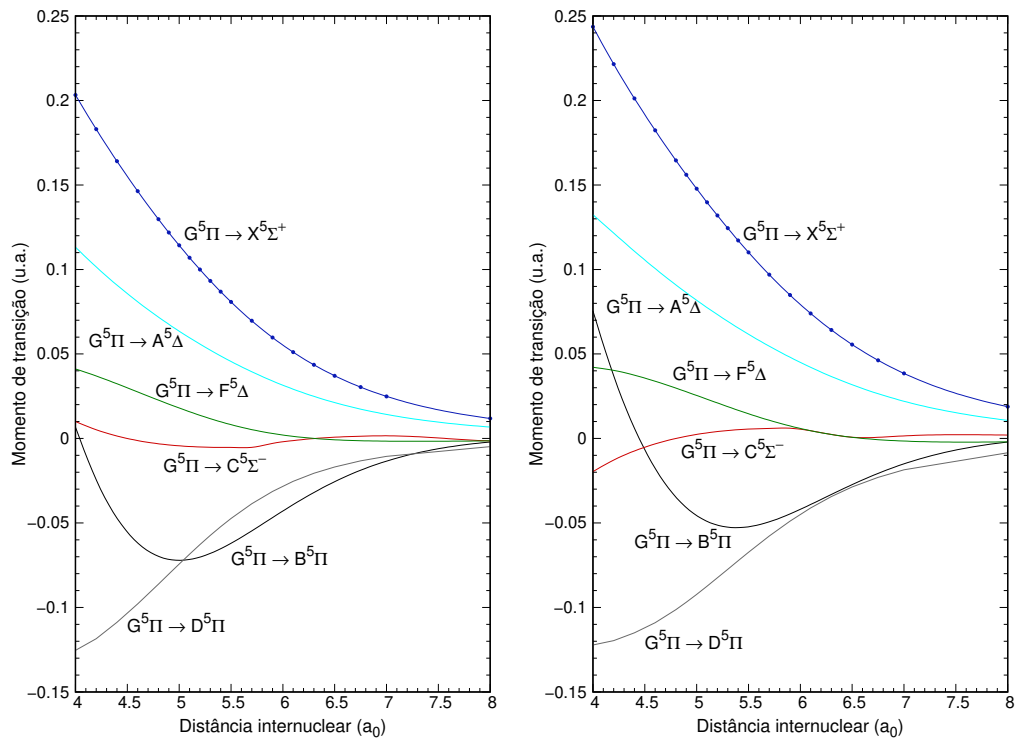


Figura 3.9: Funções do momento de transição em função da distância internuclear do  $\text{VAR}^+$  (esquerda) e  $\text{VKr}^+$  (direita).

em magnitude na região de equilíbrio. Assim, nas Tabelas 3.16 e 3.17, estão apresentados os coeficientes de emissão espontânea de Einstein e os tempos de vida radiativos para alguns estados vibracionais dos dois cátions. Em razão das baixas probabilidades de transição das emissões originadas dos estados  $B \ ^5\Pi$  e  $H \ ^5\Sigma^-$ , estas devem ter intensidades baixas.

Tabela 3.16: Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em  $s^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do  $V\text{Ar}^+$  (unidades de s para o  $B \ ^5\Pi$ ,  $\mu s$  para o  $G \ ^5\Pi$  e  $H \ ^5\Sigma^-$ ).

Estado	Transição	0	1	2	3
$B \ ^5\Pi$	B – X	0,0753	0,0645	0,0553	0,0476
	B – A	0,000050	0,00034	0,00056	0,00074
	Total	0,0754 (13,3)	0,0649 (15,4)	0,0559 (17,9)	0,0484 (20,7)
$G \ ^5\Pi$	G – X	32625	30603	29056	27677
	G – A	9713	9115	8654	8242
	G – B	17834	16041	14613	13391
	G – C	94	94	88	71
	G – D	3879	3578	3279	2844
	G – E	53	33	29	24
	Total	64198 (15,6)	59464 (16,8)	55720 (17,9)	52249 (19,1)
$H \ ^5\Sigma^-$	H – B	4634	4427	4242	4058
	H – D	47	49	50	51
	H – E	1308	1226	1153	1084
	H – G	0,0007	0,0010	0,0011	0,0013
	Total	5988 (167)	5701 (175)	5445 (184)	5194 (193)

Informações adicionais sobre as transições  $G \ ^5\Pi - X \ ^5\Sigma^+$  e  $G \ ^5\Pi - B \ ^5\Pi$  podem ser consultadas no material suplementar de [136]. Para a transição  $G \ ^5\Pi - X \ ^5\Sigma^+$ , a banda (0,3) deve ser a mais intensa, com um pico em  $14542 \text{ cm}^{-1}$ , seguido das bandas (0,2) e (0,4). Partindo de  $v' = 1$ , a transição (1,2) em  $14769 \text{ cm}^{-1}$  também deve ser considerável. Quanto à transição  $G \ ^5\Pi - B \ ^5\Pi$ , as bandas (0,3) e (0,2) devem ter intensidades muito parecidas e cerca de 60% da intensidade da banda (0,3) do sistema  $G - X$ . Isso está de

Tabela 3.17: Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em  $s^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do  $VKr^+$  (unidades de s para o  $B^5\Pi$ ,  $\mu s$  para o  $G^5\Pi$  e  $H^5\Sigma^-$ ).

Estado	Transição	0	1	2	3
$B^5\Pi$	B – X	0,0299	0,0287	0,0273	0,0258
	B – A	0,00006	0,00014	0,00019	0,00021
	Total	0,0300 (33,3)	0,0288 (34,7)	0,0257 (36,3)	0,0260 (38,5)
$G^5\Pi$	G – X	58621	56388	54267	52530
	G – A	17549	16921	16323	15835
	G – B	13562	12593	11695	10910
	G – C	249	238	228	217
	G – D	7093	6717	6365	6059
	G – E	75	66	54	44
	Total	97150 (10,3)	92923 (10,8)	88931 (11,2)	85593 (11,7)
$H^5\Sigma^-$	H – B	10403	10014	9673	9320
	H – D	215	212	210	207
	H – E	3163	3013	2880	2747
	H – G	0,009	0,010	0,011	0,011
	Total	13780 (72,6)	13239 (75,5)	12763 (78,4)	12274 (81,5)

acordo com o fato de o estado  $G^5\Pi$  ter uma distância de equilíbrio maior do que o estado fundamental. No caso do  $VKr^+$ , as probabilidades de transição para o sistema G – X foram quase duas vezes maior do que o mesmo para o  $VAr^+$ , indicando intensidades mais fortes no composto de criptônio.

O espectro de fotoabsorção da transição G – X também foi modelado a 300 K para ambas as moléculas, cujas intensidades em função do número de onda estão mostradas na Figura 3.10.

Para o  $VKr^+$ , o espectro de absorção associado à transição G – A também foi superposto, já que os estados  $A^5\Delta$  e  $X^5\Sigma^+$  estão muito próximos entre si. Para o  $VAr^+$ , o máximo de intensidade ocorreu em  $15428\text{ cm}^{-1}$  na banda (6,0). Outros três picos ligeiramente menos intensos foram calculados em  $15486$ ,  $15366$  e  $15541\text{ cm}^{-1}$  correspondendo,

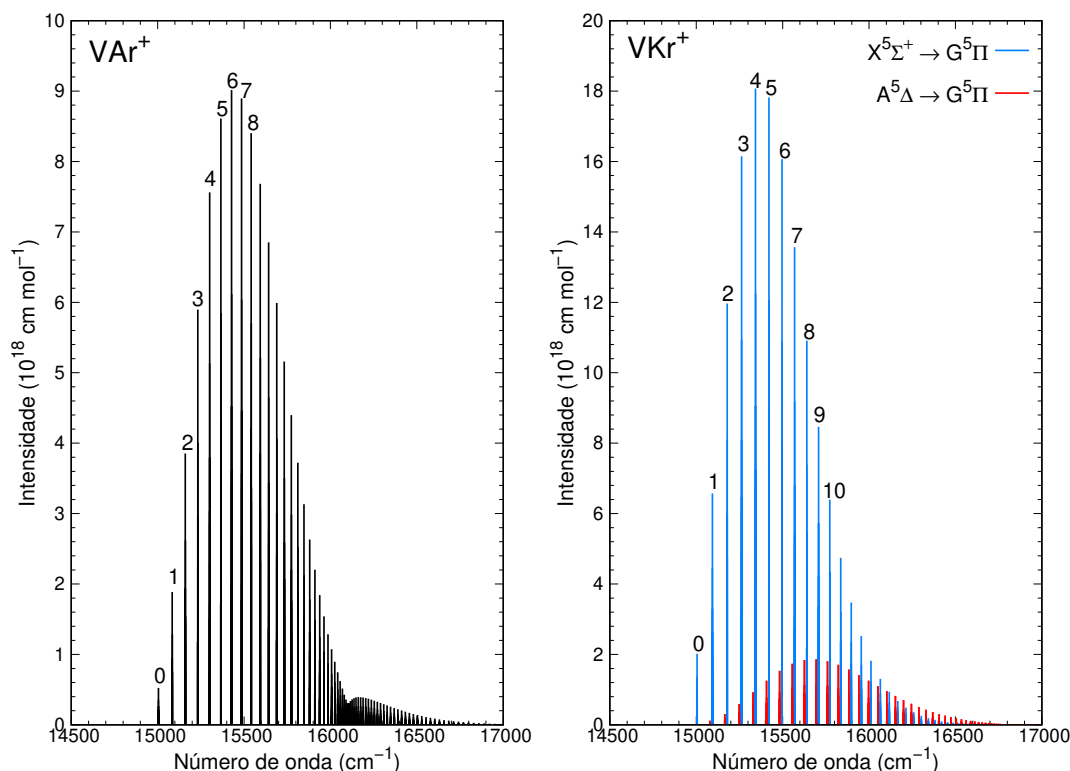


Figura 3.10: Espectro de fotoabsorção a 300 K do  $V\text{Ar}^+$  (esquerda) e  $V\text{Kr}^+$  (direita).

respectivamente, às bandas (7,0), (5,0) e (8,0). Se o erro no  $T_{00}$ , estimado em  $217 \text{ cm}^{-1}$  for adicionado ao número de onda dos picos, a numeração dos níveis vibracionais do estado  $G^5\Pi$ , que foi assumida ser arbitrária no estudo experimental de Lessen e Brucat [130], é de fato corroborada por este trabalho. Para o  $V\text{Kr}^+$ , o espectro é bem similar ao do  $V\text{Ar}^+$ , mas com bandas mais intensas e máximo ocorrendo em  $15343 \text{ cm}^{-1}$  ( $v' = 4$ ) e  $15421 \text{ cm}^{-1}$  ( $v' = 5$ ). Experimentalmente [131], as transições foram relatadas começando de  $v' = 5$ . Como este trabalho previu a banda (4,0) de igual intensidade, seguido das bandas (6,0) e (3,0), é possível que a numeração dos níveis vibracionais obtida experimentalmente não esteja correta. A sobreposição das intensidades oriundas da transição  $G - A$  também deve interferir no padrão global das intensidades.

### Caracterização das espécies $VX^{2+}$ ( $X = \text{Ar}, \text{Kr}$ )

A Figura 3.11 mostra as CEPs calculadas para os seis estados quartetos  $\Lambda + S$  ligados de menor energia do  $V\text{Ar}^{2+}$  (esquerda) e  $V\text{Kr}^{2+}$  (direita).

Assim como nos respectivos monocátions, as CEPs dos dois sistemas são semelhantes

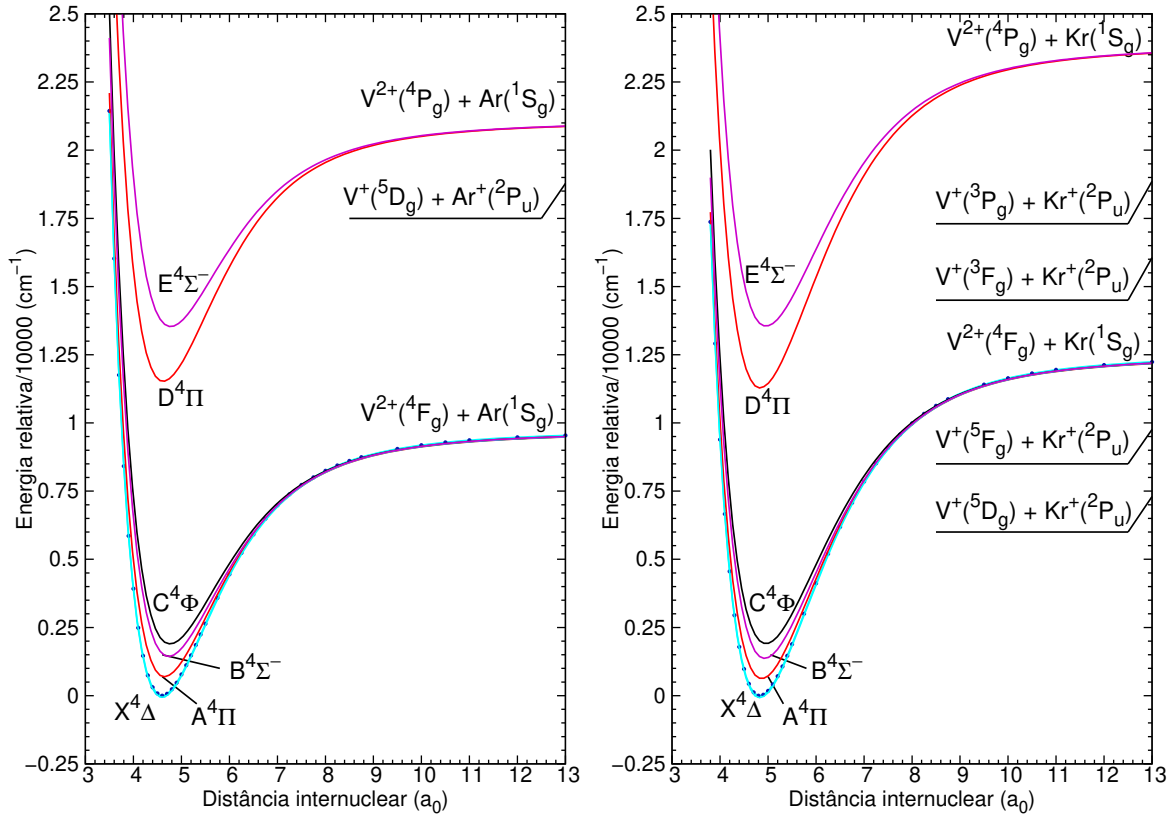


Figura 3.11: CEP referentes aos estados quartetos de menor energia do  $VAr^{2+}$  (esquerda) e  $VKr^{2+}$  (direita).

Tabela 3.18: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $VAr^{2+}$ .

Estado	$R_e/a_0$	$T_e/cm^{-1}$	$\omega_e^a/cm^{-1}$	$\omega_e x_e/cm^{-1}$	$\omega_e y_e/cm^{-1}$	$D_e/cm^{-1}$
X $^4\Delta$	4,595	0	269,05(15)	2,5898	0,0243	9698
A $^4\Pi$	4,643	700	246,90(16)	1,8240	0,0002	8938
B $^4\Sigma^-$	4,739	1438	234,70(15)	2,0944	0,0134	8217
C $^4\Phi$	4,761	1901	225,16(10)	1,7078	0,0013	7747
D $^4\Pi$	4,617	11530	256,96(15)	1,9810	0,0055	9497
E $^5\Sigma^-$	4,776	13535	225,27(15)	2,0875	0,0113	7499

<sup>a</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

entre si, mas com poços de energia potencial mais profundos para o composto de criptônio, o que aumentou a energia de dissociação de todos os estados eletrônicos do mesmo. Isso está de acordo com o esperado, uma vez que a diferença entre ambos está apenas na

Tabela 3.19: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $V\text{Kr}^{2+}$ .

Estado	$R_e/a_0$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e^a/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{cm}^{-1}$
X $^4\Delta$	4,833	0	229,42(19)	1,3444	0,0079	12479
A $^4\Pi$	4,872	631	215,34(19)	0,9863	0,0001	11786
B $^4\Sigma^-$	4,930	1365	210,28(19)	1,4204	0,0133	11069
C $^4\Phi$	4,961	1909	204,16(19)	1,3128	0,0102	10519
D $^4\Pi$	4,836	11291	222,34(19)	1,0554	0,0024	12509
E $^5\Sigma^-$	4,960	13550	200,53(19)	1,1126	0,0042	10258

<sup>a</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

troca do gás nobre. Assim, tanto a ordem dos estados eletrônicos quanto as energias de excitação estão quase totalmente relacionadas ao dicátion  $V^{2+}$ , comum aos dois sistemas. As maiores diferenças são observadas nas energias de dissociação e distâncias de equilíbrio dos estados, já que ambas dependem também da polarizabilidade dos respectivos gases nobres. Nas Tabelas 3.18 e 3.19, destacamos os parâmetros espectroscópicos calculados para o  $V\text{Ar}^{2+}$  e  $V\text{Kr}^{2+}$ , respectivamente.

A comparação entre as duas espécies mostra o alongamento da ligação  $V^{2+}-X$  com a substituição do argônio pelo criptônio, dado o aumento do  $R_e$  em cerca de  $0,2 a_0$  para todos os estados eletrônicos. Contudo, as energias de dissociação aumentaram em quase  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $8,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) no  $V\text{Kr}^{2+}$ , ocasionado por conta da maior densidade eletrônica e maior polarizabilidade do Kr em relação ao Ar. As energias de excitação se mantiveram praticamente as mesmas, enquanto as frequências vibracionais harmônicas reduziram entre 9 e 15% e as duas constantes de anarmonicidade diminuíram pela metade no  $V\text{Kr}^{2+}$ . Para ambos os sistemas, o estado fundamental apresentou comportamento similar ao estado D  $^4\Pi$ , especialmente quanto às energias de dissociação e às distâncias de equilíbrio bem próximas entre si. Ainda assim, o estado fundamental se mostrou o de maior frequência harmônica. Para o  $V\text{Ar}^{2+}$ , as constantes de anarmonicidade foram as maiores entre os estados dos dois primeiros canais ligados. No caso do  $V\text{Kr}^{2+}$ , o estado

B  $^4\Sigma^-$  apresentou as maiores constantes de anarmonicidade, ainda que o valor de  $\omega_e x_e$  tenha sido apenas cerca de 6% maior que o do estado fundamental. Tais resultados foram os primeiros apresentados na literatura, até o momento.

Na Figura 3.12, estão mostradas as funções de momento de dipolo dos estados do VAr $^{2+}$  (esquerda) e VKr $^{2+}$  (direita). Em seguida, na Figura 3.13, estão apresentadas as funções de momento de transição de todos os pares de estados cujas transições sejam permitidas via regras de seleção.

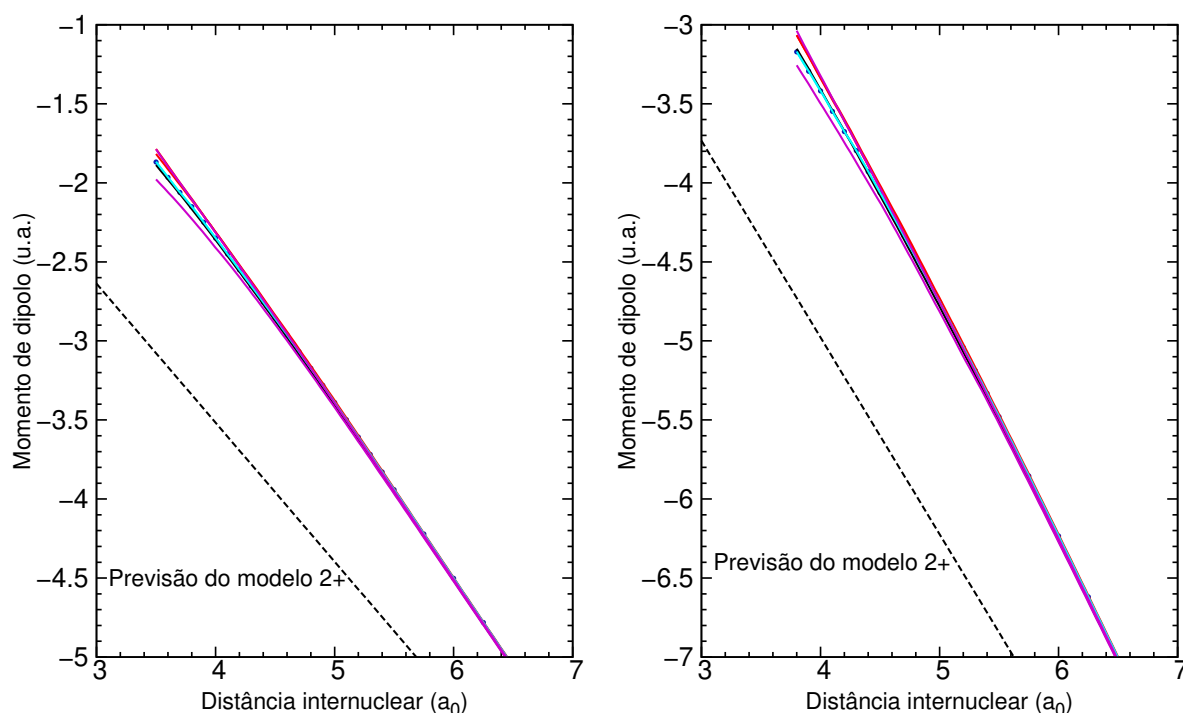


Figura 3.12: Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear do VAr $^{2+}$  (esquerda) e VKr $^{2+}$  (direita). As linhas pontilhadas descrevem os momentos de dipolo de uma carga "2+" no átomo metálico em relação ao centro de massa.

As funções de momento de dipolo foram praticamente iguais entre todos os seis estados ligados estudados em cada molécula, apresentando um comportamento quase linear. Os modelos do momento de dipolo, considerando uma dupla carga positiva em relação ao centro de massa, foram incluídos com as linhas tracejadas nos gráficos. A longas distâncias, no limite de dissociação, os momentos de dipolo calculados convergiram aos respectivos modelos ( $-0,8792 \times R$  para o VAr $^{2+}$  e  $-1,2445 \times R$  para o VKr $^{2+}$ ).

Em relação aos momentos de transição, também não houve diferenças significativas entre os dois compostos, a menos de um deslocamento das curvas em quase  $0,2 a_0$  no

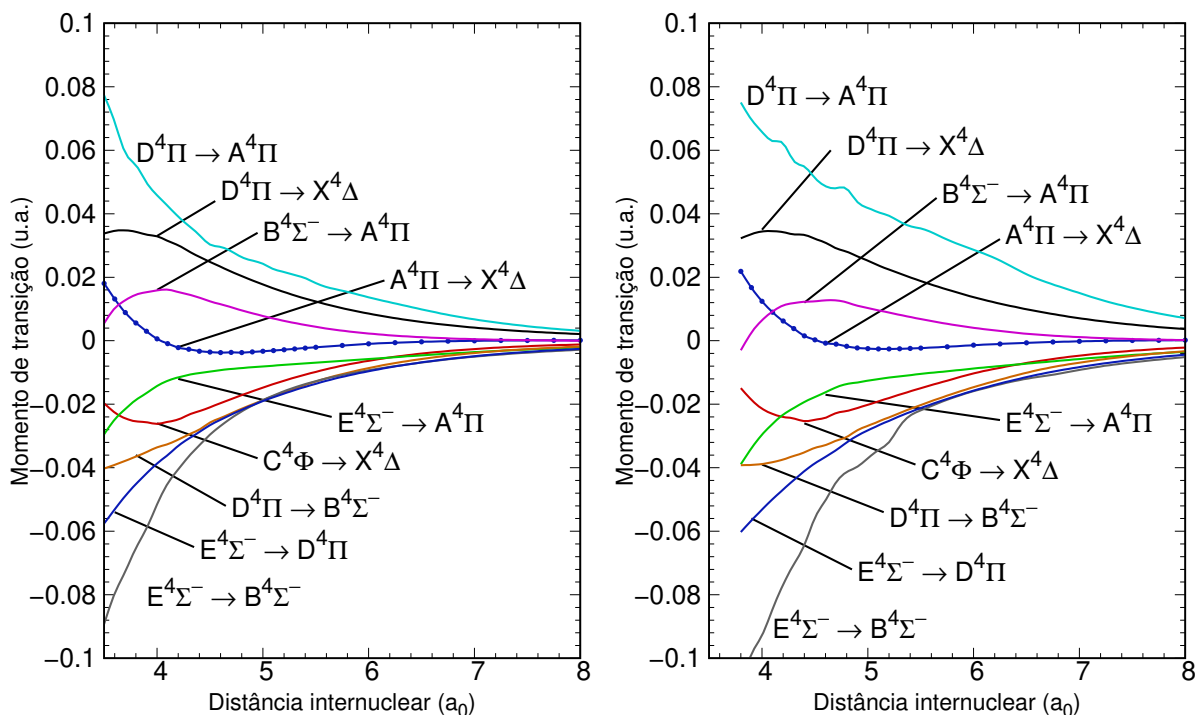


Figura 3.13: Funções do momento de transição em função da distância internuclear do  $V\text{Ar}^{2+}$  (esquerda) e  $V\text{Kr}^{2+}$  (direita).

$V\text{Kr}^{2+}$ , mesma diferença observada nos deslocamentos dos  $R_e$ 's. Apenas a transição  $E^4\Sigma^- \rightarrow B^4\Sigma^-$  apresentou aumento de quase 40% na magnitude dos momentos de transição com o composto de criptônio (ou 20%, quando corrigido pelo deslocamento nos  $R_e$ 's). Tanto essa quanto a transição  $D^4\Pi \rightarrow A^4\Pi$  foram as mais intensas identificadas nos dois sistemas, enquanto as bandas  $E^4\Sigma^- \rightarrow A^4\Pi$  e  $A^4\Pi \rightarrow X^4\Delta$  foram as menos intensas. No entanto, uma análise mais acurada, levando em conta as energias de excitação e posições relativas das CEPs, deve ser feita usando os coeficientes de emissão espontânea de Einstein e tempos de vida radiativos, destacados nas Tabelas 3.20 e 3.21 para o  $V\text{Ar}^{2+}$  e para o  $V\text{Kr}^{2+}$ , respectivamente.

Nos dois sistemas, as emissões partindo dos estados  $A^4\Pi$ ,  $B^4\Sigma^-$  e  $C^4\Phi$ , cada uma delas composta por apenas uma transição eletrônica, apresentaram coeficientes  $A_{\nu'}$  muito baixos e tempos de vida radiativos altos, da ordem variando de décimos de segundo a centenas de segundos. Isso significa que se tratam de transições muito pouco intensas, causadas não só pelos valores baixos das funções momento de transição, mas também pela proximidade energética entre os estados, com energias de excitação inferiores a  $2000 \text{ cm}^{-1}$



Tabela 3.20: Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em  $s^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do VAr<sup>2+</sup> (unidades de s para os estados A <sup>4</sup>Π e B <sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>, ms para o C <sup>4</sup>Φ e  $\mu s$  para os demais).

Estado	Transição	0	1	2	3
A <sup>4</sup> Π	A – X	0,0084 (117)	0,0076 (131)	0,0070 (144)	0,0064 (155)
B <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>	B – A	0,0743 (13,5)	0,0921 (10,6)	0,107 (9,37)	0,119 (8,38)
C <sup>4</sup> Φ	C – X	3,39 (294)	3,65 (274)	3,88 (258)	4,11 (244)
D <sup>4</sup> Π	D – X	1626	1583	1549	1521
	D – A	2154	2134	2120	2107
	D – B	1162	1141	1121	1098
	Total	4942 (202)	4857 (206)	4789 (209)	4726 (212)
E <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>	E – A	315	313	311	308
	E – B	1853	1844	1834	1825
	E – D	6,63	7,12	7,51	7,88
	Total	2174 (460)	2164 (462)	2152 (465)	2141 (467)

Tabela 3.21: Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v'}$ , em  $s^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do VKr<sup>2+</sup> (unidades de s para os estados A <sup>4</sup>Π e B <sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>, ms para o C <sup>4</sup>Φ e  $\mu s$  para os demais).

Estado	Transição	0	1	2	3
A <sup>4</sup> Π	A – X	0,0019 (515)	0,0016 (638)	0,0014 (710)	0,0013 (790)
B <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>	B – A	0,0906 (11,0)	0,100 (10,0)	0,106 (9,39)	0,111 (8,99)
C <sup>4</sup> Φ	C – X	5,10 (196)	5,25 (190)	5,36 (186)	5,47 (183)
D <sup>4</sup> Π	D – X	2182	2139	2110	2081
	D – A	5137	4951	4870	4828
	D – B	1678	1637	1612	1584
	Total	8997 (11,1)	8727 (11,5)	8592 (11,6)	8493 (11,8)
E <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>	E – A	705	701	702	704
	E – B	5221	5081	4926	4796
	E – D	17,5	18,1	18,6	19,1
	Total	5944 (168)	5800 (172)	5646 (177)	5520 (181)

(a equação (2.76) indica a relação entre esses fatores).

Os estados  $D^4\Pi$  e  $E^4\Sigma^-$  tiveram as maiores intensidades de emissão, sendo o primeiro o mais intenso nas duas moléculas. Os tempos de vida radiativos variaram na ordem de dezenas a centenas de microssegundos. Os coeficientes totais envolvendo o estado  $E^4\Sigma^-$  do  $V\text{Kr}^{2+}$  foram até maiores que o total do estado  $D^4\Pi$  do  $V\text{Ar}^{2+}$ . A transição  $D^4\Pi \rightarrow A^4\Pi$  foi mais intensa do  $V\text{Ar}^{2+}$ , com maiores bandas em  $10835 \text{ cm}^{-1}$  (0,0),  $10846 \text{ cm}^{-1}$  (1,1),  $10855 \text{ cm}^{-1}$  (2,2) e  $10865 \text{ cm}^{-1}$  (3,3), bem próximas entre si. Para o mesmo composto, a transição  $D^4\Pi \rightarrow X^4\Delta$ , de intensidade menor, porém comparável à anterior, apresentou maiores bandas em  $11525 \text{ cm}^{-1}$  (0,0),  $11512 \text{ cm}^{-1}$  (1,1),  $11501 \text{ cm}^{-1}$  (2,2) e  $11492 \text{ cm}^{-1}$  (3,3). As demais bandas ( $v', v''$ ) tiveram intensidades bem pequenas, o que fez as bandas (0,0), (1,1), (2,2) e (3,3) as mais importantes nas transições  $D - A$  e  $D - X$ . Quanto às emissões envolvendo o estado  $E^4\Sigma^-$  do  $V\text{Ar}^{2+}$ , apenas a transição  $E^4\Sigma^- \rightarrow B^4\Sigma^-$  mostrou contribuição significativa, também com as quatro linhas principais em  $12093 \text{ cm}^{-1}$  (0,0),  $12084 \text{ cm}^{-1}$  (1,1),  $12074 \text{ cm}^{-1}$  (2,2) e  $12064 \text{ cm}^{-1}$  (3,3). Para o  $V\text{Kr}^{2+}$ , a transição  $E^4\Sigma^- \rightarrow B^4\Sigma^-$  se mostrou ligeiramente mais intensa que a  $D^4\Pi \rightarrow A^4\Pi$  e ambas contribuíram com maior peso nas intensidades das emissões envolvendo os respectivos estados excitados. No primeiro caso, bandas mais intensas foram identificadas em  $12180 \text{ cm}^{-1}$  (0,0),  $12169 \text{ cm}^{-1}$  (1,1),  $12161 \text{ cm}^{-1}$  (2,2) e  $12152 \text{ cm}^{-1}$  (3,3), enquanto no segundo elas foram em  $10664 \text{ cm}^{-1}$  (0,0),  $10672 \text{ cm}^{-1}$  (1,1),  $10678 \text{ cm}^{-1}$  (2,2) e  $10685 \text{ cm}^{-1}$  (3,3). Todas as linhas relacionadas estão localizadas na região do infravermelho próximo no espectro eletromagnético.

Por fim, a inclusão dos acoplamentos spin-órbita resultou nas CEPs apresentadas na Figura 3.14. Os formatos das CEPs se mantiveram praticamente os mesmos dos respectivos estados  $\Lambda + S$ . Como os gases nobres de camada atômica fechada não contribuem com estados a serem desdobrados, apenas o  $V^{2+}$  influenciou nos efeitos spin-órbita, que foram quase idênticos no  $V\text{Ar}^{2+}$  e no  $V\text{Kr}^{2+}$ . Nos dois estados do tipo  $4\Sigma^-$ , os desdobramentos em estados  $4\Sigma_{1/2}^-$  e  $4\Sigma_{3/2}^-$  foram da ordem de poucos  $\text{cm}^{-1}$ , ficando praticamente imperceptíveis. Isso significa que o comportamento foi similar ao dos respectivos estados não-relativísticos e, conseqüentemente, sem impacto significativo nas transições eletrônicas  $E$

${}^4\Sigma^- \rightarrow B\ {}^4\Sigma^-$ , uma das mais intensas para os dois sistemas. O mesmo pode ser estendido para os estados  ${}^4\Pi$ , também envolvidos nas transições mais intensas e que apresentaram desdobramentos um pouco maiores, porém não muito superiores a  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $0,6\text{ kcal mol}^{-1}$ ). Os maiores desdobramentos se referem aos estados  $C\ {}^4\Phi$ , cujos valores ficaram em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$ , porém estes não estão envolvidos em nenhuma transição eletrônica identificada como potencialmente relevante e de fácil detecção experimental.

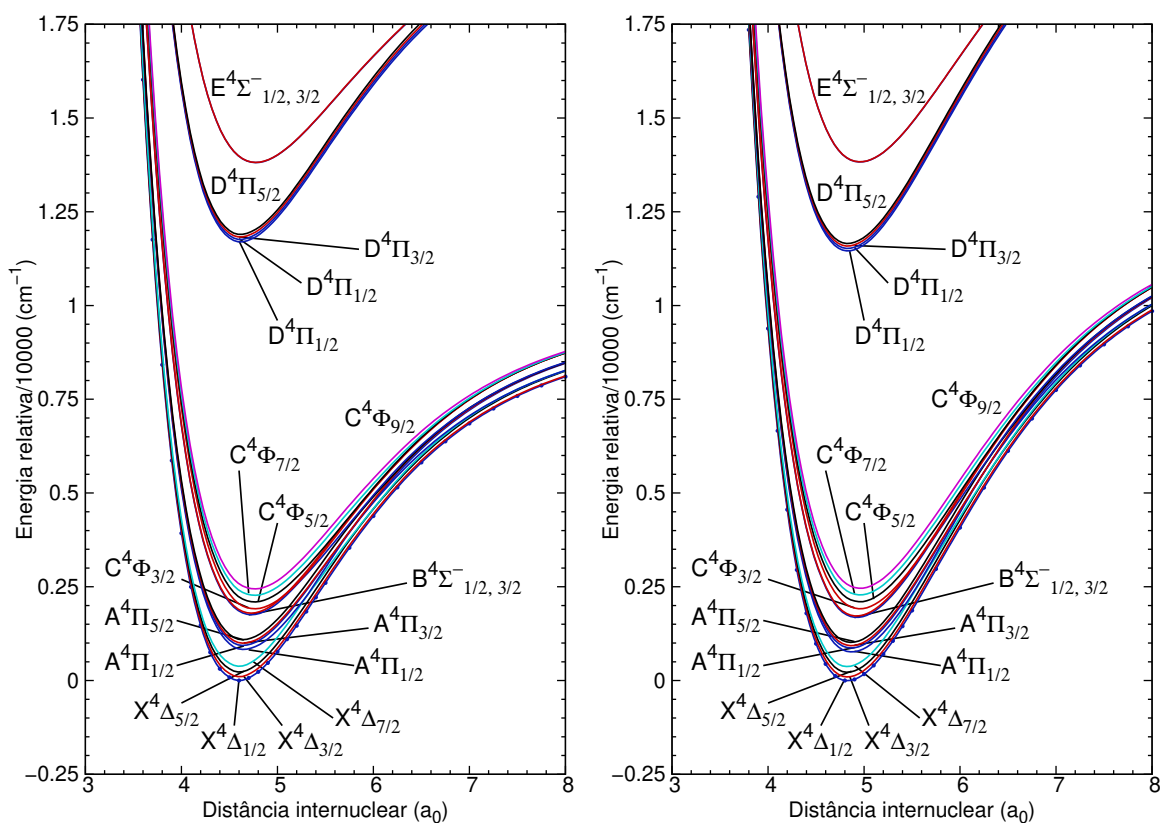


Figura 3.14: CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do  $\text{VAR}^{2+}$  (esquerda) e  $\text{VKr}^{2+}$  (direita).

No estudo dos dicátions  $\text{VAR}^{2+}$  e  $\text{VKr}^{2+}$ , ficou evidente o fato de não ser necessário incluir os canais repulsivos nas análises, conforme destacado anteriormente. A fim de prosseguir no estudo dos dicátions de metais de transição e obter CEPs que permitam analisar a cinética das reações de transferência de carga, a etapa seguinte lançou mão dos sistemas  $\text{YH}^{2+}$  ( $Y = \text{Sc, V, Cr, Mn, Cu}$ ). Estes foram identificados como potencialmente promissores para tais estudos, tanto quando analisadas as regiões em que ocorrem os cruzamentos evitados com as CEPs repulsivas, como também quando avaliada a quantidade de estados eletrônicos envolvida em cada canal de dissociação, de modo a evitar problemas

como o observado no  $ScS^{2+}$ .

### 3.3 Os sistemas, $YH^{2+}$ ( $Y = Sc, V, Cr, Mn, Cu$ )

Para os dications do tipo  $YH^{2+}$ , em que  $Y$  pertence à primeira série dos metais de transição, há alguns estudos teóricos que também se valeram da metodologia icMRCI/SA-CASSCF. No caso de Harrison e Christopher [104], foram calculadas as CEPs dos estados associados ao primeiro canal de dissociação ligado das espécies  $YH^{2+}$  ( $Y = Sc-Mn$ ). Não houve menção aos demais estados eletrônicos, nem dos pontos onde há possíveis cruzamentos entre as curvas repulsivas e ligadas. Nesse sentido, apenas foram informadas as energias onde os canais de dissociação repulsivos se encontrariam nos gráficos, a fim de indicar a estabilidade ou metaestabilidade desses compostos. Os autores também fizeram uma análise das ligações químicas, bem como das propriedades espectroscópicas dos estados calculados. Já Wilson et al. [102] estudaram as espécies  $TMH^{n+}$  e  $TMHe^{(n+1)+}$  ( $TM = Sc-Cu$ ,  $n = 0-2$ ). Em relação aos dications  $TMH^{2+}$  ( $TM = Sc-Cu$ ), apenas as propriedades espectroscópicas associadas ao estado fundamental de cada espécie foram informadas, com exceção do  $CrH^{2+}$ ,  $NiH^{2+}$  e  $CuH^{2+}$ , em que dois estados eletrônicos foram caracterizados. Há ainda um estudo experimental feito por Takahashi et al. [141] sobre cristais de hidreto de titânio. Nesse estudo, a análise de espectrometria de massas indica a formação de  $^{50}TiH^{2+}$ , porém sem um estudo mais aprofundado acerca das propriedades desse composto. Todavia, isso revela a viabilidade de se produzir e estudar esses tipos de compostos em laboratório.

Conforme destacado por Bauschlicher e Langhoff [142], embora não seja simples de obter experimentalmente, os íons positivos de metais de transição podem ser produzidos por meio da ionização e fragmentação de compostos organometálicos, seja por dissociação induzida por colisão (CID) ou fotodissociação. Esses compostos também podem ser produzidos no meio astrofísico, como caso do  $FeH$ , encontrado em atmosferas de estrelas e nas manchas solares [143–145]. Isso mostra não só a relevância de se estudar a espectroscopia dos mesmos, como também a cinética dos processos de transferência de carga  $M^{2+} + H \rightarrow M^+ + H^+$ , uma vez que o mecanismo também está envolvido em processos de erosão

atmosférica [146–149].

### 3.3.1 Metodologia computacional

As metodologias e programas utilizados foram os mesmos empregados no estudo dos sistemas anteriores. Foram usadas bases de qualidade quártupla-zeta do tipo consistentes na correlação (aug-cc-pV5Z) desenvolvidas por Balabanov e Peterson [118] para descrever os átomos de escândio, vanádio, crômio, manganês e cobre e por Dunning [67], Kendall e Harrison [150] para o hidrogênio. Inicialmente, a aplicação direta das regras de Wigner-Witmer para os cinco dicátions estão mostradas nas Tabelas 3.22 a 3.26.

Tabela 3.22: Relação dos estados espectroscópicos da molécula  $\text{VH}^{2+}$  e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo a regra de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados Moleculares	Experimental <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$
$\text{V}^+(^5\text{D}_g) + \text{H}^+$	5	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	0
$\text{V}^+(^5\text{F}_g) + \text{H}^+$	5	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	2720
$\text{V}^{2+}(^4\text{F}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	3, 5	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	8352
$\text{V}^+(^3\text{F}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	8697
$\text{V}^+(^3\text{P}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^-, \Pi$	11503
$\text{V}^+(^3\text{H}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \text{H}$	12428
$\text{V}^+(^3\text{F}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	13353
$\text{V}^+(^5\text{P}_g) + \text{H}^+$	5	$\Sigma^-, \Pi$	13440
		$\vdots$	
$\text{V}^{2+}(^4\text{P}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	3, 5	$\Sigma^-, \Pi$	19696

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]

Para o  $\text{ScH}^{2+}$ , todos os estados relacionados na Tabela 3.24 (seis canais singletos e cinco tripletos) foram calculados, englobando os dois primeiros canais de dissociação ligados (2+) desse sistema. Em relação ao  $\text{VH}^{2+}$ , foram calculados os estados quintetos associados a cinco canais de dissociação, também englobando dois canais ligados. Já para os estados tripletos do  $\text{VH}^{2+}$ , por limitações do programa, os dez primeiros canais de dissociação foram calculados via SA-CASSCF e usados como referência no icMRCI+Q,

Tabela 3.23: Relação dos estados espectroscópicos da molécula  $\text{MnH}^{2+}$  e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados Moleculares	Experimental <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$
$\text{Mn}^+(^7\text{S}_g) + \text{H}^+$	7	$\Sigma^+$	0
$\text{Mn}^+(^5\text{S}_g) + \text{H}^+$	5	$\Sigma^+$	9473
$\text{Mn}^+(^5\text{D}_g) + \text{H}^+$	5	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	14586
$\text{Mn}^{2+}(^6\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	5, 7	$\Sigma^+$	16466

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]Tabela 3.24: Relação dos estados espectroscópicos da molécula  $\text{ScH}^{2+}$  e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo a regra de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados Moleculares	Experimental <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$
$\text{Sc}^{2+}(^2\text{D}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	1, 3	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	0
$\text{Sc}^+(^3\text{D}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	6442
$\text{Sc}^+(^1\text{D}_g) + \text{H}^+$	1	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	8877
$\text{Sc}^+(^3\text{F}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$	11237
$\text{Sc}^+(^1\text{D}_g) + \text{H}^+$	1	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	17281
$\text{Sc}^+(^1\text{S}_g) + \text{H}^+$	1	$\Sigma^+$	18072
$\text{Sc}^+(^3\text{P}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^-, \Pi$	18464
$\text{Sc}^+(^1\text{G}_g) + \text{H}^+$	1	$\Sigma^+, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$	20597
$\text{Sc}^{2+}(^2\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	1, 3	$\Sigma^+$	25421

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]Tabela 3.25: Relação dos estados espectroscópicos da molécula  $\text{CuH}^{2+}$  e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados Moleculares	Experimental <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}^+(^1\text{S}_g) + \text{H}^+$	1	$\Sigma^+$	0
$\text{Cu}^+(^3\text{D}_g) + \text{H}^+$	3	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	22649
$\text{Cu}^+(^1\text{D}_g) + \text{H}^+$	1	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	26265
$\text{Cu}^{2+}(^2\text{D}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	1, 3	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	53990

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]

Tabela 3.26: Relação dos estados espectroscópicos da molécula  $\text{CrH}^{2+}$  e suas multiplicidades com canais de dissociação de menor energia "2+" e "++", segundo as regras de Wigner-Witmer.

Átomos separados	Multiplicidade	Estados Moleculares	Experimental <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cr}^+(^6\text{S}_g) + \text{H}^+$	6	$\Sigma^+$	0
$\text{Cr}^+(^6\text{D}_g) + \text{H}^+$	6	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	12278
$\text{Cr}^+(^4\text{D}_g) + \text{H}^+$	4	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	19828
$\text{Cr}^+(^4\text{G}_g) + \text{H}^+$	4	$\Sigma^+, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$	20515
$\text{Cr}^+(^4\text{P}_g) + \text{H}^+$	4	$\Sigma^-, \Pi$	21823
$\text{Cr}^{2+}(^5\text{D}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	4, 6	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$	23292
		$\vdots$	
$\text{Cr}^{2+}(^3\text{P}_{g2}) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	2, 4	$\Sigma^-, \Pi$	40445

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos. [115]

porém apenas as raízes associadas a cinco canais foram extraídas neste último método. Quanto ao  $\text{CrH}^{2+}$ , seis canais sextetos e quatro canais quartetos de dissociação foram calculados, enquanto para o  $\text{MnH}^{2+}$  foram dois canais septetos e três quintetos, e, no caso do  $\text{CuH}^{2+}$ , foram calculados três canais singletos e dois tripletos, todos conforme indicado nas Tabelas 3.22 a 3.26. Vários espaços ativos foram testados para esses cinco dicátions e os resultados estão apresentados nas Tabelas 3.27 a 3.31.

A escolha dos espaços ativos foi norteada, principalmente, pela descrição apropriada dos canais ligados, importantes na caracterização espectroscópica. Como os canais repulsivos determinam as regiões onde ocorrem os cruzamentos evitados a serem explorados nos cálculos cinéticos, uma descrição correta dos mesmos também é importante. Contudo, a equação (2.81) revela que, se o canal repulsivo estiver suficientemente próximo ao canal de dissociação ligado, a distância de cruzamento será longa e, fisicamente, improvável a ocorrência da transferência de carga. Além disso, mesmo que haja um erro considerável (e.g.  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) na energia do limite de dissociação repulsivo, em alguns casos não há uma mudança significativa no valor de  $R_x$  a ponto de comprometer as análises cinéticas.

Para os sistemas  $\text{YH}^{2+}$  ( $\text{Y} = \text{Sc}, \text{V}$ ), foi usado o espaço ativo 6, 2, 2, 1 ( $\text{A}_1, \text{B}_1, \text{B}_2, \text{A}_2$ ), correspondente aos orbitais 3s, 3p, 4s e 3d do escândio, além do orbital 1s do

Tabela 3.27: Comparação das energias médias dos canais de dissociação quintetos ligados ( $2+$ ) e repulsivos ( $++$ ) do  $VH^{2+}$  para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses).

Orbitais abertos H / V	Espaço ativo	Energia média / $cm^{-1}$				
		$1^0(2+)$	$1^0(++)$	$2^0(++)$	$3^0(++)$	$2^0(2+)$
1s / 4s, 3d	4, 1, 1, 1	0(1)	3239(0)	5088(1)	15441(0)	18028(0)
1s / 4s, 3d, <b>5s</b>	5, 1, 1, 1	0(185)	3021(17)	4886(6)	15212(13)	17814(6)
1s / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 2, 2, 1	0(232)	2647(3)	4542(5)	14854(16)	17470(23)
1s / 4s, 3d, <b>4d</b>	6, 2, 2, 2	0(98)	2473(7)	4374(7)	14677(12)	17297(11)
1s / 4s, 3d, <b>4p, 5s</b>	6, 2, 2, 1	0(232)	2648(3)	4543(5)	14854(21)	17472(23)
1s / 4s, 3d, <b>5s, 4d</b>	7, 2, 2, 2	0(0)	2338(0)	4239(0)	14543(0)	17159(0)
1s / 4s, 3d, <b>4p, 4d</b>	7, 3, 3, 2	0(5)	2325(2)	4227(3)	14529(1)	17147(2)
1s / 4s, 3d, <b>4p, 5s, 4d</b>	8, 3, 3, 2	0(11)	2317(1)	4219(1)	14521(3)	17140(4)
1s / 3p, 4s, 3d	5, 2, 2, 1	0(23)	3283(21)	7694(26)	15004(0)	20115(0)
1s / 3p, 4s, 3d, <b>5s</b>	6, 2, 2, 1	0(38)	3473(35)	7920(40)	15166(3)	20321(1)
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4p</b>	6, 3, 3, 1	0(121)	3593(40)	7985(46)	15217(92)	20309(101)
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4d</b>	7, 3, 3, 2	0(89)	3432(159)	7666(170)	14896(104)	19826(121)
1s / 3s, 3p, 4s, 3d	6, 2, 2, 1	0(26)	3904(24)	8256(29)	14654(0)	19598(0)
Experimental <sup>1</sup>		0	2720	8352	13440	19696

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]

Tabela 3.28: Comparação das energias médias dos canais de dissociação singletos ligados ( $2+$ ) e repulsivos ( $++$ ) do  $CuH^{2+}$  para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses) e quantidade aproximada de CSFs por simetria.

Orbitais abertos H / Cu	Espaço ativo	Energia média / $cm^{-1}$			Número de CSFs
		$1^0(++)$	$2^0(++)$	$1^0(2+)$	CASSCF / icMRCI
1s / 4s, 3d	4, 1, 1, 1	Erro de convergência			
1s / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 2, 2, 1	0	29969(121)	55552(113)	4.800 / 5.700.000
1s / 4s, 3d, <b>4d</b>	6, 2, 2, 2	0	29150(76)	54759(26)	42.000 / 18.000.000
1s / 4s, 3d, <b>4p, 4d</b>	7, 3, 3, 2	0	29261(114)	54879(65)	550.000 / 6.500.000 <sup>b</sup>
1s / 4s, 3d, <b>4p, 5s, 4d</b>	8, 3, 3, 2	0	29276(116)	54921(64)	1.100.000 / 7.000.000 <sup>b</sup>
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4p</b>	6, 3, 3, 1	0	29682(498)	55712(498)	110.000 / 71.000.000
1s / 3s, 3p, 4s, 3d, <b>4p</b>	7, 2, 2, 1	0	29675(492)	55730(496)	540.000 / 11.000.000 <sup>b</sup>
Experimental <sup>1</sup>		0	26265	53990	

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>b</sup>icMRCI selecionando as CSFs com pesos maiores que 0,01.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]



Tabela 3.29: Comparação das energias médias dos canais de dissociação sextetos ligados (2+) e repulsivos (++) do  $\text{CrH}^{2+}$  para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses) e quantidade aproximada de CSFs por simetria.

Orbitais abertos H / Cr	Espaço ativo	Energia média / $\text{cm}^{-1}$			Número de CSFs
		$1^{\circ}(++)$	$2^{\circ}(++)$	$1^{\circ}(2+)$	CASSCF / icMRCI
1s / 4s, 3d	4, 1, 1, 1	0	14379(4)	21969(27)	5 / 240.000
1s / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 2, 2, 1	0	13669(17)	21270(10)	60 / 1.000.000
1s / 4s, 3d, <b>4d</b>	6, 2, 2, 2	0	13331(17)	20938(12)	200 / 1.700.000
1s / 4s, 3d, <b>4p, 5s, 4d</b>	8, 3, 3, 2	0	13123(7)	20733(5)	1.100 / 3.000.000
1s / 3p, 4s, 3d	5, 2, 2, 1	0	13431(39)	23294(23)	1.200 / 5.000.000
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4p</b>	6, 3, 3, 1	0	13985(72)	23947(56)	78.000 / 38.000.000
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4p, 5s</b>	7, 3, 3, 1	0	14117(135)	23976(135)	228.000 / 17.000.000 <sup>b</sup>
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4d</b>	7, 3, 3, 2	0	14311(80)	24294(52)	600.000 / 16.000.000 <sup>b</sup>
1s / 3s, 3p, 4s, 3d	6, 2, 2, 1	0	13563(45)	23284(26)	4.000 / 8.400.000
Experimental <sup>1</sup>		0	12278	23292	

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>b</sup>icMRCI selecionando as CSFs com pesos maiores que 0,01.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]

Tabela 3.30: Comparação das energias médias dos canais de dissociação septetos ligados (2+) e repulsivos (++) do  $\text{MnH}^{2+}$  para vários espaços ativos e quantidade aproximada de CSFs para a simetria  $A_1$ .

Orbitais abertos H / Mn	Espaço ativo	Energia média / $\text{cm}^{-1}$		Número de CSFs
		$1^{\circ}(++)$	$1^{\circ}(2+)$	CASSCF / icMRCI
1s / 4s, 3d	4, 1, 1, 1			Erro de convergência
1s / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 2, 2, 1	0	13150	60 / 1.500.000
1s / 4s, 3d, <b>4d</b>	6, 2, 2, 2	0	13033	250 / 2.000.000
1s / 4s, 3d, <b>4p, 5s, 4d</b>	8, 3, 3, 2	0	12911	2000 / 2.400.000
1s / 3p, 4s, 3d	5, 2, 2, 1			Erro de convergência
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4p</b>	6, 3, 3, 1	0	15010	46.000 / 32.000.000
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4p, 5s</b>	7, 3, 3, 1	0	15018	160.000 / 79.000.000
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4d</b>	7, 3, 3, 2	0	14990	490.000 / 17.000.000 <sup>b</sup>
1s / 3s, 3p, 4s, 3d	6, 2, 2, 1	0	14570	920 / 4.300.000
Experimental <sup>1</sup>		0	16466	

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>b</sup>icMRCI selecionando as CSFs com pesos maiores que 0,01.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]

Tabela 3.31: Comparação das energias médias dos canais de dissociação singletos ligados (2+) e repulsivos (++) do  $\text{ScH}^{2+}$  para vários espaços ativos (desvio padrão entre parênteses).

Orbitais abertos H / Sc	Espaço ativo	Energia média / $\text{cm}^{-1}$					
		$1^{\circ}(2+)$	$1^{\circ}(++)$	$2^{\circ}(++)$	$3^{\circ}(++)$	$4^{\circ}(++)$	$2^{\circ}(2+)$
1s / 4s, 3d	4, 1, 1, 1	0(0)	12549(0)	22871(0)	25177	26359(0)	30648
1s / 4s, 3d, <b>5s</b>	5, 1, 1, 1			Erro de convergência			
1s / 4s, 3d, <b>4p</b>	5, 2, 2, 1			Erro de convergência			
1s / 4s, 3d, <b>4d</b>	6, 2, 2, 2			Erro de convergência			
1s / 4s, 3d, <b>4p, 5s</b>	6, 2, 2, 1			Erro de convergência			
1s / 4s, 3d, <b>5s, 4d</b>	7, 2, 2, 2			Erro de convergência			
1s / 4s, 3d, <b>4p, 4d</b>	7, 3, 3, 2	0(2)	12576(2)	22991(1)	25094	26470(2)	30499
1s / 4s, 3d, <b>4p, 5s, 4d</b>	8, 3, 3, 2	0(0)	12584(0)	23029(0)	25053	26507(0)	30439
1s / 3p, 4s, 3d	5, 2, 2, 1	0(32)	9581(50)	18252(65)	17869	21020(66)	24215
1s / 3p, 4s, 3d, <b>5s</b>	6, 2, 2, 1			Erro de convergência			
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4p</b>	6, 3, 3, 1			Erro de convergência			
1s / 3p, 4s, 3d, <b>4d</b>	7, 3, 3, 2			Erro de convergência			
1s / 3s, 3p, 4s, 3d	6, 2, 2, 1	0(55)	9692(73)	17346(93)	18700	20423(93)	24956
1s / 3s, 3p, 4s, 3d, <b>4p</b>	7, 3, 3, 1			Erro de convergência			
1s / 3s, 3p, 4s, 3d, <b>4d</b>	8, 3, 3, 2			Erro de convergência			
Experimental <sup>1</sup>		0	8877	17281	18072	20597	25420

<sup>a</sup>Orbitais destacados em negrito se referem aos orbitais atômicos virtuais incluídos no espaço ativo.

<sup>1</sup>Energia média sobre os multipletos. [115]

hidrogênio, representados no grupo de ponto  $\text{C}_{2v}$ , um subgrupo do  $\text{C}_{\infty v}$ . Para o  $\text{CrH}^{2+}$ , foi usado um espaço ativo 5, 2, 2, 1, análogo ao anterior, porém sem incluir os orbitais 3s do metal de transição. No caso do  $\text{MnH}^{2+}$ , o espaço ativo é similar ao análogo de cromo, porém incluindo, também, um orbital virtual 4p do metal de transição, resultando em um espaço 6, 3, 3, 1. Para o  $\text{CuH}^{2+}$ , foram usados apenas os orbitais 4s e 3d do cobre, 1s do hidrogênio, além dos orbitais virtuais 4d do cobre, gerando um espaço ativo 6, 2, 2, 2.

### 3.3.2 Estrutura eletrônica

#### Caracterização da espécie $\text{ScH}^{2+}$

Na Figura 3.15, estão representadas as CEPs associadas aos seis canais de dissociação

singletos e cinco canais de dissociação tripletos de mais baixa energia do  $\text{ScH}^{2+}$ , entre  $2 a_0$  e  $1000 a_0$ .

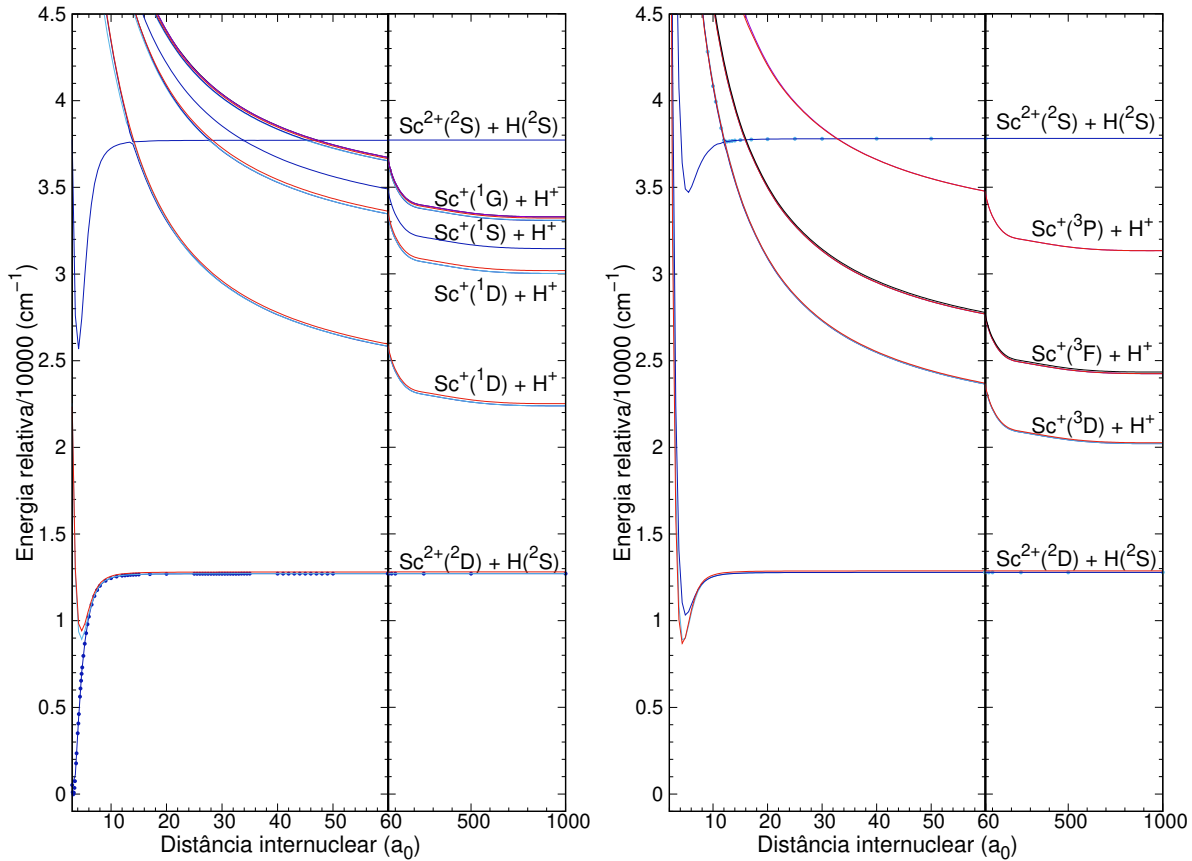


Figura 3.15: CEP referentes aos estados singletos (esquerda) e tripletos (direita) de menor energia do  $\text{ScH}^{2+}$ .

Nessas figuras, foi possível identificar a estabilidade dos estados eletrônicos associados ao primeiro canal de dissociação, bem como a metaestabilidade do segundo canal ligado e as regiões de cruzamentos com as curvas repulsivas. No caso da multiplicidade singlete, houve quatro regiões de cruzamentos com as curvas repulsivas, perto de  $14 a_0$ ,  $27 a_0$ ,  $35 a_0$  e  $47 a_0$ . Esses cruzamentos correspondem a possíveis regiões de ocorrência das reações de transferência de carga  $\text{Sc}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Sc}^+ + \text{H}^+$ . Contudo, se a distância internuclear onde ocorrem esses cruzamentos for grande, fisicamente, os átomos estarão muito afastados para que haja uma probabilidade significativa de haver a transferência de carga. Isso significa que somente aquele que ocorre em  $14 a_0$  deve ter relevância para essa reação, ainda que essa distância possa ser considerada grande. No caso da multiplicidade tripleto, houve apenas um cruzamento, perto de  $12 a_0$ , inferior à observada no análogo singlete.

Comparando ambos os estados, esse cruzamento a uma distância menor, junto ao fato do estado tripleto ter uma menor energia de dissociação indicam, ainda que qualitativamente, que esse estado deva ser o menos estável termodinamicamente e cineticamente.

Na Figura 3.16, estão superpostas e ampliadas as curvas de energia potencial dos estados singletos e tripletos na região de equilíbrio, mostrando as respectivas atribuições desses estados.

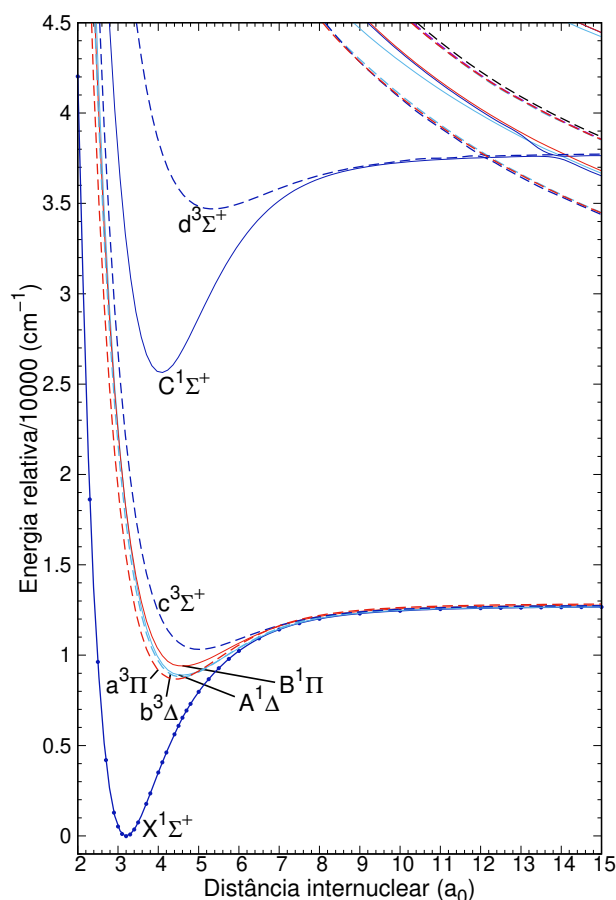


Figura 3.16: CEP referentes aos estados singletos (linha cheia) e tripletos (linha tracejada) de menor energia do  $ScH^{2+}$ , ampliado na região de equilíbrio.

Já na Tabela 3.32, estão os parâmetros espectroscópicos para tais estados e as respectivas comparações ao que se encontra na literatura.

Para o estado fundamental,  $X^1\Sigma^+$ , a distância de equilíbrio obtida neste estudo foi cerca de 1,5% menor em relação aos outros estudos teóricos [104; 102], enquanto nossa constante vibracional harmônica está concordante com as obtidas pelos autores. Em relação à energia de dissociação, nossos resultados estão quase 17% maiores. Essa combinação de maior  $D_e$  e menor  $R_e$  indicam que este estudo prevê uma ligação Sc–H mais

Tabela 3.32: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $\text{ScH}^{2+}$ .

Estado	Estudo	$R_e/a_0$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e^a/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{cm}^{-1}$
X $^1\Sigma^+$	Este estudo	3,201	0	1602,82(8)	63,7452	0,3812	12731
	MRCI [104]	3,247	0	1602			10900
	icMRCI+Q [102]	3,245	0	1616			11400
a $^3\Pi$	Este estudo	4,427	8690	671,94(6)	28,9066	0,0639	4199
	MRCI [104]	4,568	7700	634			3300
b $^3\Delta$	Este estudo	4,571	8813	654,61(3)	29,8900	0,4833	3989
	MRCI [104]	4,692	7700	626			3100
A $^1\Delta$	Este estudo	4,575	8910	642,87(3)	30,3550	0,5433	3821
	MRCI [104]	4,741	7900	613			3000
B $^1\Pi$	Este estudo	4,589	9387	595,22(3)	27,2750	0,0333	3439
	MRCI [104]	4,841	8500	552			2500
c $^3\Sigma^+$	Este estudo	5,021	10336	485,88(3)	28,495	0,5400	2467
	MRCI [104]	5,165	9200	470			1800
C $^1\Sigma^+$	Este estudo	4,075	25647	1204,87(5)	30,7510	0,0617	12087 (-3240) <sup>b</sup>
d $^3\Sigma^+$	Este estudo	5,352	34710	465,92(3)	19,1750	0,3267	3115 (-14484) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

<sup>b</sup>  $D_e$  entre parênteses se refere à dissociação nos canais repulsivos.

forte no estado fundamental do que as apresentadas nos outros estudos. Como neste estudo foi usado um espaço ativo maior e uma base mais extensa, houve uma flexibilidade maior no ajuste das funções de onda MRCI, o que permitiu descrever melhor a região de equilíbrio da molécula e deve explicar essas diferenças encontradas. Esse comportamento também foi coerente com o obtido para os demais estados excitados: houve um encurtamento do  $R_e$ , que variou de 0,1  $a_0$  a 0,3  $a_0$ , uma diminuição nas energias de excitação eletrônica e de dissociação em quase 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Essas mudanças também impactaram nas constantes vibracionais harmônicas, nas quais obtivemos valores maiores entre 4% e 8%. Vale destacar que os  $\omega_e$ 's apresentados na literatura não levaram em conta as constantes de anarmonicidade,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ . Como pode-se depreender dos nossos valores, tais constantes não são desprezíveis e influenciam no  $\omega_e$  ajustado, explicando as diferenças observadas. Contudo, a ordem energética dos estados eletrônicos se manteve conforme no trabalho de Harrison e Christopher [104]. Neste trabalho, os estados excitados C  $^1\Sigma^+$  e

$d^3\Sigma^+$  foram apresentados e caracterizados pela primeira vez na literatura, evidenciando também a metaestabilidade de ambos. Os parâmetros  $\omega_e$  e  $D_e$  (para o canal ligado) do  $C^1\Sigma^+$  foram bem similares aos do estado fundamental.

Na Figura 3.17 estão apresentadas as funções de momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados singlete e tripleto do  $\text{ScH}^{2+}$ .

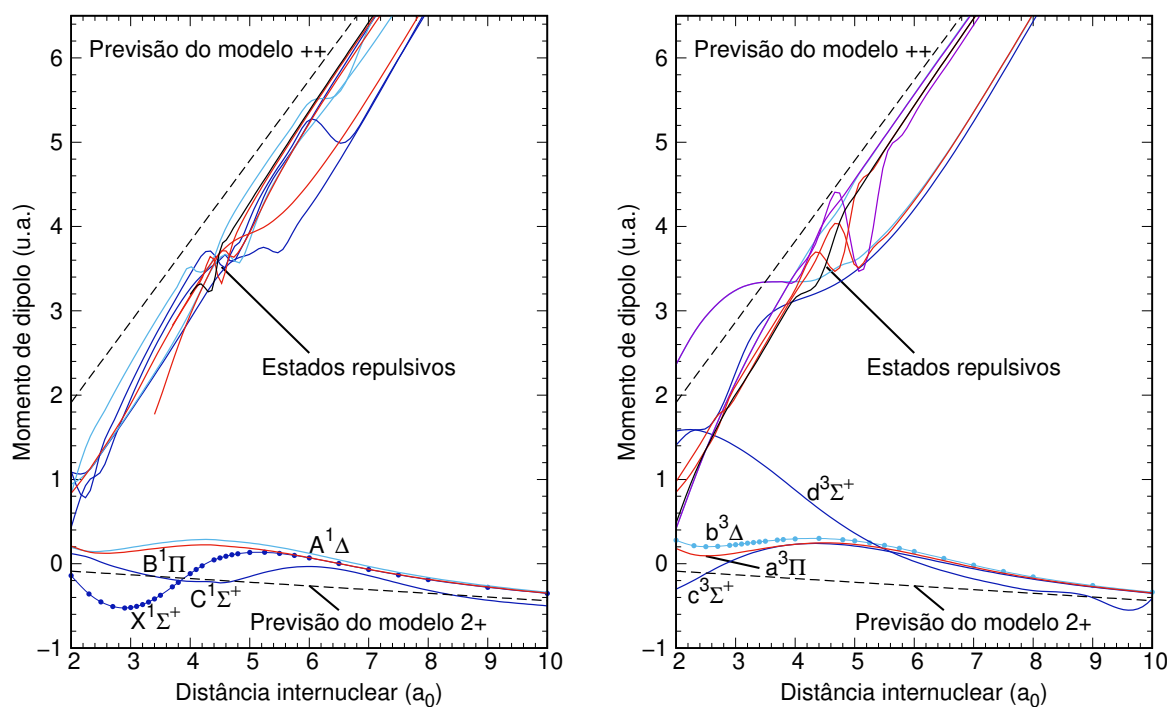


Figura 3.17: Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados singlete (esquerda) e tripleto (direita) do  $\text{ScH}^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo.

As funções de momento de dipolo dos estados  $A^1\Delta$ ,  $B^1\Pi$ ,  $a^3\Pi$ ,  $b^3\Delta$  e  $c^3\Sigma^+$  possuem comportamentos bem parecidos, o que está de acordo com a forma similar das respectivas CEPs. Mesmo para os estados  $X^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  e  $d^3\Sigma^+$ , os comportamentos das funções tenderam a se manter próximos aos dos demais estados ligados. Considerando um modelo simplificado de duas cargas positivas localizadas no escândio, o momento de dipolo deveria variar com a distância internuclear na forma  $-0,0439 \times R$ . Já para o modelo considerando uma carga positiva no escândio e uma no hidrogênio, o momento de dipolo seguiria a relação  $0,9561 \times R$ . Nos gráficos, essas funções estão representadas nas curvas tracejadas. A longas distâncias, esses modelos coincidiram com valores dos cálculos *ab initio*, enquanto a distâncias menores o efeito de blindagem dos elétrons mais internos

do escândio faz com que os momentos dipolos calculados sejam diferentes. Para os estados associados aos canais repulsivos, o comportamento se aproximou mais rapidamente aos modelos "++". Para  $v = 0$ , a ordem de polaridade seguiu a sequência:  $X < C < c < B < d < a < A < b$  (ou, em magnitude,  $c < B < d < C < a < A < b < X$ ), com uma diferença não muito superior a 0,20 D entre os estados excitados mais e menos polares. O estado fundamental seguiu com o que tem a maior magnitude no momento de dipolo, quase 60% maior que em relação ao segundo mais intenso.

Na Figura 3.18 estão apresentadas as funções de momento de transição em função da distância internuclear dos estados singlete e tripleto do  $\text{ScH}^{2+}$ .

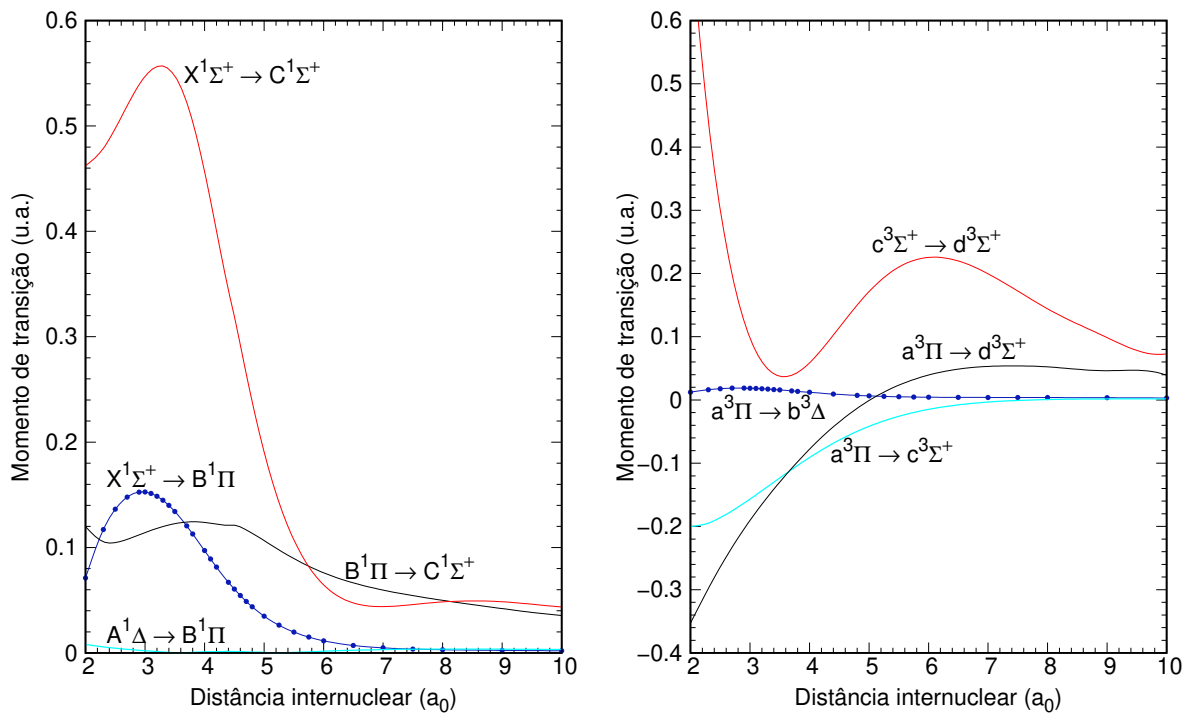


Figura 3.18: Funções do momento de transição em função da distância internuclear dos estados singlete (esquerda) e tripleto (direita) do  $\text{ScH}^{2+}$ .

Em relação aos momentos de transição entre os estados eletrônicos, as transições mais significativas foram aquelas envolvendo os estados  $\Sigma^+$  em ambas as multiplicidades de spin, como apresentadas nos gráficos. Todavia, a transição  $X^1\Sigma^+ - C^1\Sigma^+$  foi a mais intensa em todos os casos. Já a transição  $A^1\Delta - B^1\Pi$  foi muito pouco intensa para ter uma contribuição significativa no espectro eletrônico do  $\text{ScH}^{2+}$ . A Tabela 3.33 mostra os coeficientes de emissão espontânea de Einstein parciais e totais associados a todos os estados eletrônicos ligados caracterizados neste estudo.

Tabela 3.33: Coeficientes de Einstein totais ( $A_{v',v''}$ , em  $s^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos (em parênteses) de alguns estados eletrônicos e vibracionais do  $ScH^{2+}$  (unidades de ms para os estados  $B^1\Pi$ , ns para o  $C^1\Sigma^+$  e o  $d^3\Sigma^+$ , e s para o  $b^3\Delta$  e o  $c^3\Sigma^+$ ).

Estado	Transição	0	1	2	3
$B^1\Pi$	X – B	253	598	966	1277
	A – B	0,0003	0,0006	0,0008	0,0010
	Total	253 (3,95)	598 (1,67)	966 (1,04)	1277 (0,78)
$C^1\Sigma^+$	X – C	4032362	4185068	4230985	4223642
	B – C	118682	104071	77018	80395
	Total	4151044 (241)	4289140 (233)	4308003 (232)	4304037 (232)
$b^3\Delta$	a – b	0,0004 (2778)	0,0080 (125)	0,0177 (56)	0,0268 (37)
$c^3\Sigma^+$	a – c	9 (0,11)	18 (0,05)	25 (0,04)	30 (0,03)
	a – d	18218	34436	46877	54291
$d^3\Sigma^+$	c – d	1187407	1179651	1116192	998617
	Total	1205624 (829)	1214087 (824)	1163069 (860)	1052908 (950)

A transição mais intensa confirmou ser a  $X^1\Sigma^+ - C^1\Sigma^+$ , seguida da  $c^3\Sigma^+ - d^3\Sigma^+$ . No primeiro caso, espera-se que a banda de emissão mais intensa seja a (0,2), com pico em  $22492\text{ cm}^{-1}$ , seguido das transições (1,1), (2,1), (3,0) e (0,3), todas com coeficientes  $A_{v',v''}$  próximos entre si e picos em  $25085\text{ cm}^{-1}$ ,  $26197\text{ cm}^{-1}$ ,  $28784\text{ cm}^{-1}$  e  $21197\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A transição  $B^1\Pi - C^1\Sigma^+$  segue na sequência, com a banda (1,0), em  $17728\text{ cm}^{-1}$ , como a mais intensa, porém quase 4% menos do que a (0,2) do caso X - C. Assim, as demais transições possíveis devem ter intensidades inferiores a 4% do pico mais intenso da transição X – C, sendo mais difíceis de detectar no espectro eletrônico do  $ScH^{2+}$ .

Por fim, na Figura 3.19 estão mostrados os estados eletrônicos dos cálculos envolvendo os acoplamentos spin-órbita, com destaque para a região de equilíbrio dos estados ligados.

Percebe-se que, com a inclusão dos efeitos spin-órbita, não houve mudanças significativas no formato das CEPs, com desdobramentos de baixas energias nos estados eletrônicos. Houve um aumento da densidade de estados na região dos antigos estados  $a^3\Pi$ ,  $b^3\Delta$  e  $A^1\Delta$ . Já para os estados  $X^1\Sigma^+$ ,  $B^1\Pi$ ,  $c^3\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  e  $d^3\Sigma^+$ , houve pouquíssimo ou



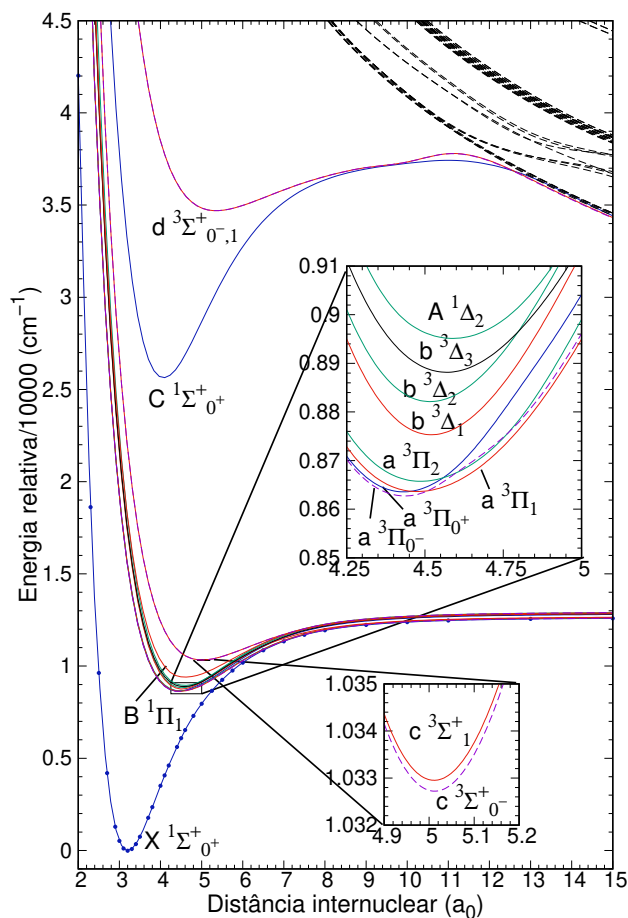


Figura 3.19: CEPs referentes aos estados spin-órbita de menor energia do  $\text{ScH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio.

nenhum desdobramento. No caso do  $d\ 3\Sigma^+$ , a diferença entre os estados  $d\ 3\Sigma_0^+$  e  $d\ 3\Sigma_1^+$  esteve na ordem de menos de  $5\ \text{cm}^{-1}$ , dificultando até a visualização dessa diferença no gráfico. Como as transições eletrônicas mais relevantes, destacadas anteriormente, envolvem esses estados, a expectativa é que não haja mudanças significativas nos resultados calculados, nem nas propriedades espectroscópicas deles.

### Caracterização da espécie $\text{VH}^{2+}$

Na Figura 3.20, estão representadas as CEPs associadas aos cinco canais de dissociação tripleto e cinco canais de dissociação quinteto de mais baixa energia do  $\text{VH}^{2+}$ .

Conforme destacado parcialmente na Tabela 3.22, há diversos canais de dissociação tripleto (e alguns singletos não mostrados) com energias intermediárias aos dois canais ligados. Algumas delas são muito próximas entre si, o que não só dificulta uma descrição

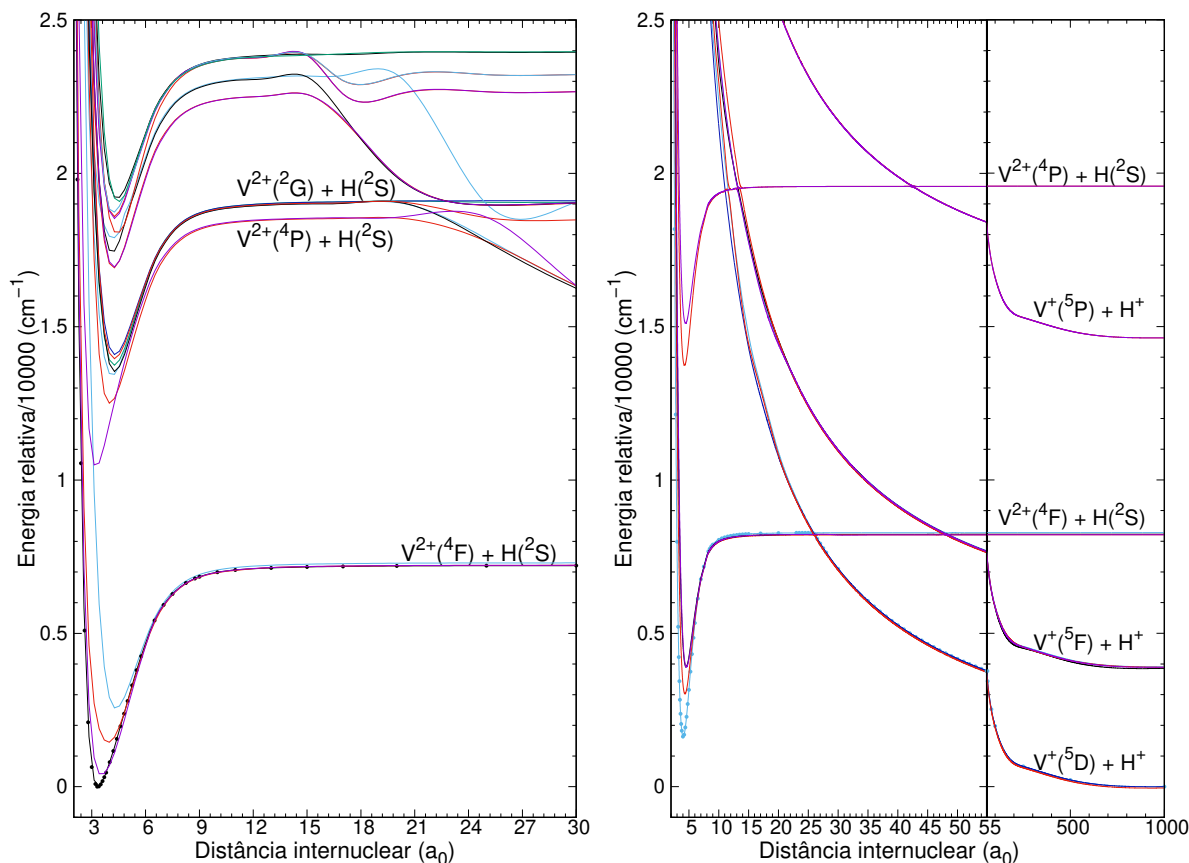


Figura 3.20: CEPs referentes aos estados tripletos (esquerda) e quintetos (direita) de menor energia do  $VH^{2+}$ .

apropriada, como também impõe limitações ao programa usado. No entanto, conforme já mostrado para o  $ScH^{2+}$ , os canais repulsivos mais energéticos apresentam cruzamentos com os estados ligados a distâncias internucleares elevadas, não influenciando significativamente no sistema. Dessa forma, não há prejuízos em não considerar a totalidade desses outros canais repulsivos, desde que os estados ligados sejam descritos adequadamente. Por conta disso, para a multiplicidade tripleto, as CEPs mostradas se restringiram apenas até a primeira região de cruzamento com os estados repulsivos, enquanto para os quintetos foi possível obter um perfil mais completo.

Nessas figuras, também foi possível identificar a estabilidade dos estados eletrônicos associados ao primeiro canal de dissociação tripleto, embora para os quintetos todos os estados sejam metaestáveis. Em relação ao segundo canal ligado tripleto, os dois estados associados também são metaestáveis, ainda que o limite de dissociação da curva repulsiva tenha ficado cerca de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  acima do experimental. Mesmo assim, o cruzamento,

que ocorreu perto de  $27 a_0$ , não seria significativamente deslocado, por conta dessa diferença. Para os demais estados tripletos, não foi possível afirmar nada sobre a estabilidade termodinâmica, dadas as aproximações feitas.

Na Figura 3.21, estão mostradas as sobreposições dos estados tripletos e quintetos, ampliados na região de equilíbrio e com as respectivas atribuições dos estados eletrônicos.

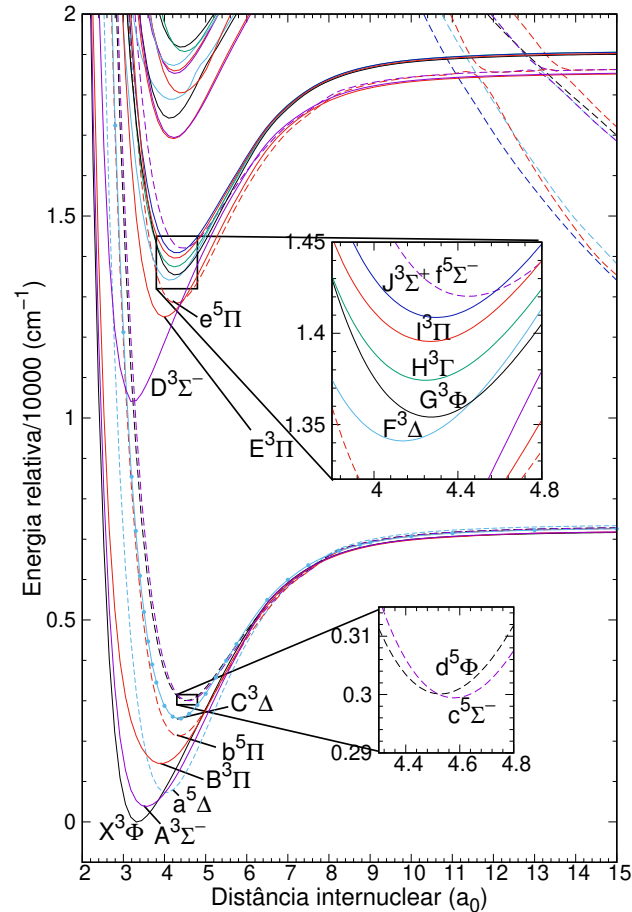


Figura 3.21: CEPs referentes aos estados tripletos (linha cheia) e quintetos (linha tracejada) de menor energia do  $VH^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio.

Na Tabela 3.34, estão os parâmetros espectroscópicos para tais estados e as respectivas comparações aos que se encontram na literatura.

Nota-se uma maior densidade de estados eletrônicos em todos os canais ligados estudados, diferente do  $ScH^{2+}$ . Para o estado fundamental,  $X^1\Sigma^+$ , a distância de equilíbrio obtida neste estudo foi cerca de 5% menor em relação aos outros estudos teóricos [104; 102], enquanto nossa constante vibracional harmônica esteve quase 21% maior quando comparada aos mesmos autores. Em relação à energia de dissociação, nossos resultados estão

Tabela 3.34: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $\text{VH}^{2+}$ .

Estado	Estudo	$R_e/a_0$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e^a/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e z_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e^{b,c}/\text{cm}^{-1}$
X $^3\Phi$	Este estudo	3,330	0	851,09(8)	39,3973	2,9561	0,1367	7230
	MRCI [104]	3,511	0	703				5700
	icMRCI+Q [102]	3,479	0	706				6000
A $^3\Sigma^-$	Este estudo	3,548	353	726,30(6)	13,6020	0,4871	0,0695	6889
	MRCI [104]	3,786	240	643				5600
a $^5\Delta$	Este estudo	4,042	703	828,57(7)	25,0890	0,1473	0,0254	6662 (-1616)
	MRCI [104]	4,114	81	807				5600
B $^3\Pi$	Este estudo	3,918	1430	621,38(6)	8,5243	0,3671	0,0729	5817
	MRCI [104]	4,098	970	661				4800
b $^5\Pi$	Este estudo	4,354	2117	730,44(6)	27,2105	0,2463	0,0251	5176 (-3075)
	MRCI [104]	4,426	1500	705				4300
C $^3\Delta$	Este estudo	4,350	2548	702,08(5)	28,4314	1,5025	0,1365	4748
	MRCI [104]	4,428	1800	688				4000
c $^5\Sigma^-$	Este estudo	4,583	2988	665,71(5)	29,5675	0,5401	0,0269	4324 (-9)
	MRCI [104]	4,661	2300	655				3500
d $^5\Phi$	Este estudo	4,531	2995	673,10(6)	35,9619	2,5807	-0,1733	4321 (-52)
	MRCI [104]	4,620	2300	651				3500
D $^3\Sigma^-$	Este estudo	3,253	10418	1078,37(7)	81,0365	7,6900	0,3303	8149 (-2850)
E $^3\Pi$	Este estudo	3,956	12502	790,90(6)	25,0637	0,3654	0,0395	6038 (-4961)
e $^5\Phi$	Este estudo	4,268	12828	782,71(6)	27,1098	0,1565	0,0206	5680 (-9849)
F $^3\Delta$	Este estudo	4,137	13406	747,25(6)	23,5087	0,0433	0,0114	5639 (-5360)
G $^3\Phi$	Este estudo	4,271	13512	781,58(6)	43,6607	4,8906	0,3179	5545 (-5454)
H $^3\Gamma$	Este estudo	4,239	13737	720,32(6)	24,7477	1,6740	0,1498	5355 (-1914)
I $^3\Pi$	Este estudo	4,276	13958	687,72(6)	21,2673	2,1541	0,2319	5074 (-3120)
J $^3\Sigma^+$	Este estudo	4,272	14050	714,60(6)	37,5360	4,6918	0,3441	5057 (-2212)
f $^5\Sigma^-$	Este estudo	4,453	14194	684,68(5)	32,6167	0,9950	0,0433	4394 (-6876)

<sup>a</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

<sup>b</sup>  $D_e$  entre parênteses se refere à dissociação nos canais repulsivos.

<sup>c</sup> Os valores em itálico são estimativas, com base nos dados experimentais dos canais repulsivos.

quase 27% maiores. Essas diferenças foram relativamente maiores do que as encontradas no estudo do  $\text{ScH}^{2+}$ , porém a justificativa se mantém a mesma, visto que a mesma metodologia foi empregada nos dois sistemas, tanto neste estudo quanto pelos autores nos outros dois trabalhos. A menor energia de dissociação e frequência harmônica e a maior distância de equilíbrio do  $\text{VH}^{2+}$  em comparação ao  $\text{ScH}^{2+}$  indicam uma menor força da

ligação V–H em relação à do Sc–H. Esses valores menores explicam o fato das diferenças relativas nas propriedades espectroscópicas serem maiores ao comparar com a literatura.

Para os demais estados excitados associados ao primeiro canal, obteve-se o mesmo comportamento observado no ScH<sup>2+</sup>: houve um encurtamento do  $R_e$ , que variou de 0,1  $a_0$  a 0,3  $a_0$ , um aumento nas energias de excitação eletrônica e diminuição nas energias de dissociação em quase 1000  $\text{cm}^{-1}$ , em relação ao estudo de Harrison e Christopher [104]. Essas mudanças também impactaram nas constantes vibracionais harmônicas, nas quais obtivemos valores mais altos entre 1% e 13%, com exceção do estado B <sup>3</sup>Π, em que foi menor em 6%. Além dos  $\omega_e$ 's apresentados na literatura não levarem em conta as constantes de anarmonicidade, neste estudo do VH<sup>2+</sup> a inclusão da constante  $\omega_e z_e$  se fez necessária para uma melhor descrição vibracional da molécula. Isso evidencia um maior caráter anarmônico nas CEPs, o que também explica as diferenças observadas nos  $\omega_e$ 's. Além disso, este estudo previu uma ordem energética invertida para os estados A <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> e a <sup>5</sup>Δ, sendo aquele calculado como o primeiro estado excitado do VH<sup>2+</sup>.

Os demais estados excitados, associados ao segundo e terceiro canais de dissociação ligados, foram caracterizados pela primeira vez na literatura. Todos eles foram calculados e estimados como sendo metaestáveis. No caso dos estados quintetos, os cálculos foram exatos e previram esse comportamento e, para os estados tripletos, dadas as limitações metodológicas discutidas anteriormente, as energias de dissociação nos canais repulsivos foram estimadas considerando os valores experimentais [115]. Termodinamicamente, o estado e <sup>5</sup>Π foi calculado como menos estável, enquanto o D <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> apresentou a maior barreira de dissociação para um canal ligado e a maior constante vibracional harmônica.

Na Figura 3.22, estão apresentadas as funções de momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados tripleto e quinteto do VH<sup>2+</sup>. As funções de momento de dipolo de todos os estados ligados estudados mostraram comportamentos bem parecidos, o que está de acordo com a forma similar das respectivas CEPs. Considerando um modelo simplificado de duas cargas positivas localizadas no vanádio, o momento de dipolo deveria variar com a distância internuclear na forma  $-0,0388 \times R$ . Já para o modelo considerando uma carga positiva no vanádio e uma no hidrogênio, o momento de dipolo seguiria a relação

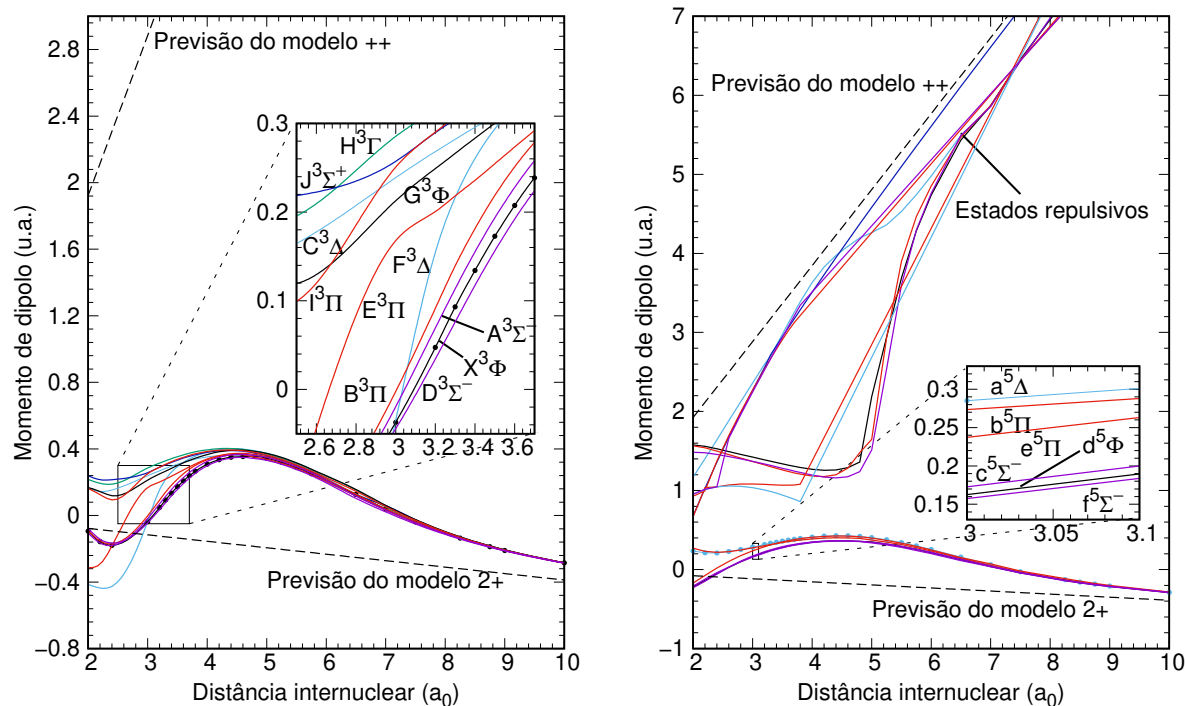


Figura 3.22: Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados tripleto (esquerda) e quinteto (direita) do  $VH^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo.

$0,9612 \times R$ . Nos gráficos, essas funções estão representadas nas curvas tracejadas. A longas distâncias, esses modelos coincidiram com os valores dos cálculos *ab initio*, enquanto a distâncias menores o efeito de blindagem dos elétrons mais internos do vanádio fez com que os momentos dipolos calculados fossem diferentes. Para os estados tripletos, como houve restrição do número de raízes MRCI calculadas, o comportamento repulsivo dos estados só pode ser observado a longas distâncias, após os cruzamentos com as curvas ligadas. Embora não estejam representados graficamente, esses comportamentos coincidiram com o modelo usado. No caso dos estados quintetos, houve uma tendência de alguns estados repulsivos a se comportarem como ligados a curtas distâncias, possivelmente por conta de cruzamentos evitados com outros estados excitados em energias muito altas. No entanto, esse comportamento logo se reverteu, passando a seguir o modelo repulsivo. Para  $v = 0$ , a ordem de polaridade seguiu a sequência:  $D < X < A < B < E < f \approx C \approx d \approx c < G \approx J \approx F \approx I < b \approx H < a \approx e$ , com uma diferença não muito superior a 0,90 D entre os estados excitados mais (1,060 D) e menos polar (0,220 D).

Na Figura 3.23 estão apresentadas as funções de momento de transição em função da distância internuclear dos estados triplete e quinteto do  $\text{VH}^{2+}$ .

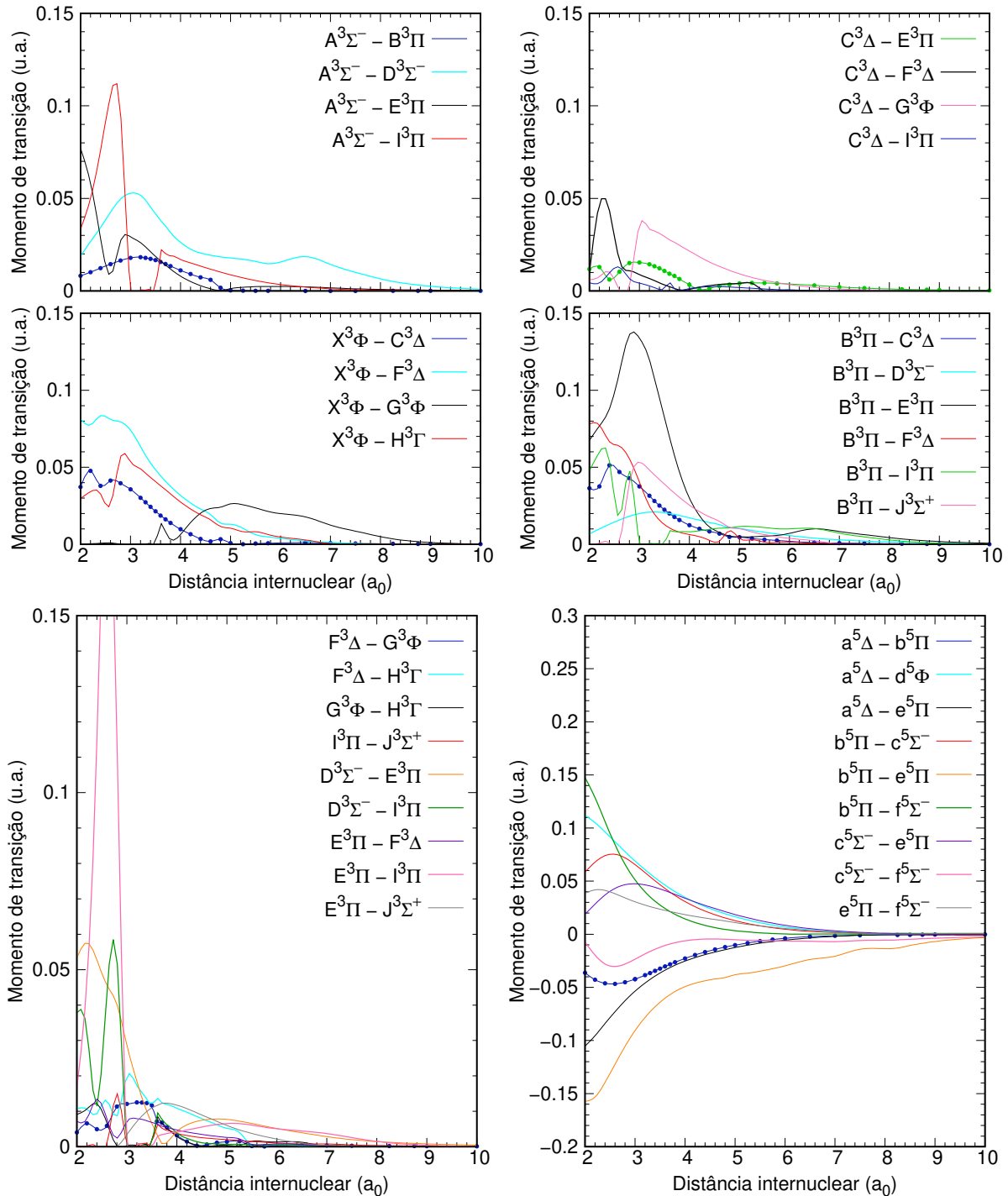


Figura 3.23: Funções do momento de transição em função da distância internuclear dos estados triplete (superior e esquerda inferior) e quinteto (direita inferior) do  $\text{VH}^{2+}$ .

Para os estados tripletos, foram identificadas 27 possíveis transições eletrônicas permitidas, com base nas regras de seleção para moléculas diatômicas ( $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ , com

exceção de  $\Sigma^+ - \Sigma^-$ ). Dessa forma, os gráficos foram separados com base nas emissões até cada um dos estados tripletos associados ao primeiro canal. O restante das transições, envolvendo somente os estados associados ao segundo e terceiro canais ligados, ficou separado em outro gráfico. Percebe-se que as magnitudes dos momentos de transição para o  $\text{VH}^{2+}$  foram bem menores do que a maioria das transições eletrônicas do  $\text{ScH}^{2+}$ . Outra diferença importante foi que no composto com vanádio houve uma quantidade muito maior de possibilidades dessas transições. Ainda assim, grande parte delas apresentou magnitudes muito baixas, como naquelas envolvendo somente os estados do segundo e terceiro canais ligados. Mesmo a transição  $E\ ^3\Pi - I\ ^3\Pi$ , que possui um pico bem pronunciado entre  $2\ a_0$  e  $3\ a_0$ , ele pouco deve influenciar, visto que as regiões de equilíbrio dos estados envolvidos se encontram deslocadas desse pico. O mesmo argumento pode ser levantado para outras transições eletrônicas, motivo pelo qual apenas uma parte delas foi estudada. A Tabela 3.35 lista as transições consideradas mais relevantes no estudo desse sistema.

As transições mais intensas para um dado  $v'$  variam entre  $b\ ^5\Pi - e\ ^5\Pi$ ,  $A\ ^3\Sigma^- - D\ ^3\Sigma^-$  e  $B\ ^3\Pi - E\ ^3\Pi$ . No caso da  $b\ ^5\Pi - e\ ^5\Pi$ , os picos de emissão aparecem em  $10740\ \text{cm}^{-1}$  (0,0),  $10792\ \text{cm}^{-1}$  (1,1),  $10844\ \text{cm}^{-1}$  (2,2) e  $10895\ \text{cm}^{-1}$  (3,3). Para a transição  $A\ ^3\Sigma^- - D\ ^3\Sigma^-$ , com picos em  $10237\ \text{cm}^{-1}$  (0,0),  $9523\ \text{cm}^{-1}$  (0,1) e  $9850\ \text{cm}^{-1}$  (1,2). Já na  $B\ ^3\Pi - E\ ^3\Pi$ , as bandas mais intensas são em  $11164\ \text{cm}^{-1}$  (0,0),  $12019\ \text{cm}^{-1}$  (2,1),  $11303\ \text{cm}^{-1}$  (1,1),  $12692\ \text{cm}^{-1}$  (3,1) e  $12097\ \text{cm}^{-1}$  (3,2). Nota-se que o estado fundamental, embora apareça envolvido em algumas transições eletrônicas significativas, não está como a mais intensa em nenhum dos  $v'$ s estudados. Além disso, a tabela mostra que mesmo algumas transições que foram consideradas possivelmente relevantes também apresentaram intensidades de emissão baixas. Isso corrobora a escolha deste estudo em não realizar os cálculos em cima de todas elas, restringindo apenas às mais intensas. Mesmo as emissões mais intensas do  $\text{VH}^{2+}$  possuem intensidades bem mais baixas do que metade das bandas que foram calculadas para o  $\text{ScH}^{2+}$ .

Por fim, foram realizados os cálculos relativísticos, incluindo os acoplamentos spin-órbita. Na Tabela 3.36, está a relação dos estados relativísticos originados a partir dos



Tabela 3.35: Coeficientes de Einstein totais ( $A_{\nu'}$ , em  $s^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos parciais (em parênteses) de algumas transições eletrônicas e vibracionais do  $VH^{2+}$  (unidades de ms para as transições a – b, a – d, b – c, b – f e X – C, e  $\mu s$  para as demais).

Transição	0	1	2	3
X – C	0,38 (2598)	1,70 (589)	3,89 (257)	6,76 (148)
X – F	3286 (304)	3615 (277)	3898 (257)	4109 (243)
X – G	1101 (908)	1290 (775)	1340 (746)	1302 (768)
X – H	2068 (484)	2290 (437)	2494 (401)	2634 (380)
A – D	4235 (236)	3286 (304)	2674 (374)	2311 (433)
B – E	3299 (303)	4377 (228)	5373 (186)	6185 (161)
B – J	1551 (645)	1611 (621)	1680 (595)	1722 (581)
a – b	1,45 (690)	2,82 (355)	4,08 (245)	5,13 (195)
a – d	8,62 (116)	15,6 (641)	21,2 (472)	25,5 (392)
a – e	1533 (653)	1516 (659)	1500 (667)	1457 (686)
b – c	0,39 (2540)	0,97 (1031)	1,50 (665)	2,00 (501)
b – e	5085 (197)	5016 (199)	4871 (205)	4662 (215)
b – f	235 (4,26)	280 (3,58)	296 (3,38)	304 (3,29)
c – e	1470 (680)	1291 (775)	1105 (905)	854 (1171)

estados eletrônicos não relativísticos.

Tabela 3.36: Relação dos estados relativísticos ( $\omega - \omega$ ) que surgem a partir dos estados eletrônicos não-relativísticos ( $\Lambda - S$ ) do  $VH^{2+}$ .

Estado $\Lambda - S$	Estado $\omega - \omega$	Estado $\Lambda - S$	Estado $\omega - \omega$
X $^3\Phi$	4, 3, 2	E $^3\Pi$	$0^-, 0^+, 1, 2$
A $^3\Sigma^-$	$0^+, 1$	e $^5\Phi$	3, 2, 1(2), $0^+, 0^-$
a $^5\Delta$	4, 3, 2, 1, $0^+, 0^-$	F $^3\Delta$	3, 2, 1
B $^3\Pi$	$0^-, 0^+, 1, 2$	G $^3\Phi$	4, 3, 2
b $^5\Pi$	3, 2, 1(2), $0^+, 0^-$	H $^3\Gamma$	5, 4, 3
C $^3\Delta$	3, 2, 1	I $^3\Pi$	$0^-, 0^+, 1, 2$
c $^5\Sigma^-$	$0^-, 1, 2$	J $^3\Sigma^+$	$0^-, 1$
d $^5\Phi$	5, 4, 3, 2, 1	f $^5\Sigma^-$	$0^-, 1, 2$
D $^3\Sigma^-$	$0^+, 1$		

Na Figura 3.24, estão mostrados os estados eletrônicos dos cálculos envolvendo os

acoplamentos spin-órbita, com destaque para a região de equilíbrio dos estados ligados. Por conta do grande número de estados  $\omega - \omega$  envolvidos, os cálculos spin-órbita precisaram ser restritos aos três primeiros canais de dissociação ligados, dadas as limitações do programa usado.

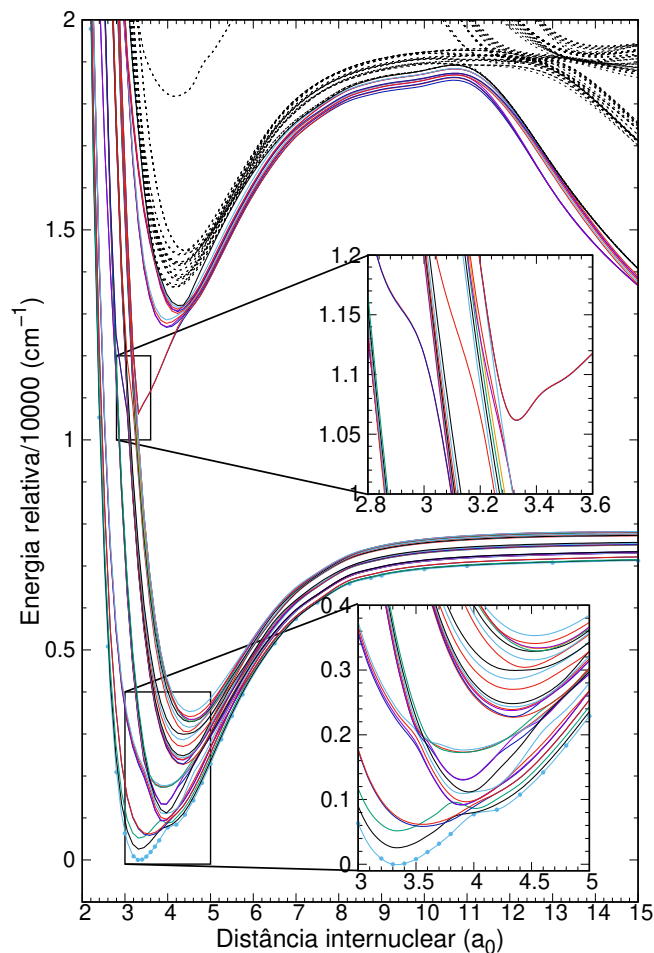


Figura 3.24: CEPs referentes aos estados spin-órbita de menor energia do  $VH^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio Cores dos estados:  $0^-$  (roxo),  $0^+$  (azul escuro), 1 (vermelho), 2 (azul claro), 3 (preto), 4 (verde), 5 (amarelo). Linhas tracejadas representam estados não atribuídos

Como houve uma elevada densidade de estados eletrônicos spin-órbita, optou-se por separá-los através de cores associadas a estados  $\omega - \omega$  diferentes. Foram identificados vários cruzamentos evitados envolvendo os estados originados a partir dos estados  $X^3\Phi$ ,  $A^3\Sigma^-$ ,  $a^5\Delta$  e  $B^3\Pi$ , modificando o formato das CEP. Para os demais estados associados ao primeiro canal, praticamente não houve mudanças significativas nas curvas. A mudança mais importante ocorreu no estado  $D^3\Sigma^-$ , em que os estados  $D^3\Sigma_{0+}^-$  e  $D^3\Sigma_1^-$  evitam os cruzamentos com os estados  $b^5\Pi_{0+}$ ,  $b^5\Pi_1$ ,  $C^3\Delta_1$ ,  $c^5\Sigma_1^-$  e  $d^5\Phi_1$ . Tais cruzamentos

ocorreram na região de equilíbrio desse estado, o que deve ocasionar não só mudanças em algumas propriedades do mesmo, como também o aparecimento de transições análogas a uma pré-dissociação, ainda que envolvendo dois estados ligados. Também são esperadas alterações no espectro de emissão  $A^3\Sigma^- - D^3\Sigma^-$ , uma das transições mais intensas para o  $VH^{2+}$ . Em comparação ao  $ScH^{2+}$ , além da elevada quantidade de estados eletrônicos, os desdobramentos spin-órbita foram maiores no  $VH^{2+}$ .

### Caracterização da espécie $YH^{2+}$ ( $Y = Cr, Mn$ e $Cu$ )

Nas Figuras 3.25 a 3.27, estão apresentadas as CEPs calculadas para alguns estados eletrônicos do  $CrH^{2+}$ ,  $MnH^{2+}$  e  $CuH^{2+}$ , respectivamente. As cores das linhas estão relacionadas aos estados de mesma simetria, a constar:  $\Sigma^+$  (azul escuro),  $\Sigma^-$  (roxo),  $\Pi$  (vermelho),  $\Delta$  (azul claro),  $\Phi$  (preto),  $\Gamma$  (verde). Na mesma sequência das moléculas, nas Tabelas 3.37 a 3.39, estão os parâmetros espectroscópicos associados aos estados destacados nos gráficos, assim como eventuais comparações aos encontrados na literatura, seguidos por uma breve análise dessas tabelas.

Tabela 3.37: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $CrH^{2+}$ .

Estado	Estudo	$R_e/a_0$	$T_e/cm^{-1}$	$\omega_e^a/cm^{-1}$	$\omega_e x_e/cm^{-1}$	$\omega_e y_e/cm^{-1}$	$\omega_e z_e/cm^{-1}$	$D_e^b/cm^{-1}$
X $^6\Sigma^+$	Este estudo	3,916	0	883,79(7)	21,7706	0,5863	0,0637	8090 (-15382)
	MRCI [104]	3,981	0	883	—	—	—	7500
	icMRCI+Q [102]	3,970	0	888	—	—	—	8568
a $^4\Pi$	Este estudo	3,804	1522	720,25(4)	13,0165	0,4983	0,1154	6580 (4386)
	MRCI [104]	3,920	1500	711	—	—	—	6000
b $^4\Delta$	Este estudo	3,650	1732	668,77(5)	8,2823	0,4582	0,1152	6323 (4134)
	MRCI [104]	3,800	1900	641	—	—	—	5600
	icMRCI+Q [102]	3,772	—	643	—	—	—	6805
c $^4\Sigma^+$	Este estudo	4,231	2473	768,58(4)	27,7267	1,3567	0,1733	5610 (3407)
	MRCI [104]	4,188	1500	1300	—	—	—	5200
A $^6\Delta$	Este estudo	4,283	3009	744,69(5)	39,6474	4,2093	0,2979	5081 (-4993)
	MRCI [104]	4,386	2800	711	—	—	—	4700
B $^6\Pi$	Este estudo	4,371	3039	745,36(5)	40,2516	4,6658	0,3444	5090 (-5024)
	MRCI [104]	4,457	2800	716	—	—	—	4700

<sup>a</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

<sup>b</sup>  $D_e$  entre parênteses se refere à dissociação nos canais repulsivos.

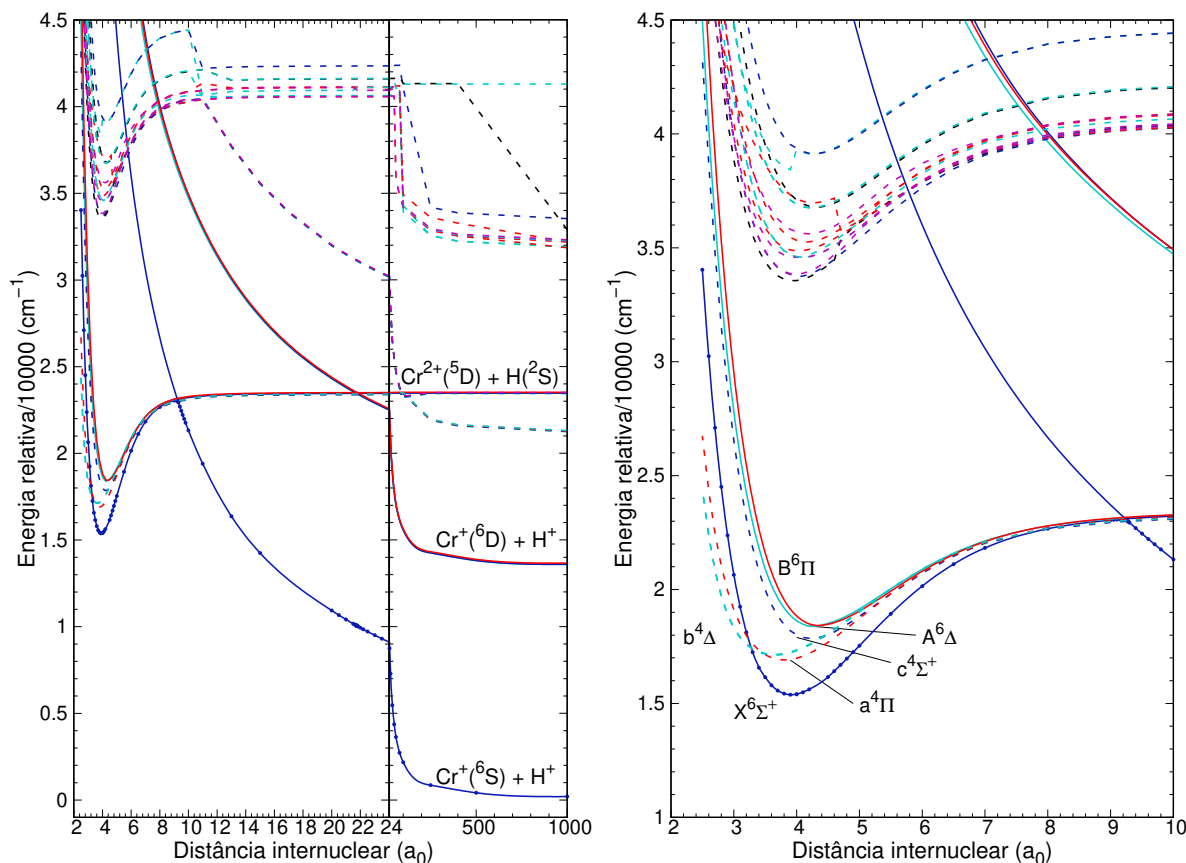


Figura 3.25: CEPs referentes aos estados quartetos (linhas tracejadas) e sextetos (linhas cheias) do  $CrH^{2+}$  até os limites de dissociação (esquerda) e ampliadas na região de equilíbrio (direita).

Para o  $CrH^{2+}$ , a ordem energética dos estados eletrônicos está de acordo com o previsto por Harrison e Christopher [104]. Além disso, nossa frequência vibracional harmônica calculada para o estado fundamental praticamente coincide ao obtido pelos autores, com uma diferença inferior a  $1\text{ cm}^{-1}$  e  $5\text{ cm}^{-1}$  ao estudo de Wilson *et al.* [102], além de termos subestimado em menos de 2% a distância de equilíbrio. Nossas energias de dissociação aos estados ligados ficaram cerca de  $500\text{ cm}^{-1}$  superestimadas em relação aos cálculos de Harrison e Christopher [104] para quase todos os estados, mas subestimadas em  $500\text{ cm}^{-1}$  quando comparados aos resultados de Wilson *et al.* [102]. Também foram constatados encurtamentos nos  $R_e$ 's dos estados excitados variando entre 0,1 e 0,2  $a_0$  em relação ao outro estudo teórico [104], assim como a energia de excitação dos autores foi subestimada em cerca de  $200\text{ cm}^{-1}$  e as frequências vibracionais subestimadas entre 10 e  $30\text{ cm}^{-1}$  em relação ao nosso estudo. A explicação é a mesma já feita para os análogos de escândio e vanádio quanto ao espaço ativo e a base usada nos cálculos. A diferença mais significativa

envolve o estado  $c\ ^4\Sigma^+$ , no qual a energia de excitação dos autores foi subestimada em quase 65%, enquanto a frequência vibracional foi quase o dobro da nossa. Tanto a CEP desse estado mostrada na Figura 3.25 quanto na figura 5 em [104] não evidenciam que o  $\omega_e$  possa ser tão elevado assim, já que essa propriedade está diretamente associada à concavidade do poço de energia potencial. Comparando as CEPs dos estados  $X\ ^6\Sigma^+$  e  $c\ ^4\Sigma^+$ , o poço do estado fundamental apresentou uma concavidade maior que para o estado excitado, o que causou certa estranheza quanto ao valor calculado pelos autores. No mais, este estudo apresentou as constantes de anarmonicidade, até então desconhecidas, além de ter identificado uma região com elevada densidade de estados quartetos ligados praticamente  $20000\text{ cm}^{-1}$  acima do estado fundamental, o que indica uma dificuldade maior na caracterização experimental desses estados. O estado fundamental foi previsto como termodinamicamente metaestável, assim como os estados  $A\ ^6\Delta$  e  $B\ ^6\Pi$ , ainda que estes dois tenham apresentado uma barreira de potencial bem larga. Quanto aos estados quartetos associados ao primeiro canal ligado, ainda que haja um cruzamento evitado com os estados repulsivos, eles são termodinamicamente estáveis.

Tabela 3.38: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $\text{MnH}^{2+}$ .

Estado	Estudo	$R_e/a_0$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e^a/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e z_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e^b/\text{cm}^{-1}$
$X\ ^7\Sigma^+$	Este estudo	4,199	0	783,72(6)	20,4433	0,1780	0,0705	6130 (-9066)
	MRCI [104]	3,948	0	758	—	—	—	6000
	icMRCI+Q [102]	3,936	0	747	—	—	—	5900
$a\ ^5\Sigma^+$	Este estudo	3,848	46	745,56(6)	18,6629	0,2263	0,0378	6381 (1075)
	MRCI [104]	4,271	480	774	—	—	—	5500

<sup>a</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

<sup>b</sup>  $D_e$  entre parênteses se refere à dissociação nos canais repulsivos.

Para o  $\text{MnH}^{2+}$ , a ordem energética também está de acordo com o previsto por Harrison e Christopher [104], ainda que a energia de excitação ao estado quinteto obtida por eles tenha sido quase 10 vezes maior do que a nossa. Contrariamente aos demais sistemas, neste as distâncias de equilíbrio do estado fundamental dos estudos teóricos foram cerca de  $0,2\ a_0$  subestimadas em relação ao nosso, enquanto para o primeiro estado excitado

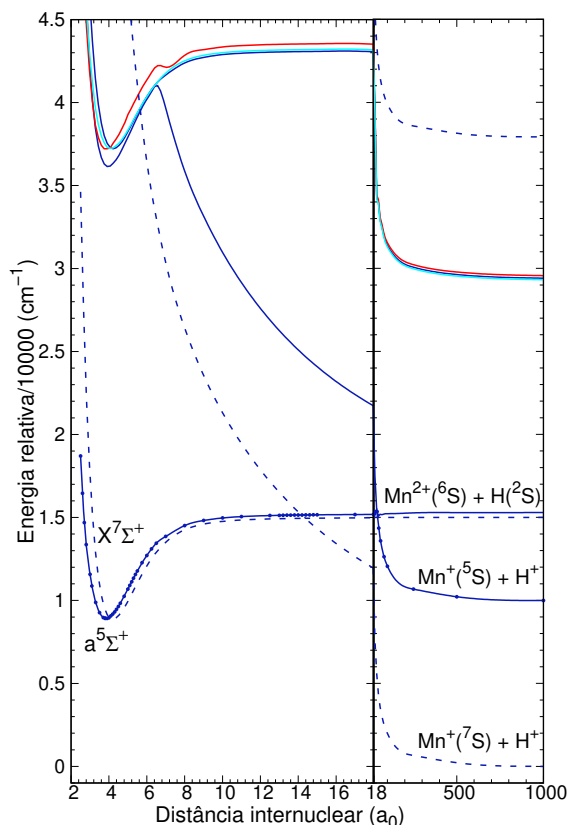


Figura 3.26: CEPs referentes aos estados septetos (linhas tracejadas) e quintetos (linhas cheias) do  $\text{MnH}^{2+}$  até os limites de dissociação.

ocorreu o oposto, com uma diferença perto de  $0,4 a_0$ . Em relação à frequência fundamental harmônica, obtivemos uma constante superestimada em quase 5% para o estado fundamental, mas subestimada em 4% para o estado quinteto excitado, ainda que os outros estudos teóricos não tenham incluído os efeitos de anarmonicidade nos cálculos. A energia de dissociação ao canal ligado ficou bem próxima não destoou mais do que 4% para o estado fundamental, mas foi quase 16% para o primeiro estado excitado. Além disso, quanto a esses dois estados, apenas o fundamental foi previsto como termodinamicamente metaestável. Outros estados quintetos ligados também tiveram suas CEPs calculadas, porém estão localizados em energias bem elevadas. Por conta disso, eventuais transições eletrônicas não foram consideradas na análise deste sistema.

Para o  $\text{CuH}^{2+}$ , apenas foi encontrado na literatura o estudo teórico de Wilson *et al.* [102] referente ao estado fundamental e um dos estados excitados. Importante destacar que os autores realizaram cálculos *single point*, inclusive na determinação das energias de dissociação, sem construir as CEPs completas para os dois estados. Como pode ser

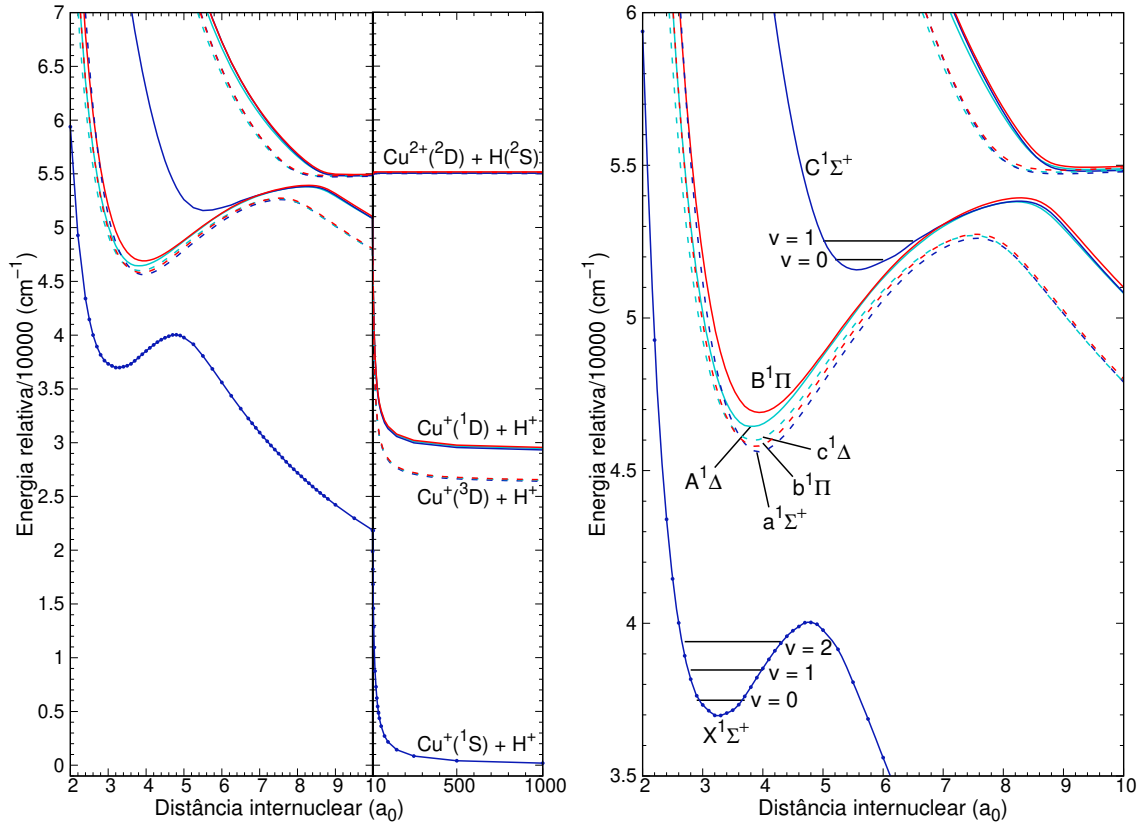


Figura 3.27: CEPs referentes aos estados tripletos (linhas tracejadas) e singletos (linhas cheias) do  $\text{CuH}^{2+}$  até os limites de dissociação (esquerda) e ampliadas na região de equilíbrio (direita).

Tabela 3.39: Relação das distâncias internucleares de equilíbrio ( $R_e$ ), das energias de dissociação ( $D_e$ ), energias de excitação ( $T_e$ ), e dos parâmetros vibracionais ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ ) para o  $\text{CuH}^{2+}$ .

Estado	Estudo	$R_e/a_0$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e^a/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e z_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e^b/\text{cm}^{-1}$
X $^1\Sigma^+$	Este estudo	3,281	0	1021,27(2)	30,8250	—	—	3043 (−36986)
	icMRCI+Q [102]	3,169	0	1139	—	—	—	3600
a $^3\Sigma^+$	Este estudo	3,944	8693	942,12(7)	41,5117	3,9244	0,2168	6981 (−19414)
b $^3\Pi$	Este estudo	3,895	8820	886,90(7)	27,0175	1,6915	0,1103	6895 (−19506)
c $^3\Delta$	Este estudo	3,861	9014	851,05(8)	19,0250	0,2356	0,0343	6738 (−19648)
	icMRCI+Q [102]	3,859	—	814	—	—	—	2100
B $^1\Pi$	Este estudo	3,945	9918	850,85(8)	20,8571	0,2294	0,0269	7024 (−17556)
C $^1\Sigma^+$	Este estudo	5,560	14576	611,19 <sup>c</sup>	—	—	—	2260 (−22440)

<sup>a</sup> Números entre parênteses se referem às quantidades de  $\Delta G$ 's utilizados no ajuste.

<sup>b</sup>  $D_e$  entre parênteses se refere à dissociação nos canais repulsivos.

<sup>c</sup>  $\Delta G_{1/2}$ .

depreendido da Figura 3.27, estes e os demais estados caracterizados pela primeira vez na literatura são termodinamicamente bem metaestáveis, o que dificilmente é determinado em cálculos desse tipo, ainda mais quando não são incluídos os estados repulsivos. Isso pode ser exemplificado pela energia de dissociação do estado fundamental calculada pelos autores ter sido subestimada em quase 17% do nosso resultado para a barreira de dissociação. Ademais, a energia de dissociação do estado  $A\ ^1\Delta$  obtida por eles está bem diferente da calculada por nós, a partir da CEP completa, mas é parecida com o nosso valor para o estado  $C\ ^1\Sigma^+$ . No que tange ao estado fundamental, a distância de equilíbrio dos autores foi subestimada em quase  $0,1\ a_0$ , enquanto a frequência vibracional harmônica foi superestimada em cerca de 10%, ainda que não tenha incluído a constante de anarmonicidade. Para o estado  $A\ ^1\Delta$ , a distância de equilíbrio foi bem parecida, superestimada em pouco menos de  $0,05\ a_0$ , mas a frequência harmônica foi subestimada em 6%. Os demais resultados foram obtidos pela primeira vez na literatura, e mostraram uma densidade de estados eletrônicos elevada perto de  $45000\ \text{cm}^{-1}$ , que deve ser aumentada mais ainda com a inclusão dos acoplamentos spin-órbita. Os estados  $X\ ^1\Sigma^+$  e  $C\ ^1\Sigma^+$  apresentaram barreiras de dissociação relativamente baixas e, de modo que poucos níveis vibracionais puderam ser calculados e, conseqüentemente, nem todas as constantes de anarmonicidade foram determinadas. No caso do estado  $C\ ^1\Sigma^+$ , nem a frequência vibracional harmônica pode ser calculada, logo, o valor do  $\Delta G_{1/2}$  foi indicado na tabela.

Nas Figuras 3.28 a 3.30, são mostrados os gráficos das funções de momento de dipolo em função da distância internuclear para alguns estados do  $CrH^{2+}$ ,  $MnH^{2+}$  e  $CuH^{2+}$ .

As funções de momento de dipolo têm comportamentos bem parecidos entre os diferentes estados ligados do  $CrH^{2+}$  e do  $MnH^{2+}$ . As tendências também são similares aos estados ligados do  $CuH^{2+}$ , porém, devido à metaestabilidade termodinâmica e aos cruzamentos evitados desses estados, as funções transicionaram entre os comportamentos esperados para os estados ligados e repulsivos. O estado  $C\ ^1\Sigma^+$ , repulsivo a curtas distâncias, tornou-se ligado até quase  $8\ a_0$ , voltando a exibir um comportamento repulsivo, juntamente com os demais estados singletos e tripletos. Para o  $CuH^{2+}$ , as funções de momento de dipolo também convergiram mais rapidamente aos modelos propostos para



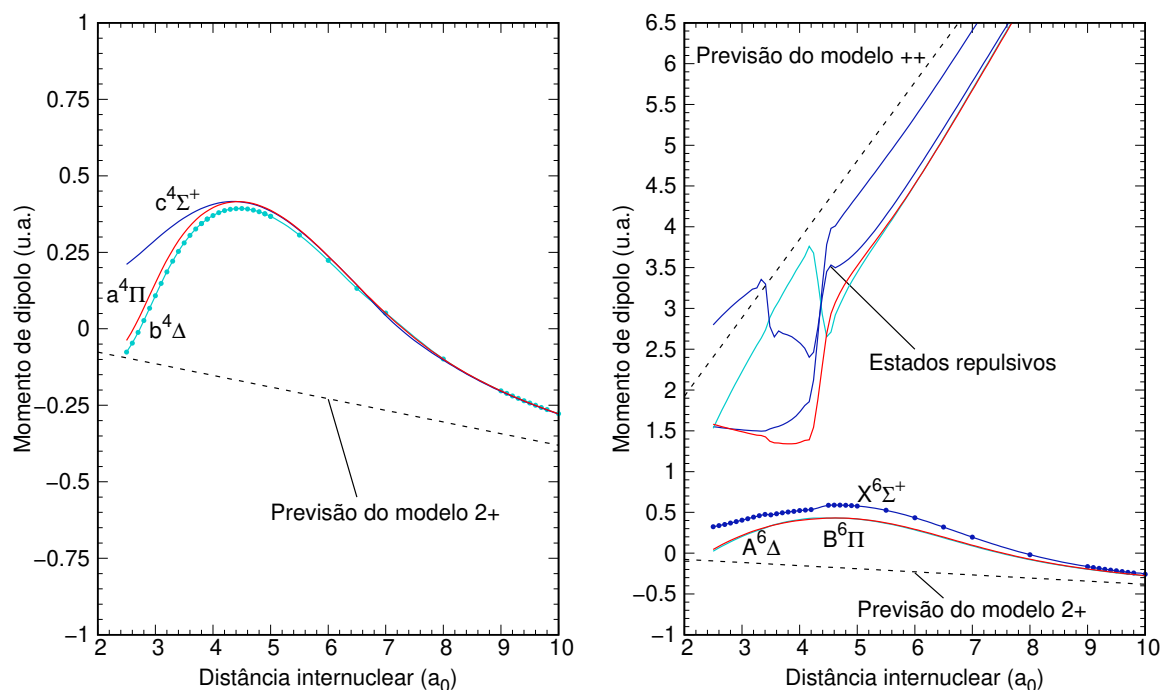


Figura 3.28: Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados quarteto (esquerda) e sexteto (direita) do  $\text{CrH}^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo.

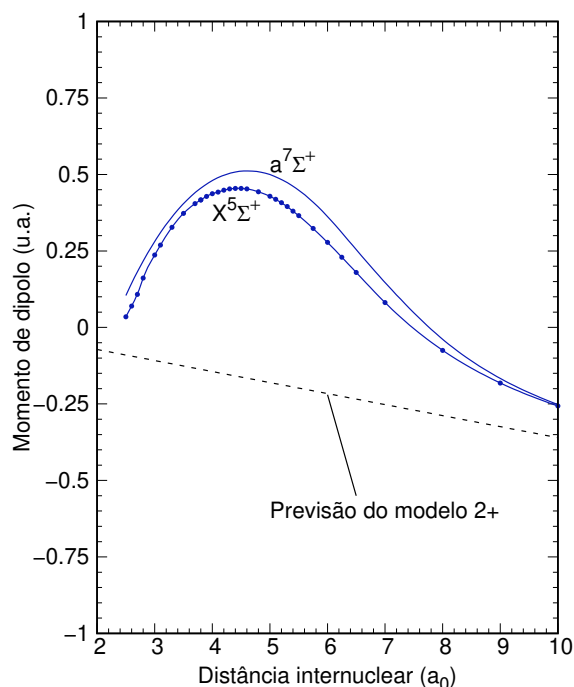


Figura 3.29: Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos dois primeiros estados do  $\text{MnH}^{2+}$ . A linha pontilhada descreve o modelo ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo.

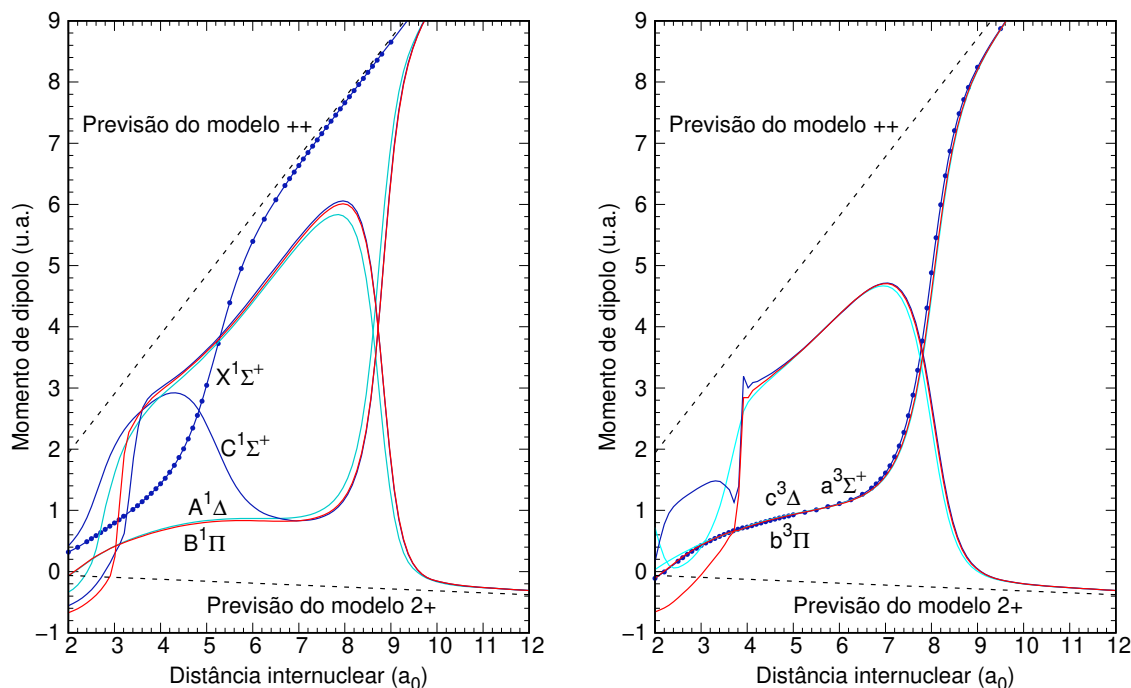


Figura 3.30: Funções do momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados singlete (esquerda) e tripleto (direita) do  $CuH^{2+}$ . As linhas pontilhadas descrevem os modelos "++" (duas cargas positivas se repelindo) e ligado (uma carga 2+ no átomo metálico em relação ao centro de massa) para os momentos de dipolo.

os estados ligados ( $-0,03153 \times R$ ) e repulsivos ( $0,96847 \times R$ ) com o aumento da distância internuclear. Nos níveis vibracionais  $v = 0$  de cada estado eletrônico, a magnitude dos momentos de dipolo médio seguiram a tendência: C (3,708 D) > X > a > b  $\approx$  c > B > A (1,677 D). No  $MnH^{2+}$  e  $CrH^{2+}$ , respectivamente, os modelos repulsivos seguem os comportamentos  $0,96397 \times R$  e  $0,96193 \times R$  e os modelos ligados variam nas formas  $-0,03603 \times R$  e  $-0,03807 \times R$ . Em  $v = 0$ , a tendência dos momentos de dipolo médio é: X (1,258 D) > a (1,070 D) para o  $MnH^{2+}$  e X (1,319 D) > A  $\approx$  B > c > a > b (0,800 D) para o  $CrH^{2+}$ .

Na Figura 3.31, estão mostradas as funções de momento de transição em função da distância entre alguns estados do  $CrH^{2+}$  e do  $CuH^{2+}$ . Algumas transições eletrônicas, mesmo sendo permitidas pelas regras de seleção ( $\Delta S = 0$  e  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ , exceto entre os estados  $\Sigma^+$  e  $\Sigma^-$ ), não foram incluídas nos gráficos por terem magnitudes muito baixas.

No sistema  $CrH^{2+}$ , as duas transições eletrônicas que se mostraram mais intensas foram as  $B^6\Pi \rightarrow X^6\Sigma^+$  e  $b^4\Delta \rightarrow a^4\Pi$ , enquanto as outras duas devem ser bem menos intensas para detecção experimental. Mesmo as transições mais intensas entre os estados ligados

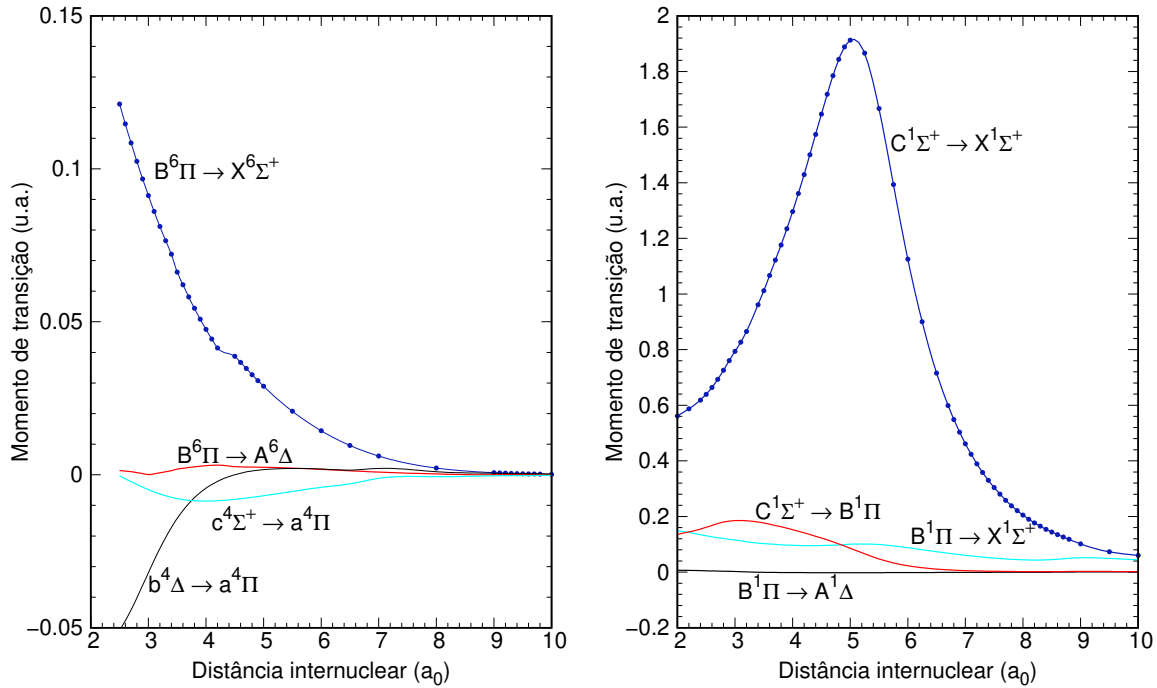


Figura 3.31: Funções do momento de transição em função da distância internuclear entre alguns pares de estados do  $\text{CrH}^{2+}$  (esquerda) e do  $\text{CuH}^{2+}$  (direita).

do  $\text{CrH}^{2+}$  foram baixas quando comparadas as três transições mais intensas identificadas no  $\text{CuH}^{2+}$ :  $\text{C } ^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X } ^1\Sigma^+$ ,  $\text{B } ^1\Pi \rightarrow \text{A } ^1\Delta$  e  $\text{B } ^1\Pi \rightarrow \text{X } ^1\Sigma^+$ . Nenhuma transição eletrônica de magnitude significativa foi identificada entre os estados tripletos do  $\text{CuH}^{2+}$ . Nesse mesmo sistema, a transição  $\text{C } ^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X } ^1\Sigma^+$  apresentou uma intensidade bem superior às demais. Contudo, como pode ser observado nas CEPs dos dois estados, na Figura 3.27, as regiões dos poços potenciais estão relativamente bem deslocadas umas das outras. Incluindo os níveis vibracionais de ambos os estados, fica mais evidente que não deve haver uma boa sobreposição das funções de onda, inviabilizando eventuais transições entre os níveis vibracionais desses estados eletrônicos. Para facilitar essas análises, a Tabela 3.40 lista as transições mais relevantes desses sistemas, os respectivos coeficientes de emissão espontânea de Einstein e tempos de vida radiativos.

Complementando a discussão da transição  $\text{C } ^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X } ^1\Sigma^+$ , supostamente a mais intensa, notou-se que, embora os coeficientes  $A_{\nu'}$  tenham sido alguns dos mais intensos, variando entre 10000 e 20000  $\text{s}^{-1}$  e com bandas (1,2) e (0,2) de maiores intensidades, os fatores de Franck-Condon foram de 0,001 para ambas. Isso indicou uma sobreposição muito baixa entre as funções de onda nos níveis vibracionais e, conseqüentemente, as

Tabela 3.40: Coeficientes de Einstein totais ( $A_{\nu'}$ , em  $s^{-1}$ ) e tempos de vida radiativos parciais (em parênteses, em unidades de ms) de algumas transições eletrônicas e vibracionais do  $CrH^{2+}$  (em unidades de ms) e  $CuH^{2+}$  (em unidades de ms para a transição C – B e  $\mu s$  para as demais).

Molécula	Transição	0	1	2	3
$CrH^{2+}$	B – X	58,6 (17,1)	79,6 (12,6)	100 (9,96)	120 (8,34)
	b – a	0,338 (2962)	0,895 (1117)	1,29 (773)	1,39 (717)
$CuH^{2+}$	C – X	10854 (92,1)	19259 (51,9)	–	–
	B – X	12290 (81,4)	9012 (111)	8060 (124)	7858 (127)
	C – B	30,6 (32,7)	82,1 (12,2)	–	–

intensidades devem ser muito fracas. Dessa forma, experimentalmente, espera-se observar a transição  $B \ ^1\Pi \rightarrow X \ ^1\Sigma^+$  como a mais intensa, com contribuições das bandas (2,0) em  $11476 \text{ cm}^{-1}$ , (3,0) em  $12224 \text{ cm}^{-1}$ , (0,1) em  $8866 \text{ cm}^{-1}$  e (1,0) em  $10686 \text{ cm}^{-1}$  entre as mais significativas. Como a função do momento de transição no sistema  $C \ ^1\Sigma^+ \rightarrow B \ ^1\Pi$  tendeu a zero rapidamente a partir de  $5,5 a_0$ , região onde se encontra o  $R_e$  do estado  $C \ ^1\Sigma^+$ , os coeficientes de emissão espontânea de Einstein foram bem pequenos e o tempo de vida radiativo bem maior que o calculado para as outras duas transições eletrônicas. Ainda assim, a transição  $C \ ^1\Sigma^+ \rightarrow B \ ^1\Pi$  teve intensidades próximas às da transição mais intensa do  $CrH^{2+}$ ,  $B \ ^6\Pi \rightarrow X \ ^6\Sigma^+$ . Para esta, as bandas (1,0) em  $3678 \text{ cm}^{-1}$ , (2,0) em  $4327 \text{ cm}^{-1}$ , (3,1) em  $4061 \text{ cm}^{-1}$ , (3,0) em  $4925 \text{ cm}^{-1}$  e (0,0) em  $2967 \text{ cm}^{-1}$  foram as mais intensas. Já a transição  $b \ ^4\Delta \rightarrow a \ ^4\Pi$  foi muito pouco intensa, com tempos de vida radiativos da ordem de segundos.

Por fim, a inclusão dos acoplamentos spin-órbita nos estados ligados de maior interesse nesses sistemas foi comparada aos resultados icMRCI+Q. Na Figura 3.32, estão mostradas as CEPs dos estados  $\Omega$  oriundos dos estados  $\Lambda + S$  associados ao primeiro canal de dissociação ligado do  $CrH^{2+}$ , ampliada na região de equilíbrio.

O formato das CEPs dos estados  $\omega - \omega$  segue o mesmo padrão observado nos estados  $\Lambda + S$ . Contudo, todas as regiões apresentaram uma alta densidade de estados spin-órbita, como o caso dos que aparecem quase degenerados, localizados na região do antigo estado  $X \ ^6\Sigma^+$ , ou dos muitos estados ligeiramente desdobrados perto dos estados  $A \ ^6\Delta$  e  $B$

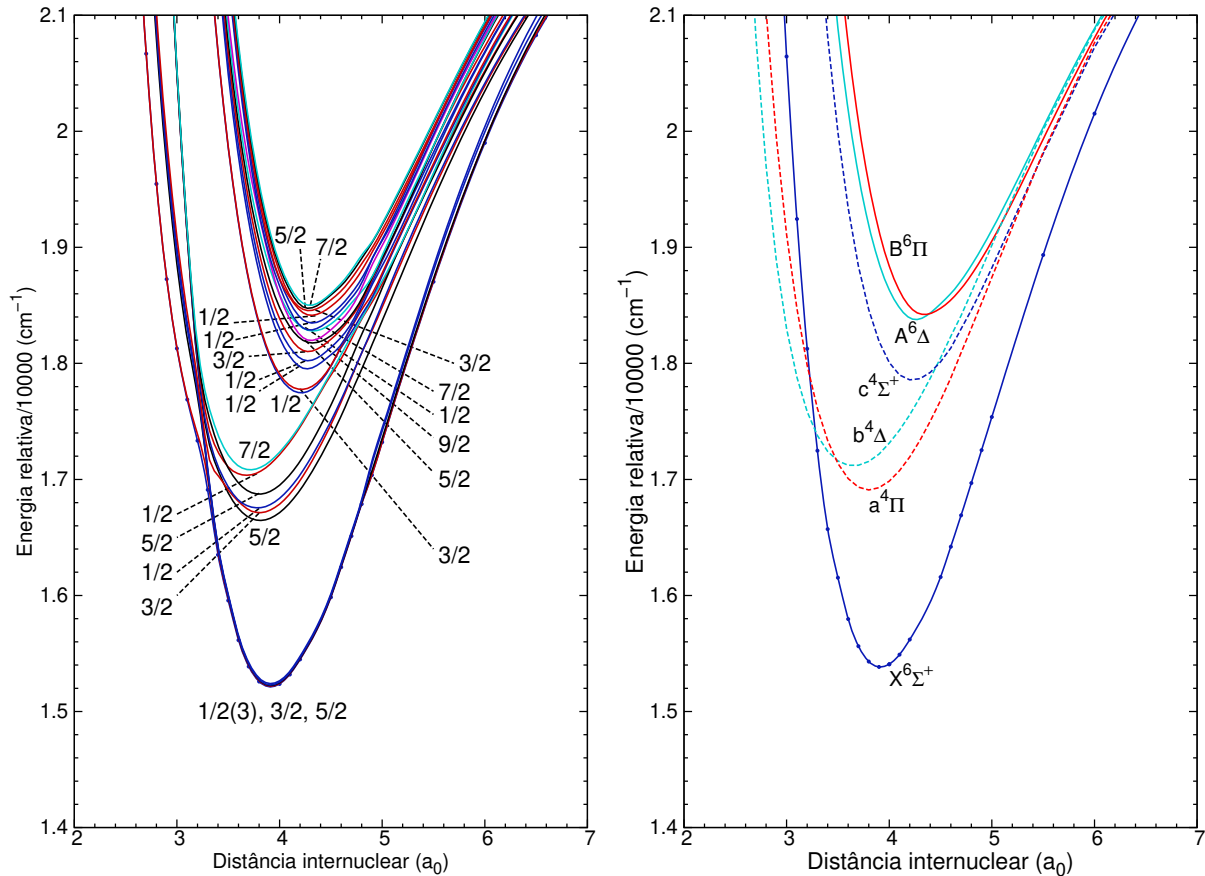


Figura 3.32: CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do  $\text{CrH}^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio (esquerda) e comparação com os estados  $\Lambda + S$  ampliada na mesma região (direita).

${}^6\Pi$ . Não foi possível distinguir quais estados não-relativísticos originaram determinados estados spin-órbita, uma vez que a proximidade energética fez com que mais de um estado  $\Lambda + S$  tenham contribuído para dado estado  $\omega - \omega$ . Por exemplo, alguns dos estados relativísticos localizados na região do  $X {}^6\Sigma^+$  não são provenientes do mesmo, com base na aplicação das regras explicadas na subseção 2.6.2. Dessa forma, diferentemente do que foi feito para o  $\text{ScH}^{2+}$ , apenas o valor de  $\Omega$  foi indicado na atribuição de cada estado para esse sistema. Apesar de uma caracterização clara desses estados spin-órbita ser difícil de se realizar experimentalmente, intensificada pela alta densidade de estados eletrônicos, não são esperadas mudanças marcantes nas propriedades espectroscópicas calculadas para este sistema, já que o perfil energético pouco se alterou.

Na Figura 3.33, a mesma comparação foi feita para os estados do  $\text{MnH}^{2+}$ . Assim como no caso do  $\text{CrH}^{2+}$ , no  $\text{MnH}^{2+}$  os estados spin-órbita também apareceram quase

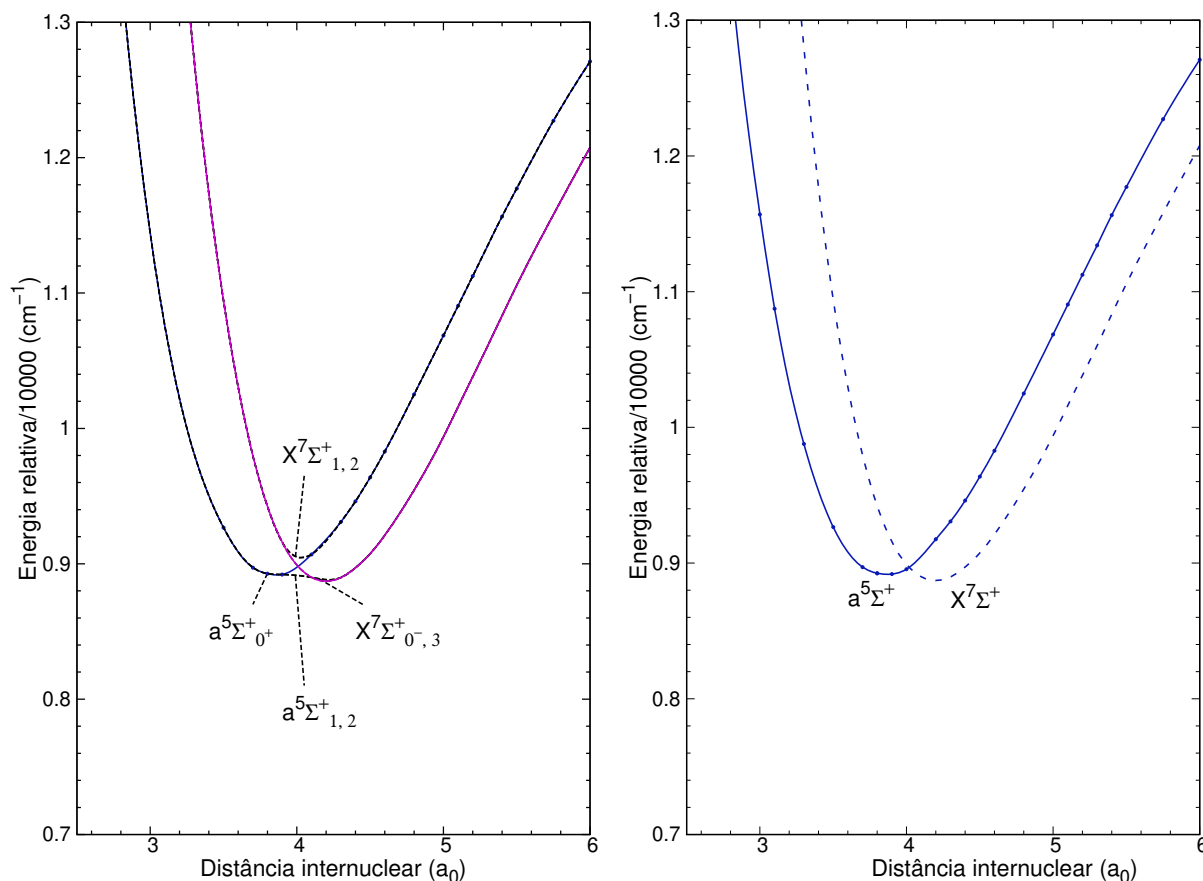


Figura 3.33: CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do  $MnH^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio (esquerda) e comparação com os estados  $\Lambda + S$  ampliada na mesma região (direita).

degenerados. Neste sistema, o efeito foi mais pronunciado, com diferenças da ordem de  $1 \text{ cm}^{-1}$  envolvendo os pares de estados nas três situações identificadas:  $a^5\Sigma_1^+$  e  $a^5\Sigma_2^+$ ,  $X^7\Sigma_1^+$  e  $X^7\Sigma_2^+$ , e  $X^7\Sigma_{0+}^+$  e  $X^7\Sigma_3^+$ . O estado  $a^5\Sigma_{0+}^+$  seguiu o mesmo formato do respectivo caso não-relativístico e não deve apresentar mudanças nas propriedades espectroscópicas calculadas, assim como os estados  $X^7\Sigma_{0+}^+$  e  $X^7\Sigma_3^+$ , que mantiveram a forma do estado septeto não-relativístico. Apenas os estados  $a^5\Sigma_1^+$ ,  $a^5\Sigma_2^+$ ,  $X^7\Sigma_1^+$  e  $X^7\Sigma_2^+$ , que se evitaram perto de  $4 a_0$ , tiveram mudanças mais significativas nas CEPs, em que nos dois primeiros houve um achatamento do fundo do poço potencial.

Os desdobramentos spin-órbita mais intensos foram esperados para o composto de cobre, que além de mais pesado e com mais elétrons possui estados atômicos com maiores desdobramentos que os demais metais de transição analisados, conforme pode ser consultado na base de dados do NIST [115]. Na Figura 3.34, estão mostrados os estados  $\omega - \omega$

obtidos para o  $\text{CuH}^{2+}$ .

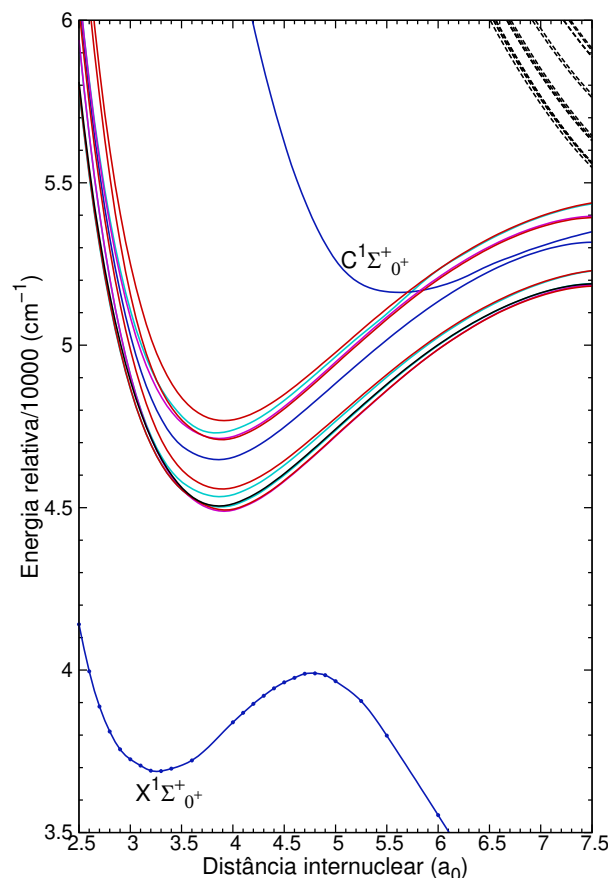


Figura 3.34: CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do  $\text{CuH}^{2+}$ .

Quanto aos dois estados  $^1\Sigma^+$  ligados, nenhum desdobramento spin-órbita foi observado, estando de acordo com a previsão e, portanto, não deve haver mudanças nas propriedades calculadas para ambos. Para os demais estados ligados, a Figura 3.35 evidencia melhor as mudanças ocorridas.

Os desdobramentos nos estados  $\omega - \omega$  foram, de fato, bem mais significativos que nos demais dicátions com hidrogênio estudados. O estado B  $^1\Pi_1$  apresentou um incremento de quase  $800 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) no mínimo de energia em relação ao B  $^1\Pi$ . A mesma quantidade de energia foi decrescida dos estados a  $^3\Sigma_{0-}^+$  e a  $^3\Sigma_1^+$ , quando comparados ao a  $^3\Sigma^+$ , ainda que o desdobramento entre esses dois estados tenha sido de  $38 \text{ cm}^{-1}$ . Entre o estado b  $^3\Pi_2$  e o estado b  $^3\Pi_{0-}$ , a diferença de energia foi de  $2044 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto entre o c  $^3\Delta_3$  e o c  $^3\Delta_1$  ela foi de  $2060 \text{ cm}^{-1}$ , o que fez os estados b  $^3\Pi$  e c  $^3\Delta$  serem os mais afetados pelos efeitos spin-órbita. Até mesmo a ordem energética não seguiu o mesmo padrão do caso não-relativístico, como o fato do mínimo do estado b  $^3\Pi_{0-}$  ser mais energético que

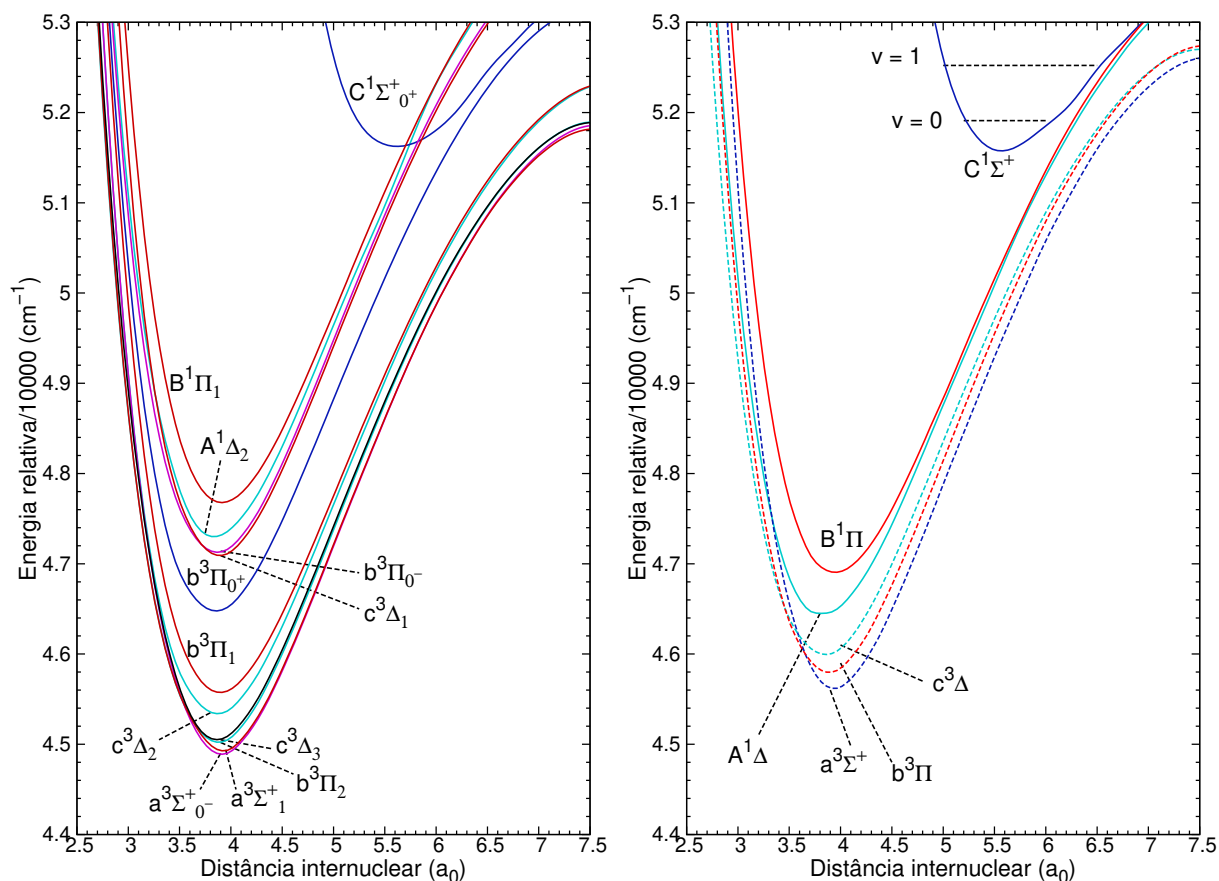


Figura 3.35: CEPs referentes aos estados spin-órbita ( $\omega - \omega$ ) de menor energia do  $CuH^{2+}$ , ampliadas na região de equilíbrio (esquerda) e comparação com os estados  $\Lambda + S$  ampliada na mesma região (direita).

no caso do  $c^3\Delta_1$ , além dos estados  $b^3\Pi_{0+}$  e  $b^3\Pi_1$  superiores em energia que o  $c^3\Delta_2$  e o  $c^3\Delta_3$ . Quanto às posições dos mínimos de energia e aos formatos das CEPs, praticamente não houve alterações significativas com a inclusão dos efeitos de acoplamento spin-órbita, o que também não deve mudar muito as propriedades calculadas. A principal mudança analisada foram os grandes desdobramentos nas energias dos estados eletrônicos ligados nessa região analisada.

Portanto, feitos esses cálculos de estrutura eletrônica e análises dos sistemas  $ScH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$ ,  $MnH^{2+}$  e  $CuH^{2+}$ , a seguir serão apresentados os resultados e análises dos cálculos cinéticos via abordagem de Landau-Zener. Vale reforçar que as colisões do tipo  $Y^{2+} + H \rightarrow Y^+ + H^+$  estudadas por essa metodologia ocorrem sob conservação de spin, logo, apenas as CEPs dos estados  $\Lambda + S$  foram usadas nesta etapa.





# Capítulo 4

## Resultados e Discussão - Parte II

### 4.1 Análise cinética dos sistemas $\text{YH}^{2+}$ ( $\text{Y} = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$ )

Conforme dito anteriormente, este capítulo será destinado a analisar a cinética dos processos de transferência de carga  $\text{Y}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Y}^+ + \text{H}^+$  a partir das CEPs calculadas para os dications  $\text{YH}^{2+}$ .

Um modelo simplificado, porém eficiente, pode ser usado para estimar a distância internuclear onde ocorre o cruzamento evitado a partir da diferença de energia entre os limites assintóticos ligado e repulsivo, chamada exoergicidade. Nele, o potencial repulsivo é representado por um potencial de Coulomb entre duas cargas pontuais positivas, enquanto o potencial ligado é representado por um potencial constante. Nota-se que, em alguns casos, o cruzamento ocorre perto ou no limite de dissociação do canal ligado, uma região de potencial constante, o que torna esse modelo mais acurado nessas regiões. Sendo assim, o potencial de Coulomb cruza o potencial constante quando a diferença de energia entre os limites assintóticos for, em unidade de  $\text{cm}^{-1}$

$$E = 219474,6/R_x \tag{4.1}$$

em que o numerador corresponde ao fator de conversão de unidades atômicas para  $\text{cm}^{-1}$  e

$R_x$  é a distância internuclear em que há o cruzamento, em unidades de  $a_0$ . Essa equação é análoga à (2.81), bastando apenas uma conversão de unidades de energia. Na Tabela 4.1, estão relacionadas algumas estimativas dos menores  $R_x$ 's para cada um dos monohidretos dicatiônicos com a primeira série dos metais de transição. Em outras palavras, considerando a exoergicidade entre o canal de dissociação repulsivo de menor energia e o canal ligado que se segue logo acima.

Tabela 4.1: Relações das maiores exoergicidades<sup>a</sup>, em  $\text{cm}^{-1}$ , em relação ao canal de dissociação repulsivo de mais baixa energia dos sistemas  $\text{YH}^{2+}$  ( $\text{Y} = \text{Sc-Zn}$ ).

Dado	ScH <sup>2+</sup>	TiH <sup>2+</sup>	VH <sup>2+</sup>	CrH <sup>2+</sup>	MnH <sup>2+</sup>	FeH <sup>2+</sup>	CoH <sup>2+</sup>	NiH <sup>2+</sup>	CuH <sup>2+</sup>	ZnH <sup>2+</sup>
$E$	18979	8047	8352	23292	16466	20977	28116	36863	53990	35214
$R_x$	11,56	27,27	26,28	9,42	13,33	10,46	7,81	5,95	4,07	6,23

<sup>a</sup> Energia média sobre os multipletos de cada canal de dissociação. [115]

A escolha das moléculas ScH<sup>2+</sup>, VH<sup>2+</sup>, CrH<sup>2+</sup>, MnH<sup>2+</sup> e CuH<sup>2+</sup> para o estudo cinético também foi feita com base no número e na densidade de estados eletrônicos oriundos dos fragmentos atômicos, via aplicação das regras de Wigner-Witmer. Moléculas como o TiH<sup>2+</sup> e o CoH<sup>2+</sup>, por exemplo, possuem canais de dissociação repulsivos muito próximos em energia, o que dificulta não só a obtenção das CEPs, mas também uma análise limpa e acurada dos processos colisionais, o que norteou a escolha de outros sistemas. Com isso, uma parte da primeira fileira dos metais de transição foi contemplada na análise.

Em um cruzamento evitado de um sistema de dois níveis, o tratamento perturbativo do problema para a obtenção das energias adiabáticas,  $E_{\pm}$ , resulta na relação

$$E_{\pm} = \frac{(E_1 + E_2) \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W|^2}}{2} \quad (4.2)$$

em que  $E_1$  e  $E_2$  são as energias diabáticas (ligada e repulsiva) associadas ao cruzamento e  $W$  é um termo perturbativo. Como a CEP diabática repulsiva se trata de um potencial de Coulomb repulsivo, cuja forma analítica é bem conhecida, a CEP ligada pode ser calculada ponto a ponto como

$$E_1 = E_+ + E_- - E_2 \quad (4.3)$$

o que também elimina a necessidade de se estimar o termo perturbativo  $W$ .

Na Figura 4.1, são apresentadas algumas regiões, de forma ampliada, onde ocorrem os cruzamentos evitados na molécula de  $\text{CrH}^{2+}$ , assim como as respectivas CEPs diabáticas associadas. Nestas figuras, os estados eletrônicos de mesma simetria espacial estão separados de acordo com as cores:  $\Sigma^+$  (azul escuro),  $\Sigma^-$  (roxo),  $\Pi$  (vermelho),  $\Delta$  (azul claro),  $\Phi$  (preto),  $\Gamma$  (verde).

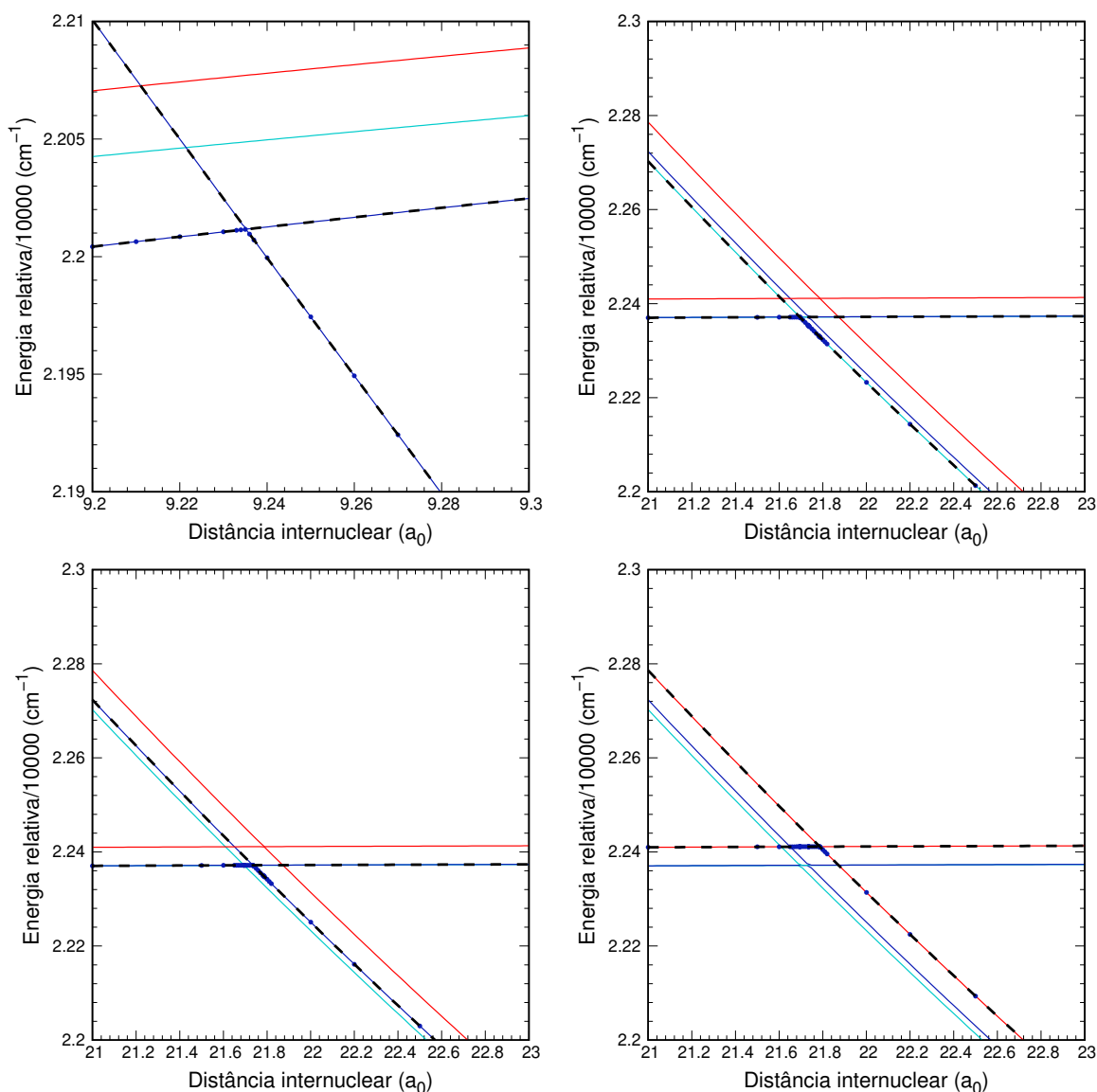


Figura 4.1: CEPs adiabáticas referentes aos estados sextetos do  $\text{CrH}^{2+}$ , ampliadas nas respectivas regiões de cruzamentos evitados. CEPs diabáticas associadas a cada cruzamento estão indicadas por curvas tracejadas.

Na Figura 4.2, o mesmo foi feito em relação aos estados singletos e tripletos do  $\text{CuH}^{2+}$ .

Os respectivos gráficos para os demais sistemas, embora tenham sido elaborados, não

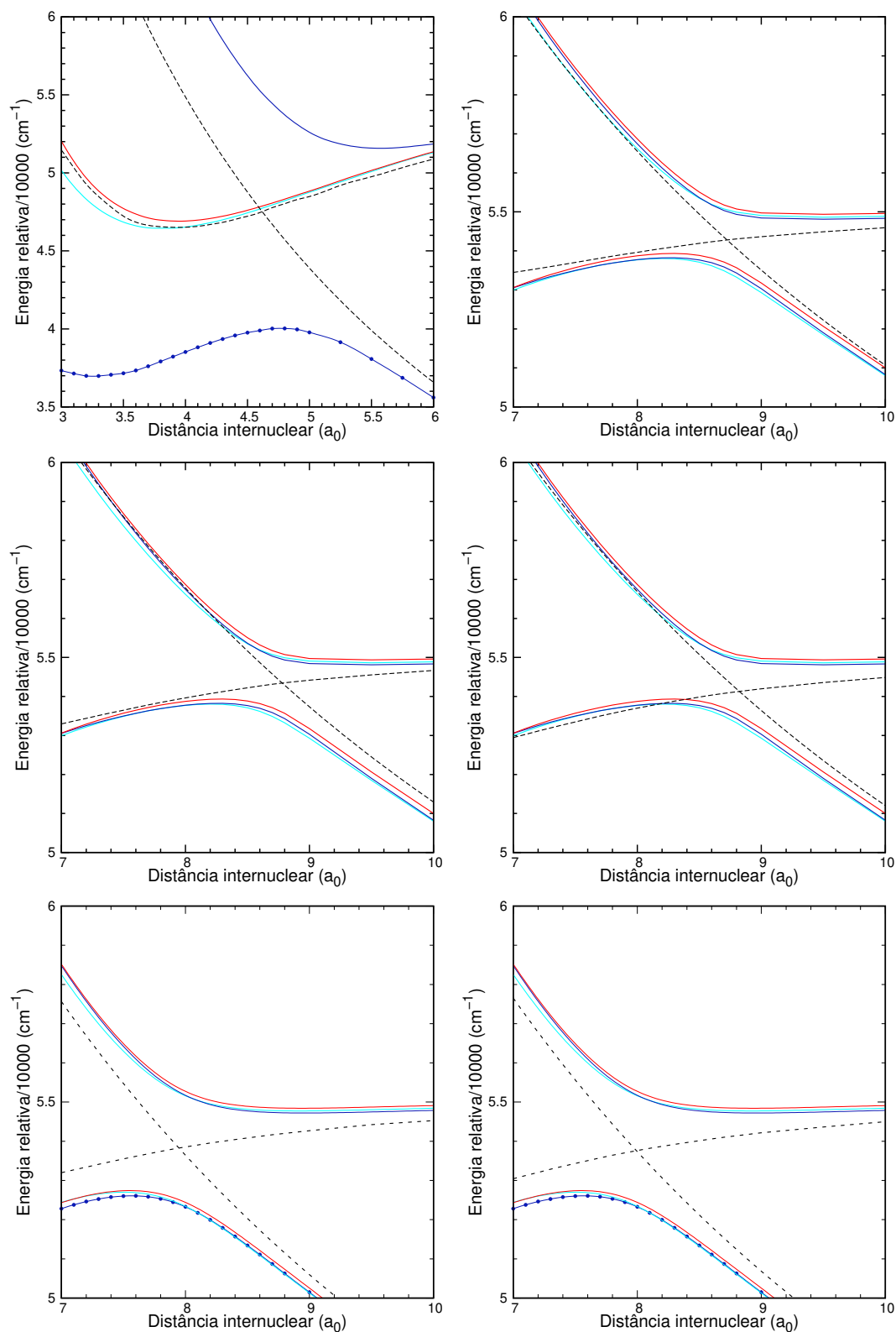


Figura 4.2: CEPs adiabáticas referentes a alguns dos estados singletos e tripletos do  $\text{CuH}^{2+}$ , ampliadas nas respectivas regiões de cruzamentos evitados. CEPs diabáticas associadas a cada cruzamento estão indicadas por curvas tracejadas.

serão apresentados aqui, a fim de evitar excesso de imagens e redundância. Em contrapartida, nas Tabelas 4.2 a 4.5, está a relação de algumas propriedades relevantes para o estudo cinético calculadas para cada cruzamento apresentado nas Figuras 3.15 a 3.27. No caso do  $VH^{2+}$ , os estados tripletos não foram incluídos nessa análise, dadas as dificuldades de se descrever apropriadamente as regiões dos cruzamentos evitados nos canais excitados.

Tabela 4.2: Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para a molécula  $ScH^{2+}$ .

Região	$R_x/a_0$	$\Delta U/eV$	$H_{11}(R_x) - H_{11}(\infty)/eV$	$\frac{dH_{11}}{dR} _{R_x}/eV a_0^{-1}$
$R_{x1}(^3\Sigma^+)$	12,085	$8,27 \times 10^{-5}$	-0,02529	0,0086
$R_{x1}(^1\Sigma^+)$	12,852	$5,60 \times 10^{-5}$	-0,01302	0,0035
$R_{x2}(^1\Sigma^+)$	27,792	$1,79 \times 10^{-8}$	$-6,20 \times 10^{-4}$	0
$R_{x3}(^1\Sigma^+)$	33,860	$6,15 \times 10^{-11}$	$-3,70 \times 10^{-4}$	0
$R_{x4}(^1\Sigma^+)$	45,330	$-1,58 \times 10^{-15}$	0	0

Tabela 4.3: Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para a molécula  $VH^{2+}$ .

Região	$R_x/a_0$	$\Delta U/eV$	$H_{11}(R_x) - H_{11}(\infty)/eV$	$\frac{dH_{11}}{dR} _{R_x}/eV a_0^{-1}$
$R_{x1}(^5\Pi)$	11,681	$4,57 \times 10^{-5}$	-0,01475	0,0057
$R_{x2}(^5\Sigma^-)$	13,167	$2,50 \times 10^{-5}$	-0,00868	0,0028
$R_{x2}(^5\Pi)$	13,641	$2,72 \times 10^{-5}$	-0,00756	0,0023
$R_{x3}(^5\Delta)$	25,911	$1,02 \times 10^{-7}$	$-6,20 \times 10^{-4}$	0,00087
$R_{x3}(^5\Pi)$	25,970	$9,66 \times 10^{-8}$	$-6,20 \times 10^{-4}$	0,00087
$R_{x4}(^5\Sigma^-)$	42,480	$1,75 \times 10^{-14}$	0	0
$R_{x4}(^5\Pi)$	42,500	$1,71 \times 10^{-14}$	0	0
$R_{x4}(^5\Pi)$	42,480	$1,75 \times 10^{-14}$	0	0
$R_{x5}(^5\Delta)$	47,78	$1,10 \times 10^{-16}$	0	0
$R_{x5}(^5\Phi)$	48,14	$7,81 \times 10^{-17}$	0	0
$R_{x5}(^5\Sigma^-)$	48,35	$6,39 \times 10^{-17}$	0	0
$R_{x5}(^5\Pi)$	48,96	$3,56 \times 10^{-17}$	0	0

Tabela 4.4: Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para as moléculas  $\text{CrH}^{2+}$  e  $\text{MnH}^{2+}$ .

Molécula	Região	$R_x/a_0$	$\Delta U/\text{eV}$	$H_{11}(R_x) - H_{11}(\infty)/\text{eV}$	$\frac{dH_{11}}{dR} _{R_x}/\text{eV a}_0^{-1}$
$\text{CrH}^{2+}$	$R_{x1}(^6\Sigma^+)$	9,235	$6,69 \times 10^{-5}$	-0,0457	0,0257
	$R_{x2}(^6\Delta)$	21,695	$1,90 \times 10^{-6}$	-0,0011	0,0001
	$R_{x2}(^6\Sigma^+)$	21,735	$8,16 \times 10^{-7}$	-0,0011	0,0001
	$R_{x2}(^6\Pi)$	21,785	$1,44 \times 10^{-5}$	-0,0011	0,0001
$\text{MnH}^{2+}$	$R_{x1}(^7\Sigma^+)$	14,364	$8,16 \times 10^{-7}$	-0,0061	0,0018

Tabela 4.5: Relação dos parâmetros relevantes para os estudos cinéticos via método de Landau-Zener para a molécula  $\text{CuH}^{2+}$ .

Região	$R_x/a_0$	$\Delta U/\text{eV}$	$H_{11}(R_x) - H_{11}(\infty)/\text{eV}$	$\frac{dH_{11}}{dR} _{R_x}/\text{eV a}_0^{-1}$
$R_{x1}(^1\Sigma^+)$	4,619	1,88240	-0,93357	0,34344
$R_{x2}(^3\Sigma^+)$	7,947	0,35508	-0,15064	0,06807
$R_{x2}(^3\Pi)$	7,964	0,35198	-0,15064	0,06931
$R_{x2}(^3\Delta)$	7,992	0,34938	-0,16179	0,07104
$R_{x2}(^1\Sigma^+)$	8,723	0,18101	-0,09745	0,04439
$R_{x2}(^1\Pi)$	8,780	0,18560	-0,10191	0,04575
$R_{x2}(^1\Delta)$	8,822	0,21101	-0,11890	0,04786

As separações energéticas entre as CEPs adiabáticas,  $\Delta U$ , foram calculadas considerando uma precisão de três casas decimais na distância internuclear. Em alguns casos, quando o valor de  $R_x$  foi suficientemente elevado, a separação energética entre as CEPs adiabáticas ficou abaixo da precisão do Molpro, da ordem de  $0,002 \text{ cm}^{-1}$ , resultando em  $\Delta U = 0$ . Nessas situações, foi usada a fórmula

$$\Delta U = 27,21161 \times R_x^2 \times e^{-R_x} \quad (4.4)$$

implementada no próprio programa LZRATE [95], usado neste estudo, a fim de estimar o  $\Delta U$  para colisões envolvendo um átomo de hidrogênio.

As seções de choque calculadas para os cinco sistemas de interesse estão apresentadas

na Figura 4.3, em unidades de  $10^{-16} \text{ cm}^2$ , que equivale a  $1 \text{ \AA}^2$ .

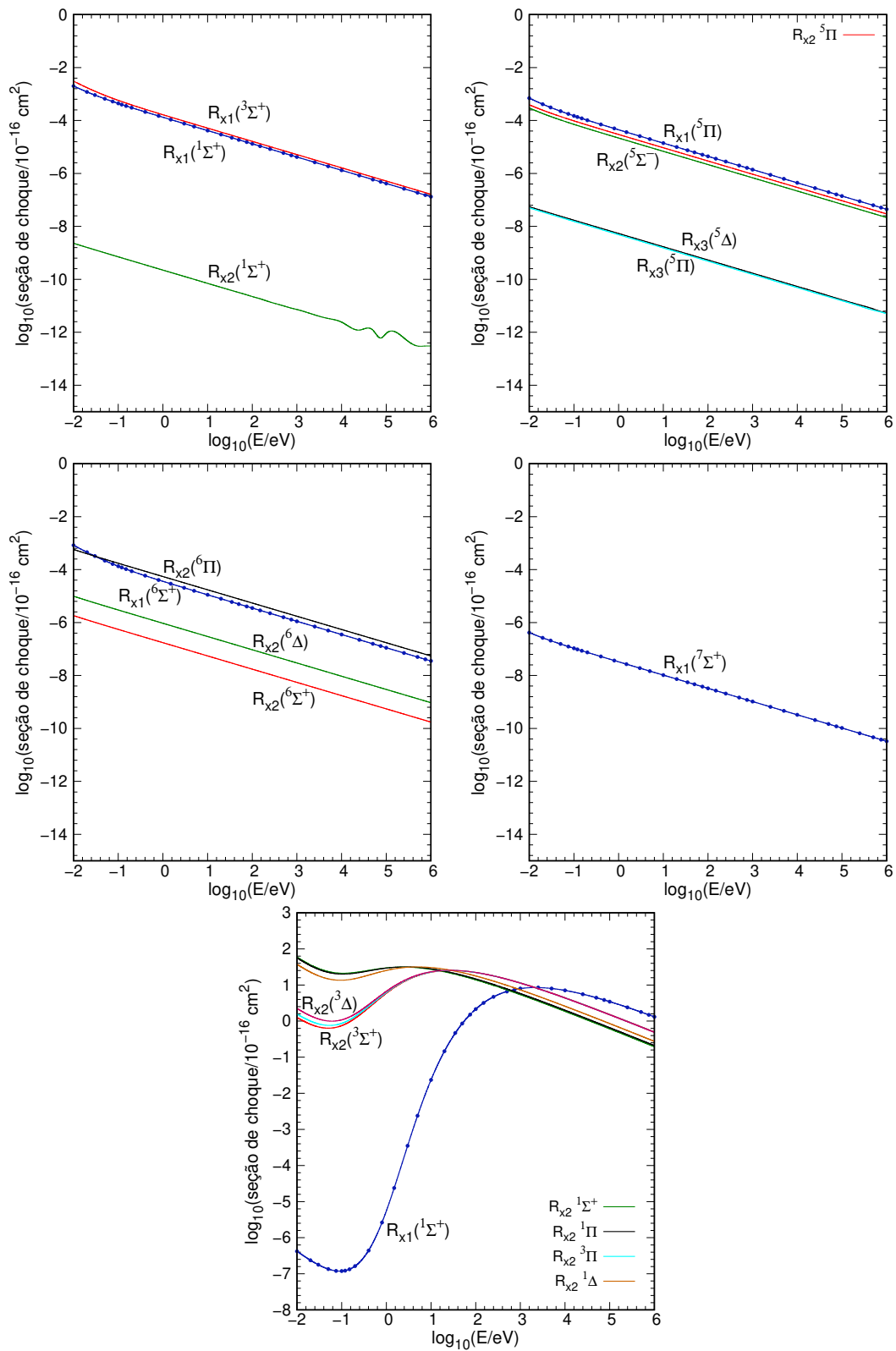


Figura 4.3: Gráficos das seções de choque em função das energias de colisão para os cinco sistemas estudados. Da esquerda para a direita e de cima para baixo:  $ScH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$ ,  $MnH^{2+}$  e  $CuH^{2+}$ .



Para o  $\text{ScH}^{2+}$  e o  $\text{VH}^{2+}$ , que foram os dois sistemas em que possíveis colisões a distâncias acima de  $30 a_0$  foram analisadas, as seções de choque relativas a tais colisões foram nulas. Isso confirma a expectativa de que a distâncias internucleares elevadas, os fragmentos estão suficientemente afastados para que não ocorram essas reações de transferência de carga. Além disso, tal constatação serve de base para justificar o porquê de alguns cruzamentos evitados que ocorrem a longas distâncias não tenham sido analisados, como o caso dos estados quintetos do  $\text{MnH}^{2+}$  e quartetos do  $\text{CrH}^{2+}$  cruzando o canal de dissociação ligado de mais baixa energia.

Ainda em relação ao  $\text{ScH}^{2+}$  e o  $\text{VH}^{2+}$ , nota-se uma diferença grande entre as ordens de grandeza das seções de choque das colisões que ocorrem na faixa de  $10\text{-}15 a_0$  e acima de  $25 a_0$ . Neste último caso, as intensidades são muito baixas, indicando baixa probabilidade de ocorrência das reações de transferência de carga via esses canais. Assim, o processo reacional desses sistemas é dominado pelas colisões que ocorrem entre  $10\text{-}15 a_0$ , de acordo com o esperado, uma vez que essas distâncias internucleares não são grandes a ponto de inviabilizá-lo.

No caso do  $\text{CrH}^{2+}$ , uma situação peculiar foi observada: a seção de choque em  $R_{x2}(^6\Pi)$  é similar à seção de choque em  $R_{x1}(^6\Sigma^+)$ , mesmo a primeira estando localizada em  $21,785 a_0$ , próximo aos demais  $R_{x2}$ . Possivelmente, este efeito observado seja espúrio, uma vez que a distância entre os pontos calculados nessa região foi de  $0,001 a_0$ . Uma distância menor entre os pontos poderia revelar que o  $\Delta U$  seja menor do que o apresentado na Tabela 4.4 e, conseqüentemente, reduziria a seção de choque em algumas ordens de grandeza. Isso também mostra que as intensidades das seções de choque são muito mais sensíveis aos valores de  $\Delta U$  do que de  $R_x$ , ainda que essa energia seja dependente da distância em que ocorre a colisão. Utilizando a equação (4.4), chega-se a um  $\Delta U = 4,47 \times 10^{-6}$  eV, condizente com os outros valores observados para o mesmo sistema. Quanto ao  $\text{MnH}^{2+}$ , as seções de choque são comparáveis às que ocorrem acima de  $20 a_0$  no  $\text{ScH}^{2+}$ ,  $\text{VH}^{2+}$  e  $\text{CrH}^{2+}$ , que já são baixas e se localizam em regiões em que não devem ocorrer as reações de transferência de carga. Sendo assim, as reações  $\text{Mn}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Mn}^+ + \text{H}^+$  devem ser pouco prováveis de ocorrer.

Todas essas quatro primeiras moléculas analisadas apresentam comportamentos similares: as seções de choque decrescem exponencialmente com a temperatura, indicando que as reações  $Y^{2+} + H \rightarrow Y^+ + H^+$  ( $Y = Sc, V, Cr, Mn$ ) são favorecidas a energias mais baixas. Como os  $\Delta U$ 's são bem baixos, se a energia cinética for alta o suficiente, os sistemas cruzam as regiões de  $R_x$  muito rápido a ponto de não haver tempo o suficiente para que a transferência de carga se proceda e haja transição entre as CEPs. Um comportamento diferente ocorre no caso do  $CuH^{2+}$ : há um decréscimo nas seções de choque entre 0.01 e 0.1 eV, seguido por um aumento (bem repentino, em  $R_{x1}(^1\Sigma^+)$ ) entre 0.1 e 10 ou 1000 eV e posterior redução nas seções de choque. Nesse caso, as reações de transferência de carga são favorecidas a energias de colisão não muito altas e nem muito baixas. Ainda assim, as intensidades das transições em  $R_{x2}$  são muito maiores do que aquelas calculadas nas outras moléculas, em todo o espectro de energias de colisão. Somente para  $R_{x1}$  as magnitudes das seções de choque começam muito pequenas, porém isso pode ser explicado pelo alto valor de  $\Delta U$ , perto de 1,9 eV. As colisões entre os estados singletos em  $R_{x2}$  se mostraram as mais prováveis a energias inferiores a 1 eV. No geral, nota-se que, para essas colisões, esses valores maiores nas seções de choque se devem às diferenças não muito grandes para  $\Delta U$ , como o caso de  $R_{x1}(^1\Sigma^+)$ , nem muito pequenas, como observado nos outros quatro sistemas. Como exemplo, tem-se o caso da colisão em  $R_{x1}(^6\Sigma^+)$  para o  $CrH^{2+}$ , que ocorre a uma distância de 9,235  $a_0$ , próxima ao  $R_{x2}(^1\Delta)$  do  $CuH^{2+}$ , em 8,822  $a_0$ . Para o composto de cromo, a separação energética no cruzamento é muito pequena, uma vez que este ocorre a uma energia próxima à do limite de dissociação do estado ligado (cerca de 0,001 eV abaixo). Para o composto de cobre, esse cruzamento ocorre em uma região em que essa diferença é maior (cerca de 0,101 eV abaixo), o que aumenta a separação energética  $\Delta U$ .

Na Figura 4.4, estão mostradas as constantes de velocidades associadas a essas seções de choque, em função da temperatura do sistema. Para o  $ScH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$  e  $MnH^{2+}$ , o comportamento é praticamente o mesmo ao observado nas seções de choque, podendo ser explicado da mesma forma. São observados, também, limites inferiores nos valores dessas constantes quando a temperatura tende ao infinito. Acima de 1000 K, praticamente todos

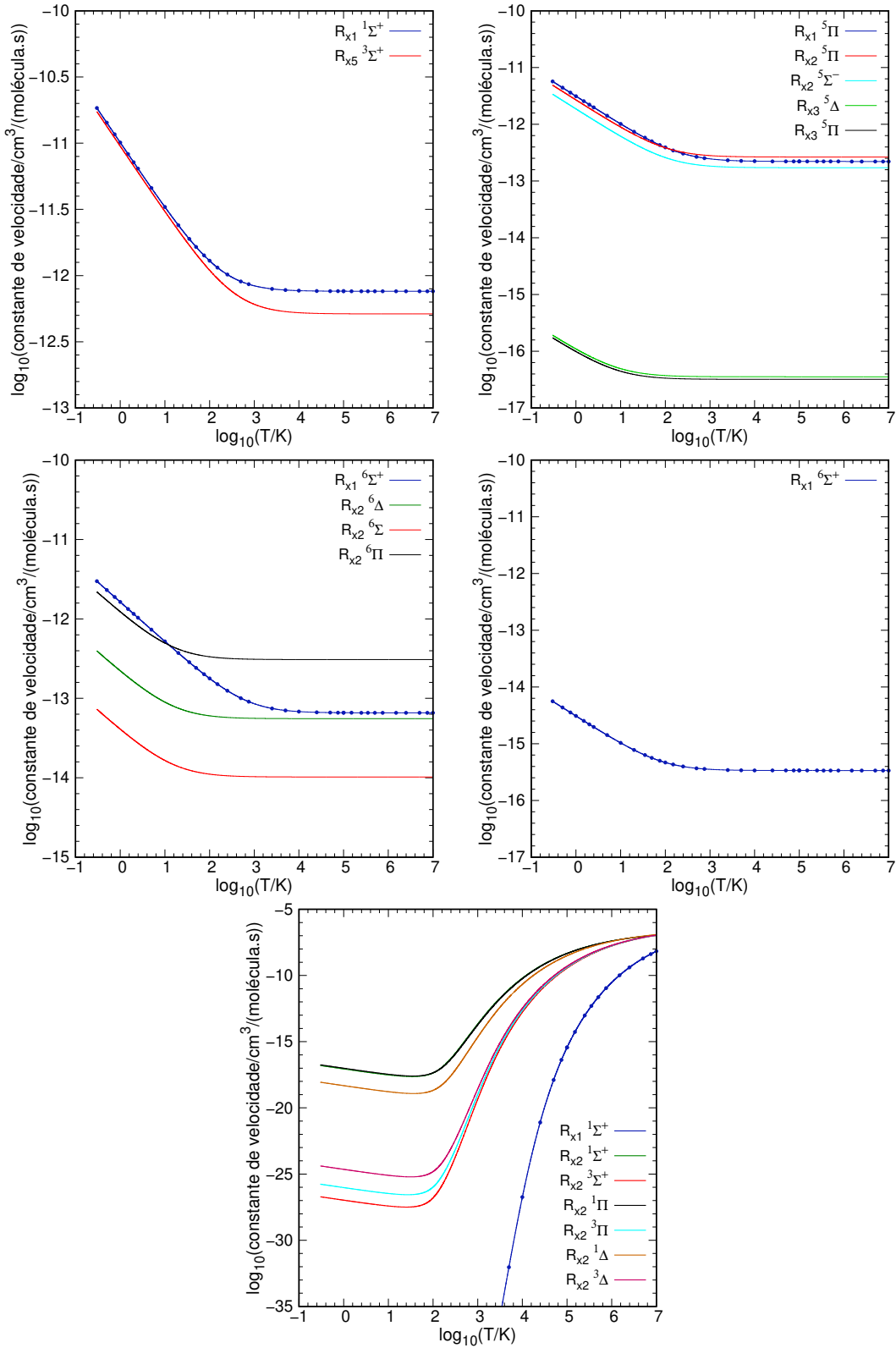


Figura 4.4: Gráficos das constantes de velocidade em função da temperatura para os cinco sistemas estudados. Da esquerda para a direita e de cima para baixo:  $\text{ScH}^{2+}$ ,  $\text{VH}^{2+}$ ,  $\text{CrH}^{2+}$ ,  $\text{MnH}^{2+}$  e  $\text{CuH}^{2+}$ .

os quatro sistemas já atingiram esse limite nas constantes de velocidade, mostrando que esses processos ocorrem mais rapidamente a baixas temperaturas. Em relação ao  $CuH^{2+}$ , o comportamento é diferente. Acima de 100 K tais constantes começam a aumentar para valores mais significativos e tendem a um limite superior a altas temperaturas, sendo que, para o  $R_{x1}(^1\Sigma^+)$ , ele é praticamente nulo a temperaturas inferiores a 10000 K. Para esse sistema, as reações de transferência de carga são favorecidas a altas temperaturas, podendo ser explicado por conta dos maiores valores de  $\Delta U$ .

Por fim, ainda que os efeitos de acoplamentos não-adiabáticos e efeitos quânticos não sejam considerados no método de Landau-Zener, as magnitudes das seções de choque podem ser obtidas de maneira acurada. Para efeito de comparação, o sistema  $SiH^{2+}$ , estudado por Bacchus-Montabonel [151] pelo método da aproximação eikonal, que inclui os acoplamentos, mas não os efeitos quânticos, mostrou comportamento similar quanto às intensidades e comportamento dos gráficos. Em relação às magnitudes das seções de choque, fazendo uma comparação com os monihidretos dicatiônicos diatômicos  $BH^{2+}$  [152],  $PH^{2+}$  [153] e  $SH^{2+}$  [154], tais valores estão próximos aos observados no  $CuH^{2+}$ . Comparando esses dicátions de elementos representativos com o  $ScH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$  e o  $MnH^{2+}$ , estes apresentaram valores várias ordens de grandeza inferiores, indicando que os processos para esses outros metais de transição possam ser cineticamente bem lentos.



# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho, estudamos os sistemas contendo metais de transição  $\text{ScS}^{2+}$ ,  $\text{VX}^{+,2+}$  ( $\text{X} = \text{Ar}, \text{Kr}$ ) e  $\text{YH}^{2+}$  ( $\text{Y} = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ), com foco principal nos dicátions e nas reações de transferência de carga. Além disso, analisamos diferentes espaços ativos usados nesses sistemas, determinando os mais apropriados e avaliando as tendências. Empregamos metodologias SA-CASSCF/MRCI+Q com bases de qualidade quártupla-zeta na obtenção das CEPs dos estados  $\Lambda + S$  associados aos estados eletrônicos de interesse. Efeitos relativísticos também foram incluídos para obtermos as CEPs dos estados  $\omega - \omega$ , com foco maior nas mudanças dos perfis energéticos em comparação aos estados não-relativísticos.

Inicialmente, como extensão do que desenvolvemos durante a Iniciação Científica, o  $\text{ScS}^{2+}$  foi estudado detalhadamente e logo identificamos a alta densidade e quantidade de estados eletrônicos como entraves para os programas computacionais usados e para as análises cinéticas. Na sequência, estudamos os sistemas  $\text{VX}^{+,2+}$  ( $\text{X} = \text{Ar}, \text{Kr}$ ), que apresentaram uma quantidade menor de estados eletrônicos, viável computacionalmente. Os dois monocátions, já conhecidos na literatura, validamos a confiabilidade da metodologia e dos nossos resultados e obtivemos novas informações até então inéditas. Além disso, descobrimos que mesmo alterações no espaço ativo, nas bases atômicas e na quantidade de estados calculados podem não ser o suficiente para contornar os problemas nas energias de alguns canais excitados dos metais de transição. Quanto aos dois dicátions, estudados pela primeira vez na literatura, constatamos as situações em que a inclusão dos canais repulsivos pode ser dispensada e, conseqüentemente, guiamos a escolha dos próximos

sistemas a fim de viabilizar os cálculos cinéticos usando o método de Landau-Zener.

Os últimos sistemas estudados,  $YH^{2+}$  ( $Y = Sc, V, Cr, Mn, Cu$ ), contemplaram as características necessárias para viabilizar os estudos espectroscópicos e cinéticos discutidos anteriormente. Os cálculos incluindo os acoplamentos spin-órbita mostraram diversos desdobramentos dos estados eletrônicos, alguns deles com diferenças de poucos  $cm^{-1}$ , aumentando substancialmente a densidade de estados eletrônicos, como no  $VH^{2+}$ . Apenas no  $CuH^{2+}$  tais desdobramentos foram relativamente maiores, alguns da ordem de  $2000\text{ cm}^{-1}$  ( $5,7\text{ kcal mol}^{-1}$ ). Em todos eles, no entanto, os estados envolvidos nas principais transições eletrônicas identificadas não foram significativamente alterados com os acoplamentos, o que sugeriu não haver mudanças bruscas nas análises espectroscópicas feitas com os respectivos estados  $\Lambda + S$ . Outros dados espectroscópicos, até então desconhecidos ou pouco documentados, desses cinco sistemas também foram calculadas com êxito.

A aplicação do método de Landau-Zener nos dicátions dos monohidretos estudados confirmou que as seções de choque calculadas nos sistemas  $ScH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$  e  $MnH^{2+}$  foram relativamente baixas, com  $\Delta U$ 's pequenos. Os cruzamentos que ocorreram nas distâncias entre  $9-20\text{ a}_0$  foram muito mais prováveis que os demais e devem corresponder por quase toda a contribuição nas seções de choque totais em cada sistema, de modo que colisões acima de  $20\text{ a}_0$  puderam ser desprezadas. Somente o  $CuH^{2+}$  mostrou colisões com probabilidades bem maiores, em razão dos valores expressivos de  $\Delta U$ . A comparação do  $CrH^{2+}$  e do  $CuH^{2+}$  evidenciou que essa diferença de energia não é um parâmetro somente dependente da posição do  $R_x$ , conforme uma das opções implementadas no programa LZRATE considerava.

O trabalho foi bem sucedido quanto à caracterização da estrutura eletrônica de diversos sistemas diatômicos contendo metais de transição usando metodologias no estado da arte, corroborando estudos existentes e podendo auxiliar futuros trabalhos teóricos e experimentais relacionados. Os estudos cinéticos também devem auxiliar futuros trabalhos envolvendo processos de transferência de carga e espectroscopia dos compostos com metais de transição, visto a sua complexidade de investigação tanto teórica quanto experimental.

# Referências Bibliográficas

- [1] S. Falcinelli, F. Fernandez-Alonso, K.S. Kalogerakis e R. N. Zare, *Mass spectrometric detection of alkaline earth monohalide dications*. *Molecular Physics*, **88** (1996), 663-672.
- [2] H. Sabzyan, E. Keshavarz e Z. Noorisafa, *Diatomic dications and dianions*. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **11** (2014), 871-945.
- [3] S. D. Price, *Coincidence studies of the bond-forming reactivity and reaction dynamics of molecular dications*. *International Journal of Mass Spectrometry*, **260** (2007), 1-19.
- [4] P. Milko, D. Schröder, H. Schwarz e J. Roithová, *General trends in dissociations of medium-sized hydrocarbon dications*. *International Journal of Mass Spectrometry*, **277** (2008), 107-112.
- [5] S. D. Price e J. Roithová, editores convidados, volume temático sobre o tema “Multiply charged ions in the gas phase”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011), 18251-18252.
- [6] D. Schröder e H. Schwarz, *Generation, Stability, and Reactivity of Small, Multiply Charged Ions in the Gas Phase*. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103** (1999), 7385-7394.
- [7] D. Mathur, *Structure and dynamics of molecules in high charge states*. *Physics Reports*, **391** (2004), 1-118.
- [8] S. D. Price, J. D. Fletcher, F. E. Gossan e M. A. Parkes, *Bimolecular reactions of the*



- dications and trications of atoms and small molecules in the gas-phase*. International Reviews in Physical Chemistry, **36** (2017), 145-183.
- [9] M. Kolbuszewski e J. S. Wright, *Thermodynamically stable diatomic dications:  $MgN^{2+}$ ,  $MgO^{2+}$ ,  $MgF^{2+}$  and  $MgNe^{2+}$* . Chemical Physics Letters, **218** (1994), 338-342.
- [10] T. V. Alves, W. Hermoso, K. Franzreb e F. R. Ornellas, *Calcium-containing diatomic dications in the gas phase*. Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (2011), 18297-18306.
- [11] J. Fišer, K. Franzreb, J. Lorincik e P. Williams, *Oxygen-Containing Diatomic Dications in the Gas Phase*. European Journal of Mass Spectrometry, **15** (2009), 315-324.
- [12] R. Linguerri, M. Hochlaf, M.-C. Bacchus-Montabonel e M. Desouter-Lecomte, *Characterization of the  $MgO^{2+}$  dication in the gas phase: electronic states, spectroscopy and atmospheric implications*. Physical Chemistry Chemical Physics, **15** (2013), 824-831.
- [13] V. Brites, F. Le Quéré e C. Léonard, *Ab initio investigations on the  $CaO^{2+}$  dication*. Computational and Theoretical Chemistry, **1052** (2015), 1-5.
- [14] L. G. dos Santos, K. Franzreb e F. R. Ornellas, *Thermodynamically stable diatomic dications: The cases of  $SrO^{2+}$  and  $SrH^{2+}$* . The Journal of Chemical Physics, **148** (2018), 124306-124316.
- [15] G. F. de Melo, F. R. Ornellas, *The thermodynamic stability of strontium monohalides dications: A theoretical exploration of the electronic states and spectroscopic parameters of  $SrF^{2+}$  and  $SrCl^{2+}$* . Chemical Physics Letters, **712** (2018), 118-122.
- [16] G. F. de Melo, F. R. Ornellas, *A high-level theoretical characterization of the electronic states and spectroscopic parameters of  $SrBr^{2+}$  and  $SrI^{2+}$ , and thermodynamic stability in the family of strontium monohalides dications*. Chemical Physics Letters, **722** (2019), 12-17.

- [17] F. Liu, M. R. Press, S. N. Khanna, P. Jena, *Stability of Doubly Charged Transition-Metal Dimers*. Physical Review Letters, **59** (1987), 2562-2565.
- [18] R. P. Diez, J. A. Alonso, *Electronic metastable bound states of  $Mn_2^{2+}$  and  $Co_2^{2+}$* . Chemical Physics Letters, **372** (2003), 82-89.
- [19] R. P. Diez, J. A. Alonso, *Theoretical evidence of bound metastable states in the doubly ionized nickel dimer  $Ni_2^{2+}$* . Chemical Physics Letters, **332** (2000), 481-486.
- [20] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *The electronic structure of the dizincocene core*. Chemical Physics, **327** (2006), 283-290.
- [21] K. L. Kunze, J. F. Harrison, *Electronic structure of the thermodynamically stable dication  $ScN^{2+}$  and related molecules*. The Journal of Chemical Physics, **95** (1991), 6418-6420.
- [22] S. Petrie,  *$ScF^{2+}$  and  $ScHe^{3+}$ : two highly-charged episodes from the gas-phase adventures of scandium*. Chemical Physics Letters, **399** (2004), 475-479.
- [23] G. Ortiz, P. Ballone, *Metastability of doubly charged transition-metal dimers in density-functional theory*. Physical Review B, **44** (1991), 5881-5884.
- [24] Q. Li, Z. Zhu, H. Wang, G. Liang, *Potential energy function for  $PuO_2^+$ ,  $PuH^{2+}$  and  $PuN^{2+}$  ions*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, **578** (2002), 177-180.
- [25] K. Franzreb, R. P. Diez, J. A. Alonso, *Observation of  $Zr_2^{2+}$ ,  $Cd_2^{2+}$ ,  $Hf_2^{2+}$ ,  $W_2^{2+}$ , and  $Pt_2^{2+}$  in the gas phase*. The Journal of Chemical Physics, **130** (2009), 144312-144318.
- [26] V. Brites, K. Franzreb, M. Hochlaf, *Metastable  $ClO^{2+}$  and  $ClO^{3+}$  ions in the gas phase: a combined theoretical and mass spectrometric investigation*. Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (2011), 18315-18321.
- [27] D. Schröder, J. N. Harvey, H. Schwarz, *Long-Lived, Multiply Charged Diatomic  $TiF^{n+}$  Ions ( $n = 1-3$ )*. The Journal of Physical Chemistry A, **102** (1998), 3639-3642.

- [28] D. Schröder, M. Engeser H. Schwarz, J. N. Harvey, *Energetics of the Ligated Vanadium Dications  $VO^{2+}$ ,  $VOH^{2+}$ , and  $[V,O,H_2]^{2+}$* . ChemPhysChem, **3** (2002), 584-591.
- [29] D. Schröder, S. Bärsch, H. Schwarz, *Redox properties of charged and neutral iron chlorides  $FeCl_m^n$  ( $m = 1-3$ ;  $n = -1, 0, +1, \text{ and } +2$ )*. International Journal of Mass Spectrometry, **192** (1999), 125-139.
- [30] N. R. Walker, R. R. Wright, P. E. Barran, H. Cox, A. J. Stace, *Unexpected stability of  $[Cu.Ar]^{2+}$ ,  $[Ag.Ar]^{2+}$ ,  $[Au.Ar]^{2+}$ , and their larger clusters*. The Journal of Chemical Physics, **114** (2001), 5562-5567.
- [31] R. P. Diez, K. Franzreb, J. A. Alonso, *The diatomic dication  $CuZn^{2+}$  in the gas phase*. The Journal of Chemical Physics, **135** (2011), 034306-034310.
- [32] P. P. Radi, G. von Helden, M. T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *Observation of small doubly charged niobium clusters*. Chemical Physics Letters, **179** (1991), 531-538.
- [33] T. T. Tsong, *Observation of doubly charged diatomic cluster ions of a metal*. The Journal of Chemical Physics, **85** (1986), 639-640.
- [34] K. Franzreb, R. C. Sobers Jr, J. Lörincik, P. Williams, *Formation of doubly positively charged diatomic ions of  $Mo_2^{+2}$  produced by  $Ar^+$  sputtering of an Mo metal surface*. The Journal of Chemical Physics, **120** (2004), 7983-7986.
- [35] P. F. Bernath, *Spectra of atoms and molecules*. 2<sup>a</sup> ed. Oxford University Press, 2005, p. 325.
- [36] V. Brites, K. Franzreb, J. N. Harvey, S. G. Sayres, M. W. Ross, D. E. Blumling, A. W. Castleman Jr, M. Hochlaf, *Oxygen-containing gas-phase diatomic trications and tetracations:  $ReO^{z+}$ ,  $NbO^{z+}$  and  $HfO^{z+}$  ( $z = 3, 4$ )*. Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (2011), 15233-15243.
- [37] W. A. Saunders, *Charge exchange and metastability of small multiply charged gold clusters*. Physical Review Letters, **62** (1989), 1037-1040.

- [38] G. Durand, F. Spiegelmann, A. Bernier, *Electronic structure of doubly charged dimers  $Mg_2^{2+}$  and  $Hg_2^{2+}$* . Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, **20** (1987), 1161-1174.
- [39] H. Ito, T. Sakurai, T. Matsuo, T. Ichihara, I. Katakuse, *Observation of doubly charged mercury cluster ions  $Hg_n^{2+}$ ,  $n=1-10$  using secondary ion mass spectrometry*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, **40** (1997), 102-104.
- [40] D. Schröder, H. Schwarz, J. N. Harvey,  *$LaO^+$ : A Diatomic Cation with a Sizable Proton Affinity upon Generation of the  $LaOH^{2+}$  Dication*. The Journal of Physical Chemistry A, **104** (2000), 11257-11260.
- [41] J. K. Gibson, R. G. Haire, M. Santos, A. P. de Matos, J. Marçalo, *Gas-Phase Oxidation of  $Cm^+$  and  $Cm^{2+}$  – Thermodynamics of Neutral and Ionized  $CmO$* . The Journal of Physical Chemistry A, **112** (2008), 11373-11381.
- [42] J. F. Harrison, *Electronic structure of diatomic molecules composed of a first-row transition metal and main-group element (h-f)*. Chemical Reviews, **100** (2000), 679-716.
- [43] D. R. Bates e B. L. Moiseiwitsch. *Proceedings of the Physical Society. Section A Inelastic Heavy Particle Collisions Involving the Crossing of Potential Energy Curves I: Charge transfer from H atoms to  $Be^{2+}$ ,  $Si^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  ions*. Proceedings of the Physical Society. Section A, **67** (1954), 805-812.
- [44] A. Dalgarno, *Inelastic Heavy-Particle Collisions Involving the Crossing of Potential Energy Curves II: Charge Transfer from H-atoms to  $Al^{3+}$ ,  $B^{2+}$ ,  $Li^{2+}$  and  $Al^{2+}$* . Proceedings of the Physical Society. Section A, **67** (1954), 1010-1017.
- [45] Z. Herman, *Dynamics of charge transfer and chemical reactions of doubly-charged ions at low collision energies*. International Reviews in Physical Chemistry, **15** (1996), 299-324.
- [46] M. C. Bacchus-Montabonel, *Double-electron-capture processes in  $B^{4+} + He$  collisions*. Physical Review A, **53** (1996), 3667-3670.

- [47] M. C. Bacchus-Montabonel, *Radiative and collisional processes in space chemistry*. Rendiconti lincei. Scienze fisiche e naturali, **22** (2011), 95-103.
- [48] L. F. Errea, L. Méndez e A. Riera, *On the choice of translation factors for approximate molecular wavefunctions*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, **15** (1982), 101-110.
- [49] N. Vaeck, M. Desouter-Lecomte e J. Liévin *Non-adiabatic wavepacket dynamics for charge-exchange processes in ion-atom collisions: application to  $C^{4+} + H$* . Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **32** (1999), 409-428.
- [50] A. Jorge, C. Illescas, L. Méndez, *Classical and semiclassical calculations of state-selective cross sections for electron capture and excitation in  $Be^{4+} + H(2s)$  collisions*. Physical Review A, **105** (2022), 012811-012821.
- [51] J. G. F. Romeu, A. R. Belinassi e F. R. Ornellas, *Transition moments, radiative transition probabilities, and radiative lifetimes for the band systems  $A \ ^2\Pi - X \ ^2\Sigma^+$ ,  $B \ ^2\Sigma^+ - X \ ^2\Sigma^+$ , and  $A \ ^2\Pi - A' \ ^2\Delta$  of scandium monosulfide,  $ScS$* . Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **211** (2018), 44-49.
- [52] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, 2017.
- [53] D. B. Cook. *Handbook of Computational Chemistry*. Oxford University Press, 1998.
- [54] N. H. Morgon e K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [55] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. 2<sup>a</sup> ed. Dover Publications, 2001.
- [56] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [57] M. Born e R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, **389** (1927), 457-484.

- [58] M. Born e K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954.
- [59] J. C. Slater, *The Theory of Complex Spectra*. The Physical Review, **34** (1929), 1293-1322.
- [60] D. R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **24** (1928), 89-110.
- [61] J. C. Slater, *The Self Consistent Field and the Structure of Atoms*. The Physical Review, **32** (1928), 339-348.
- [62] J. A. Gaunt, *A Theory of Hartree's Atomic Fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **24** (1928), 328-342.
- [63] V. A. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, **61** (1930), 126-148.
- [64] J. C. Slater, *Note on Hartree's Method*. The Physical Review, **35** (1930), 210-211.
- [65] C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Reviews of Modern Physics, **23** (1951), 69-89.
- [66] G. G. Hall, *The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **205** (1951), 541-552.
- [67] T. H. Dunning, Jr, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. The Journal of Chemical Physics, **90** (1989), 1007-1023.
- [68] S. R. Langhoff e E. R. Davidson, *Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule*. International Journal of Quantum Chemistry, **8** (1974), 61-72.

- [69] J. Frenkel. *Wave Mechanics, Advanced General Theory*. Oxford University Press, 1934.
- [70] D. R. Hartree, W. Hartree e B. Swirles, *Self-consistent field, including exchange and superposition of configurations, with some results for oxygen*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **238** (1939), 229-247.
- [71] G. Das e A. C. Wahl, *Extended Hartree—Fock Wavefunctions: Optimized Valence Configurations for  $H_2$  and  $Li_2$ , Optimized Double Configurations for  $F_2$* . The Journal of Chemical Physics, **44** (1966), 87-96.
- [72] R. Shepard. The Multiconfiguration Self-Consistent Field Method. *In: K. P. Lawley. Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II*. John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- [73] B. O. Ross. The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations. *In: K. P. Lawley. Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II*. John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- [74] H.-J. Werner. Matrix-Formulated Direct Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multiconfiguration Reference Configuration-Interaction Methods. *In: K. P. Lawley. Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II*. John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- [75] H.-J. Werner e W. Meyer, *A quadratically convergent multiconfiguration-self-consistent field method with simultaneous optimization of orbitals and CI coefficients*. The Journal of Chemical Physics, **73** (1980), 2342-2356.
- [76] H.-J. Werner e W. Meyer, *A quadratically convergent MCSCF method for the simultaneous optimization of several states*. The Journal of Chemical Physics, **74** (1981), 5794-5801.
- [77] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, 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, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neil, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang e A. Wolf, MOLPRO, versão 2010.1, um pacote de programas *ab initio* (2010).
- [78] H.-J. Werner and P. J. Knowles, *An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method*. The Journal of Chemical Physics, **89** (1988), 5803-5814.
- [79] P. J. Knowles and H.-J. Werner, *An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations*. Chemical Physics Letters, **145** (1988), 514-522.
- [80] K. Balasubramanian. *Relativistic Effects in Chemistry Part A: Theory and Techniques*. Wiley-Interscience, 1997.
- [81] K. G. Dyall e K. Fægri Jr. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford University Press, 2007.
- [82] P. A. M. Dirac, *The quantum theory of the electron*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **117** (1928), 610-624.
- [83] H. A. Bethe. *Splitting of Terms in Crystals: Complete English Translation*. *Ann. Phys.*, **3**, 133 (1929). Traduzido por Consultants Bureau, New York.
- [84] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles e P. Palmieri, *Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions*. Molecular Physics, **98** (2000), 1823-1833.
- [85] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*. 2<sup>a</sup> ed. Van Nostrand Reinhold, Nova York, 1950.
- [86] D. A. McQuarrie. *Quantum chemistry*. 2<sup>a</sup> ed. University Science Books, 2008.



- [87] I. N. Levine. *Quantum chemistry*. 7<sup>a</sup> ed. Pearson, 2014.
- [88] P. W. Atkins e R. S. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. 5. ed. Oxford University Press, 2011.
- [89] E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen e R. W. Nicholls, *Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra*. Journal of Molecular Spectroscopy, **80** (1980), 249-256.
- [90] M. Larsson, *Conversion formulas between radiative lifetimes and other dynamical variables for spin-allowed electronic transitions in diatomic molecules*. Astronomy and Astrophysics, **128** (1983), 291-298.
- [91] L. D. Landau, *A theory of energy transfer on collisions* (Zur Theorie der Energieübertragung bei Stößen). Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, **1** (1932), 52-59.
- [92] C. Zener, *Non-adiabatic crossing of energy levels*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **137** (1932), 696-702.
- [93] E. C. G. Stueckelberg, *Theory of Inelastic Collisions between Atoms*. Helvetica Physica Acta, **5** (1932), 369-423.
- [94] B. H. Bransden e M. R. C. McDowell. *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions*. Oxford University Press, 1992.
- [95] Bienstock, S, *A program for the calculation of Landau-Zener cross sections and rate coefficients*. Computer Physics Communications, **29** (1983), 333-339.
- [96] P. Szabó, S. Góger e M. Gustafsson, *Formation of the BeH<sup>+</sup> and BeD<sup>+</sup> Molecules in Be<sup>+</sup> + H/D Collisions Through Radiative Association*. Frontiers in Astronomy and Space Sciences, **8** (2021), 704953.
- [97] A. Dalgarno, M. L. Du e J. H. You, *The radiative association of C and O and C<sup>+</sup> and O*. The Astrophysical Journal, **349** (1990), 675-677.

- [98] K. L. Kunze e J. F. Harrison, *Electronic and geometric structures of the metal nitride cations  $ScN^+$ ,  $TiN^+$ ,  $VN^+$ , and  $CrN^+$* . The Journal of Physical Chemistry, **95** (1989), 2983-2997.
- [99] K. L. Kunze e J. F. Harrison, *Electronic and geometric structures of several states of diatomic Scandium nitride*. Journal of the American Chemical Society, **112** (1990), 3812-3825.
- [100] D. J. D. Wilson, C. J. Marsden e E. I. V. Nagy-Felsobuki, *Ab Initio Structures and Stabilities of Doubly Charged Diatomic Metal Helides for the First Row Transition Metals*. The Journal of Chemical Physics A, **106** (2002), 7348-7354.
- [101] D. J. D. Wilson, C. J. Marsden e E. I. V. Nagy-Felsobuki, *Ab initio structures and stabilities of  $HeTM^{3+}$  ( $TM=Sc-Cu$ )*. Chemical Physics, **284** (2002), 555-563.
- [102] D. J. D. Wilson, C. J. Marsden e E. I. V. Nagy-Felsobuki, *Ab initio calculations on first row transition metal hydrides  $TMH^{n+}$  and helides  $TMHE^{(n+1)+}$  ( $TM = Sc-Cu$ ,  $n = 0-2$ )*. Physical Chemistry Chemical Physics, **5** (2003), 252-258.
- [103] J. Klos, M. F. Rode, J. E. Rode, G. Chalasinski e M. M. Szczesniak, *Interactions of transition metal atoms with He*. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, **31** (2004), 429-437.
- [104] J. F. Harrison e P. S. Christopher, *Electronic structure of the dipositive transition metal hydrides  $ScH^{2+}$ ,  $TiH^{2+}$ ,  $VH^{2+}$ ,  $CrH^{2+}$  and  $MnH^{2+}$* . Molecular Physics, **96** (1999), 31-42.
- [105] R. T. Tuenge, F. Laabs e H. F. Franzen, *The high temperature vaporization of defect scandium monosulfide*. Journal of Chemical Physics, **65** (1976), 2400-2406.
- [106] N. S. McIntyre, K. C. Lin e W. Weltner Jr., *ESR and Optical Spectra of the  $ScS$  and  $YS$  Molecules*. The Journal of Chemical Physics, **56** (1972), 5576-5583.
- [107] R. Stringat e B. Fenot, *Observation and vibrational study of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma$  and  $B^2\Sigma-X^2\Sigma$  transitions of  $ScS$* . Canadian Journal of Physics, **54** (1976), 2293-2294.

- [108] B. Fenot, J. L. Femenias e R. Stringat, *Electronic Structure and Spectroscopic Studies of the Molecule ScS*. Journal of Molecular Spectroscopy, **78** (1979), 40-50.
- [109] T. C. Steimle, A. J. Marr e D. M. Goodridge, *Dipole moments and hyperfine interactions in scandium monosulfide, ScS*. The Journal of Chemical Physics, **107** (1997), 10406-10414.
- [110] J. Gengler, J. Chen, T. C. Steimle, R. S. Ram e P. F. Bernath, *A study of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  and  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  band systems of scandium monosulfide, ScS, using Fourier transform emission spectroscopy and laser excitation spectroscopy*. Journal of Molecular Spectroscopy, **237** (2006), 36-45.
- [111] J. Jonsson, B. Lindgren e A. G. Taklif, *Laboratory spectra of gaseous zirconium sulphide (ZrS)*. Astronomy and Astrophysics, **246** (1991), L67-L68.
- [112] J. Jonsson, O. Launila e B. Lindgren, *Titanium sulphide in the spectra of stellar atmospheres*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, **258** (1992), 49-51.
- [113] J. G. F. Romeu e F. R. Ornellas, *Electronic states, spectroscopic parameters, transition probabilities, and radiative lifetimes of the scandium monosulfide cation, ScS<sup>+</sup>: A theoretical contribution*. Computational and Theoretical Chemistry, **1158** (2019), 29-35.
- [114] J. G. F. Romeu e F. R. Ornellas, *Electronic structure, spectroscopic properties, and bonding in a thermodynamically stable transition metal-containing diatomic dication: The case of ScS<sup>2+</sup>*. Chemical Physics Letters, **754** (2020), 137706-137711.
- [115] A. Kramida, Yu. Ralchenko e J. Reader, and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2015, December 4]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [116] H.-J. Werner e P. J. Knowles. *An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions*. Chemical Physics Letters, **115** (1985), 259-267.

- [117] P. J. Knowles e H.-J. Werner. *A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence*. The Journal of Chemical Physics, **82** (1985), 5053-5063.
- [118] N. Balabanov e K. A. Peterson, *Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn*. The Journal of Chemical Physics, **123** (2005), 064107-064121.
- [119] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson e T. H. Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton*. The Journal of Chemical Physics, **110** (1999), 7667-7676.
- [120] E. R. Davidson e D. W. Silver, *Size consistency in the dilute helium gas electronic structure*. Chemical Physics Letters, **52** (1977), 403-406.
- [121] H.-J. Werner, M. Kállay e J. Gauss, *The barrier height of the  $F + H_2$  reaction revisited: Coupled-cluster and multireference configuration-interaction benchmark calculations*. The Journal of Chemical Physics, **128** (2008), 034305-0343012.
- [122] F. R. Ornellas, F. B. C. Machado e O. Roberto-Neto, *A theoretical study of the molecules  $BeF$  and  $BeF^+$  in their lowest-lying electronic states*. Molecular Physics, **77** (1992), 1169-1185.
- [123] F. R. Ornellas, O. Roberto-Neto, A. C. Borin e F. B. C. Machado, *On the low-lying electronic states of the molecule  $BeN$* . The Journal of Chemical Physics, **95** (1991), 9086-9093.
- [124] A. C. Borin e F. R. Ornellas, *The lowest triplet and single electronic states of the molecule  $SO$* . Chemical Physics, **247** (1999), 351-364.
- [125] A. C. Borin e F. R. Ornellas, *A theoretical description of the ion  $BeC^+$  and the photoelectron spectrum of  $BeC$* . Chemical Physics, **184** (1994), 59-66.
- [126] W. T. Zemke e W. C. Stwalley. *Program Intensity*. QCPE Bulletin, **4** (1981), 79-80.

- [127] G. Knizia, *Intrinsic Atomic Orbitals: An Unbiased Bridge between Quantum Theory and Chemical Concepts*. Journal of Chemical Theory and Computation, **9** (2013), 4834-4843.
- [128] P. Knowles, *Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions*. The Journal of Chemical Physics, **99** (1993), 5219-5227; veja errata, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000), 3106-3107.
- [129] J. D. Watts, J. Gauss e R. J. Bartlett, *Coupledcluster methods with noniterative triple excitations for restricted openshell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients*. The Journal of Chemical Physics, **98** (1993), 8718-8733.
- [130] D. Lessen e P. J. Brucat, *Characterization of transition metal-rare-gas cations:  $VAr^+$  and  $VKr^+$* . The Journal of Chemical Physics, **91** (1989), 4522-4530.
- [131] T. Hayes, D. Bellert, T. Buthelezi e P. J. Brucat, *The bond length of  $VAr^+$* . Chemical Physics Letters, **287** (1998), 22-28.
- [132] M. A. Maltsev, A. N. Kulikov e I. V. Morozov, *Thermodynamic properties of vanadium and cobalt argide ions,  $VAr^+$  and  $CoAr^+$* . Journal of Physics: Conference Series, **774** (2016), 012023-012029.
- [133] T. M. Witte e R. S. Houk, *Metal argide ( $MAr^+$ ) ions are lost during ion extraction in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, **69** (2012), 25-31.
- [134] H. Partridge, C. W. Bauschlicher Jr. e S. R. Langhoff, *Theoretical study of metal ions bound to helium, neon, and argon*. The Journal of Chemical Physics, **96** (1992), 5350-5355.
- [135] H. Partridge e C. W. Bauschlicher Jr., *Theoretical Study of the Low-Lying States of  $TiHe^+$ ,  $TiNe^+$ ,  $TiAr^+$ ,  $VAr^+$ ,  $CrHe^+$ ,  $CrAr^+$ ,  $FeHe^+$ ,  $FeAr^+$ ,  $CoHe^+$ , and  $CoAr^+$* . The Journal of Chemical Physics, **98** (1994), 2301-2306.

- [136] J. G. F. Romeu e F. R. Ornellas, *Characterizing electronic states and spectra in transition metal-rare gas diatomic cations: The cases of VAr<sup>+</sup> and VKr<sup>+</sup>*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **277** (2022), 107959-107968.
- [137] D. E. Woon e T. H. Dunning, Jr., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon*. The Journal of Chemical Physics, **98** (1993), 1358-1371.
- [138] M. Pezzella, S. N Yurchenko, J. Tennyson, *A method for calculating temperature-dependent photodissociation cross sections and rates*. Physical Chemistry Chemical Physics, **23** (2021), 16390-16400.
- [139] S. N Yurchenko, L. Lori, J. Tennyson, A. V. Stoliarov, *Duo: a general program for calculating spectra of diatomic molecules*. Computer Physics Communications, **202** (2016), 262-275.
- [140] N. Aristov e P. B. Armentrout, *Collision-induced dissociation of vanadium monoxide ion*. The Journal of Physical Chemistry, **90** (1986), 5135-5140.
- [141] J. Takahashi, K. Kawakami, H. Otsuka e H. Fujii, *Atom probe analysis of titanium hydride precipitates*. Ultramicroscopy, **109** (2009), 568-573.
- [142] C. W. Bauschlicher e S. Langhoff, *Theoretical study of the bonding in molecular transition-metal cations*. International Reviews in Physical Chemistry, **9** (1990), 149-185.
- [143] R. F. Wing, J. Cohen e J. W. Brault, *Confirmation of the presence of iron hydride in sunspots and cool stars*. Astrophysical Journal, **216** (1977), 659-664.
- [144] R. E. S. Clegg e D. L. Lambert, *On the identification of FeH and CeO in S stars*. Astrophysical Journal, **226** (1978), 931-936.
- [145] H. L. Nordh, B. Lindgren e R. F. Wing, *A proposed identification of FeH in the spectra of M dwarfs and S stars*. Astronomy and Astrophysics, **56** (1977), 1-6.

- [146] R. Thissen, O. Witasse, O. Dutuit, C. Simon Wedlung, G. Gronoff e J. Lilensten, *Doubly-charged ions in the planetary ionospheres: a review*. Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (2011), 18264-18287.
- [147] J. Lilensten, C.S. Wedlung, M. Barthélémy, R. Thissen, D. Ehrenreich, G. Gronoff e O. Witasse, *Dications and thermal ions in planetary atmospheric escape*. Icarus, **222** (2013), 169-173.
- [148] S. Falcinelli, F. Pirani, M. Alagia, L. Schio, R. Richter, S. Stranges, N. Balucani e F. Vecchiocattivi, *Molecular Dications in Planetary Atmospheric Escape*. Atmosphere, **7** (2016), 112-123.
- [149] S. Falcinelli, F. Pirani, M. Alagia, L. Schio, R. Richter, S. Stranges e F. Vecchiocattivi, *The escape of  $O^+$  ions from the atmosphere: An explanation of the observed ion density profiles on Mars*. Chemical Physics Letters, **666** (2016), 1-6.
- [150] R. A. Kendall, T. H. Dunning e R. J. Harrison, *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*. The Journal of Chemical Physics, **96** (1992), 6796-6806.
- [151] M. C. Bacchus-Montabonel, *Charge transfer recombination of  $Si^{2+}$  ions from atomic hydrogen*. Chemical Physics, **237** (1998), 245-250.
- [152] P. Honvault, M. C. Bacchus-Montabonel e M. Druetta, *Ab initio molecular treatment of electron capture processes in the  $B^{2+} + H$  collision*. Molecular Physics, **91** (1997), 223-228.
- [153] M. C. Bacchus-Montabonel e Y. S. Tergiman *Charge transfer processes induced by collision of phosphorus  $P^{2+}$  ions with atomic hydrogen*. Chemical Physics Letters, **422** (2006), 122-126.
- [154] M. C. Bacchus-Montabonel, K. Amezian *Charge transfer in  $S^{2+} + H$  collisions at intermediate energy*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, **25** (1993), 323-326.

# Súmula Curricular

## Dados Pessoais

- Nome: João Gabriel Farias Romeu
- Data de nascimento e local: 15/05/1995 – São Paulo – São Paulo

## Educação

- EMEF Carlos de Andrade Rizini, Ensino Fundamental, São Paulo – SP, 2010.
- Colégio Santa Maria, Ensino Médio, São Paulo – SP, 2013.
- Universidade de São Paulo, Bacharelado em Química, São Paulo – SP, 2017.
- Universidade de São Paulo, Licenciatura em Química, São Paulo – SP, 2018.
- Universidade de São Paulo, Bacharelado em Física, São Paulo – SP, 2022.

## Formação Complementar

- 3<sup>a</sup> Escola de Química Computacional, FFCLRP – USP, Ribeirão Preto – SP, 2017.
- 7<sup>a</sup> Escola de Química Computacional, FFCLRP – USP, online, 2022.

## Congressos, Simpósios, Eventos e Olimpíadas

- XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2021.
- XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2019.
- Configuring Interactions: Computational Chemistry in São Paulo, 2019.
- XIX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2017.
- 34<sup>a</sup> Semana da Química – ”Da alquimia à ficção”, 2017.
- 40<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2017.



- 46th World Chemistry Congress (IUPAC), 2017.
- XXXV Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2017.
- 32<sup>a</sup> Semana da Química – ”Da alquimia à ficção”, 2015.
- 31<sup>a</sup> Semana da Química – ”Da alquimia à ficção”, 2014.
- 30<sup>a</sup> Semana da Química – ”Da alquimia à ficção”, 2013.
- Olimpíada de Química do Estado de São Paulo. OQSP 2012 – Um mundo melhor com a química, 2012.

### Ocupação

- Bolsista de Iniciação Científica, FAPESP (2016/04698-0), 06/2016 – 11/2017.
- Bolsista de Doutorado, CNPq (142286/2018-4), 07/2018 – 10/2018.
- Bolsista de Doutorado Direto, FAPESP (2018/14845-6), 11/2018 – 12/2022.

### Artigos Publicados

- **J. G. F. Romeu**, F. R. Ornellas, ”Characterizing electronic states in metal-rare gas diatomic dications: The cases of  $VAr^{2+}$  and  $VKr^{2+}$ ”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. Aceito para publicação.
- **J. G. F. Romeu**, G. F. de Melo, F. R. Ornellas, ”Characterizing electronic states and spectra in transition metal-rare gas diatomic cations: The cases of  $VAr^+$  and  $VKr^+$ ”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **277**, 107959 (2022).
- **J. G. F. Romeu**, F. R. Ornellas, ”Electronic structure, spectroscopic properties, and bonding in a thermodynamically stable transition metal-containing dication: The case of  $ScS^{2+}$ ”, *Chem. Phys. Lett.* **754**, 137706 (2020).
- M. Giordan, G. S. Gomes, I. L. A. Dourado, **J. G. F. Romeu**. ”A Polêmica da Fosfoetanolamina no Ensino de Química: Articulações entre o Planejamento de Ensino e a Comunicação Científica”. *Quím. Nova Esc.*, **41**, 327 (2019).

- **J. G. F. Romeu**, F. R. Ornellas, "Electronic states, spectroscopic parameters, transition probabilities, and radiative lifetimes of scandium monosulfide cation,  $\text{ScS}^+$ : A theoretical contribution", *Comput. Theor. Chem.* **1158**, 29 (2019).
- **J. G. F. Romeu**, A. R. Belinassi, F. R. Ornellas, "Transition moments, radiative transition probabilities, and radiative lifetimes for the band systems  $A\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$ ,  $B\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Sigma^+$ , and  $A\ ^2\Pi - A'\ ^2\Delta$  of scandium monosulfide,  $\text{ScS}$ ", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **211**, 44 (2018).

### Resumos em Congressos

- **J. G. F. Romeu**, F. R. Ornellas, "Electronic structure and spectroscopic properties of  $\text{VAr}^+$  and  $\text{VKr}^+$ ". XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2021.
- **J. G. F. Romeu**, F. R. Ornellas, "Electronic structure and spectroscopic parameters of the transition metal diatomic dication scandium monosulfide,  $\text{ScS}^{2+}$ ". XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2019.
- **J. G. F. Romeu**, F. R. Ornellas, "Electronic structure and spectroscopic parameters of the transition metal diatomic dication scandium monosulfide,  $\text{ScS}^{2+}$ ". Configuring Interactions: Computational Chemistry in São Paulo, 2019.
- **J. G. F. Romeu**, F. R. Ornellas, "Electronic structure and spectroscopic properties of the scandium monosulfide,  $\text{ScS}$ ". XIX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2017.

### Prêmios

- Medalha de bronze na Olimpíada de Química do Estado de São Paulo – 2012. Associação Brasileira de Química – Regional São Paulo.

### Outros

- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL1100 - Química Geral e

Inorgânica Básica, sob a supervisão do Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, no 1º semestre de 2022.

- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário na disciplina QFL1100 - Química Geral II, sob a supervisão do Prof. Dr. Flávio Maron Vichi, no 2º semestre de 2019.
- Colaboração, como instrutor universitário, da Escola Olímpica de Química, realizada no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2019.
- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário na disciplina QFL0605 - Química Geral, sob a supervisão do Prof. Dr. Frank Herbert Quina, no 1º semestre de 2019.
- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL1100 - Química Geral II, sob a supervisão do Prof. Dr. Flávio Maron Vichi, no 2º semestre de 2018.
- Colaboração, como instrutor universitário, da Escola Olímpica de Química, realizada no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2018.
- Colaboração, como instrutor universitário, da Escola Olímpica de Química, realizada no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2017.
- Desenvolvimento de material didático (apostila e sequência didática). G. S. Gomes, **J. G. F. Romeu**, I. L. A. Dourado, A. G. Nitoli, M. Giordan. "A pílula do câncer desmitificada: entre a mídia e a ciência". Laboratório de Pesquisa em Ensino de Química e Tecnologias Educativas (LAPEQ), Faculdade de Educação - USP, São Paulo – SP, 2016.
- Colaboração, como instrutor universitário, da Escola Olímpica de Química, realizada no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2016.
- Colaboração, como instrutor universitário, da Escola Olímpica de Química, realizada no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2015.

- Colaboração, como instrutor universitário, da Escola Olímpica de Química, realizada no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2014.
- Colaboração, como monitor, da Escola Olímpica de Química, realizada no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2013.