UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

GABRIEL FERNANDO DE MELO

Estudo teórico sistemático da estrutura eletrônica e espectroscopia de monohaletos de estrôncio SrX, X=F, Cl, Br, I e seus dicátions

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo Data de depósito na SPG: 01/10/2021

GABRIEL FERNANDO DE MELO

Estudo teórico sistemático da estrutura eletrônica e espectroscopia de monohaletos de estrôncio SrX, X=F, Cl, Br, I e seus dicátions

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

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, 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

d528e	<pre>de Melo, Gabriel Fernando Estudo teórico sistemático da estrutura eletrônica e espectroscopia de monohaletos de estrôncio SrX, X=F, Cl, Br, I, e seus dicátions / Gabriel Fernando de Melo São Paulo, 2021. 160 p.</pre>
	Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Ornellas, Fernando Rei
	1. Físico-química. 2. Química quântica. I. T. II. Ornellas, Fernando Rei, orientador.



"Estudo teórico sistemático da estrutura eletrônica e espectroscopica de monohaletos de estrôncio SrX, X=F, Cl, Br, I e seus dicátions"

GABRIEL FERNANDO DE MELO

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. Antonio Carlos Borin IQ - USP

Prof. Dr. Amaury Augusto de Almeida IAG - USP

Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado ITA

> SÃO PAULO 19 de novembro de 2021

 \grave{A} minha esposa Raíssa

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha esposa Raíssa, por todo o apoio, carinho, amor, e pela companhia durante todo esse tempo. Você deu suavidade e alegria aos meus dias, me incentivou em todos os momentos e tem grande responsabilidade pelas minhas conquistas. Tenho muita sorte em tê-la ao meu lado.

Agradeço aos meus pais, Arlindo e Rosangela, pelo suporte, por terem colocado minha educação como prioridade, e por serem meus exemplos de vida. Agradeço também ao meu irmão Dudu, pela amizade e companheirismo de sempre.

Meus agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando R. Ornellas, primeiramente, por ter me dado uma oportunidade em seu grupo e pela confiança em meu trabalho. Por todo o incentivo e aprendizado ao longo desses anos, e isso inclui ajuda com os cálculos, discussões sobre resultados e orientação. Obrigado pelo exemplo de cientista, pela inspiração e amizade.

Aos amigos que fiz no laboratório, João, Levi, Matheus, Paulo, Ricardo e Tiago, pela amizade, por terem tornado os dias de trabalho mais agradáveis e pela disposição em sempre ajudar. Obrigado por preencherem o laboratório com discussões científicas, filosóficas e tornarem o ambiente mais descontraído.

Aos meus amigos de longa data, Bruno, Carol e João Pedro, por estarem sempre presentes comigo, independentemente da distância e da situação, pela amizade em todos esses anos e pelo apoio de sempre.

Aos amigos da Rep dos Mlk, Felipe, Gabriel, Iago, João, Lucas, Miguel, Murilo, Rafael, Thiago, Wanderlino e Wellington, pela década de amizade, pelas inúmeras reuniões e momentos de descontração, e por terem me proporcionado memórias inesquecíveis.

A família que me abraçou, Antônia, Cíntia, Deti, Sílvio, Taila e Vine, por todo o suporte, incentivo e convivência harmoniosa.

Aos meus tios, Alberico e Alderico, e minha tia Ilma, pelo apoio contínuo e investimento em minha educação.

Agradeço novamente ao Ricardo, pela parceria em aulas, congressos, e no dia a dia da

pós-graduação, além de toda a amizade e ajuda durante os últimos anos.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) e da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), que de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica.

À banca, pela disponibilidade e pelas contribuições nesta Tese.

Às agências de fomento, CNPq pela bolsa de Doutorado, FAPESP pelo suporte financeiro nos projetos do grupo, CAPES pela bolsa no programa Ciência sem Fronteiras e FAPEMIG pelas bolsas de iniciação científica. "Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil -, e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos."

Albert Einstein

"Nada é mais digno de nosso patrocínio que o fomento da ciência e da literatura. O conhecimento é, em todo e qualquer país, a base mais segura da felicidade pública."

George Washington

Resumo

de Melo, G. F. Estudo teórico sistemático da estrutura eletrônica e espectroscopia de monohaletos de estrôncio SrX, X=F, Cl, Br, I, e seus dicátions. 2021. 160 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo principal deste trabalho foi a caracterização espectroscópica e da estrutura eletrônica dos monohaletos de estrôncio neutros SrF, SrCl e SrI, e suas versões dicatiônicas, incluindo o dicátion de monobrometo de estrôncio. O interesse nessas moléculas tem sido crescente devido a sua presença, principalmente, no espectro de umbra de manchas solares e, recentemente, o elemento Sr foi detectado na fusão de duas estrelas de neutrôns; no caso das moléculas neutras, na aplicação em processos ultrafrios como o *laser-cooling.* Na caracterização dos estados eletrônicos (Λ + S), correlacionados aos canais de fragmentos atômicos de mais baixa energia, utilizamos as teorias *ab initio* de alto-nível, SA-CASSCF, MRCI e CCSD(T), tidas como o estado-da-arte no contexto da química computacional, e um conjunto de base de qualidade quíntupla-zeta. Efeitos relativísticos spin-órbita também foram incorporados e os estados Ω obtidos, assim como os parâmetros espectroscópicos vibracionais e rotacionais ($\omega_e, \omega_e x_e, B_e, r_e$), energias de excitação (T_e) e de dissociação (D_e) . Transições eletrônicas foram analisadas e as probabilidades de transição quantificadas por meio dos coeficientes de Einstein e fatores de Franck-Condon; os tempos de vida radiativa também foram calculados. O estudo das espécies neutras SrF, SrCl e SrI, propiciou uma visão global de seus perfis energéticos e a expansão de nosso conhecimento sobre seus espectros. Os resultados deste trabalho estão bem próximos dos valores experimentais para os estados já conhecidos, o que garantiu a confiança nos dados obtidos para aqueles ainda não detectados experimentalmente, como o A' $^2\Delta$ e o E' $^2\Sigma^+.$ No caso do estado $^2\Delta,$ este estudo mostrou que seu baixo momento de transição com o estado fundamental X ${}^{2}\Sigma^{+}$ esclarece parcialmente a dificuldade de sua atribuição espectroscópica. A análise da energia de ligação indicou uma ligação mais fraca com o aumento da massa da molécula: 128,15 (SrF), 99,26 (SrCl), 80,37 kcal mol⁻¹

(SrI). As diferenças de energia obtidas entre os estados ${}^{2}P_{1/2}$ e ${}^{2}P_{3/2}$ do halogênio, no limite de dissociação, são 400,1 para o flúor, 888 para o cloro e 7328 cm⁻¹ para o iodo, em bom acordo com os valores experimentais 404, 882 e 7603 cm⁻¹, respectivamente. Na análise dos dicátions, estabilidade termodinâmica foi constatada para todas as espécies, os potenciais de ionização simples e duplo foram computados e estão em conformidade com resultados disponíveis na literatura. Transições entre os estados ligados demonstraram que as moléculas mais leves, SrF^{2+} e $SrCl^{2+}$ possuem tempos de vida consideravelmente mais longos que as espécies mais pesadas. Isso é evidenciado pelos tempos de vida para a transição A \rightarrow X₁: 152,3, 1,04, 0,108, e 0,011 ms, para SrF^{2+} , $SrCl^{2+}$, $SrBr^{2+}$ e SrI^{2+} , respectivamente. Neste contexto, a alta confiabilidade dos resultados apresentados sugerem seu uso como guia em novos estudos experimentais sobre essas moléculas desafiadoras e pouco compreendidas.

Palavras-chave: Química quântica, Química computacional, Métodos *Ab initio*, Espectroscopia molecular, Dicátions, Estrôncio, Halogênios.

Abstract

de Melo, G. F. Systematic theoretical study of the electronic structure and spectroscopy of strontium monohalides SrX, X=F, Cl, Br, I, and their dications. 2021. 160 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The main goal of this work was the spectroscopic and electronic structure characterization of the neutral strontium monohalides SrF, SrCl, and SrI, and their dications, including the strontium monobromide dication. The interest in these molecules has grown due to their presence, mainly, in the spectrum of sunspot umbra and, recently, the element Sr was detected in the merging of two neutron stars; in the case of neutral molecules, in the application of ultracold processes such as laser-cooling. In the characterization of the electronic states $(\Lambda + S)$ correlated to the lowest-lying atomic fragments, we used the high-level ab initio theories, SA-CASSCF, MRCI, and CCSD(T), known as the stateof-the-art in the context of computational chemistry, and a quintuple-zeta quality basis set. Spin-orbit effects were also incorporated and the Ω states obtained, as well as the vibrational and rotational spectroscopic parameters ($\omega_e, \omega_e x_e, B_e, r_e$), and the excitation (T_e) and dissociation energies (D_e) . Electronic transitions were analyzed and transition probabilities were quantified using Einstein coefficients and Franck-Condon factors; the radiative lifetimes were also computed. The study of SrF, SrCl, and SrI neutral species provided a global view of their energy profiles and expanded our knowledge about their spectra. The results of this work are very close to the experimental values for the already known states, which ensured the confidence in the data obtained for those not yet experimentally detected, such as the A' $^{2}\Delta$ and the E $^{2}\Sigma^{+}$. In the case of the $^{2}\Delta$ state, this study revealed that its small transition moment with the ground state X $^{2}\Sigma^{+}$ partially clarifies the difficulty for its spectroscopic detection. The analysis of the binding energy indicates a weaker bond with increasing the mass of the molecule: 128.15 (SrF), 99.26 (SrCl), 80.37 kcal mol⁻¹ (SrI). At the dissociation limit, the energy differences between the ${}^{2}P_{1/2}$ and ${}^{2}P_{3/2}$ states of the halogen are 400.1 for fluorine, 888 for chlorine, and 7328

cm⁻¹ for iodine, while the experimental values are 404, 882, and 7603 cm⁻¹, respectively. Concerning the dications, thermodynamic stability was assigned for all studied species, the single and double ionization potentials were computed, and are in good accordance with the results in the literature. Transitions between bound states demonstrated that the lighter molecules, SrF^{2+} and $SrCl^{2+}$, have considerably longer lifetimes than the heavier ones. This is confirmed by the lifetimes for the A \rightarrow X₁ transition: 152.3, 1.04, 0.108, and 0.011 ms, for SrF^{2+} , $SrCl^{2+}$, $SrBr^{2+}$ and SrI^{2+} , respectively. In this context, the high confidence of our results supports their use as a guide in further experimental studies on these challenging and not well understood molecules.

Keywords: Quantum chemistry, Computational chemistry, *Ab initio* methods, Molecular spectroscopy, Dications, Strontium, Halogens.

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de possíveis curvas de energia potencial diabá-	
	ticas para dicátions diatômicos	50
2.2	Representação esquemática de possíveis curvas de energia potencial diabá-	
	ticas para dicátions diatômicos. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	50
2.3	Ilustração dos três tipos de coeficientes de probabilidade de transição pro-	
	postos por Einstein	59
3.1	Curvas de energia potencial para os estados $\Lambda + \mathbf{S}$ de mais baixa energia do	
	SrF	68
3.2	Funções de momento de dipolo para os estados $\Lambda + S$ de mais baixa energia	
	do SrF	74
3.3	Il ustração dos orbitais mais externos 15 $\sigma,$ 17 $\sigma,$ 8 π e 9 π em comparação	
	com os orbitais de valência 10 σ e 5 π , todos em mesma escala	76
3.4	Momento de dipolo de transição(μ), em u.a., em função da distância inter-	
	nuclear para pares de estados eletrônicos da molécula Sr F. $\ .\ .\ .\ .$.	77
3.5	Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia do SrF.	79
3.6	Constante de acoplamento spin-órbita em função da distância internuclear	
	para estados selecionados da molécula SrF	81
3.7	Momento de dipolo de transição(μ), em u.a., como função da distância	
	internuclear para pares de estados eletrônicos Ω da molécula SrF	82
3.8	Curvas de energia potencial para os estados $\Lambda + {\rm S}$ de mais baixa energia do	
	SrCl	87
3.9	Il ustração dos orbitais de valência 14 σ e 15 σ todos em mesma escala. 	93
3.10	Funções de momento de dipolo para os estados $\Lambda + S$ de mais baixa energia	
	do SrCl em função da distância internuclear	95
3.11	Momento de dipolo de transição para distâncias entre 4,0 e 7,0 a $_0$ entre	
	pares de estados selecionados Λ +S do SrCl	97
3.12	Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia do SrCl.	99
3.13	Funções de momento de dipolo de transição para transições envolvendo	
	estado fundamental da molécula SrCl	00

3.14	Funções de momento de dipolo de transição para transições perpendiculares
	(esquerda) e paralelas (direita) entre pares selecionados de estados Ω do SrCl.101
3.15	Transições espontâneas relevantes, fatores de FC e tempos de vida radiativa
	para a transição A $^2\Pi_{1/2}$ - X $^2\Sigma^+_{1/2}$ do SrCl
3.16	Curvas de energia potencial para os estados $\Lambda + \mathbf{S}$ de mais baixa energia do
	SrI
3.17	Funções de momento de dipolo para os estados $\Lambda + S$ de mais baixa energia
	do SrI em função da distância internuclear
3.18	Distribuição espacial dos orbitais de valência do SrI na distância de equilí-
	brio do estado fundamental
3.19	Momento de dipolo de transição entre pares de estados selecionados $\Lambda + S$
	do SrI
3.20	Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia do SrI.115
3.21	Momento de dipolo de transição entre pares de estados selecionados $\Lambda + S$
	do SrI
4.1	Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia dos
	dicátions SrX^{2+} (X = F, Cl, Br e I)
4.2	Curvas de energia potencial para o estado fundamental das espécies SrX,
	$SrX^+ e SrX^{2+}$ (X = F, Cl) ilustrando os possíveis processos de ionização 131
4.3	Curvas de energia potencial para o estado fundamental das espécies SrX.
	$SrX^+ e SrX^{2+}$ (X = Br, I) ilustrando os possíveis processos de ionização. 131
4.4	Simulação do espectro de ionização simples e dupla das moléculas SrF.
	SrCl, SrBr, SrI
4.5	Momento de dipolo de transição entre os estados Ω dos dicátions SrF^{2+} e
	$SrCl^{2+}$
4.6	Momento de dipolo de transição entre os estados Ω dos dicátions SrBr ²⁺ e
	SrI^{2+}

Lista de Tabelas

2.1	Composição das funções de base cc-pVnZ (n = D, T, Q, 5 e 6) em termos	
	de funções primitivas e contraídas.	38
2.2	Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação. $\ .\ .$.	39
3.1	Energias de excitação (T _e) em cm ⁻¹ , distâncias de equilíbrio (R _e) em a ₀ , constantes vibracionais e rotacionais (ω_e , $\omega_e x_e$, B _e , α_e), todas em cm ⁻¹ ,	
	para os estados Λ + S do SrF	69
3.1	Energias de excitação (T_e) em cm ⁻¹ , distâncias de equilíbrio (R_e) em a_0 ,	
	constantes vibracionais e rotacionais ($\omega_e, \ \omega_e x_e, \ B_e, \ \alpha_e$), todas em cm ⁻¹ ,	
	para os estados Λ + S do SrF	70
3.2	Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e energias do ponto-zero (E ₀), em	
	cm ⁻¹ , para os dez estados Λ +S de menor energia do SrF	72
3.3	Momento de dipolo médio vibracional, em u.a., para os níveis vibracionais	
	mais baixos dos estados Λ +S do SrF	74
3.4	Coeficientes de Einstein totais (A ₀ , em s ⁻¹), energias de excitação (T _e , em	
	cm ⁻¹), fatores de Franck-Condon (q ₀₀) e tempos de vida radiativa (τ_0 , em	
	ns) para transições eletrônicas (v'=0) selecionadas do SrF	78
3.5	Energias de excitação (T_e) em cm ⁻¹ , distâncias de equilíbrio (R_e) em a_0 ,	
	constantes vibracionais e rotacionais ($\omega_e, \ \omega_e x_e, \ B_e, \ \alpha_e$), todas em cm ⁻¹ ,	
	para os estados Ω do SrF	80
3.6	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(\mathbf{q}_{v'v''})$, energias de excitação $\mathbf{T}_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição	
	A ${}^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrF	83
3.7	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon ($q_{v'v''}$), energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $\mathbf{A}_{v'},$ e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição	
	A ${}^{2}\Pi_{3/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrF	84

3.8	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $\mathbf{A}_{v'},$ e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição	
	B ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ paralela do SrF	84
3.9	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $\mathbf{A}_{v'},$ e tempos de vida radiativa (em $\mu\mathbf{s})$ para a transição	
	A' ${}^{2}\Delta_{3/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrF	85
3.10	Energias de excitação (T_e) em cm ⁻¹ , distâncias de equilíbrio (R_e) em a_0 ,	
	energias de dissociação (D _e) em k cal $\mathrm{mol}^{-1},$ constantes vibracionais e rota-	
	cionais ($\omega_e, \omega_e x_e, B_e$), todas em cm ⁻¹ , para os estados $\Lambda + S \in \Omega$ do SrCl.	89
3.10	Energias de excitação (T_e) em cm ⁻¹ , distâncias de equilíbrio (R_e) em a_0 ,	
	energias de dissociação (D_e) em k cal mol ⁻¹ , constantes vibracionais e rota-	
	cionais ($\omega_e, \omega_e x_e, B_e$), todas em cm ⁻¹ , para os estados $\Lambda + S \in \Omega$ do SrCl.	90
3.11	Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e energias do ponto-zero (E ₀), em	
	cm ⁻¹ , para os estados Λ +S ligados do SrCl	92
3.12	Composição dos orbitais moleculares utilizados na descrição da configura-	
	ção eletrônica dos estados A+S do SrCl	94
3.13	Momento de dipolo médio vibracional, em u.a., para os níveis vibracionais	
	mais baixos dos estados Λ +S do SrCl	95
3.14	Coeficientes de Einstein totais (A ₀ , em s ⁻¹), energias de excitação (T ₀₀ , em	
	cm ⁻¹), fatores de Franck-Condon (q ₀₀) e tempos de vida radiativa (τ_0 , em	
	ns) para transições eletrônicas (v'=0) selecionadas do SrCl	96
3.15	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição	
	A' ${}^{2}\Delta_{3/2} \rightarrow A {}^{2}\Pi_{1/2}$ perpendicular do SrCl	103
3.16	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição	
	$C^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow A'^{2}\Delta_{3/2}$ perpendicular do SrCl	104
3.17	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição	
	$C^{2}\Pi_{3/2} \rightarrow A'^{2}\Delta_{3/2}$ perpendicular do SrCl	104
3.18	Coeficientes de Einstein totais (A ₀ , em s ⁻¹), energias de excitação (T ₀₀ ,	
	em cm ⁻¹), fatores de Franck-Condon (q ₀₀) e tempos de vida radiativa (τ_0)	
	para transições eletrônicas (v'=0) selecionadas do SrCl. \ldots \ldots \ldots	105

- 3.19 Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, energias de dissociação (D_e) em kcal mol⁻¹, constantes vibracionais e rotacionais ($\omega_e, \omega_e x_e, B_e$), todas em cm⁻¹, para os estados $\Lambda + S \in \Omega$ do SrI. 107 3.19 Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a_0 , energias de dissociação (D_e) em kcal mol⁻¹, constantes vibracionais e rotacionais ($\omega_e, \omega_e x_e, B_e$), todas em cm⁻¹, para os estados $\Lambda + S \in \Omega$ do SrI. 108 3.20 Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e energias do ponto-zero (E₀), em 3.21 Momento de dipolo médio vibracional, em u.a., para os níveis vibracionais 3.22 Coeficientes de Einstein totais (A₀, em s⁻¹), energias de excitação (T₀₀, em cm^{-1}), fatores de Franck-Condon (q₀₀) e tempos de vida radiativa (τ_0 , em 3.23 Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição 3.24 Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição 3.25 Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição 3.26 Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição 3.27 Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição

4.2	Energias de excitação adiabática (T_e) em cm ⁻¹ , distâncias de equilíbrio	
	(\mathbf{R}_e) em \mathbf{a}_0 , energias de dissociação (\mathbf{D}_e) em kcal mol ⁻¹ , constantes vibraci-	
	onais e rotacionais (todas em cm^-1) para os estados Ω dos dicátions ${\rm SrX^{2+}}$	
	(X = F, Cl, Br e I)	. 127
4.3	Diferenças de energias vibracionais $(\Delta G_{v+1/2})$, em cm ⁻¹ , e energias do	
	ponto zero (E ₀) para os estados Ω dos dicátions SrX ²⁺ (X = F, Cl, Br	
	e I)	. 129
4.4	Constantes vibracionais (cm^{-1}) e distância de equilíbrio (a_0) para o estado	
	fundamental das moléculas SrX, SrX ⁺ (X = F, Cl, Br e I) utilizando os	
	métodos CASSCF/MRCI e RCCSD(T). Valores em parênteses representam	
	resultados experimentais	. 134
4.5	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em s ⁻¹) das transições	
	do monofluroreto de estrôncio SrF^{2+}	. 139
4.6	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $\mathbf{A}_{v'},$ e tempos de vida radiativa (em m s) das transições	
	do monocloreto de estrôncio $SrCl^{2+}$. 140
4.7	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em m s) das transições	
	do monobrometo de estrôncio $SrBr^{2+}$. 141
4.8	Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s ⁻¹), fatores de	
	Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm ⁻¹), coeficientes	
	totais de Einstein $\mathbf{A}_{v'},$ e tempos de vida radiativa (em m s) das transições	
	do monoi odeto de estrôncio SrI^2+	. 142
4.9	Tempos de vida radiativa τ_0 (em ms) e energias de transição T ₀₀ (em cm ⁻¹)	
	entre os três estados ligados dos dicátions $\rm SrBr^{2+}$ e $\rm SrI^{2+},$ juntamente com	
	resultados para SrF^{2+} e $SrCl^{2+}$. 143

Lista de Abreviaturas e Siglas

aug-cc-pVnZ	Augmented Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple Zeta
CASSCF	Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>)
CBS	Conjunto de Base Completa (Complete Basis Set)
сс	Consistente na Correlação (Correlation Consistent)
CCSD	Coupled-cluster com Excitações Simples e Duplas
$\operatorname{CCSD}(\mathrm{T})$	CCSD com Estimativa Perturbativa de Triplas Conectadas
cc-pwCVnZ-PP	Pseudopotential weighted Core-Valence n-tuple Zeta
CEP	Curva de Energia Potencial
CI	Interação de Configurações (Configuration Interaction)
CISD	Interação de Configurações com Excitações Simples e Duplas (<i>Configuration Interaction Including Single and Double Electronic Excitations</i>)
CISDT	Interação de Configurações com Excitações Simples, Duplas e Triplas (Configuration Interaction Including Single, Double and Triple Elec- tronic Excitations)
CSF	Função de Configuração de Estado (Configuration State Function)
CV	Caroço-Valência (Core-Valence)
ECP	Potencial de Caroço Efetivo (<i>Effective Core Potencial</i>)
EI	Energia de Ionização
FC	Franck-Condon
FCF	Fator de Franck-Condon (Franck-Condon factor)
GTO	Orbital do Tipo Gaussiano (Gaussian Type Orbital)
HF	Hartree-Fock
MCSCF	Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (<i>Multiconfiguracional Self-Consistent Field</i>)
MDT	Momento de Dipolo de Transição
MRCI	Interação de Configurações Multirreferência (<i>Multireference Configu-</i> ration Interaction)

MRCI+Q	MRCI com correção de Davidson
PP	Pseudopotencial
SA-CASSCF	CASSCF com Média Sobre os Estados (State Averaged CASSCF)
SCF	Campo Autoconsistente (Self-Consistent Field)
SEP	Superfície de Energia Potencial
SO	Spin-órbita (Spin-Orbit)
STO	Orbital do Tipo Slater (Slater Type Orbital)
STO-kG	STO contendo k Funções Gaussianas

Sumário

1	Intr	odução	21
2	Fun	damentos Teóricos	25
	2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	26
	2.2	Método Hartree-Fock	28
		2.2.1 Princípio da Antissimetria	28
		2.2.2 Método do Campo Autoconsistente	30
		2.2.3 Equações Hartree-Fock-Roothaan	32
	2.3	Conjuntos de Bases Atômicas	34
	2.4	Método Interação de Configurações	39
	2.5	Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional	42
	2.6	Método Interação de Configurações Multirreferencial	44
	2.7	Método Coupled-Cluster	46
	2.8	Curvas de energia potencial	48
		2.8.1 Estabilidade termodinâmica de dicátions diatômicos	49
	2.9	Efeitos relativísticos	51
	2.10	Espectroscopia de moléculas diatômicas	55
		2.10.1 Análise vibracional-rotacional	55
		2.10.2 Probabilidades de transição	58
		2.10.3 Príncípio de Franck-Condon	61
3	Res	ultados e Discussão - Parte I	63
	3.1	Os sistemas SrX (X = F, Cl, e I) \ldots	63

	3.2	Metodologia Computacional	63
	3.3	Monofluoreto de estrôncio, SrF	65
	3.4	Monocloreto de estrôncio, SrCl	85
	3.5	Monoiodeto de estrôncio, SrI	105
4	Res	ultados e Discussão - Parte II	121
	4.1	Dicátions SrX^{2+} (X = F, Cl, Br e I)	121
	4.2	Investigação teórica	123
	4.3	Os estados relativísticos Ω	124
	4.4	Potenciais de ionização	130
	4.5	Transições eletrônicas do $\rm SrF^{2+}$ e $\rm SrCl^{2+}$	136
5	Cor	nclusões	144
Referências 14		146	
Sť	Súmula Curricular 158		

Capítulo 1

Introdução

O estrôncio é um elemento químico que foi descoberto em 1789 por A. Crawford e W. Cruickshank. Inicialmente identificado erroneamente como carbonato de bário, foi sintetizado pela primeira vez 20 anos depois. Sua presença na crosta terrestre é de cerca de 0,04%, sendo que sua principal fonte é o mineral celestina, constituído de sulfato de estrôncio [1]. O elevado interesse astrofísico do estrôncio é dado por sua abundância cósmica, esta é usada como medida da eficiência do processo de captura de nêutrons em massas estelares, além de fornecer informações sobre o processo de evolução química da galáxia [2–4].

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de técnicas experimentais resultou no aumento do número de estudos teóricos sobre moléculas diatômicas, como os monohaletos (X) de metais alcalinos terrosos (M), focados em suas estruturas e transições eletrônicas. Há vários fatores que justificam a relevância de tais moléculas, além da importância química e do interesse astrofísico. Podemos citar sua presença no meio interestelar, principalmente no espectro de umbra de manchas solares [5,6] e destacar suas diversas aplicações, como em processos químicos a altas temperaturas [7,8] e reações de quimioluminescência [9–11]. Na literatura recente, é evidente seu uso como moléculas que viabilizam o *laser cooling*, técnica que possibilita o alcance de temperaturas próximas do zero absoluto quando irradiada de maneira apropriada por um *laser* [12–16].

Estudos teóricos realizados por nosso grupo envolvendo sistemas diatômicos, como SeX [11,17–19] SX [20–22] e BeX [23–25], com X=F, Cl, Br e I, permitiram uma descrição energética, espectroscópica e estrutural destas moléculas, através de metodologias *ab initio* de alto nível. Nestes estudos, foram obtidas as curvas de energia potencial para os estados excitados destes radicais, assim como os parâmetros espectroscópicos rotovibracionais a elas associados. Desta forma, dados confiáveis foram fornecidos à espectroscopia experimental, auxiliando o entendimento do espectro destas espécies.

Entretanto, sob a perspectiva teórica, existem poucos estudos na literatura que abordem uma caracterização aprofundada dos sistemas envolvendo monohaletos de estrôncio. De fato, observa-se que à medida que o número atômico do metal alcalino aumenta, a caracterização da molécula pode se tornar mais difícil, justificando a presença de menos relatos deste tipo. Experimentalmente, os espectros de absorção e emissão, e alguns de seus parâmetros espectroscópicos são encontrados na literatura para as diatômicas SrF, SrCl, SrBr e SrI [26,27], porém estes dados só são conhecidos para alguns dos estados eletrônicos de mais baixa energia.

Dicátions de monohaletos de estrôncio

De importância equivalente, temos as investigações sobre moléculas carregadas. Hoje, a grande quantidade de informação encontrada sobre estas moléculas, cobrindo desde a região de microondas ao infravermelho do espectro [28,29], se torna essencial para elucidar seu comportamento. O aumento no interesse de moléculas carregadas, principalmente cátions, pode ser justificado pela sua presença em diversas áreas de investigação da química e da astrofísica, como na atmosfera superior de planetas [30,31], e na modelagem de plasmas [32]. No meio interestelar, o impacto de reações iônicas foi revisada por Böhme [33], abrangendo desde pequenas moléculas a hidrocarbonetos policíclicos. Aparentemente, o acúmulo de cargas resulta em reações intra- e intermoleculares que alteram a estrutura química e de ionização do espaço interestelar. Espécies iônicas também estão presentes na ablação de metais na superfície de meteoritos e naves espacias, como resultado de seu baixo potencial de ionização, conforme relatado por Plane e Helmer [34]. Além destes, podemos citar o estudo de Nicolaides [35] acerca da possibilidade de moléculas dicatiônicas metaestáveis agirem como depósito de energia em nível molecular. Esta ideia motivou vários estudos de dicátions como fontes de escape da atmosfera planetária [30,31,36]. Neste caso, como uma alta fração dos íons são instáveis e altamente energéticos, ao dissociarem, sua energia interna é convertida em energia cinética superando a energia de escape, o que leva à erosão da atmosfera de alguns dos planetas do Sistema Solar [37]. Apesar do alto número de estudos realizados, e muitas das características destas moléculas terem sido esclarecidas, investigações teóricas e experimentais ainda se mostram um desafio para os químicos atuais.

Dentro da classe de molécula iônicas, podemos destacar os dicátions diatômicos do tipo XY²⁺, cujas propriedades exóticas de ligação e estabilidade termodinâmica atraíram a atenção de pesquisadores. Por volta da década de 30, evidências relacionadas à existência de dicátions tiveram destaque com os trabalhos de Vaughan e colaboradores sobre a ionização das espécies CO e N₂ [38,39]. A publicação de Pauling sobre o caráter ligante do dicátion metaestável He_2^{2+} em 1933 [40] e o trabalho experimental de Guilhaus *et al.* [41] demonstrando a geração de dicátions com vida longa, também reforçaram o interesse nestas moléculas. Entretanto, apenas por volta de 1970 a aplicação de técnicas experimentais mais modernas possibilitaram desvendar as propriedades de dicátions. Desde então, um grande número de cientistas se dedicou à investigação de dicátions com a tentativa de descrever como a ligação química pode superar a repulsão eletrostática das cargas.

Uma série de artigos publicados nos anos 1990 discutiu a estabilidade e sugeriu dicátions com potencial para estudos teóricos e experimentais baseando-se em cálculos *ab initio* em nível de interações de configurações (CI) [42–46]. Diversos trabalhos de reações de colisão envolvendo dicátions (CF_n^{2+} , SF_n^{2+} , CO_2^{2+} , OCS^{2+}) e gases nobres neutros foram descritos experimentalmente por Price, Rogers e colaboradores [47–51] com foco na reatividade por transferência de carga e dissociação induzida por colisão. Sob condições térmicas, muitas moléculas carregadas reagem rapidamente com átomos neutros por transferência de elétrons devido à baixa energia de ionização (EI) destes átomos em comparação com os íons. Reações de dicátions moleculares resultando na quebra e formação de novas ligações com transferência simultânea de carga foram alvo de numerosos estudos [52–54] e também um artigo de revisão de Price sobre o progresso de reações bimoleculares implicando dicátions do tipo XY^{2+} [55]. Aspectos energéticos, estruturais e a reatividade dos dicátions no estado gasoso foram extensamente revisados por Sabzyan *et al.* [56], Schröder e Schwarz [57] e Mathur [58], em que a importância desta área de pesquisa é destacada. Em um artigo mais recente, Cox *et al.* [59] discutem as dificuldades na geração de espectros de alta resolução para dicátions, em parte devido à alta reatividade dessas espécies, e sugerem métodos mais apropriados para a execução experimental dessas medidas.

Nas últimas décadas, os diversos estudos teóricos realizados por nosso grupo de pesquisa sobre sistemas dicatiônicos permitiram a caracterização eletrônica destas moléculas através de metodologias *ab initio* de alto nível. Podemos citar os trabalhos sobre as espécies: BeF²⁺ [60], SrH²⁺ e SrO²⁺ [61], SnF²⁺, SnCl²⁺ e SnO²⁺ [62], BaH²⁺ e BaO²⁺ [63], CaF²⁺, CaSi²⁺ e CaP²⁺ [64], CBr²⁺ [65] e TeH²⁺ [66], MgBr²⁺ e BaBr²⁺ [67]. Tendo em vista a importância de sistemas dicatiônicos contendo o estrôncio, o propósito deste trabalho é a realização de um estudo teórico sistemático e altamente correlacionado para a série de moléculas SrX, (X=F, Cl, e I), e seus dicátions e para o íon SrBr²⁺, que aborde de maneira global um conjunto de estados eletrônicos. Para isso, todas as curvas de energia potencial foram obtidas, estendendo desde pequenas distâncias internucleares até a dissociação, contendo a descrição correta das regiões de cruzamento evitado e cruzamentos que podem levar à pré-dissociação. Ademais, a caracterização teórica permite compreender melhor como propriedades espectroscópicas e energéticas variam em diferentes sistemas. Este estudo vem também complementar investigações sobre calcogenetos de estrôncio realizadas em nosso grupo, tornando viável sua extensão aos modelos estrôncio-halogênios.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

A descrição detalhada da distribuição eletrônica de um átomo ou molécula requer que abramos mão da mecânica clássica, uma vez que esta não descreve corretamente o comportamento de partículas pequenas como os elétrons, e utilizemos a mecânica quântica. O foco substancial da mecânica quântica para átomos e moléculas é encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger. A notação compacta da equação, não-relativística e independente do tempo é dada em 2.1.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

A solução dessa equação nos fornece uma função de onda Ψ que deve ter toda a informação possível sobre o sistema, e que seja autofunção do operador hamiltoniano \hat{H} , tendo a energia E como autovalor. Apesar de ser um problema complexo, existem vários métodos de estrutura eletrônica para sua resolução. Nos próximos tópicos, alguns dos métodos aproximados que serviram de suporte para este trabalho terão seus fundamentos teóricos discutidos de maneira sucinta, baseando-se em livros-textos de química quântica e computacional [68–74], e de espectroscopia [26], nos quais uma descrição mais aprofundada pode ser encontrada.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma parte essencial da resolução da equação de Schrödinger é a aproximação de Born-Oppenheimer. Aqui será descrita de maneira qualitativa a extensão desta aproximação. O operador hamiltoniano \hat{H} não-relativístico pode ser escrito como uma soma de operadores associados às energias potenciais e cinéticas dos m núcleos e n elétrons interagindo:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}$$
(2.2)

em que,

$$\hat{T}_N = -\sum_{a=1}^m \frac{1}{2M_a} (\nabla_a)^2$$
(2.3)

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (\nabla_i)^2$$
(2.4)

são os operadores da energia cinética nuclear e dos elétrons, respectivamente,

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{a=1}^{m} \sum_{b>a}^{m} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$
(2.5)

é o operador associado à energia potencial da repulsão nuclear,

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_{i=1}^{n} \sum_{a=1}^{m} \frac{Z_a}{r_{ia}}$$
(2.6)

é o operador associado à energia potencial de atração entre elétrons e núcleos,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$$
(2.7)

é o potencial eletrostático repulsivo entre os pares de elétrons. Nas equações acima, a e b, representam os núcleos, $i \in j$, os elétrons e os vetores $\mathbf{r} \in \mathbf{R}$, as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, descritas em um sistemas de coordenadas com origem fixada no centro de massa da molécula. Por conta do termo acoplado \hat{V}_{eN} , que inclui as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, o movimento do centro de massa não pode ser separado do movimento interno de um sistema com mais de duas partículas.

Este problema pode ser superado através da aproximação de Born-Oppenheimer.

Por volta de 1920, Born e Oppenheimer propuseram uma grande simplificação no tratamento de uma estrutura química ao considerarem que a massa do elétron é muito menor que a massa do núcleo, e que o movimento dos elétrons seria uma resposta instantânea ao movimento nuclear. Quando o núcleo se move para uma posição \boldsymbol{R} , os elétrons se reajustam à mesma configuração que teriam se o núcleo estivesse estacionário nessa posição \boldsymbol{R} , ou seja, durante o movimento nuclear, os elétrons se movimentam como se o núcleo estivesse fixo. Portanto, o termo \hat{V}_{NN} da equação 2.2, pode ser considerado constante e \hat{T}_N ignorado numa primeira etapa. Os termos restantes da equação 2.2 dão origem ao chamado Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{el} :

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuclear} \tag{2.8}$$

que pode ser descrito em unidades atômicas como,

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} (\nabla_i)^2 - \sum_{i=1}^{n} \sum_{a=1}^{m} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{m} \sum_{b>a}^{m} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$
(2.9)

Isso implica que podemos efetuar a separação de variáveis na função de onda $\Psi_{total}(\vec{r},\vec{R})$, e considerá-la como um produto das funções de onda eletrônica $\Psi_{el}(\vec{r};\vec{R})$ e nuclear $\Psi_{nuclear}(\vec{R})$.

$$\Psi_{total}(\vec{r},\vec{R}) = \Psi_{el}(\vec{r};\vec{R})\Psi_{nuclear}(\vec{R})$$
(2.10)

Deste modo, o Hamiltoniano eletrônico, que descreve o movimento dos elétrons, depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e implicitamente das coordenadas nucleares, pois para cada configuração do núcleo a equação eletrônica de Schrödinger deve ser resolvida, resultando num novo conjunto de funções de onda eletrônicas Ψ_{el} . O interesse então passa a ser a resolução da seguinte equação:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\vec{r},\vec{R}) = E_{el}\Psi_{el}(\vec{r};\vec{R})$$
(2.11)

Após a resolução da equação eletrônica, é possível fazer o mesmo para o movimento

dos núcleos, através das suposições usadas no caso eletrônico. Uma vez que os elétrons se movimentam bem mais rápido que os núcleos, é uma aproximação válida substituir as coordenadas eletrônicas por valores médios sobre a função de onda eletrônica $\Psi_{el}(\vec{r},\vec{R})$, e a partir de E_{el} obter os potenciais dos núcleos.

$$(\hat{T}_N + E_{el}(\vec{R}))\Psi_{nuclear}(\vec{R}) = E_{total}\Psi_{nuclear}(\vec{R})$$
(2.12)

A energia potencial resultante na aproximação de Born-Oppenheimer gera o movimento dos núcleos em uma superfície de energia potencial (SEP), obtida da resolução do problema eletrônico. As soluções para a função de onda nuclear $\Psi_{nuclear}$ levam aos níveis de energia para vibrações e rotações, fundamentais no estudo espectroscópico.

2.2 Método Hartree-Fock

Na última seção, foi visto que a aproximação de Born-Oppenheimer possibilita negligenciar o acoplamento entre os núcleos e o movimento dos elétrons, reduzindo a equação de Schrödinger à parte eletrônica. Nesta seção e nas seguintes serão abordados métodos de estrutura eletrônica que buscam resolver a parte eletrônica da caracterização de átomos e moléculas. A dificuldade que surge é o fato da equação 2.11 só ter sua solução exata conhecida para caso mais simples, como de sistemas contendo um único elétron, algo incomum para os problemas com os quais os químicos atuais se deparam. Para sistemas com maior número de elétrons, a melhor aproximação seria a utilização do método Hartree-Fock, tido como passo inicial para a maioria das metodologias do gênero.

2.2.1 Princípio da Antissimetria

Uma das considerações que devemos fazer ao estudar a função de onda de um sistema é o princípio da Antissimetria. Conforme introduzido por Pauli, para a descrição completa do elétron, além das coordenadas espaciais (x, y, z), é necessário introduzir uma coordenada de spin. Mesmo trabalhando em um contexto não-relativístico, podemos especificar de maneira satisfatória o estado de spin de um elétron considerando duas funções de spins, $\alpha \in \beta$, a primeira correspondendo à projeção do momento angular no eixo z com valor $+\frac{1}{2}$ e a segunda uma projeção com valor restrito à $-\frac{1}{2}$. Sendo estas funções de uma variável de spin σ , podemos definir as condições de ortonormalidade pelas relações:

$$\int d\sigma \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma) = \int d\sigma \beta^*(\sigma) \beta(\sigma)$$
(2.13)

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \tag{2.14}$$

е

$$\int d\sigma \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma) = \int d\sigma \beta^*(\sigma)\alpha(\sigma)$$
(2.15)

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \tag{2.16}$$

Deste modo, a função de onda deve ser escrita não só pelas três coordenadas espaciais (\mathbf{r}) , mas também pela coordenada de spin σ :

$$\phi(\mathbf{r},\sigma) = \left\{ \mathbf{r}, \alpha(\sigma) \; ; \; \mathbf{r}, \beta(\sigma) \right\}$$
(2.17)

em que ϕ é a função que contém tanto as coordenadas espaciais quanto de spin, conhecida como *spin-orbital*. Então, uma função de onda Ψ de um sistema polieletrônico será função de ϕ_n , segundo $\Psi = \{\phi_1, \phi_2 \dots \phi_n\}$. Como o Hamiltoniano eletrônico não leva o spin explicitamente em consideração, a função de onda deve ter sua forma regida pelo princípio da antissimetria. Este princípio afirma que *a função de onda multieletrônica deve ser antissimétrica, mudar seu sinal, com respeito à troca de coordenadas, espaciais e de spin, entre dois elétrons* (equação 2.18). Por consequência deste princípio, dois elétrons não podem estar associados ao mesmo spin-orbital.

$$\Psi(\phi_{\mathbf{1}},\ldots,\phi_{\mathbf{i}}\ldots,\phi_{\mathbf{j}},\ldots,\phi_{n}) = -\Psi(\phi_{\mathbf{1}},\ldots,\phi_{\mathbf{j}},\ldots,\phi_{\mathbf{i}},\ldots,\phi_{n})$$
(2.18)

Uma forma de obter funções de onda antissimetrizadas é através de *determinantes de Slater*. Estes determinantes possuem suas linhas rotuladas pelas coordenadas dos elétrons e as colunas por spin-orbitais $\phi's$, produto da parte espacial dos orbitais e uma função de

spin (α ou β). Para un sistema de n elétrons e n spin-orbitais, o determinante de Slater é:

$$\Psi(1,2,\ldots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \ldots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \ldots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \ldots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$
(2.19)

em que $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ é a constante de normalização. A permutação das coordenadas entre dois elétrons corresponde à troca entre duas linhas do determinante, resultando na mudança de seu sinal, e ter dois elétrons associados ao mesmo spin-orbital corresponde a duas colunas iguais, o que resulta em determinante nulo. Portanto, o determinante de Slater obedece o requerimento da antissimetria da função de onda.

2.2.2 Método do Campo Autoconsistente

A aproximação do campo autoconsistente consiste essencialmente na busca do melhor conjunto de spin-orbitais ϕ_i , isto é, que levem a um mínimo de energia. Isso implica em tratar as repulsões elétron-elétron como um efeito médio, na qual cada elétron é visto como uma partícula que se move no campo eletrostático dos núcleos e sob um potencial médio de outros n - 1 elétrons.

A minimização da energia do sistema é feita usando o *príncipio variacional*, segundo o qual qualquer função de onda aproximada possui energia igual ou maior que a energia exata. Para isso, escrevemos primeiro a energia como o valor esperado do hamiltoniano eletrônico:

$$E = \langle \Psi^* | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^n \langle a | \mathbf{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \langle aa | bb \rangle - \langle ab | ba \rangle$$
(2.20)

em que o primeiro termo é o somatório das integrais com coordenadas de integração sobre um elétron,

$$\langle a|\mathbf{h}|a\rangle = \langle \phi_a|\mathbf{h}|\phi_a\rangle = \int d\mathbf{r_1}\phi_a^*(1)\mathbf{h_1}(1)\phi_a(1)$$
(2.21)

e o segundo termo equivale à soma das integrais com coordenadas de integração sobre

dois elétrons, que no determinante de Slater representa as interações elétron-elétron.

$$\langle aa|bb\rangle - \langle ab|ba\rangle = \left\langle \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \Big| \frac{1}{r_{12}} \Big| \phi_a(1)\phi_b(2) \right\rangle - \left\langle \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \Big| \frac{1}{r_{12}} \Big| \phi_b(1)\phi_a(2) \right\rangle \quad (2.22)$$

O operador de um elétron \mathbf{h} , descreve o movimento do *i*-ésimo elétron e a atração exercida pelos núcleos. Ele é definido por:

$$\mathbf{h}_{\mathbf{i}} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{i}}^{2} - \sum_{a}^{N} \frac{\mathbf{Z}_{a}}{r_{ia}}$$
(2.23)

A obtenção do conjunto de orbitais que faça a energia ser mínima, ou ao menos estacionária com respeito à variação dos orbitais, deve ser feita de modo que os orbitais se mantenham ortogonais e normalizados. Isso é possível através do método de multiplicadores de Lagrange, técnica que encontra um mínimo para uma função que está sujeita a certas restrições. A aplicação deste procedimento matemático conduz às equações de Hartree-Fock para cada spin-orbital, $\phi_i(n)$:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{i}}\phi_i(n) = \epsilon_i\phi_i(n) \tag{2.24}$$

em que ϵ_i é a energia do spin-orbital e \mathbf{F}_i é conhecido como operador Fock:

$$\mathbf{F_i} = \mathbf{h_i} + \sum_{j}^{n} (\mathbf{J_j} - \mathbf{K_j})$$
(2.25)

Na equação 2.25, $\mathbf{h_i}$ é o hamiltoniano de um elétron, e os dois termos em sequência são o operador de Coloumb $\mathbf{J_j}$, e o operador de Troca $\mathbf{K_j}$, definidos como segue:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{j}}|\phi_i(1)\rangle = \langle \phi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_j(2)\rangle|\phi_i(1)\rangle$$
(2.26)

$$\mathbf{K}_{\mathbf{j}}|\phi_i(1)\rangle = \langle \phi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_i(2)\rangle|\phi_j(1)\rangle$$
(2.27)

Nota-se que o operador **J** envolve o mesmo orbital em ambos os lados do elemento de matrix $\frac{1}{r_{12}}$, enquanto o operador **K** troca as duas funções no lado direito. O termo de

Coulomb representa a repulsão coulômbica entre os elétrons, ou por analogia clássica, a repulsão entre duas distribuições de cargas descritas por $\phi_i^2(1) \in \phi_j^2(2)$. O operador de Troca **K**, não possui analogia clássica e surge devido à natureza antissimétrica da função de onda.

As equações de Hartree-Fock (HF) formam um conjunto de n equações de pseudoautovalores acopladas, uma vez que o operador de Fock depende de todos os orbitais e não pode ser estimado usando as equações 2.26 e 2.27, pois seria necessário que todos os orbitais fossem previamente conhecidos e estes são obtidos como soluções das próprias equações HF. Este problema pode ser resolvido por meio de métodos iterativos ou autoconsistentes (*Self-consistent Field - SCF*), no qual um conjunto inicial de orbitais $\phi_i(n)$ é usado para construir o operador de Fock, as equações HF são solucionadas gerando um novo conjunto de orbitais, então usados para obtenção de um novo operador de Fock. O ciclo perpetua-se até que os orbitais de um ciclo sejam essencialmente iguais aos anteriores ou até que o sistema atinja o nível de acurácia desejado energeticamente. O conjunto de orbitais que é solução para este procedimento é chamado de *orbitais canônicos*.

2.2.3 Equações Hartree-Fock-Roothaan

Essencialmente, todos os cálculos utilizam um conjunto de base para expressar os orbitais moleculares desconhecidos por meio de um conjunto de funções conhecidas. Tal procedimento foi desenvolvido por Roothaan, que reformulou as equações Hartree-Fock ao converter as equações diferenciais em equações algébricas, passíveis de serem resolvidas por métodos matriciais convencionais. Neste modelo os orbitais ϕ foram expressos como combinações lineares de funções de base χ , convencionalmente chamadas de *orbitais atômicos*.

$$\phi_i = \sum_{v}^{k} c_{vi} \chi_v \qquad i = 1, 2, \dots, k$$
 (2.28)

À medida que o conjunto de base se torna maior ou mais completo, a representação dos orbitais se torna mais precisa. Entretanto, o valor exato só pode ser obtido com a utilização de um conjunto de base infinito, algo até então impraticável. Assim, temos que nos restringir a conjuntos de base finitos que irão gerar orbitais a partir da expansão truncada da equação 2.28.

A maior dificuldade se torna encontrar o conjunto da expansão dos coeficientes c_{vi} . Substituindo a equação 2.24 na equação 2.28, obtemos a forma matricial desta equação, denotada por equação Roothaan-Hall:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \tag{2.29}$$

A matriz de *overlap* **S** contém os elementos de *overlap* entre as funções de base, a matriz **F** os elementos da matriz Fock, enquanto que **C** é a matriz dos coeficientes da expansão e ε é uma matriz diagonal das energias dos orbitais.

$$F_{uv} = \langle \chi_u | \mathbf{h} | \chi_v \rangle + \sum_j \langle \chi_u | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \chi_v \rangle = \langle \chi_u | \mathbf{F} | \chi_v \rangle$$
(2.30)

$$S_{uv} = \langle \chi_u | \chi_v \rangle \tag{2.31}$$

A segunda parte da equação 2.30 é usualmente escrita como um produto da **matriz de densidade** e as integrais de dois elétrons. Isso é feito através da substituição das equações de Coulomb (2.26) e de troca (2.27) e da mudança na ordem das somatórias para a obtenção da seguinte equação:

$$F_{uv} = \langle \chi_u | \mathbf{h} | \chi_v \rangle + \sum_{qp} P_{qp} [\langle uv | qp \rangle - \langle up | qv \rangle]$$
(2.32)

O termo P_{qp} contém coeficientes que são os elementos da matriz densidade, conforme:

$$P_{qp} = \sum_{j} c_{qj} c_{pj} \tag{2.33}$$

A aproximação Hartree-Fock foi bem sucedida em muitos dos casos estudados, no entanto, este método possui deficiências que muitas vezes levam a resultados incoerentes. Apesar de apresentar erro pequeno de energia (cerca de 1%), este valor se torna importante no cálculo de propriedades que envolvam diferenças de energia, como a energia de dissociação. Além disso, utilizar uma função de onda constituída de um único determinante de Slater torna o método precário, pois a energia de correlação dos elétrons não é contada explicitamente. A diferença entre a energia HF e a energia exata (não-relativística) é chamada de energia de *Correlação Eletrônica*, ou seja, a correlação relacionada ao movimento dos elétrons.

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{exata} \tag{2.34}$$

A energia de correlação da equação 2.34 é denominada **correlação dinâmica**, esta é associada com a correlação instantânea do movimento dos elétrons, particularmente importante em regiões em que os elétrons estão pouco distantes. Muitas vezes, a energia é também minimizada através da correção do comportamento da função de onda na dissociação, sendo a ela adicionada flexibilidade para a descrição correta do sistema na região. Este tipo de correlação é chamada de **correlação estática**, e descreve bem efeitos de configurações eletrônicas degeneradas ou próximas à degenerescência.

Muitos procedimentos posteriores ao HF surgiram com o intuito de aumentar cada vez mais a energia de correlação recuperada e aproximar o resultado à solução exata. Nas próximas seções alguns destes métodos de correlação eletrônica serão abordados com maiores detalhes.

2.3 Conjuntos de Bases Atômicas

Conforme introduzido na seção anterior, uma das aproximações inerentes a todos os métodos *ab initio* é a utilização de um conjunto de base. Em princípio, seria necessário um conjunto de base completo para reproduzir exatamente os orbitais, e o uso de infinitas funções de base levaria à obtenção da energia HF exata. Sabemos que o uso de infinitas funções de base é impossível, visto que o custo computacional de métodos *ab initio* se escala à quarta potência do número de funções da base, limitando o número de funções na descrição dos orbitais moleculares.

Um orbital molecular desconhecido pode ser visto como uma função em um sistema de coordenadas abrangido pelo conjunto de base. Ao usarmos um conjunto finito, apenas os componentes dos orbitais ao longo de determinado eixo serão representados, e quanto
menor o conjunto pior será a representação. Neste caso, os orbitais moleculares gerados são exatos apenas no espaço preenchido pela função de base ϕ_i . Deste modo, o tipo e o tamanho da base são de grande importância para que o cálculo seja viável e não tenha sua acurácia comprometida. Inicialmente, qualquer tipo de função pode ser usada, exponencial, polinomial, gaussiana, ondas planas, cúbicas, entre outras.

O desenvolvimento e escolha da função pode ser direcionado pelos seguintes princípios: seu comportamento deve estar de acordo com a física do problema, de modo a facilitar a convergência mesmo com o aumento do número de funções; devem estar centradas em cada núcleo; possuirem condições de contorno adequadas; e não apresentarem grandes erros provenientes do truncamento da base. Há dois tipos de funções de bases usadas mais comumente em cálculos de estruturas eletrônicas, os orbitais do tipo Slater (*Slater Type Orbitals - STO*) e orbitais de funções gaussianas (*Gaussian Type Orbitals - GTO*). O primeiro tipo (STO) tem a seguinte definição:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_l^m(\theta,\varphi)r^{(n-1)}e^{-\zeta r}$$
(2.35)

em que $N = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}/[(2n)!]^{\frac{1}{2}}$ é a constante de normalização, $Y_l^m(\theta,\varphi)$ são as funções harmônicas esféricas e a variável ζ (zeta) é o expoente do orbital de Slater. Para este tipo, um conjunto de base completo consistiria em STO's com todos os valores inteiros possíveis permitidos para n, l, m_l , e os valores de ζ todos positivos.

Os orbitais STO's possuem dependência exponencial em relação à distância entre os núcleos e os elétrons, similarmente aos orbitais do átomo de hidrogênio. Apesar desta dependência facilitar a convergência, os cálculos das integrais de dois elétrons multicentradas em três ou quatro núcleos se tornam difíceis. Devido ao grande aumento no número de funções em cálculos com STO's para moléculas poliatômicas, estas acabam por serem usadas apenas para sistemas atômicos, diatômicos ou triatômicos lineares. A dificuldade no uso de STO's em cálculos de estrutura eletrônica pode ser superada, em parte, com a introdução de funções do tipo gaussianas (GTO) como funções de base. GTOs podem ser 2.36 e 2.37, respectivamente.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_l^m(\theta,\varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2}$$
(2.36)

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}$$
(2.37)

Nota-se que os orbitais de Slater e as funções gaussianas possuem a mesma simetria angular (parâmetros $l \in m$). Na forma cartesiana das GTOs, estes parâmetros são dados pela soma dos expoentes l_x , $l_y \in l_z$, por exemplo, se a soma dos valores é 1, o orbital é do tipo p.

A principal vantagem das funções gaussianas é que o produto de duas funções gaussianas em dois núcleos diferentes é equivalente a uma única função localizada entre elas. Esta propriedade reduz as integrais com multicentros atômicos em integrais passíveis de serem analisadas. Por outro lado, a dependência da exponencial em r^2 nas GTOs dificulta a representação apropriada de seu comportamento em r menores, próximos ao núcleo. Um outro problema ocorre em maiores valores de r, a função gaussiana decai mais rapidamente que a função de Slater, diminuindo o *overlap* entre as funções. Estas diferenças são substanciais em cálculos moleculares, e as considerações descritas sugerem que mais GTOs são necessárias para adquirir a acurácia obtida com os STOs. Para superar esta adversidade, são feitas combinações lineares de GTOs para que a curva gaussiana se ajuste melhor à curva do orbital de Slater.

Ás combinações lineares de gaussianas usadas para representar os orbitais de Slater se dá o nome de **funções Gaussianas contraídas** (CGTO). Particularmente, cada função contraída χ_j é uma combinação linear fixa das **gaussianas primitivas** (PGTO), expressas por:

$$\chi_j(CGTO) = \sum_i^n d_i \chi_i(PGTO) \tag{2.38}$$

em que d_i são os coeficientes de contração, mantidos fixos durante o cálculo. Deste modo, a contração das funções gaussianas em um conjunto menor de funções reduz o número de funções a serem otimizadas, e consequentemente, o custo computacional. Este procedimento é útil para a descrição dos orbitais de caroço, quimicamente menos relevantes, eles requerem um grande número de funções para a representação da função de onda próxima ao núcleo. Um exemplo de conjunto de base deste tipo são as STO-nG, sendo n o número de funções primitivas utilizadas. A notação normalmente utilizada para especificar a contração é a seguinte:

$$(10s4p1d/4s1p) \to [3s2p1d/2s1p]$$
 (2.39)

em que entre parênteses temos o número de PGTOs utlizadas para elementos do primeiro período e do hidrogênio, e entre colchetes o número de CGTOs.

Um fator importante na construção do conjunto de base é o número de funções a serem usadas. O conjunto de base mais simples possível é o **conjunto de base mínimo**, na qual uma única função é usada para representar cada orbital atômico. Entretanto, resultados utilizando base mínima mostram funções de onda e energias distantes do limite Hartree-Fock, além de serem inadequados para ambientes moleculares que envolvam a contração ou expansão do orbital. Uma melhoria no conjunto de base consiste em dobrar o número de funções STOs para cada orbital, produzindo uma base *dupla-zeta* (DZ), sendo que cada orbital será a soma das duas funções gaussianas, diferentes apenas no valor do expoente ζ . O termo ζ refere-se aos expoentes das funções STO. Continuadamente, uma base *triplazeta* (TZ) consiste em ter três vezes mais funções STO descrevendo os orbitais que a base mínima e, assim, progressivamente para a *quádrupla-zeta* (QZ), *quíntupla-zeta* (5Z) e etc.

Em geral, os orbitais mais internos, chamados de orbitais de caroço, são independentes do ambiente químico. Devido a isso, uma variação das bases atômicas retrata os orbitais internos por apenas uma função de base e os orbitais de valência por uma combinação destas, sendo chamada de bases de valência desdobradas (*split-valence basis*). A terminologia empregada para este tipo de base é similar às anteriores, *dupla-zeta de valência* (VDZ), *tripla-zeta de valência* (VTZ) e assim por diante. Um exemplo deste tipo é a base de Pople [75], 6-31G, na qual os orbitais de caroço são formados da contração de 6 PGTOs, e os orbitais de valência descritos por duas funções, uma composta pela combinação de três funções gaussianas e a outra uma função não-contraída.

Um passo na melhoria das funções de base, seria a inclusão de orbitais de maior

momento angular (l). Isso porque na formação da ligação química, quando dois átomos se aproximam, a distribuição eletrônica ao redor de cada um deles não se mantém intacta, os orbitais se distorcem ou polarizam. Esse efeito pode ser levado em consideração pela adição de funções com maiores valores de l, chamadas de funções de polarização. Por exemplo, a inclusão de funções do tipo p consegue descrever a distorção do orbital s, e as funções do tipo d são usadas para introduzir a polarização em orbitais p.

Com o intuito de direcionar a convergência ao limite da função de base, Dunning [76] propôs um conjunto de funções primitivas que recuperam a energia de correlação dos elétrons de valência. As nomeadas bases *consistentes na correlação* (cc), também possuem a adição de funções de polarização e são indicadas pela notação cc-pVnZ (n = D, T, Q,5, 6), em que pV significa a polarização na valência, com nZ denotando dupla-zeta (D), tripla-zeta (T), e etc. A composição destas funções em termos de funções primitivas e contraídas pode ser visualizada na Tabela 2.1, adaptada de Jensen [71].

Base	Hidrogênio		Element	tos do 1° período	Elementos 2° Período		
	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	
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	

Tabela 2.1: Composição das funções de base cc-pVnZ (n = D, T, Q, 5 e 6) em termos de funções primitivas e contraídas.

Em adição às funções de polarização torna-se importante incrementar o conjunto de base com *funções difusas*. Estas são funções que possuem expoentes de menor valor, usadas para melhorar a descrição de elétrons fracamente ligados ao núcleo, como ânions e átomos excitados, ou quando há o interesse em propriedades que exijam a função de onda bem descrita longe do núcleo, como polarizabilidade, afinidade eletrônica e ligações de hidrogênio. Para isso, em cada momento angular uma função extra de expoente pequeno é adicionada. Por exemplo, o conjunto de base cc-pVDZ possui uma função extra s, uma p e uma d, para elementos além do hidrogênio, enquanto a base cc-pVTZ possui, além destas, uma função f extra (Tabela 2.2 [71]). Sua notação é assinalada pelo acrônimo *aug* (*augmented*), como em aug-cc-pVnZ.

Base	Hidrogênio	Elementos 1º Período	Elementos 2° Período
aug-cc-pVDZ	1s1p	1s1p1d	1s1p1d
aug-cc-pVTZ	1s1p1d	ls1p1d1f	1s1p1d1f
aug-cc-pVQZ	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g
aug-cc-pV5Z	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h
aug-cc-pV6Z	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h1i	1s1p1d1f1g1h1i

Tabela 2.2: Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação.

Além das funções difusas, as bases do tipo cc podem ser incrementadas por funções com maior valor de expoentes (*tight*), caso o interesse seja a recuperação de efeitos de correlação caroço-caroço e caroço-valência, em adição à correlação dos orbitais de valência já estabelecida. Bases deste tipo são denotadas por aug-cc-pCVnZ, e uma variação destas por aug-cc-pwCVnZ. Esta última se diferencia da anterior por apresentar um peso (*weight*) menor para a energia de correlação caroço-caroço, na qual apenas 1% desta é incluída e somada à contribuição da energia de correlação caroço-valência [77]. A inclusão deste peso aproximado à energia produz melhorias na convergência em relação à descrição de propriedades termodinâmicas e espectroscópicas.

2.4 Método Interação de Configurações

Uma das maneiras de fazer progresso nos resultados do HF é utilizar uma função de onda aproximada que contenha mais de um determinante de Slater. Ao utilizarmos um conjunto de base finito, o método HF resulta em um número finito de spin-orbitais, sendo aqueles de mais baixa energia (ocupados), constituintes da função de onda HF, descrevendo o estado fundamental. Tendo a função de onda HF como referência, os orbitais remanescentes podem formar determinantes de Slater *excitados*, classificados de acordo com o número de elétrons promovidos dos orbitais ocupados aos virtuais.

Através dos orbitais virtuais e ocupados é possível gerar diferentes configurações eletrônicas, ou diferentes determinantes de Slater excitados. O número de determinantes gerados depende do tamanho do conjunto de base, quanto maior a base, mais orbitais virtuais e, por consequência, mais determinantes excitados. Uma combinação de determinantes de Slater é chamada de **funções de configuração de estado** (*Configuration State Functions - CSF*). As CSFs são autofunções de todos os operadores que comutam com o hamiltoniano, e são usadas como aproximação para as funções de onda dos estados excitados ou em combinação linear com a função de referência HF para melhor representação dos estados eletrônicos.

O método Interação de Configurações (*Configuration Interaction - CI*) busca recuperar variacionalmente a energia de correlação dinâmica omitida no HF, utilizando uma função de onda como combinação linear de determinantes ou CSFs. A função de onda eletrônica pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi_{CI} = c_0 \Phi_0 + \sum_s c_s \Phi_s + \sum_d c_d \Phi_d + \sum_t c_t \Phi_t + \dots = \sum_{i=0} c_i \Phi_i$$
(2.40)

em que os subscritos s, d, t significam excitações simples, duplas e triplas respectivamente, em relação à função HF (Φ_0). Uma vez que a função de onda CI é restrita à ortonormalidade, o método de multiplicadores de Lagrange pode ser aplicado para a minimização da energia, resultando em uma equação matricial do tipo secular:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \dots & H_{0j} & \dots \\ H_{10} & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$
(2.41)

também podendo ser escrita como, $(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}$, em que $\mathbf{H} = \langle \mathbf{\Phi}_{\mathbf{i}} | \mathbf{H} | \mathbf{\Phi}_{\mathbf{j}} \rangle$ é a matriz hamiltoniana e $\mathbf{S} = \langle \mathbf{\Psi}_{\mathbf{i}} | \mathbf{\Psi}_{\mathbf{j}} \rangle$. A matriz CI é diagonalizada resolvendo as equações seculares e a energia CI é obtida como o menor autovalor desta matriz. O segundo menor autovalor obtido se refere ao primeiro estado excitado e assim por diante.

Um cálculo é classificado como *Full CI* (CI completo) se todas as CSFs de uma determinada simetria são usados. O *Full CI* se torna o melhor cálculo possível de ser feito para um dado conjunto de base finito. No entanto, mesmo com uma base modesta o enorme número de configurações impossibilita realizar cálculos de estruturas moleculares com o CI completo. Felizmente, uma das vantagens do CI é a possibilidade de escolher quais configurações irão contribuir mais e efetuar cálculos sobre estas separadamente.

Para obtermos um cálculo computacionalmente viável, a expansão CI da função de onda deve ser truncada. Isto significa selecionar configurações, ou incluir todos os determinantes que possuem mais que um número pré-determinado de spin-orbitais, em relação à função de onda HF. O truncamento da ordem de excitação mais simples inclui a promoção de apenas um elétron aos orbitais virtuais, método conhecido como CIS. Porém, este não apresenta melhora significativa em relação ao HF, uma vez que os elementos de matriz (\mathbf{H}_{ij}) entre o HF e a excitação simples se anulam. O menor nível CI que melhora os resultados do HF é o CISD, com excitações simples e duplas. As excitações simples estão inclusas pois os elementos de matriz entre elas e as excitações duplas são diferentes de zero. Outros níveis de excitações podem ser incluídos, triplas (CISDT), quádruplas (CISDTQ) e etc. Entretanto, o único método CI aplicável para uma grande variedade de sistemas é o CISD.

Duas propriedades importantes na avaliação de cálculos que buscam recuperar a correlação eletrônica são a consistência e a extensividade no tamanho. A extensividade no tamanho implica que o método se escala apropriadamente com o tamanho do sistema ou número de partículas. Por exemplo, ao considerarmos um sistema de n partículas idênticas que não interagem entre si, se a energia total do sistema é igual a n vezes a energia de cada subsistema presente, o método terá extensividade. Um método consistente no tamanho é aquele em que a energia calculada para uma molécula dissociada, tratada como um sistema único, se iguala à soma das energias dos n fragmentos provenientes da dissociação. A consistência no tamanho se aplica apenas para fragmentos separados a uma distância infinita, enquanto que a extensividade vale para todas as geometrias. Uma das falhas do método CI truncado (CISD) é justamente não satisfazer o requerimento da consistência e a extensividade no tamanho. No caso da extensividade, o cálculo para átomos idênticos prevê uma energia *Full CI* apenas para um átomo e não para mais do que isso. A ausência de extensividade é a causa do CISD recuperar cada vez menos energia de correlação à medida que o sistema aumenta, e o problema da consistência resulta em erros em sua energia de dissociação. Estas deficiências podem ser contornadas com a adição de correções ao CISD, como a correção de Davidson [78], também denotada por CISD+Q(Davidson). Nela, as contribuições das excitações quádruplas, ou de maior ordem, à energia de correlação são estimadas através da seguinte fórmula:

$$\Delta E_Q = \frac{(1 - c_0^2)}{c_0^2} E_{corr}$$
(2.42)

em que c_0 é o coeficiente para a função de referência HF dado por $\langle \Psi_{HF} | \Psi_{CISD} \rangle$. Assim, o efeito dos termos excitados de maiores ordem é estimado a partir da energia obtida no CISD multiplicada por um fator que mede a relevância da função HF em nível CISD.

2.5 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

Nos métodos CI descritos na seção anterior, as funções de configuração são geradas a partir da excitação de elétrons de um único determinante de Slater, mantendo a função de onda HF como referência. Há métodos que utilizam funções de onda que contêm diversas configurações eletrônicas (multiconfiguracionais) visando uma melhor descrição qualitativa do sistema. É o caso do **método do campo autoconsistente multiconfiguracional** (*Multi-Configurational Self Consistent Field - MCSCF*). Assim como no CI, neste método o determinante de Slater do HF é substituído pela combinação linear de determinantes. Mas se anteriormente os coeficientes ($\mathbf{c_i}$) da expansão eram determinados no método HF e mantidos fixos no cálculo CI, no MCSCF tanto os coeficientes das funções de base e dos CSFs quanto os orbitais (Φ_i) são alterados e otimizados variacionalmente para a minimização da energia.

$$\Psi_{\mathbf{MCSCF}} = \sum_{i} c_i |\Phi_i\rangle \tag{2.43}$$

O processo de otimização do MCSCF é feito iterativamente, similar ao procedimento SCF utilizado para encontrar a função de onda HF. Apesar de ser um processo exigente computacionalmente, o método MCSCF fornece resultados acurados com a adição de um pequeno número de CSFs devido à otimização dos coeficientes e à geração de uma função de onda que recupera mais energia de correlação. Contudo, não é muito utilizado se o interesse é recuperar grandes frações de correlação dinâmica, nas quais um conjunto de base extenso e grandes expansões são requeridas, como é o caso do método CI. Sua aplicação se torna mais viável no tratamento de efeitos de correlação estática, normalmente presentes em cálculos que envolvam rearranjos estruturais, quebra e formação de ligações.

A seleção das configurações relevantes a serem incluídas na função de onda é uma etapa importante na descrição das propriedades do sistema. Uma metodologia muito popular do método SCF em que isso é bem abordado é o **SCF de espaço ativo completo** (*Complete Active Space Self-Consistent Field - CASSCF*) [79], no qual os orbitais moleculares são divididos em *inativos, ativos* e *virtuais.* O conjunto de orbitais inativos é composto pelos orbitais de menores energias e que estão duplamente ocupados em todas configurações da função de onda do CASSCF, enquanto os virtuais estão desocupados em quaisquer configurações e possuem as maiores energias. Por sua vez, o conjunto dos orbitais ativos contém tipicamente orbitais de ocupação variáveis, alguns dos ocupados de maior energia e desocupados de menor energia. Os CSFs incluídos na função de onda CASSCF consistem em todas as configurações possíveis dos elétrons ativos distribuídos no espaço ativo do sistema. Tais configurações devem ser consistentes com a simetria espacial e o spin total da função de onda.

A escolha sobre quais orbitais incluir no espaço ativo do CASSCF se torna a parte crítica do método, posto que deve ser feita manualmente. Tendo em vista descrever corretamente a formação da ligação química, o espaço ativo deve incluir a grande parte dos orbitais de valência, para o detalhamento adequado da dissociação, assim como os orbitais virtuais. O ideal seria a utilização de todo o espaço de valência, mas o aumento fatorial do número de CSFs limita o espaço ativo do CASSCF a poucos elétrons/orbitais.

2.6 Método Interação de Configurações Multirreferencial

O Método Interação de Configurações Multirreferencial (MRCI) é um método CI que ao invés de utilizar a função de onda HF, emprega a função multiconfiguracional do MCSCF como referência. Inicialmente, um cálculo MCSCF é realizado produzindo uma função de onda constituída de uma combinação linear de CSFs (Φ_i). Estas CSFs são as configurações de referência a partir das quais são feitas excitações dos elétrons dos orbitais ocupados aos virtuais, resultando em novas CSFs (Φ_{i+1}), posteriormente adicionadas na expansão CI. Em seguida, o cálculo CI é feito, otimizando todos os coeficientes dos determinantes incorporados.

Usualmente, a função de onda é truncada em excitações simples e duplas em todas as CSFs, método conhecido como MRCISD, mas de todo modo são geradas mais configurações do que se é possível trabalhar com viabilidade. Deste modo, é feita uma seleção das configurações de referência estabelecendo um valor mínimo para os coeficientes c_i ; configurações cujos coeficientes sejam menores que o valor estabelecido, não são incorporadas à função de onda. Como os determinantes de referência incluem excitações simples e duplas da função HF (correlação estática) e a partir delas também são feitas novas excitações destes tipos, a função de onda MRCI acaba por incluir excitações triplas e quádruplas em relação ao HF (correlação dinâmica), o que torna o método MRCI bastante acurado na descrição de superfícies de energia potencial, mas por outro lado bem rigoroso computacionalmente.

A correção de Davidson $E\Delta_Q$, explicitada pela equação 2.42, pode também ser estendida ao modelo multirreferencial. Neste caso, de maneira análoga à equação 2.34, a energia de correlação pode ser escrita conforme:

$$E_{corr} = E_{MRCI} - E_{ref} = \langle \Psi_{MRCI} | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_{MRCI} \rangle - \langle \Psi_{ref} | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_{ref} \rangle$$
(2.44)

em que Ψ_{ref} expressa a função de referência (equação 2.43) e a função de onda MRCI (Ψ_{MRCI}) é dada por:

$$\Psi_{\mathbf{MRCI}} = \sum_{R} c_{Rn} \Phi_R + \Psi_{\mathbf{c}}$$
(2.45)

sendo c_{Rn} os coeficientes *relaxados* das configurações finais na função de onda MRCI, após o processo de otimização, e Ψ_c representa a parte da função de onda ortogonal à todas as configurações de referência. No caso multirreferencial, o uso dos coeficientes de Ψ_{ref} na função de onda MRCI, expressos pela equação 2.46, na correção de Davidson (equação 2.42) geram a denominada correção de Davidson de referência *fixa*.

$$c_0 = \langle \Psi_{\text{ref}} | \Psi_{\text{MRCI}} \rangle = \sum_R c_{R0} c_{Rn}$$
(2.46)

Uma maneira de melhorar os resultados e evitar problemas de *overlap* entre as funções de referência e MRCI, principalmente em regiões de cruzamento evitado, é utilizar uma função de referência com coeficientes *relaxados*, conforme:

$$\Psi_{\mathbf{rlx}} = \frac{\sum_{R} c_{Rn} \Phi_{\mathbf{R}}}{\sqrt[2]{\sum_{R} c_{Rn}^2}}$$
(2.47)

cujos coeficientes c_0 resultantes serão:

$$c_0 = \langle \Psi_{\mathbf{rlx}} | \Psi_{\mathbf{MRCI}} \rangle = \sum_R c_{Rn}^2$$
(2.48)

A correção de Davidson com referência *relaxada* será então dada por:

$$\Delta E_Q^{rlx} = \frac{(1 - \sum_R c_{Rn}^2)}{\sum_R c_{Rn}^2} E_{corr}$$
(2.49)

2.7 Método Coupled-Cluster

O método *Coupled-cluster* (CC) é um método *ab initio* pós-Hartree-Fock que surgiu com o propósito de descrever de maneira mais eficiente e acurada a correlação eletrônica, tendo como referência uma função monoconfiguracional (HF). Este método difere do método CI por ter sua função de onda descrita por um *ansatz* exponencial, que relaciona a função de onda eletrônica exata Ψ à função HF, e garante ao método a consistência no tamanho.

$$\Psi_{cc} = e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \tag{2.50}$$

O termo exponencial $e^{\mathbf{T}}$ é definido por uma expansão em série do tipo:

$$e^{\mathbf{T}} = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \ldots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\mathbf{T}^k$$
 (2.51)

e o operador de *cluster* \mathbf{T} dado pela soma dos *clusters*:

$$\mathbf{T} = T_1 + T_2 + T_3 + \ldots + T_N \tag{2.52}$$

sendo N o número de elétrons presentes na molécula.

O efeito do operador de excitação e^T é criar uma combinação linear de determinantes que age sobre Φ_0 gerando todas as N-excitações possíveis, similarmente ao que ocorre no *Full CI*. Neste caso, o primeiro termo da equação 2.51 se refere à função HF, enquanto T_1 gera todos os estados oriundos de excitações simples, T_2 as excitações duplas, e assim por diante. Os operadores de *cluster* para a excitação de uma (T_1) e duas (T_2) partículas são definidos por:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{1}}\Phi_0 = \sum_i^\infty \sum_a^n t_i^a \Phi_i^a \tag{2.53}$$

$$\mathbf{T}_{2}\Phi_{0} = \sum_{i(2.54)$$

com *i* e *j* representando os orbitais ocupados no determinante HF, *a* e *b* os orbitais virtuais, e t_i^a , t_{ij}^{ab} os coeficientes da expansão CC, também chamados de *amplitudes*.

O principal objetivo do cálculo CC é obter os coeficientes t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} , ... para to-

dos a, b, c, \ldots e $i, j, k \ldots$ Uma vez encontrados os coeficientes, a função de onda Ψ_{cc} é conhecida e pode ser substituída na equação de Schrödinger (2.1) para o cálculo da energia:

$$He^{\mathbf{T}}\Phi_0 = Ee^{\mathbf{T}}\Phi_0 \tag{2.55}$$

A inclusão de todos os operadores de *cluster* T_N , torna o método CC viável apenas para os menores sistemas existentes. Assim como nos métodos anteriores, a solução seria truncar o nível de excitação e incluir apenas alguns operadores T. Como as excitações simples não apresentam melhoras em relação ao HF, a aproximação mais simples seria o método CC com substuições duplas (*CCD* - *Coupled-Cluster Doubles*), em que T $\approx T_2$. Com esta aproximação, multiplicando a equação (2.55) por Φ_0^* e integrando, temos a energia *coupled-cluster*:

$$E_{CCD} = E_{HF} + \sum_{i(2.56)$$

O próximo passo na melhora do método CC é a inclusão de estados de excitações simples, T_1 . Usando $T = T_1 + T_2$, temos o método CC com substituições simples e duplas (**CCSD** - *Coupled-cluster singles and doubles*); um modelo mais completo que CCD. De maneira similar, com um *cluster* adicional, $T = T_1 + T_2 + T_3$, obtemos a aproximação **CCSDT** (*Coupled-cluster singles, doubles and triples*). Cálculos CCSDT resultam em energia de correlação bastante acurada, porém seu elevado custo computacional limita suas aplicações. Uma das aproximações deste tipo mais usadas é o método **CCSD**(**T**), um *coupled-cluster* com substituições simples, duplas, e inclusão de contribuições triplas pela teoria de perturbação, que não aumenta significativamente o custo computacional em relação ao CCSD e produz resultados consistentes.

Tendo em vista a complementação dos aspectos teóricos apresentados, nas próximas seções serão abordados a estabilidade termodinâmica de dicátions, os efeitos relativísticos, vibração-rotação e probabilidades de transição de moléculas diatômicas.

2.8 Curvas de energia potencial

O cálculo de uma curva de energia potencial (CEPs) é a primeira etapa na caracterização de uma espécie molecular. A descrição correta das CEPs oferece uma abertura para a interpretação das propriedades de um sistema, principalmente no caso de moléculas carregadas, cuja inesperada estabilidade termodinâmica e a dissociação incomum se refletem em suas curvas de energia.

A obtenção das CEPs envolve o cálculo da energia em diversas distâncias internucleares utilizando um método de estrutura eletrônica que se adeque ao sistema em estudo, seguido de um ajuste ou interpolação dos dados por uma função analítica. Existem vários modelos analíticos de aproximação de potenciais diatômicos. Entre eles, o mais conhecido é o potencial de Morse [80] dado pela expressão:

$$U(R) = D_e [1 - e^{-a(R - R_e)}]^2$$
(2.57)

em que D_e é a energia de dissociação, a um parâmetro dependente da constante de força e R_e é a distância de equilíbrio. Apesar de descrever bem os potenciais em regiões próximas à distância de equilíbrio, este modelo perde sua validade em valores pequenos ou relativamente grandes de R. Outro potencial amplamente utilizado no estudo de diatômicas é o potencial de Lennard-Jones [81]:

$$U(R) = D_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R}\right)^n \right]^2 \tag{2.58}$$

em que a potência n pode ser selecionada para concordância com a energia de dispersão de van der Waals e descrever bem as curvas a longas distâncias. Podemos também citar outros modelos sugeridos para o estudo de diatômicas, como de Hulburt-Hirschfelder, Rosen-Morse, e de Rydberg [82].

Em geral, estes modelos apresentam dificuldades ao serem aplicados em curvas de cálculos *ab initio* e resultam em um ajuste precário dos pontos computados. Um dos procedimentos mais empregados no ajuste de curvas e superfícies de energia são as funções polinomiais splines cúbicos [83–85]. Estes polinômios interpolam bem os pontos provenientes de cálculos multirreferenciais como o MRCI, e não sofrem de oscilações nos limites do intervalo calculado. Em um ajuste spline cúbico, uma função \mathbf{S}_{i} definida em um intervalo $[r_0 < \ldots < r_i < \ldots < r_n]$, é particionada em um certo número de nós (r_i) com intervalo $[r_i, r_{i+1}]$.

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \begin{cases} s_1(r) \iff r_1 \le r < r_2 \\ s_2(r) \iff r_2 \le r < r_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ s_{i-1}(r) \iff r_{i-1} \le r < r_i \end{cases}$$
(2.59)

A cada intervalo um polinômio cúbico é definido por

$$s_i(r) = a_i(r - r_i)^3 + b_i(r - r_i)^2 = c_i(r - r_i) + d_i \qquad i = 1, 2, \cdots, n$$
(2.60)

A obtenção dos coeficientes da função $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ envolve impor condições de contorno para as splines adjacentes e suas derivadas primeira $\mathbf{s}'_{\mathbf{i}}(\mathbf{r})$ e segunda $\mathbf{s}''_{\mathbf{i}}(\mathbf{r})$. Para a spline cúbico natural, uma destas condições é a nulidade da derivada segunda ($\mathbf{s}''_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}) = 0$); uma vez que ela está relacionada à curvatura da função, obtém-se uma curva mais suave e menos oscilante. Além disso, as derivadas devem ser contínuas entre nós adjacentes [86].

2.8.1 Estabilidade termodinâmica de dicátions diatômicos

Um aspecto fundamental no estudo da ligação química de dicátions diatômicos XY^{2+} é a estabilidade termodinâmica. Esta propriedade pode ser interpretada baseando-se no comportamento das curvas de energia potencial do sistema molecular. A polarização de um átomo Y por um íon X^{2+} , ou de X por Y^{2+} , garante um potencial de interação atrativo (ligado) XY^{2+} , enquanto a interação entre átomos carregados X^+ e Y^+ forma, em geral, um potencial de Coulomb repulsivo. As condições para a formação de dicátions estáveis termodinamicamente foram introduzidas por Bates and Carson [87] em 1955 através do parâmetro Δ , definido como EI(X^+) - EI(Y), em que EI se refere ao potencial de ionização de cada espécie. Valores negativos de Δ resultam na dissociação dos fragmentos atômicos $X^{2+} + Y$ em mais baixa energia que os $X^+ + Y^+$, assegurando a estabilidade do estado fundamental, conforme ilustrado na Figura 2.1*a*.



Figura 2.1: Representação esquemática de possíveis curvas de energia potencial diabáticas para dicátions diatômicos.



Figura 2.2: Representação esquemática de possíveis curvas de energia potencial diabáticas para dicátions diatômicos.

Para valores positivos do parâmetro Δ , o canal dissociativo X⁺ + Y⁺ possui menor energia que o canal X²⁺ + Y provocando uma região de cruzamento entre os potenciais atrativos e repulsivos. Isso pode levar a sistemas estáveis, metaestáveis ou instáveis, dependendo da profundidade do potencial e da energia de excitação dos fragmentos. Dentro deste contexto, dicátions em que o mínimo do potencial XY²⁺, ou seu primeiro estado vibracional, possui energia menor que o limite assintótico mais baixo são considerados termodinamicamente estáveis (Figura 2.1). Um leve aumento na EI do X⁺, em relação ao da Figura 2.1*b*, resulta em um sistema metaestável (Figura 2.2*a*) com respeito a dissociação em X⁺ e A⁺. Neste caso, o cruzamento entre o potencial atrativo XY²⁺ com o potencial repulsivo dá origem a uma barreira energética que confere estabilidade cinética ao sistema, e consequentemente, os tempos de vida radiativa (seção 2.10.2) destes dicátions dependem fortemente de sua energia vibracional.

Dicátions em níveis vibracionais de maior energia devem ser capazes de tunelar e superar a barreira energética ocasionando uma transferência de carga com liberação de alta energia cinética, enquanto que dicátions em níveis vibracionais baixos dificilmente irão superá-la. Dados experimentais confirmam que estas moléculas em estados metaestáveis possuem tempo de vida variando de microsegundos até segundos, tornando-as passíveis de serem estudadas experimentalmente [88,89]. Alguns exemplos de dicátions diatômicos conhecidamente metaestáveis são NO^{2+} [90,91], MgO^{2+} [43], CO^{2+} [92,93], SF^{2+} [94]. A dissociação de estados metaestáveis também pode ocorrer via tunelamento através da barreira de energia por diferentes estados vibracionais, cujo tempo de vida de tunelamento pode ser estimado.

Dicátions são categorizados como instáveis quando o cruzamento entre os potenciais ocorre nas vizinhanças do mínimo de energia do estado XY^{2+} (Figura 2.2*b*), impossibilitando a presença de níveis de energia. O tempo de vida destas espécies é reduzido drasticamente, tornando rara sua detecção experimental.

2.9 Efeitos relativísticos

A mecânica quântica não-relativística se torna um modelo menos satisfatório na descrição de moléculas contendo átomos pesados. Isto se deve ao fato de considerarem que os elétrons possuem velocidades irrelevantes quando comparadas à velocidade da luz (c). Entretanto, para tais átomos, a velocidade dos elétrons de caroço cresce consideravelmente como resposta ao aumento do campo eletrostático nuclear, tornando-a comparável à velocidade da luz. Nestes casos, a inclusão de efeitos relativísticos é relevante e visa diminuir erros nos cálculos de propriedades moleculares. Podemos citar o efeito escalar, conhecido como relação massa-velocidade, e o efeito spin-órbita, originado da forte interação do momento angular do orbital (L) do elétron com seu momento angular de spin (S), como os efeitos relativísticos mais pronunciados em sistemas diatômicos.

Do ponto de vista relativístico, a equação de Schrödinger falha ao tratar as váriaveis de espaço e tempo de maneiras distintas, uma vez que as coordenadas espaciais são tratadas por derivadas parciais de segunda ordem e a coordenada de tempo em primeira ordem. A equação proposta por Dirac em 1928, e que trata de forma homogênea estas variáveis, é tida como fundamental para os métodos relativísticos, sendo escrita como:

$$\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) + \beta m_0 c^2\right]\boldsymbol{\Psi} = 0$$
(2.61)

em que e é a carga do elétron, $\mathbf{A} \in \varphi$ são os potenciais vetor e escalar, respectivamente, \mathbf{p} é o operador de momento, m_0 é a massa em repouso, e α e β são matrizes 4 x 4, sendo α escrita em termos de três matrizes de spin 2 x 2, conhecidas como matrizes de Pauli ($\boldsymbol{\sigma}^i = \sigma^x, \sigma^y, \sigma^z$),

$$\boldsymbol{\alpha}^{i} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma^{i} \\ \sigma^{i} & 0 \end{bmatrix}, \sigma^{x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma^{y} = \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix}, \sigma^{z} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$
(2.62)

e β dado por,

$$\beta = \begin{bmatrix} I & 0_2 \\ 0_2 & -I \end{bmatrix}, \quad \text{em que I \acute{e} a matriz Identidade,} \quad I = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{e } 0_2 \text{ uma} \quad (2.63)$$

matriz nula de ordem 2. A função de onda (Ψ) é um vetor coluna de tamanho 4 chamado spinor, dois de seus componentes correspondem à parte da função de onda com projeção de spin $\frac{1}{2}$ e outros dois a parte com spin $-\frac{1}{2}$. Os spinors são os equivalentes relativísticos dos spin-orbitais. Pela resolução da equação de Dirac para um sistema de um elétron, os autovalores dos estados eletrônicos podem ser positivos e negativos. Fisicamente, valores positivos remetem às partículas com carga -e (elétrons), enquanto valores negativos estão associados às antipartículas (pósitrons), cuja carga é +e.

A equação de Dirac se aplica bem para sistemas de um-elétron, porém sua complexidade e o fato de gerar autovalores negativos, inviabiliza sua aplicação para sistemas multieletrônicos em que a interação entre os elétrons deve ser incluída. Uma alternativa para construir um hamiltoniano relativístico multieletrônico é aplicar correções perturbativas ao operador de um-elétron de Dirac, como a interação de Breit:

$$b_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[\boldsymbol{\alpha}_{i} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{j} + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_{i} \cdot \boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_{j} \cdot \boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^{2}} \right]$$
(2.64)

Nesta equação (2.64), $\alpha_{i,j}$ são as matrizes de Dirac para o i,j-ésimo elétron, e r_{ij} a distâncias entre os elétrons. O primeiro termo representa a interação coulombiana também presente no hamiltoniano não-relativístico, e o segundo uma aproximação relativística desta interação.

Para aplicações práticas no tratamento de estruturas eletrônicas, correções adicionais devem ser realizadas no hamiltoniano resultante. Um dos modelos propostos é a transformação de Foldy-Wouthuysen (FW) aplicada à função de onda composta por quatro componentes, o que a desacopla para dois conjuntos de dois componentes, um que gera soluções positivas e outro que gera negativas. O hamiltoniano derivado desta transformação é conhecido como hamiltoniano de Breit-Pauli:

$$H = H^0 + H^{MV} + H^D + H^{SO} (2.65)$$

em que o operador H^0 é o hamiltoniano não-relativístico de Schrödinger, o segundo termo é o operador atribuído à relação massa-velocidade,

$$H^{MV} = -\frac{1}{8c^2} \sum_{i} p_i^4 \tag{2.66}$$

o terceiro termo é a correção de Darwin,

$$H^D = \frac{i}{4c^2} \sum_i (p_i \cdot E_i) \tag{2.67}$$

que corresponde à correção devida à alta frequência de oscilação do elétron ao redor de sua posição média, e o quarto termo se refere à correção do acoplamento spin-órbita,

$$H^{SO} = \frac{1}{2c^2} \left\{ \sum_{i} \sum_{\alpha} \frac{Z_i}{r_{i\alpha}^3} \hat{l}_{i\alpha} \cdot \hat{s}_i - \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\hat{s}_i \cdot \hat{l}_{ij} - (\hat{s}_i \cdot 2\hat{l}_{jj}) \right] \right\}$$
(2.68)

em que $\hat{l}_{i\alpha} = [\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}] \times \hat{p}_i$, $\hat{l}_{ij} = [\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j] \times \hat{p}_i$ e $\hat{l}_{jj} = [\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j] \times \hat{p}_j$. A extensão deste hamiltoniano para sistemas multinucleares pode ser feita com a introdução de termos adicionais, entretanto, sua aplicação em cálculos variacionais pode levar a problemas de convergência. Um modelo variante à transformação Foldy-Wouthuysen (FW) é a aproximação de Douglas-Kroll-Hess (DKH), em que a decomposição das funções de Dirac é feita por repetidas transformações unitárias utilizando um potencial externo como parâmetro da expansão, ao invés da velocidade da luz usada na transformação de Foldy-Wouthuysen.

Para cálculos envolvendo moléculas diatômicas, os efeitos spin-órbita (SO) são de grande importância para a obtenção das propriedades espectroscópicas e energéticas. Os elementos da matriz spin-órbita podem ser calculados utilizando o operador H^{SO} do hamiltoniano de Breit-Pauli conforme implementado no programa Molpro-2010 [95] e descrito detalhadamente por Berning *et al.* [96].

Cálculos *ab initio* envolvendo átomos pesados recorrem à utilização do método ECP (*Effective Core Potential*), também conhecido como pseudopotencial (PP). O propósito geral deste método é substituir os elétrons mais internos (caroço), onde predominam os efeitos relativísticos, por um potencial efetivo que possibilite tratar explicitamente os elétrons de valência no cálculo. Este potencial é um operador de um-elétron que substitui as integrais de dois-elétrons ($\mathbf{J} \in \mathbf{K}$) na equação Hartree-Fock, $\mathbf{F}_{\mathbf{i}}\phi_i(n) = \epsilon_i\phi_i(n)$, originárias das interações envolvendo elétrons de caroço e de valência e fornece aos elétrons de valência o potencial efetivo sentido pela presença dos elétrons de caroço. Os ECPs são derivados de um cálculo Dirac-Hartree-Fock em que os *spinors* são particionados entre *spinors* de caroço e de valência, e a equação de Dirac (2.61) é usada para modificar a equação HF adicionando um operador \hat{U}_{α} ao operador de Fock ($\mathbf{F}_{\mathbf{i}}$).

Em cálculos de estrutura eletrônica, ECPs se mostram ferramentas importantes na redução de custos computacionais, além de produzirem resultados comparáveis aos cálculos que utilizam todos os elétrons explicitamente, a comparação com resultados experimentais também reforça o uso desta abordagem como correção relativística.

2.10 Espectroscopia de moléculas diatômicas

A análise espectroscópica de átomos e moléculas oferece informações importantes acerca da estrutura e níveis de energia de tais espécies, podendo ser vista como uma das principais aplicações dos fundamentos da Química Quântica. Métodos computacionais são amplamente utilizados na elucidação de problemas experimentais, e propiciam a descrição de estados eletrônicos e a obtenção de constantes espectroscópicas de maneira acurada. Além disso, propriedades não observadas experimentalmente, ou interpretadas de forma não-conclusiva, podem ser bem representadas por modelos teóricos. Nesta seção, será descrita a teoria utilizada na obtenção de constantes rotacionais e vibracionais, e probabilidades de transição entre estados eletrônicos.

2.10.1 Análise vibracional-rotacional

Conforme descrito anteriomente, a aproximação de Born-Oppenheimer possibilita a separação da equação de Schrödinger em uma parte puramente eletrônica e em outra restrita ao movimento nuclear. A resolução da parte eletrônica gera um conjunto de funções de onda Ψ_{el} e suas correspondentes energias para os estados eletrônicos moleculares. No caso de um sistema diatômico, a energia potencial $E_{el}(R)$ obtida por esta aproximação é dependente da separação internuclear R, e produz uma curva de energia potencial (CEP) quando calculada para diferentes valores de R. Até então foi abordada a descrição do movimento eletrônico para núcleos fixos, esta subseção examinará o movimento nuclear de um estado eletrônico ligado de uma molécula diatômica.

A equação de Schrödinger para o movimento nuclear,

$$(\hat{T}_N + E_{el}(\vec{R}))\Psi_{nuclear}(\vec{R}) = E_{total}\Psi_{nuclear}(\vec{R})$$
(2.69)

sendo \hat{T}_N a energia cinética nuclear, pode ser reescrita em termos de coordenadas esféricas

polares que são mais adequadas para resolver equações diferenciais parciais, como no caso da representação de sistemas atômicos. Para isso, a origem é tida como o centro de massa total, e o eixo z como o eixo de ligação dos átomos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2 + E_{el}(R)\right]\Psi_{nuclear}\left(r,\theta,\phi\right) = E_{v,J}\Psi_{nuclear\left(r,\theta,\phi\right)}$$
(2.70)

o operador Laplaciano (∇^2) é definido em coordenadas esféricas polares por:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 sen\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(sen\theta \frac{\partial}{\partial} \right) + \frac{1}{r^2 sen^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$
(2.71)

Como os termos dependentes da coordenada r estão desacoplados em relação a θ e ϕ , podemos usar a técnica de separação de variáveis para escrever a função de onda nuclear ($\Psi_{nuclear}$) como um produto de uma função radial R(r) e dos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$.

$$\Psi_{nuclear}\left(r,\theta,\phi\right) = R(r)Y_{l}^{m}(\theta,\phi) \tag{2.72}$$

Os harmônicos esféricos descrevem o movimento angular ou rotacional do sistema, enquanto a função radial representa sua dependência linear. A substituição da equação 2.72 na equação 2.70 dá origem à equação radial para o movimento nuclear:

$$-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}R(r) + \left(U(r) + \frac{J(J+1) - \Lambda^2}{2\mu r^2}\right)R(r) = E_{v,J}R(r)$$
(2.73)

em que J representa o número quântico rotacional e Λ a projeção do momento angular orbital eletrônico no eixo internuclear.

Pela aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total $E_{v,J}$ de uma molécula diatômica pode ser aproximada como a soma das contribuições das energias provenientes de diferentes interações moleculares:

$$E_{v,J} = T_e + G(v) + F_v(J)$$
(2.74)

sendo T_e a energia eletrônica na distância internuclear de equilíbrio (energia de excitação

adiabática), G(v) a energia de vibração nuclear e F(J) a contribuição da energia de rotação da molécula. Os dois últimos termos da equação 2.74 são dados por:

$$G(v) = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots \qquad v = 0, 1, 2, \dots$$
 (2.75)

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots \qquad J = 0, 1, 2, \dots$$
(2.76)

em que ω_e , $\omega_e x_e$, e $\omega_e y_e$ são as constantes vibracionais, B_v é a constante rotacional e D_v a constante de distorção centrífuga.

As curvas de energia potencial reais são anarmônicas, ou seja, os níveis vibracionais não são igualmente espaçados e diminuem suas separações com o aumento de v. Experimentalmente, costuma-se observar as frequências das transições vibracionais, sendo esta representada pela diferença entre níveis adjacentes:

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) \tag{2.77}$$

Na forma expandida esta equação pode ser expressa por:

$$\Delta G_{v+1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1/2) + \omega_e y_e \left[1 + 3(v+1/2)^2 \right] + \qquad (2.78)$$
$$\omega_e z_e \left[1 + 4(v+1/2) + 6(v+1/2)^2 + 4(v+1/2)^3 \right]$$

A resolução da equação 2.78, a partir das energias obtidas da equação 2.73, possibilita a obtenção das constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, e $\omega_e y_e$ através de um ajuste de mínimos quadrados.

Similarmente ao caso vibracional, a frequência de absorção para uma transição $J \rightarrow J + 1$ entre dois níveis rotacionais (J) é dada por:

$$\Delta F(J) = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3 \tag{2.79}$$

Para o cálculo das constantes rotacionais, a constante B_v é usualmente calculada pela

integral:

$$B_v = \left\langle v \left| \frac{16,8576}{\mu R^2} \right| v \right\rangle \tag{2.80}$$

e D_v pode ser obtido também pelo método dos mínimos quadrados.

Por meio de um conjunto de dados de B_v e D_v , determinados para vários níveis vibracionais, as constantes de acoplamento rotação-vibração (α_e, γ_e) podem ser obtidas segundo as expressões:

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2) + \gamma_e (v + 1/2)^2$$
(2.81)

$$D_v = D_e - \beta_e (v + 1/2) \tag{2.82}$$

em que B_e e D_e são as constantes rotacionais na distância de equilíbrio.

2.10.2 Probabilidades de transição

Uma aproximação que descreve as várias transições possíveis entre estados eletrônicos foi proposta por Einstein ao basear-se no comportamento dos átomos na absorção e emissão de radiação eletromagnética $(h\nu)$. Por conveniência, consideraremos aqui que cada átomo possui apenas dois níveis eletrônicos, um de mais baixa energia (v''), tido como o estado fundamental, e um de maior energia (v'), o estado excitado. Einstein propôs três tipos de transições eletrônicas: a *absorção induzida* $(B_{v''v'})$, em que a radiação absorvida promove a molécula do estado fundamental para um estado excitado; a *emissão espontânea* $(A_{v'v''})$, processo caracterizado pela emissão de um fóton pela molécula em um estado excitado seguido de retorno ao estado fundamental; e a *emissão estimulada* $(B_{v'v''})$ que representa a exposição da molécula no estado excitado à radiação promovendo seu retorno ao estado fundamental. Estas transições são caracterizadas por seus coeficientes de probabilidade de transição destacados previamente em parênteses e estão ilustrados na Figura 2.3.



Figura 2.3: Ilustração dos três tipos de coeficientes de probabilidade de transição propostos por Einstein

A taxa de excitação das moléculas no estado fundamental (v'') por absorção de radiação pode ser representada pela equação 2.83:

$$\left(\frac{dN_{v'}}{dt}\right)_{absor.} = B_{v''v'} \rho(\nu_{v''v'}) N_{v''}$$
(2.83)

em que $N_{v''}$ é o número de moléculas (população) no estado fundamental e $\rho(\nu_{v'v''})$ a densidade de energia radiante com frequência igual a $\nu_{v'v''}$. No caso do relaxamento dos átomos no estado excitado com emissão de radiação de forma espontânea e induzida, a taxa em que tais processos ocorrem pode ser dada por:

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

sendo a emissão espontânea $(A_{v'v''})$ proporcional ao número de moléculas no estado excitado em determinado tempo, enquanto a emissão induzida $(B_{v'v''})$ além de dependente do número de moléculas excitadas, também é da densidade de energia radiante $\rho(\nu_{v'v''})$ [97].

Em uma molécula exposta à luz, todos os três processos ocorrem simultaneamente. Assim, a variação da população total de moléculas entre o estado fundamental e excitado será:

$$\left(\frac{dN_{v'}}{dt}\right)_{total} = -\left(\frac{dN_{v''}}{dt}\right) = B_{v''v'}\rho(\nu_{v''v'})\left(N_{v''} - N_{v'}\right) - A_{v'v''}N_{v'}$$
(2.85)

A densidade de energia radiante, $\rho(\nu_{v'v''}),$ é originária da Lei de Planck do corpo negro,

$$\rho(\nu_{v'v''}) = \frac{8h\pi \,\nu_{v'v''}}{c^3 \left(e^{h\nu_{v'v''}/k_BT} - 1\right)} \tag{2.86}$$

e a população de um estado é obtida da distribuição de Boltzmann,

$$N_{v'} = N_{v''} c \, e^{-h\nu_{v'v''} / k_B T} \tag{2.87}$$

Os coeficientes de Einstein podem ser obtidos ao considerarmos o sistema em equilíbrio, $dN_{v''}/dt = 0$, e substituir a equação 2.87 na equação 2.85. Com este rearranjo e levando-se em conta que $B_{v'v''} = B_{v''v'}$, o coeficiente $B_{v''v'}$ para absorção induzida pode ser expresso por

$$B_{v''v'} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} |R_{v'v''}|^2, \qquad (2.88)$$

em que $R_{v'v''}$ é o momento de transição eletrônico entre o estado superior (Ψ'_{el}) e o estado inferior (Ψ''_{el}) , dado por

$$R_{v'v''} = \langle \Psi'_{el} | \sum_{i} \mu_i | \Psi''_{el} \rangle, \qquad (2.89)$$

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

$$R_{v'v''} = \langle \Psi'_{el} | \sum_{i} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \pm i \frac{\partial}{\partial y_i} \right) | \Psi''_{el} \rangle, \qquad (2.90)$$

para transições perpendiculares ($\Delta \Lambda = \pm 1$ ou $\Delta \Omega = \pm 1$).

O coeficiente de Einstein para a emissão espontânea $A_{v'v''}$ pode ser definido como

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^2 \nu^3 {}_{v'v''}}{c^3} |R_{v'v''}|^2$$
(2.91)

A equação 2.91 para uma transição eletrônica-vibracional pode ser escrita de forma mais

explícita, em que $A_{v'v''}$ seja dado em s^{-1} , $R_{v'v''}$ em $e \cdot \text{\AA} e \nu_{v'v''}$ em cm^{-1} :

$$A_{v'v''} = (7,2356 \cdot 10^{-6}) \nu_{v'v''}^3 \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} |\langle \Psi_v' | R_{v'v''}(R) | \Psi_v'' \rangle|^2$$
(2.92)

 Ψ_v representa a função de onda vibracional, R a distância internuclear e $\nu_{v'v''}$ é a diferença de energia em cm^{-1} entre os dois estados vibrônicos. O termo $(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}) / (2 - \delta_{0,\Lambda'})$ é o fator de degenerescência, igual a 1 para todas as transições, exceto para transições $\Sigma \to \Pi$, nas quais assume valor igual a 2, conforme recomendado por Whiting *et al.* [98] e Larsson [99].

A partir do coeficiente de probabilidade de transição de Einstein para uma emissão espontânea $(A_{v'v''})$ podemos calcular o tempo de vida radiativa, definido como o tempo necessário para que restem 1/e dos átomos ou moléculas iniciais no estado v'. Este tempo pode ser dado como o inverso do somatório do coeficiente:

$$\tau_{\mathbf{v}'} = \left(\sum_{v''} A_{v'v''}\right)^{-1} \tag{2.93}$$

2.10.3 Príncípio de Franck-Condon

Uma transição eletrônica é formada por várias transições vibracionais e rotacionais, sendo comumente referida como *banda*. De uma forma aproximada, a intensidade de uma banda pode também ser vista como dependente da energia da transição eletrônica, da população dos níveis envolvidos e dos *fatores de Franck-Condon*. Estes fatores resultam da aplicação do princípio de Franck-Condon, cuja formulação clássica é: "Uma transição eletrônica ocorre tão rapidamente (menos que 10^{-15} s), comparada ao movimento nuclear (vibracional), que mesmo após a transição os núcleos mantêm sua posição original". Em outras palavras, a maior massa dos núcleos em relação aos elétrons significa que o estado eletrônico superior tem grande probabilidade de estar em uma geometria próxima à geometria de equlíbrio do estado eletrônico inferior, mesmo esta não sendo sua geometria de equlíbrio. Deste modo, a transição com maior intensidade no espectro de absorção ocorre verticalmente na região do mínimo (R_e) do estado vibracional fundamental (v'' = 0) do estado eletrônico inferior. Neste caso, a energia cinética é a mesma imediatamente antes e após a transição ocorrer [100, 101].

A derivação mecânico-quântica do princípio de Frank-Condon parte do momento de dipolo de transição, introduzido nas equações 2.89 e 2.90, e aqui escrito de maneira explícita:

$$R_{ev} = \int \Psi_{el}^{*'} \Psi_{v}^{*'} \left(\mu_{n} + \mu_{el}\right) \Psi_{el}^{''} \Psi_{v}^{''} d\tau \qquad (2.94)$$

em que os termos com subscritos el e v se referem a eletrônico e nuclear (vibracional), respectivamente. Pelo uso da aproximação de Born-Oppenheimer, e considerando que autofunções eletrônicas pertencentes a diferentes estados são ortogonais, a equação 2.94 se torna:

$$R_{ev} = \int \Psi_v^{*'} (\Psi_{el}^{*'} \,\mu_{el} \,\Psi_{el}^{''} \,d\tau_{el}) \Psi_v^{''} \,d\tau_v$$
(2.95)

O termo entre parênteses na equação 2.95 representa o momento de transição eletrônico $(R_{v'v''})$. Supondo que este termo é constante, o restante da equação é a integral de *overlap* das funções de onda vibracionais, conhecida como o fator de Franck-Condon. A intensidade da transição vibrônica é proporcional ao quadrado deste fator:

$$\mathbf{I} \propto \left[\int \Psi_{v'} \,\Psi_{v''} dr \right]^2 \tag{2.96}$$

Capítulo 3

Resultados e Discussão - Parte I

3.1 Os sistemas SrX (X = F, Cl, e I)

A caracterização dos sistemas envolvendo estrôncio e halogênios envolve a completa descrição do perfil energético e estrutural dos estados eletrônicos de mais baixa energia, cobrindo desde a região de equilíbrio até a dissociação. Através de abordagens teóricas, informações acuradas podem ser obtidas acerca da estabilidade termodinâmica destas moléculas e também a obtenção de parâmetros espectroscópicos, que são fundamentais para o estudo experimental. Neste capítulo, será apresentado a metodologia computacional utilizada e os resultados obtidos para as espécies estudadas. Deve-se dizer que a molécula SrBr também foi estudada, porém os resultados até então obtidos não foram incluídos nesta tese, uma vez que um trabalho similar sobre a molécula foi publicado por Liu *et al.* [102].

3.2 Metodologia Computacional

O propósito deste estudo é obter e caracterizar os estados eletrônicos das espécies SrX (X = F, Cl, e I) e seus dicátions, incluindo o dicátion do monobrometo de estrôncio, que estejam correlacionados com os canais de dissociação de mais baixa energia. Para isso, o primeiro passo é a aplicação direta da regra de Wigner-Witmer [26] aos estados dos átomos tratados separadamente. No caso das moléculas duplamente carregadas, devemos também

considerar as diferentes possibilidades de formação de canais dissociativos baseando-se na energia de ionização dos átomos.

Numa abordagem teórica de sistemas diatômicos, a descrição de curvas de energia potencial (CEPs) necessariamente implica um tratamento do efeito de correlação estática e dinâmica na construção da função de onda eletrônica. Neste trabalho, a metodologia do campo autoconsistente de espaço ativo completo (SA-CASSCF) [103,104] foi utilizada para a recuperação de efeitos de correlação estática. De uso difundido na literatura, esta metodologia permite uma primeira descrição do sistema, em que os orbitais são otimizados para cada distância internuclear e as energias obtidas simultaneamente para vários estados de diferentes simetrias e multiplicidades. Em sequência, utilizando o espaço CASSCF como referência, a correlação dinâmica é recuperada construindo-se uma nova combinação linear de funções de configuração (CSFs) provenientes de excitações de um e dois elétrons, a partir das configurações presentes na função de onda de referência, abordagem conhecida como interação de configurações multirreferencial (MRCI). No entanto, este procedimento resulta em um número de CSFs mais elevado do que se pode tratar com viabilidade computacionalmente. Para contornar este problema, um método amplamente utilizado é o MRCI internamente contraído, *icMRCI*, desenvolvido por Werner e Knowles [105, 106] e implementado no programa Molpro-2010 [95]. Esta versão do MRCI propõe que as CSFs de dois elétrons nos orbitais externos sejam obtidas pela aplicação dos operadores de excitação na função de referência CASSCF inteira. As funções excitadas geradas são combinações lineares de CSFs, com coeficientes fixados aos valores da função CASSCF. Deste modo diferentes estados internos são contraídos e a dimensão da função de onda é reduzida consideravelmente.

As energias totais calculadas, com correção de Davidson (MRCI+Q) para cada distância internuclear, foram primeiramente interpoladas, e usadas como potenciais na resolução da equação radial de Schrödinger (equação 2.73), conforme implementado no programa LEVEL 16.0, desenvolvido por LeRoy [107]. Por meio das energias rotovibracionais, as constantes espectroscópicas podem ser obtidas pelo método dos mínimos quadrados, como descrito na seção 2.10.1. Os coeficientes de Einstein ($A_{v'v''}$), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$ e energias de excitações vibracionais, necessários na análise de transições eletrônicas, também foram computados. Os estados eletrônicos e orbitais em uma molécula diatômica heteronuclear são classificados de acordo com a representação irredutível do ponto de grupo $C_{\infty v}$. Uma vez que os códigos computacionais permitem apenas o uso de pontos de grupo Abelianos, o subgrupo C_{2v} foi utilizado. A correspondência entre as representações irredutíveis em $C_{\infty v}$ e C_{2v} é: A₁ corresponde aos estados eletrônicos Σ^+ e $\Delta_{x^2-y^2}$; B₁/B₂ aos estados Π_x e Π_y , respectivamente, e A₂ se relaciona com Δ_{xy} e Σ^- .

A consideração de efeitos relativísticos foi feita pela aplicação do operador de Breit-Pauli $(H_{el} + H_{SO})$, em que os operadores em parênteses representam o hamiltoniano eletrônico e de spin-órbita, respectivamente. A matriz spin-órbita $H_{el} + H_{SO}$ é formada pelas energias do cálculo CASSCF com aplicação do operador de Breit-Pauli e os elementos da diagonal substituídos pelos valores de energia MRCI para os estados $\Lambda + S$. Por fim, as energias spin-órbita (Ω) são obtidas pela diagonalização da matriz resultante. Este procedimento é explicado detalhadamente no artigo de Berning *et al.* [96].

Para a obtenção de resultados ainda mais acurados e reduzir o erro proveniente do truncamento do conjunto de base, em alguns dos casos estudados foi calculado a extrapolação dos resultados ao limite de base completa (CBS). Neste método, cálculos foram feitos com incremento do conjunto de base, cc-pwCVnZ ($n = T, Q \in 5$), e aplicação de dois modelos de extrapolação, com dois (equação 3.1) e três termos (equação 3.2) [108–110].

$$E(n) = E_{CBS} + b/n^3 \quad (n = 4, 5)$$
(3.1)

$$E(n) = E_{CBS} + b \exp^{-(n-1)} + c \exp^{-(n-1)^2} \quad (n = 3, 4, 5)$$
(3.2)

3.3 Monofluoreto de estrôncio, SrF

Nos últimos anos, o estudo teórico-experimental de moléculas diatômicas de metais alcalinos terrosos e haletos aumentou como consequência de sua potencial aplicação em processos ultrafrios, como reações, simulações quânticas e espectroscopia de alta resolução [111–113]. Além disso, estas moléculas apresentam as características necessárias para a técnica de *laser cooling*, sendo elas: fatores de Franck-Condon (FCFs) favoráveis para a redução do número de estados vibracionais populados durante o decaimento, uma transição cíclica que garanta que nenhum outro estado eletrônico seja populado significativamente e uma alta taxa de decaimento espontâneo [114]. Em 2010, Shuman e colaboradores [12] relataram o primeiro estudo de *laser cooling* envolvendo uma molécula, o monofluoreto de estrôncio (SrF), utilizando um esquema composto por três *lasers* e a transição X ${}^{2}\Sigma^{+} \rightarrow A {}^{2}\Pi_{1/2}$. Como veremos, o estado A ${}^{2}\Pi_{1/2}$ é o estado eletrônico excitado de mais baixa energia, e assegura que apenas os três estados vibracionais menores irão ser populados após a emissão de 10⁵ fótons, e possui uma alta taxa de decaimento espontâneo, $\Gamma = 2\pi \ge 6.6$ MHz, permitindo-o ser submetido às elevadas forças ópticas. Outra importante potencial aplicação do SrF é sua utilização em sondas, em estudos experimentais que meçam a violação da paridade nuclear dependente do spin, conforme o estudo de DeMille *et al.* [115].

Apesar da grande quantidade de investigações experimentais sobre o SrF ao longo das últimas décadas, estudos teóricos são poucos e limitados, principalmente contemplando o perfil energético de seus estados eletrônicos excitados e regiões de cruzamentos evitados que possam ajudar a interpretação do espectro observado e do não-observado. O primeiro cálculo ab initio do SrF relatado na literatura foi em 1984 por Partridge et al. [116] em um estudo da energia de dissociação (D_e) de moléculas iônicas em nível de teoria Hartree-Fock. Estudos posteriores de Törring et al. [117] e Allouche et al. [118] descreveram os momentos de dipolo e energias de transição dos estados eletrônicos de mais baixa energia de monohaletos de Ca, Sr e Ba, através de modelos aproximados de polarização eletrostática e do campo ligante, respectivamente. Recentemente, Jardali e colaboradores [119] divulgaram resultados teóricos para os estados eletrônicos dupletos $\Lambda + S$ do SrF, utilizando a metodologia CASSCF/MRCI+Q e RSPT2 (Teoria perturbativa multirreferencial de segunda ordem Rayleigh-Schrödinger). Entretanto, estes resultados não se mostraram tão acurados quanto esperado, tendo em vista o nível teórico aplicado, muitos estados já conhecidos como ligados se tornaram repulsivos e as energias de transição apresentaram erros elevados em relação ao valor experimental. Além disso, o efeito spin-órbita não é incluído e as energias de dissociação não foram obtidas. Deste modo, este trabalho tem como objetivo fornecer uma caracterização espectroscópica confiável do SrF e contribuir para a elucidação das dificuldades encontradas no seu estudo experimental. Os resultados apresentados nesta seção estão publicados em formato de artigo de periódico [120].

Investigação teórica do SrF

Na caracterização dos estados eletrônicos Λ +S da molécula de monofluoreto de estrôncio, a primeira etapa de cálculo, SA-CASSCF, contou com sete elétrons distribuídos de todas as formas dentro do espaço ativo (8,5,5,1) composto pelos orbitais 4d, 5s, 5p, 6s, $6p, 5d_0, 5d_{\pm 1,-1}$ do estrôncio e o orbital 2p do flúor, que se transformam de acordo com as representações irredutíveis (A_1, B_1, B_2, A_2) . Foram escolhidos 24 estados dupletos, $A_1(9)$, $B_1(6), B_2(6), A_2(3),$ gerando funções de configuração (CSFs) com dimensões 442760 (A₁), 441864 (B_1/B_2) e 440968 (A_2) . Os estados quartetos não foram incluídos no cálculo por se tratarem de estados repulsivos e que exigiriam maior tempo computacional. No cálculo MRCI, estes estados foram mantidos como estados de referência para cada simetria, mas o números de autovalores extraídos da matriz hamiltoniana foi reduzido a 14, sendo 7 A_1 , 5 B_1 e 2 A_2 . Para o cálculo MRCI ser viável, apenas CSFs com coeficientes maiores ou iguais a 0,04 foram incluídas no espaço de referência. Deste modo, a função MRCI gerada possui entre 8,5 e 18 milhões de configurações, dependendo da simetria, da multiplicidade e da distância internuclear. Efeitos de correlação caroço-valência foram parcialmente considerados ao definirmos os orbitais 1s, 2s, $2p_{x,y}$ do flúor e o orbital 4s e $4p_{x,y}$ do estrôncio como orbitais de caroço, não sofrendo excitações, e correlacionarmos o orbital $4p_z$. O conjunto de base utilizado foi o aug-cc-pwCV5Z para o flúor [121] e aug-cc-pw-CV5Z-PP para o estrôncio [77, 122], contendo um pseudopotencial relativístico (*Effective Core Potential* - ECP) nomeado ECP28MDF, que substitui o caroço mais interno, 1s-3d (28 elétrons) no átomo, por uma função que permite a reprodução das energias otimizadas previamente em um cálculo multiconfiguracional Dirac-Hartree-Fock, conforme mencionado na seção 2.9.

O perfil energético para os dez estados Λ +S de mais baixa energia investigados do

SrF pode ser visualizado na Figura 3.1, que contém uma visão ampliada dos estados com energia maior que 27000 cm⁻¹ (Figura 3.1*b*), e cobre a região de equilíbrio, de 3,0 a 6,0 bohr, em que os níveis vibracionais a cada cinco níveis são identificados. Os parâmetros espectroscópicos associados a estes estados estão coletados na Tabela 3.1 juntamente com dados experimentais e teóricos presentes na literatura.



Figura 3.1: Curvas de energia potencial para os estados Λ +S de mais baixa energia do SrF.

Analisando os parâmetros espectroscópicos coletados na Tabela 3.1, podemos notar a evidente concordância entre os valores obtidos e os resultados presentes na literatura. Dentre os estados eletrônicos estudados, os estados A' $^{2}\Delta$ e E' $^{2}\Sigma^{+}$ não foram identificados experimentalmente. Entretanto, comparações com outros estudos teóricos mostram valores de T_e, R_e e ω_{e} próximos aos 19692 cm⁻¹, 4,000 a₀ e 460,0 cm⁻¹, respectivamente, obtidos neste trabalho para o estado A' $^{2}\Delta$, assim como os 32173 cm⁻¹, 3,835 a₀ e 532,6 cm⁻¹ obtidos para o estado E' ${}^{2}\Sigma^{+}$. De maneira geral, o erro associado às distâncias de equilíbrio girou em torno de 1% do valor experimental, enquanto que para as frequências vibracionais entre 1-2%.

Tabela 3.1: Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, constantes vibracionais e rotacionais (ω_e , $\omega_e x_e$, B_e, α_e), todas em cm⁻¹, para os estados Λ + S do SrF.

Estados		T_e	\mathbf{R}_{e}	ω_e^a	$\omega_e x_e$	B_e	$10^{-3} \alpha_e$
$X^2\Sigma^+$	Este estudo	0	3,961	493,1 (18)	2,959	0,24573	1,629
	Téor. $[123]^b$	0	$3,\!941$	507	-	-	-
	Teór. $[123]^c$	0	$3,\!944$	505	-	-	-
	Teór. $[119]^d$	0	4,014	477,8	-	0.2393	-
	Teór. $[119]^{e}$	0	4,038	475,0	-	0,2364	$1,\!571$
	Teór. $[124]^f$	0	$3,\!934$	$500,\!6$	$2,\!47$	-	-
	Exp. [125]	0	$3,\!922$	-	-	$0,\!25053$	$1,\!546$
	Exp. [126]	0	-	502,4	$2,\!27$	$0,\!25075$	1,740
	Exp. $[126, 127]$	0	3,923	500,1	-	$0,\!24971$	$1,\!48$
	Exp. [128]	0	3,929	-	-	0,24976	-
A $^{2}\Pi$	Este estudo	15182	3,933	498,2 (18)	$3,\!307$	0,24927	1,611
	Teór. $[119]^d$	16505	$3,\!963$	$510,\!3$	-	$0,\!2453$	-
	Teór. $[119]^{e}$	14627	$3,\!999$	$491,\!9$	-	0,2412	$1,\!567$
	Teór. $[118]^{g}$	16005	-	-	-	-	-
	Teór. $[117]^h$	15300	-	-	-	-	-
	Exp. [128]	$15216,\!34$	$3,\!905$	-	-	$0,\!252833$	-
	Exp. [129]	15256	-	506,0	-	-	-
B $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	17594	3,982	486,2 (9)	3,999	0,24371	1,604
	Teór. $[119]^d$	19005	4,040	$516,\! 6$	-	0,2361	-
	Teór. $[119]^{e}$	17188	3,323	480,2	-	-	-
	Teór. $[118]^g$	18409	-	-	-	-	-
	Teór. $[117]^h$	16950	-	-	-	-	-
	Exp. [126]	$17267,\!42$	-	495,8	$2,\!34$	$0,\!24961$	1,75
	Exp. [127]	17264	-	-	-	$0,\!248617$	$1,\!546$
	Exp. [129]	17302	-	488,9	-	-	-
A' $^{2}\Delta$	Este estudo	19692	4,000	460,0 (11)	2,688	0,24100	1,693
	Teór. $[119]^d$	20790	$4,\!054$	$449,\! 6$	-	0,2347	1,626
	Teór. $[119]^{e}$	21099	$4,\!057$	454,7	-	0,2342	-
	Teór. $[117]^h$	19830	-	-	-	-	-

(Continua)

Estados		T_e	R_e	ω_e^a	$\omega_e x_e$	B_e	$10^{-3} \alpha_e$
D $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	27514	3,861	549,8 (10)	3,004	$0,\!25643$	0,887
	Exp. [129]	28297	-	552,1	$2,\!15$	-	-
	Exp. [128]	27773,82	3,823	-	-	0,263677	-
C $^{2}\Pi$	Este estudo	28037	4,010	433,1 (10)	4,825	0,23963	1,721
	Teór. $[117]^h$	27780	-	-	-	-	-
	Exp. [128]	$27384,\!67$	3,958	-	0,24621	-	
	Exp. [129]	27027	-	-	-	-	-
	Exp. [130]	27379,42	-	454,22	$1,\!6532$	-	-
$\rm E~^2\Pi$	Este estudo	31939	3.846	549.2(20)	2.172	0.26018	1.287
	Teór. $[119]^d$	31599	4.161	368.1	_	0.2226	_
	Exp. [129]	31586	_	_	-	_	-
$\mathrm{E}^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	32173	3 835	532.6.(4)	2195	0 26229	1 874
	Teór. $[119]^d$	32543	3,893	542,1	-	0,2540	1,5
$\mathrm{F}^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	32745	3 779	594 7 (8)	1 783	0 27097	1 1/1
I Z	Exp $[120]$	32820	5,112	508 5	1,700	0,21051	1,171
	Exp. $[125]$ Exp. $[127]$	32872 (v-0)	3774	-	_	_	1 870
	Exp. $[127]$ Exp. $[130]$	32823	-	5994	3.425	0 27052	1,678
	пур. [100]	02020	_	000,4	0,420	0,21002	1,000
G $^{2}\Pi$	Este estudo	35822	3,873	570,0 (9)	$3,\!617$	$0,\!25765$	1,289
	Exp. [129]	34759	-	$573,\!9$	1,28	-	-
	Exp. [130]	34809 (v=0)	3,823	-	-	0,26368	-

Tabela 3.1: Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, constantes vibracionais e rotacionais (ω_e , $\omega_e x_e$, B_e, α_e), todas em cm⁻¹, para os estados Λ + S do SrF.

 a Valores em parêntes
es se referem ao número de espaçamentos vibracionais usados no ajuste.

 b Estudo apenas sobre o estado fundamental utilizando CISD.

 c Estudo apenas sobre o estado fundamental utilizando Funcional de par acoplado.

 d Teoria perturbativa de Rayleigh-Schrödinger com sete elétrons de valência.

 e CASSCF/MRCI com sete elétrons de valência.

 f Estudo apenas sobre o estado fundamental utilizando CCSD(T)/awCVQZ-DK.

 g Aproximação do campo ligante com efeitos de polarização.

 h Modelo de polarização eletrostática.
estado C² Π , com energia de excitação adiabática experimental igual a 27384,67 cm⁻¹, está localizado abaixo, energeticamente, do estado D² Σ^+ (T_e = 28297 cm⁻¹). Pela Figura 3.1, podemos ver que este trabalho prevê uma ordem reversa para estes estados, com o estado D² Σ^+ acima do C² Π por 523 cm⁻¹. Esta discrepância levou ao teste de diversos espaço ativos, incluindo diferentes números de estados calculados para as simetrias correspondentes, e em nenhum deles foi observado a mudança nesta ordem energética. Deve-se dizer que a localização exata do estado D² Σ^+ foi discutida por Sheridan e colaboradores [128] em um estudo sobre as transições C² $\Pi \rightarrow$ A² Π e D² Σ^+ \rightarrow A² Π do SrF, levando à realocação do nível vibracional v=0 anteriormente atribuída por Johnson [131]. As diferenças entre os níveis vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e as energias do ponto-zero para os estados ligados estão listadas na Tabela 3.2.

A restrição do cálculo da molécula SrF à região entre 3,0-6,0 a_0 ocorreu devido à dificuldade de caracterização das CEPs em distâncias internucleares maiores. Uma vez que o espaço ativo (8, 5, 5, 1) foi aquele que apresentou os melhores resultados na região de equilíbrio, apontando também a presença de estados excitados ainda desconhecidos experimentalmente. Um cálculo CASSCF/MRCI+Q com espaço ativo (6, 3, 3, 1) foi realizado apenas para o estado fundamental visando a obtenção da energia de dissocia-ção. Utilizando um conjunto de orbitais de caroço (3, 1, 1, 0) e o mesmo conjunto de funções de base usado anteriomente, uma energia de dissociação (D₀) igual a 5,57 eV foi obtida, em acordo com o valor experimental de 5,61 \pm 0,07 eV de Hildenbrand [132] e os valores teóricos 5,50 eV e 5,52 eV obtidos por Partridge *et al.* [116] e Vasiliu *et al.* [124], respectivamente.

,	os dez es	stados Λ	.+S de m	enor ene	ergia do S	SrF.				
	X $^{2}\Sigma^{+}$	A $^{2}\Pi$	B $^{2}\Sigma^{+}$	A' $^{2}\Delta$	D $^{2}\Sigma^{+}$	C $^{2}\Pi$	E $^{2}\Pi$	E' $^{2}\Sigma^{+}$	F $^{2}\Sigma^{+}$	G $^{2}\Pi$
	486,3	488,0	477,2	453,2	$565,\! 6$	428,8	$532,\!0$	530,1	$590,\! 6$	$573,\!1$
	$481,\! 6$	$482,\!6$	$473,\!0$	$450,\!4$	$530,\!9$	$412,\!4$	529,1	$521,\!8$	$587,\!5$	$552,\! 0$
	$476,\!9$	478,1	466,3	448,7	$522,\!0$	$404,\!1$	$526,\!4$	$517,\!4$	$584,\! 6$	$542,\! 0$
	$472,\!0$	$475,\! 6$	$458,\!4$	440,2	520,7	$402,\!4$	$523,\!5$	$517,\! 0$	$580,\!8$	$536,\!4$
	466, 8	473,7	$452,\! 6$	$436,\! 6$	$514,\!9$	$399,\!6$	$520,\!4$	-	$576,\!4$	$534,\!3$
	$461,\!5$	469,0	448,7	432,7	$511,\! 0$	395,1	$516,\!9$	-	$572,\!5$	$526,\!8$
	$456,\!9$	$462,\!3$	$445,\!1$	$429,\!4$	$504,\!5$	$392,\!2$	$513,\!3$	-	568,4	$519,\!5$
	$453,\!2$	$456,\!3$	441,7	$427,\!0$	$501,\! 6$	390,8	509,5	-	566, 5	$513,\!1$
	449,2	$450,\!4$	$438,\!5$	424,8	$499,\!9$	$388,\!8$	505,7	-	-	$507,\!4$
	$445,\!0$	443,7	-	422,7	496,7	386,7	$501,\!8$	-	-	-
	441,4	$437,\!3$	-	420,4	-	-	$497,\!9$	-	-	-
	438,2	432,9	-	-	-	-	494,0	-	-	-

490,0

486,2

482,6

479,2

476,1

473,3

470,4

467, 6

220,3

-

264,9

_

280,6

358,5

-

220,0

Tabela 3.2: Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e energias do ponto-zero (E₀), em cm⁻¹, para os dez estados A+S de menor energia do SrF.

Para a complementação da caracterização dos estados estudados, as configurações eletrônicas de valências para os estados espectroscópicos, próximo à região de equilíbrio, foram obtidas do cálculo MRCI. O estado fundamental, X ${}^{2}\Sigma^{+}$, é melhor representado pela soma das configurações ... $10\sigma^{2} 5\pi^{4} 11\sigma^{2} 12\sigma^{1}$ ($c_{0} \approx 0.93$) - ... $10\sigma^{2} 5\pi^{4} 11\sigma^{2} 13\sigma^{1}$ ($c_{0} \approx 0.27$), sendo os coeficientes em parênteses o peso da configuração. Para o estado excitado A ${}^{2}\Pi$ temos ... $10\sigma^{2} 5\pi^{4} 11\sigma^{2} 6\pi^{1}$ ($c_{0} \approx 0.90$) + ... $10\sigma^{2} 5\pi^{4} 11\sigma^{2} 7\pi^{1}$ ($c_{0} \approx$ 0.26), enquanto que para o B ${}^{2}\Sigma^{+}$ a composição se torna ... $10\sigma^{2} 5\pi^{4} 11\sigma^{2} 13\sigma^{1}$ ($c_{0} \approx$

300,3

 ν

0

1 2

3

4

5

 $\frac{6}{7}$

8

9

10

11 12

13

14

15 16

17

18

19

 E_0

435,3

432,4

429,7

427,5

425,4

423,8

-

-

238,3

430,7

429,4

428,6

428,4

427,3

424,8

-

-

240,1

_

212,2

_

_

_

_

231.4

0,89) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 12\sigma^1$ (c₀ \approx 0,24). No caso do estado A' $^2\Delta$ obtivemos apenas uma configuração com coeficiente relativamente elevado, ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 14\sigma^1$ (c₀ \approx 0,89). O estado D $^2\Sigma^+$, possui configuração ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 16\sigma^1$ (c₀ \approx 0,88) + ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 15\sigma^1$ (c₀ \approx 0,37), enquanto os estados E' $^2\Sigma^+$ e G $^2\Pi$ possuem duas configurações com pesos smilares, ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 17\sigma^1$ (c₀ \approx 0,71) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 15\sigma^1$ (c₀ \approx 0,60) para o E' $^2\Sigma^+$ e ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 8\pi^1$ (c₀ \approx 0,68) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 9\pi^1$ (c₀ \approx 0,66) para o G $^2\Pi$. Os estados C $^2\Pi$, E $^2\Pi$ e F $^2\Sigma^+$ possuem três configurações relevantes em suas composições, são elas: ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 7\pi^1$ (c₀ \approx 0,62) - ... $10\sigma^2$ $5\pi^4 11\sigma^2 9\pi^1$ (c₀ \approx 0,46) + ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 8\pi^1$ (c₀ \approx 0,45) para o C $^2\Pi$, ... $10\sigma^2$ $5\pi^4 11\sigma^2 7\pi^1$ (c₀ \approx 0,68) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 8\pi^1$ (c₀ \approx 0,46) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 9\pi^1$ (c₀ \approx 0,51) para o E $^2\Pi$ e para o estado F $^2\Sigma^+$ temos ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 17\sigma^1$ (c₀ \approx 0,62) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 15\sigma^1$ (c₀ \approx 0,60) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 17\sigma^1$ (c₀ \approx 0,62) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 15\sigma^1$ (c₀ \approx 0,60) - ... $10\sigma^2 5\pi^4 11\sigma^2 16\sigma^1$ (c₀ \approx 0,29). Estes resultados evidenciam o caráter multiconfiguracional dos estados eletrônicos da molécula SrF e a necessidade da aplicação de métodos multirreferenciais para sua descrição apropriada. A composição dos orbitais moleculares em termos de funções atômicas é dada por:

$$10\sigma \approx 0.988 \text{ } \text{p}_{z}(\text{Sr}) + 0.180 \text{ } \text{s}(\text{F})$$

$$11\sigma \approx 0.916 \text{ } \text{p}_{z}(\text{F}) - 0.312 \text{ } \text{d}_{0}(\text{Sr}) + 0.211 \text{ } \text{p}_{z}(\text{Sr})$$

$$12\sigma \approx 0.601 \text{ } \text{s}(\text{Sr}) - 0.256 \text{ } \text{d}_{0}(\text{Sr})$$

$$13\sigma \approx -0.399 \text{ } \text{d}_{0}(\text{Sr}) + 0.358 \text{ } \text{p}_{z}(\text{Sr})$$

$$14\sigma \approx 1.310 \text{ } \text{s}(\text{Sr}) + 0.978 \text{ } \text{p}_{z}(\text{Sr}) - 0.512 \text{ } \text{s}(\text{F})$$

$$15\sigma \approx 0.710 \text{ } \text{s}(\text{Sr}) - 0.532 \text{ } \text{d}_{0}(\text{Sr})$$

$$16\sigma \approx 1.036 \text{ } \text{d}_{0} \text{ } \text{Sr} + 0.786 \text{ } \text{s}(\text{Sr})$$

$$17\sigma \approx 2.126 \text{ } \text{d}_{2+}(\text{Sr}) - 0.154 \text{ } \text{p}_{z}(\text{Sr})$$

$$5\pi \approx 0.945 \text{ } \text{p}_{x,y}(\text{F})$$

$$6\pi \approx 0.404 \text{ } \text{p}_{x,y} (\text{Sr}) + 0.202 \text{ } \text{d}_{1+,1-}$$

$$7\pi \approx 0.670 \text{ } \text{d}_{1+,1-}(\text{Sr}) - 0.320 \text{ } \text{f}_{1+,1-}(\text{Sr})$$

$$8\pi \approx 0.883 \text{ } \text{d}_{1+,1-}(\text{Sr}) + 0.720 \text{ } \text{p}_{x,y}(\text{Sr})$$



Figura 3.2: Funções de momento de dipolo para os estados Λ +S de mais baixa energia do SrF.

Tabela 3.3: Momento de dipolo médio vibracional, em u.a., para os níveis vibracionais mais baixos dos estados Λ +S do SrF.

ν	X $^{2}\Sigma^{+}$	A $^{2}\Pi$	B $^{2}\Sigma^{+}$	A' $^{2}\Delta$	D $^{2}\Sigma^{+}$	C $^2\Pi$	E $^{2}\Pi$	E' $^{2}\Sigma^{+}$	F $^{2}\Sigma^{+}$	G $^{2}\Pi$
0	-1,420	-1,067	-0,699	-2,908	1,998	-4,544	$1,\!877$	$2,\!090$	-6,541	-4,463
1	-1,440	-1,084	-0,719	-2,929	$1,\!952$	-4,549	1,933	$2,\!003$	-6,410	-4,478
2	-1,459	-1,099	-0,740	-2,948	1,913	-4,558	$1,\!919$	1,909	-6,295	-4,509
3	-1,479	-1,118	-0,766	-2,971	1,873	-4,577	$1,\!926$	1,811	-6,173	-4,529
4	-1,500	-1,133	-0,795	-2,994	$1,\!837$	-4,586	1,896	1,722	-6,045	-4,541
5	-1,521	-1,151	-0,821	-3,015	1,801	-4,592	1,882	$1,\!631$	-5,929	-4,550
6	-1,543	-1,173	-0,849	-3,037	1,766	-4,603	1,861	1,532	-5,822	-4,567
7	-1,564	-1,194	-0,877	-3,057	1,736	-4,615	1,845	1,422	-5,724	-4,581

Na Figura 3.2 está ilustrada a polaridade do SrF pela variação do momento de dipolo em função da distância internuclear. Conforme demonstrado, próximo a região de equilíbrio (4,0 a₀), a polaridade Sr^{δ +}F^{δ -} aumenta na sequência: B $^{2}\Sigma^{+}$ < A $^{2}\Pi$ < X $^{2}\Sigma^{+}$ < A' $^{2}\Delta < C^{2}\Pi < G^{2}\Pi < F^{2}\Sigma^{+}$. Para os estados D $^{2}\Sigma^{+}$, E $^{2}\Pi$ e E' $^{2}\Sigma^{+}$, podemos notar que a polaridade é invertida ($Sr^{\delta-}F^{\delta+}$) com o aumento da distância internuclear devido à presença de cruzamentos evitados entre 5,0 e 6,0 bohr. De maneira geral, é notável o caráter linear desta função para a maioria dos estados. Para comparação direta com resultados experimentais, foram coletados na Tabela 3.3 os momento de dipolos médio por nível vibracional dos estados ligados. Os resultados de 1,420, 1,440, 1,459 e 1,479 u.a. para v=0-3 do estado fundamental possuem boa concordância com os de Ernst e colaboradores [133] 1,376, 1,398, 1,421 e 1,444 u.a., respectivamente. A evidente alta polaridade dos estados F ${}^{2}\Sigma^{+}$ e G ${}^{2}\Pi$ em relação aos demais estados pode ser explicada pela conjectura de que estes são estados de Rydberg, baseando-se nos estudos de Murphy et al. [134] e Harris et al. [135] sobre estes estados na molécula CaF. Em estados altamente excitados os elétrons estão mais fracamente ligados que no estado fundamental, podendo ser visualizados como um elétron orbitando uma carga positiva (núcleo), de maneira similar ao íon SrF⁺, o que gera alto momento de dipolo e orbitais difusos não ligantes. Em geral, estes estados possuem R_e menor e frequência vibracional maior que estados de valência, ademais, a função de onda eletrônica de um estado de Rydberg não pode ser aproximada por apenas uma configuração [71, 136]. Conforme visto, o estado F $^2\Sigma^+$ é representado por três configurações com coeficientes 0,62, 0,60 e 0,29, enquanto para o estado G $^{2}\Pi$ temos duas configurações com pesos próximos (0,68 e 0,66) na região de equilíbrio. Uma análise visual dos orbitais ocupados mais externos 15σ , 17σ , $8\pi e 9\pi$ demonstra sua alta difusibilidade quando comparados com os orbitais mais internos $10\sigma e 5\pi$, como pode ser visto na Figura 3.3. A ilustração dos orbitais foi feita através do software IboView [137].







Figura 3.3: Ilustração dos orbitais mais externos 15σ , 17σ , $8\pi e 9\pi$ em comparação com os orbitais de valência $10\sigma e 5\pi$, todos em mesma escala.

O perfil das curvas para o momento de dipolo de transição em função da distância internuclear, para alguns pares de estados eletrônicos, pode ser visualizado na Figura 3.4. Este é o primeiro estudo na literatura que avalia as probabilidades de transição expressas pelos coeficientes de emissão espontânea de Einstein $(A_{v'v''})$ para a molécula SrF.

Na região de Franck-Condon podemos notar que todas as funções apresentam comportamento linear, sendo que os momentos de A-X, B-X, D-A, C-A e F-B diminuem com a distância enquanto que C-X e D-X demonstram inclinação positiva. A Figura 3.4*b* apresenta o momento de transição envolvendo estados de maior energia. É notável que as transições envolvendo o estado fundamental e estados excitados abaixo de 20000 cm⁻¹ (A-X, B-X) são relativamente mais altas, entre 2,0-2,5 u.a. na região de equilíbrio, em comparação com as transições partindo de estados mais altos energeticamente, (C,D,E,F,G)-X, com momento de transição entre 0,0-0,5 u.a.. Do mesmo modo, para as transições C-A, D-A e F-B podemos prever altas intensidades baseando-se na alta magnitude de μ em 4,0 a₀.



Figura 3.4: Momento de dipolo de transição(μ), em u.a., em função da distância internuclear para pares de estados eletrônicos da molécula SrF.

A previsão das intensidades das transições acima pode ser melhor quantificada pelos coeficientes de Einstein A₀ coletados na Tabela 3.4, juntamente com os fatores de Franck-Condon (q₀₀), a energia de excitação T₀₀ entre os níveis vibracionais fundamentais de cada par de estados e o tempo de vida radiativa correspondentes. Notamos as similaridades de A₀ entre as transições A-X e B-X, uma vez que suas energias de transição T₀₀ e q₀₀ são bem próximas. Em contraste, os coeficientes de Einstein para as transições D-X, C-A e G-B estão uma ordem de magnitude abaixo das demais em consequência da diferença de $\approx 0,1$ a₀ na distância internuclear, o que resulta em menor *overlap* das funções de onda vibracionais, baixa intensidade de transição, e maior tempo de vida radiativa. No caso do estado D $^{2}\Sigma^{+}$, o decaimento espontâneo para o estado A $^{2}\Pi$ tem maior probabilidade de ocorrer que para o estado X $^{2}\Sigma^{+}$, apresentando também melhores condições para a observação experimental (maior A₀, menor τ_{0}). Estes resultados serão posteriomente comparados com resultados relativísticos e experimentais disponíveis.

m : ~	т	۸	a	π		

Tabela 3.4: Coeficientes de Einstein totais (A₀, em s⁻¹), energias de excitação (T_e,

Transição	T_{00}	A_0	q_{00}	$ au_0$
A $^{2}\Pi$ - X $^{2}\Sigma^{+}$	15231	45774051	0,974	21,8
B $^2\Sigma^+$ - X $^2\Sigma^+$	17626	42257912	0,989	23,7
C $^2\Pi$ - X $^2\Sigma^+$	28150	15076624	0,919	66,3
D $^{2}\Sigma^{+}$ - X $^{2}\Sigma^{+}$	27774	4557149	0,752	219
C $^2\Pi$ - A $^2\Pi$	12843	5096068	0,820	196
D $^2\Sigma^+$ - A $^2\Pi$	12393	39836524	0,870	25,1
F $^2\Sigma^+$ - B $^2\Sigma^+$	15219	19947232	0,213	50,1
G $^{2}\Pi$ - B $^{2}\Sigma^{+}$	18374	3638845	0,639	275

Estados relativísticos Ω

A inclusão do efeito spin-órbita nas energias eletrônicas do SrF resulta no perfil energético das curvas de energia potencial demonstrado na Figura 3.5. O acoplamento spinórbita se torna mais evidente para os estados A ²Π, A' ²Δ e C ²Π, que ao se desdobrarem dão origem aos estados A ²Π_{1/2}, A ²Π_{3/2}, A' ²Δ_{3/2}, A' ²Δ_{5/2}, C ²Π_{1/2} e C ²Π_{3/2} respectivamente. Além disso, a presença do estado C ²Π_{1/2} gera um cruzamento evitado com o estado D ²Σ⁺ próximo a 28000 cm⁻¹. As constantes espectroscópicas associadas aos estados Ω foram coletadas na Tabela 3.5 juntamente com os dados experimentais mais relevantes e os dados teóricos obtidos por Hao *et al.* [138] para estados abaixo de 20000 cm⁻¹ utilizando a metodologia X2C-FSCC (*Coupeld-Cluster* multirreferencial de espaço Fock) e que foram publicados contemporaneamente aos dados aqui relatados.



Figura 3.5: Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia do SrF.

As estimativas de T_e para os estados A ${}^{2}\Pi_{1/2}$ e A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ de 15051 e 15306 cm⁻¹ estão de acordo com aquelas reportadas por Johnson [131], Harvey [139] e Fowler [129] de 15068 e 15349 cm⁻¹, e resultam numa constante de acoplamento spin-órbita de 255 cm⁻¹ na distância de equilíbrio, similar a obtida por Sheridan e colaboradores [128] no valor de 281,461 cm⁻¹. No caso do estado C ${}^{2}\Pi$, a estimativa do acoplamento spin-órbita foi de 70 cm⁻¹, também próxima do valor experimental de 57,905 cm⁻¹ [128]. Para o novo estado A' ${}^{2}\Delta$, a constante resultante foi de 121 cm⁻¹, um dado até então desconhecido na literatura. A constante de acoplamento spin-órbita em função da distância internuclear pode ser visualizada na Figura 3.6. Podemos notar a linearidade da constante na região de equilíbrio para A ${}^{2}\Pi$ e A' $\Delta_{3/2}$, enquanto para o estado C ${}^{2}\Pi$ ela atinge cerca de 4500 cm⁻¹ em 5,0 a₀ devido ao cruzamento evitado entre C ${}^{2}\Pi_{1/2}$ e D ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ e logo após decai.

Ta	bela 3.5: E	nergias de exci	taçao ((T_e) em	cm ⁻¹ , dista	ncias de	equilibrio	$O(\mathbf{R}_e)$ em	a_0
con	stantes vibra	cionais e rotac	ionais	$(\omega_e, \omega_e x)$	$e, B_e, \alpha_e), t$	odas em	∟ cm ⁻¹ , pa	ara os esta	do
Ωċ	lo SrF.								
	Estados Ω		T_e	R_e	ω_e^a	$\omega_e x_e$	B_e	$10^{-3} \alpha_e$	
	$X^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	0	$3,\!962$	493,0 (18)	$2,\!958$	$0,\!24570$	1,614	

 (\mathbf{T}) (\mathbf{D}) .1/1), \mathbf{S}

X ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	0	$3,\!962$	493,0 (18)	$2,\!958$	$0,\!24570$	$1,\!614$
,	Teór. [138]	0	$3,\!936$	500,1	$2,\!45$	$0,\!249$	-
A $^2\Pi_{1/2}$	Este estudo	15051	3,936	494,2(20)	2,692	0,24912	$1,\!675$
	Teór. [138]	15113	$3,\!910$	508,4	$2,\!46$	0,252	-
	Exp. [139]	15068	-	$507,\!9$	2,21	-	$1,\!675$
	Exp. [129]	15069	-	506, 1	-	-	-
A $^2\Pi_{3/2}$	Este estudo	15306	$3,\!932$	495,9(15)	$2,\!616$	$0,\!24990$	$1,\!840$
	Teór. [138]	15392	$3,\!909$	$508,\!8$	$2,\!52$	0,252	-
	Exp. [139]	15349	-	$507,\!3$	$2,\!18$	-	-
	Exp. [129]	15349	-	$505,\!9$	-	-	-
B ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	17603	$3,\!981$	484,4 (9)	$3,\!537$	$0,\!24375$	1,564
,	Teór. [138]	17405	$3,\!950$	492,2	$2,\!16$	$0,\!247$	-
A' $^{2}\Delta_{3/2}$	Este estudo	19632	4,002	461,3(15)	$2,\!907$	0,24123	1,828
	Teór. [138]	19108	$3,\!966$	475,9	$2,\!44$	0,245	-
A' $^2\Delta_{5/2}$	Este estudo	19753	4,000	461,4(15)	2,945	$0,\!24135$	1,816
	Teór. [138]	19225	$3,\!964$	476,7	$2,\!41$	$0,\!245$	-
D ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	27515	$3,\!848$	551,9(3)	$4,\!494$	$0,\!25738$	$1,\!331$
,							
C $^{2}\Pi_{1/2}$	Este estudo	28005	4,008	431,0 (10)	2,788	0,24041	1,894
	Exp. [128]	27384	-	450,5	1,720	-	-
	Exp. [129]	26978	-	-	-	-	-
C $^{2}\Pi_{3/2}$	Este estudo	28075	4,007	424,4 (9)	1,926	0,24048	1,536
	Exp. [128]	27445	-	-	-	-	-
	Exp. [129]	27041	-	452,5	-	-	-

Assim como para o estado fundamental Λ +S, foi feito um cálculo para análise da energia de dissociação e efeito spin-órbita correspondente utilizando o mesmo espaço ativo, orbitais de caroço e conjunto de base do cálculo anterior. Neste caso, foram incluídos dois estados ${\rm A}_1$ e um estado ${\rm B}_1/{\rm B}_2$ na etapa do CASSCF. O canal dissociativo de mais baixa energia, Sr (¹S_g) + F (²P_u), com a inclusão do efeito spin-órbita o flúor se desdobra nos

_

estados atômicos, F (${}^{2}P_{3/2}$) e F (${}^{2}P_{1/2}$). Neste trabalho, o valor obtido de 400,1 cm⁻¹ para as diferenças de energia quase se iguala ao valor experimental de 404,1 cm⁻¹ [27]. No que se refere à energia de dissociação, a estimativa de 5,61 eV para o estado fundamental (X ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$) é equivalente ao valor experimental de Hildenbrand *et al.* [132] e o valor para a correção spin-órbita em torno de 0,39 kcal mol⁻¹, o mesmo obtido por Vasiliu *et al.* [124], nos mostra o pequeno peso deste efeito nesta propriedade.



Figura 3.6: Constante de acoplamento spin-órbita em função da distância internuclear para estados selecionados da molécula SrF.

Temos representados na Figura 3.7*a* os momentos de dipolo para transições paralelas (μ_z) e perpendiculares $(\mu_{x,y})$, tendo como X ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ o estado final, e na Figura 3.7*b* aqueles envolvendo os estados C ${}^{2}\Pi_{1/2}$, C ${}^{2}\Pi_{3/2}$, D ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$, A ${}^{2}\Pi_{1/2}$ e A ${}^{2}\Pi_{3/2}$. Dentre estes, foram selecionados os mais relevantes para discussão. Para o sistema A-X, as transições perpendiculares A ${}^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ e A ${}^{2}\Pi_{3/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ possuem momento de transição elevado, entre 2,5-3,0 u.a., na região de Franck-Condon. As Tabelas 3.6 e 3.7 mostram a quantificação da probabilidade destas transições através dos coeficientes de Einstein. Podemos notar o caráter diagonal dominante (v'=v''), evidente pelos fatores de Franck-Condon (q'_v) e A_{v'v''}, com pequena extensão das intensidades para outros níveis vibracionais. Os

tempos de vida radiativa estimados de 20,8 ns para o par $A_{1/2} - X_{1/2}$ e 20,4 ns para $A_{3/2}$ - $X_{1/2}$ são próximos ao 21,8 ns para A ²Π- X ²Σ⁺ da Tabela 3.4 e praticamente iguais aos valores experimentais 24,1 ±2,0 ns ($A_{1/2}$) e 22,6±4,7 ns ($A_{3/2}$) relatados por Dagdigian *et al.* [140]. No caso da transição $A_{1/2} - X_{1/2}$ paralela, espera-se que sua intensidade seja cerca de 150 vezes mais fraca que a correspondente perpendicular ($A_0 = 313930 \text{ s}^{-1}$). Os resultados acima justificam o potencial uso do SrF ao *laser-cooling*: um estado excitado com fatores de Franck-Condon elevados, rápido decaimento espontâneo da ordem de ns e que garanta uma transição cíclica (A ²Π_{1/2} \rightarrow X ²Σ⁺_{1/2}) sem estados interferentes.



Figura 3.7: Momento de dipolo de transição (μ) , em u.a., como função da distância internuclear para pares de estados eletrônicos Ω da molécula SrF.

A mesma análise pode ser feita para o sistema $B_{1/2}$ - X $_{1/2}$ paralela, com momento de transição em torno de 2,0 u.a., a estimativa do tempo vida foi de 21,6 ns, em bom acordo com o valor experimental de 25,4±0,8 ns divulgado por Berg e colaboradores [141]. Com relação ao estado $^{2}\Delta$, o baixo momento de transição de A'_{3/2} - X₁/2 perpendicular, 0,005 u.a. em 4,0 a₀, reflete o esperado baixo espectro de intensidade e pode justificar a falta de dados experimentais envolvendo este estado. O tempo de vida estimado de cerca de 1700 μ s é uma confirmação quantitativa disso. Nas Tabelas 3.6-3.9 estão coletados os coeficientes que quantificam as probabilidades de transição dos sistemas discutidos acima.

Tabela 3.6: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição A ${}^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrF.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	15082	46958800	0,977	1	0	15569	1039510	0,023
0	1	14595	1070020	0,022	1	1	15083	44726500	0,935
0	2	14114	38113	$0,\!001$	1	2	14601	1958720	0,040
0	3	13637	1274	0,000	1	3	14124	107746	0,002
τ_0	20,8	A_0	48068272		$ au_1$	20,9	A_1	47837941	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	16051	0	0,000	3	0	16528	68	0,000
2	1	15564	1978080	$0,\!043$	3	1	16042	27	0,000
2	2	15083	42771600	0,898	3	2	15560	2825080	0,062
2	3	14606	2703040	$0,\!055$	3	3	15083	40944800	0,862
2	4	14134	196714	0,004	3	4	14611	3413730	0,069
$ au_2$	$21,\!0$	A_2	47663563		$ au_3$	$21,\!2$	A_3	47502906	

Tabela 3.7: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon ($q_{v'v''}$), energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição A ${}^{2}\Pi_{3/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrF.

v'	v"	$\mathrm{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'}$
0	0	15366	47792000	$0,\!971$	1	0	15855	832783	0,029
0	1	14880	1996920	0,028	1	1	15369	42112700	0,918
0	2	14398	36853	0,001	1	2	14887	3019960	$0,\!050$
0	3	13921	4989	0,000	1	3	14411	301243	$0,\!003$
$ au_0$	20,4	A ₀	49845903		$ au_1$	21,6	A_1	46298779	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v'}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	16339	22995	0,000	3	0	16818	9500	0,000
2	1	15853	1894220	$0,\!055$	3	1	16332	8484	0,000
2	2	15731	42143700	$0,\!871$	3	2	15850	3320700	0,077
2	3	14894	3502000	0,068	3	3	15373	39438600	0,829
2	4	14422	363497	0,006	3	4	14901	4747010	$0,\!085$
$ au_2$	21,1	A_2	47978334		$ au_3$	20,8	A_3	48042196	

Tabela 3.8: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon ($q_{v'v''}$), energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição B ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ paralela do SrF.

v'	v"	$\mathrm{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathrm{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	17649	45874800	$0,\!990$	1	0	18125	608470	0,010
		-	-	$(0,998)^a$	-	-	-	-	-
0	1	17163	319302	$0,\!010$	1	1	17639	44949600	$0,\!973$
-	-	-	-	-			-	-	$(0,992)^a$
0	2	16681	1098	$0,\!000$	1	2	17157	588024	0,017
$ au_0$	$21,\!6$	A_0	46195403		$ au_1$	21,7	A_1	46147956	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	18598	7061	0,000	3	0	19064	265	0,000
2	1	18111	1033170	$0,\!017$	3	1	18578	14722	0,000
2	2	17630	44016400	0,960	3	2	18097	1395990	0,023
		-	-	$(0,986)^a$	-	-	-	-	-
2	3	17153	776067	$0,\!023$	3	3	17620	43373300	0,947
-	-	-	-	-	-	-	-	-	$(0,979)^a$
$ au_2$	21,8	A_2	45837794		$ au_3$	21,8	A ₃	45764375	

 a Ref. $\left[142\right]$

Tabela 3.9: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em μ s) para a transição A' $^{2}\Delta_{3/2} \rightarrow X \,^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrF.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	19672	412	0,952	1	0	20124	15	0,047
0	1	19186	166	$0,\!047$	1	1	19638	480	$0,\!857$
0	2	18704	13	$0,\!001$	1	2	19156	327	0,092
$ au_0$	1689	A ₀	592		$ au_1$	1167	A_1	857	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	20575	3	$0,\!001$	3	0	21023	0	0,000
2	1	20088	15	0,093	3	1	20537	10	0,003
2	2	19607	510	0,770	3	2	20055	10	$0,\!130$
2	3	19130	467	$0,\!128$	3	3	19578	572	$0,\!689$
$ au_2$	935	A_2	1069		$ au_3$	745	A_3	1342	

3.4 Monocloreto de estrôncio, SrCl

A molécula de monocloreto de estrôncio (SrCl) possui aplicações similares ao monofluoreto de estrôncio como molécula ultrafria em processos que requerem baixas temperaturas. Como visto, Hao *et al.* [138] e Shuman *et al.* [12] relataram o uso do SrF e dos sistemas CaF e BaF como possíveis candidatos ao *laser-cooling*. Neste contexto, o SrCl também pode ser considerado para aplicação neste procedimento, tendo em vista a alta diagonalidade de seus fatores de Franck-Condon e pequenos tempos de vida para estados excitados; esta molécula requer comprimentos de onda mais longos ($\lambda_{00} \approx 675$ nm) à excitação, o que oferece maior acessibilidade aos experimentalistas, em comparação a outros monofluoretos de metais alcalinos terrosos [114].

Embora em menor número que o SrF, trabalhos espectroscópicos experimentais sobre o SrCl são conhecidos desde o estudo de seu espectro de absorção divulgado por Walters e Barratt em 1928 [143]. Dando sequência a este estudo, diversos outros foram feitos nas últimas décadas, promovendo uma precisa descrição energética e espectroscópica da molécula, com destaque para os trabalhos de Novikov e Gurvich [144], e Parker [145]. Por outro lado, estudos teóricos *ab initio* descrevendo sua estrutura eletrônica são raros e normalmente limitados ao estado fundamental e poucos estados excitados. Recentemente, Rafei e colaboradores [146] divulgaram resultados de cálculos *ab initio* em nível SA-CASSCF seguido por MRCI+Q para os cinco estados de mais baixa energia do SrCl, na região de equilíbrio. Entretanto, além da pequena cobertura de distâncias internucleares e a não inclusão de efeitos spin-órbita e probabilidades de transição, estes resultados não demonstraram a acurácia necessária deste nível de cálculo. Deste modo, nesta seção descreveremos os estados eletrônicos da molécula SrCl abaixo de 35000 cm⁻¹, cobrindo da região de equilíbrio à de dissociação, incluindo efeitos relativísticos e parâmetros espectroscópicos. Os resultados dessa seção estão publicados em formato de artigo de periódico [147].

Investigação teórica do SrCl

Para a molécula de SrCl, temos dois estados eletrônicos $(^{2}\Sigma^{+}, ^{2}\Pi)$ associados com o primeiro canal de dissociação, Sr $({}^{1}S_{g})$ + Cl $({}^{2}P_{u})$. Cerca de 13700 cm⁻¹ acima deste, experimentalmente à 14408 cm^{-1} [27], temos um canal associado com os fragmentos atômicos $\operatorname{Sr}({}^{3}P_{u}) + \operatorname{Cl}({}^{2}P_{u}) = 12 \operatorname{estados eletrônicos, sendo eles:} {}^{2,4}\Sigma^{+}(2), {}^{2,4}\Pi(2), {}^{2,4}\Sigma^{-}, {}^{2,4}\Delta.$ Por fim, o terceiro canal, acima energeticamente por 18943 $\rm cm^{-1}$, experimentalmente à 17960 cm⁻¹, contém 18 estados eletrônicos associados: ${}^{2,4}\Sigma^+(2)$, ${}^{2,4}\Pi(3)$, ${}^{2,4}\Sigma^-$, ${}^{2,4}\Delta(2)$, ${}^{2,4}\Phi$. Do mesmo modo que para o SrF, apenas 17 estados dupletos, ${}^{2}\Sigma^{+}(5)$, ${}^{2}\Pi(6)$, ${}^{2}\Sigma^{-}(2)$, ${}^{2}\Delta(3)$, $^{2,4}\Phi$, foram considerados. No planejamento do cálculo SA-CASSCF/MRCI+Q, a escolha inicial de espaço ativo (6 A_1 , 3 B_1 , 3 B_2 , 1 A_2) não reproduziu bem o comportamento e a ordem natural dos estados eletrônicos conhecidos experimentalmente. Um problema similar foi relatado por Bauschlicher e Schwenke [148] na investigação da molécula MgO. Estes autores concluíram que para a descrição apropriada de estados eletrônicos ligados da molécula, seria necessário a inclusão de estados correlacionados a canais de dissociação de mais alta energia. Neste trabalho, o espaço ativo final escolhido contou com sete elétrons distribuídos em 18 orbitais, isto é, (9,4,4,1), incluindo os orbitais 5s, 5p, 4d, 6s, $6p_z$ do estrôncio e os orbitais 3p, $3d_{0,2+,1+,1-}$ do cloro. Na primeira etapa de cálculo, SA-CASSCF, os estados $A_1(8)$, $B_1(5)$, $B_2(5)$, $A_2(3)$ foram incluídos gerando funções de onda com dimensões 297708 (A₁), 296496 (B₁/B₂) e 295356 (A₂). No MRCI, o número de estados de referência do CASSCF foi mantido para cada simetria, mas o número de autovalores extraídos da matriz hamiltoniana-MRCI foi reduzido para 13 estados, 6 (A₁), 4 (B₁), 3 (A₂), e apenas configurações com coeficientes iguais ou acima de 0,025 foram considerados na composição do espaço de referência. A dimensão das funções de onda MRCI ficaram entre 18,2 e 39,7 milhões. A inclusão de efeitos de correlação caroço-valência foi feita parcialmente ao definirmos a ocupação de caroço (4,2,2,0), deste modo, excitações a partir do orbital $4p_z$ do estrôncio e 3s do cloro foram permitidas. O conjunto de base utilizado foi o cc-pwCV5Z para o cloro [121] e cc-pwCV5Z-PP para o estrôncio [77], com pseudopotencial ECP28MDF [122], ambas sem funções do tipo h para redução de dimensionalidade.



Figura 3.8: Curvas de energia potencial para os estados Λ +S de mais baixa energia do SrCl.

As curvas de energia potencial para os estados dupletos de mais baixa energia correlacionados aos dois primeiros canais de dissociação para distâncias internucleares de 2,8 a 15,0 a_0 estão exibidas na Figura 3.8 e os parâmetros espectroscópicos associados na Tabela 3.10. Podemos notar a falta de cruzamentos evitados na região de Franck-Condon, o que propicia a fácil identificação e quantificação das transições eletrônicas entre os estados.

Na Tabela 3.10, imediatamente nota-se a boa concordância entre os dados obtidos de T_e , R_e , D_e e as constantes rotovibracionais (ω_e , $\omega_e x_e$ e B_e) para os estados estudados e os dados experimentais disponíveis na literatura. Foi visto na seção 3.3, que o estado A' $^2\Delta$ do SrF se encontra 19692 cm⁻¹ acima do estado fundamental, para o SrCl este valor é 1050 cm⁻¹ mais baixo, cerca de 18642 cm⁻¹, em acordo com os resultados obtidos em [117] e [118] de 17750 e 17808 cm⁻¹, respectivamente, por modelos de ligação iônica e 19198 cm⁻¹ em cálculo *ab initio* por Rafei *et al.* [146].

Para estados excitados, são raros os resultados experimentais que contemplem boa parte dos parâmetros espectroscópicos, principalmente $R_e \in D_e$. Para o estado fundamental, vemos que o R_e experimental (4,868 a_0) é superestimado por todos os trabalhos teóricos, sendo o trabalho de Vasiliu *et al.* [124] utilizando o método CCSD(T)/awCVQZ-DK o melhor resultado relatado na literatura, com cerca 1% de diferença. Experimentalmente, notamos que dois estados de alta energia são conhecidos: F $^{2}\Pi$ em 32905,6 cm $^{-1}$ $(\Pi_{1/2})$ e 32974,8 cm⁻¹ ($\Pi_{3/2}$), e o estado H $^{2}\Sigma^{+}$ em 34256,7 cm⁻¹ e que não puderam ser obtidos com o espaço ativo utilizado. Ao investigarmos alternativas diferentes de espaço ativos, em uma das escolhas foi possível obter o estado F $^{2}\Pi$ ao restringirmos o cálculo à região de Franck-Condon. No entanto, este espaço ativo falhou ao descrever o limite de dissociação após ≈ 6.0 a₀. Uma forma de resolver este problema, conforme mencionado anteriormente, seria a inclusão de mais estados eletrônicos na etapa do SA-CASSCF, assim como o aumento de orbitais no espaço ativo. Porém, isto resultaria em um grande aumento das funções de configuração e em um cálculo excessivamente custoso do ponto de vista computacional. Deste modo, como um dos objetivos era obter as energias de dissociação, o número de estados ligados cálculados foi restrito a oito. Para fins ilustrativos, a CEP do estado F ${}^{2}\Pi$, em linhas tracejadas, foi incluída na Figura 3.8 após o reescalonamento e junção dos dois cálculos. Os valores de T_e (34034 cm⁻¹) e ω_e (350,2 $\rm cm^{-1}),$ se mostraram de acordo com o resultado experimental de 32940 $\rm cm^{-1}$ e 354,2 cm⁻¹ [144], respectivamente. Para completude dos dados apresentados, na Tabela 3.11 foram coletados os espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ cm⁻¹ e as energias vibracionais do ponto-zero para os estados eletrônicos ligados do SrCl.

Tabela 3.10: Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, energias de dissociação (D_e) em kcal mol⁻¹, constantes vibracionais e rotacionais (ω_e , $\omega_e x_e$, B_e), todas em cm⁻¹, para os estados Λ + S e Ω do SrCl.

Estados		T_e	D_e	\mathbf{R}_{e}	ω_e^a	$\omega_e x_e$	B_e
$X^2\Sigma^+$	Este estudo	0	99,26	4,941	295,0(13)	1,216	0,09852
	Téor $[123]^b$	0	96,16	4,925	299	-	-
	Teór. $[149]^c$	0	-	$4,\!955$	289	-	-
	Teór. $[146]^d$	0	-	$4,\!97$	$289,\!6$	-	$0,\!10370$
	Teór. $[124]^{e}$	0	-	4,911	290,0	$1,\!30$	-
X ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	0	98,71	4,943	$295,0\ (13)$	1,217	$0,\!09852$
,	Exp. [27]	0	-	4,868	302,2	$0,\!95$	-
	Exp. [150]	0	-	-	302,630	0,9660	-
	Exp. [132]	0	$95,\!93{\pm}3,\!00$	-	-	-	-
	Exp. [144]	0	$94,\!55{\pm}1,\!85$	-	-	-	-
	Exp. [151]	0	> 98,93	-	-	-	-
A $^{2}\Pi$	Este estudo	14592	$58,\!00$	4,862	308,4(20)	$1,\!100$	0,10102
	Teór. $[117]^f$	15040	-	-	-	-	-
	Teór. $[152]^f$	14989	-	-	-	-	-
	Teór. $[118]^{g}$	15616	-	-	-	-	-
	Teór. $[146]^d$	15700	-	4,876	323	-	-
	Exp. [153]	14966,7	-	4,834	$309,\!625$	$0,\!996$	0,10299
A ${}^{2}\Pi_{1/2}$	Este estudo	14447	59,08	4,861	309,9(19)	1,039	0,10095
	Exp. [144]	14818,4	-	-	309,4	-	-
A ${}^{2}\Pi_{3/2}$	Este estudo	14718	$57,\!59$	4,859	307,8(18)	$1,\!059$	0,10096
	Exp. [144]	$15112,\!6$	-	-	309,4	-	-
B $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	15684	92,92	4,884	301,7(17)	$1,\!000$	0,10077
	Teór. $[117]^f$	16180	-	-	-	-	-
	Teór. $[152]^f$	16073	-	-	-	-	-
	Teór. $[118]^{g}$	16605	-	-	-	-	-
	Teór. $[146]^d$	16073	-	4,913	299	-	$0,\!10545$
B ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	15706	$92,\!66$	4,882	301,0 (13)	0,909	0,10078
-/-	Exp. [154]	15719,5	-	-	306,4	$0,\!98$	-
	Exp. [155]	15722,8	-	4,911	$307,\!056$	1,0156	_

(Continua)

Estados		T_e	D_e	R_e	ω_e^a	$\omega_e x_e$	B_e
A' $^{2}\Delta$	Este estudo	18642	85,07	4,937	281,2(15)	0,977	0,09851
	Teór. $[117]^f$	17750	-	-	-	-	-
	Teór. $[152]^f$	17808	-	-	-	-	-
	Teór. $[118]^{g}$	18607	-	-	-	-	-
	Teór. $[146]^d$	19198	-	$4,\!97$	280	-	0,0963
A' $^{2}\Delta_{3/2}$	Este estudo	18571	84,88	4,937	280,2(13)	0,772	$0,\!09867$
A' $^{2}\Delta_{5/2}$	Este estudo	18713	$84,\!63$	4,939	280,3(13)	0,757	$0,\!09871$
C $^2\Pi$	Este estudo	25194	66, 12	$4,\!988$	290,9(11)	$0,\!272$	0,09672
	Teór. $[117]^f$	25650	-	-	-	-	-
	Teór. $[118]^{g}$	28554	-	-	-	-	-
	Exp. [144]	$25322,\!2$	-	-	-	-	-
C $^{2}\Pi_{1/2}$	Este estudo	25124	66,31	$4,\!971$	293,5(15)	$1,\!151$	0,09627
	Exp. [144]	$25244,\! 6$	-	-	282,1	$0,\!89$	-
C $^{2}\Pi_{3/2}$	Este estudo	25265	$65,\!97$	$4,\!976$	295,7(19)	$1,\!001$	0,09710
	Exp. [144]	25399,8	-	-	283,4	0,92	-
D $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	28395	$57,\!19$	4,816	340,5(19)	2,895	$0,\!10345$
D ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	28396	$57,\!02$	4,822	339,7(12)	3,032	$0,\!10362$
,	Exp. [144]	28822,9	-	-	344,8	1,04	-
$E^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	32318	60,82	4,777	338,3(10)	1,564	0,10563
${\rm E} {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	32321	60,83	4,784	342,1(6)	2,125	0,10525
1/2	Exp. [144]	32201,8	_	-	346,3	1,10	_
Е ² П	Este estudo	34034	_	1 723	350.2 (3)	1 839	0 10781
1 11	Exp $[144]$	32940	_	-	354.2	1,002	-
	Exp. [111]	02010			001,2	1,00	
G $^2\Delta$	Este estudo	34309	$56,\!55$	4,765	348,1 (9)	2,022	0,10609
G $^{2}\Delta_{3/2}$	Este estudo	34308	$56,\!47$	4,765	349,2(9)	$1,\!903$	0,10601
·	Exp. [144]	$34059,\!6$	-	-	356,7	$1,\!0$	-
G $^{2}\Delta_{5/2}$	Este estudo	34329	$56,\!49$	4,765	350,5(8)	2,563	0,10606
	Exp. [144]	34085, 4	-	-	356,7	$1,\!0$	-

Tabela 3.10: Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, energias de dissociação (D_e) em kcal mol⁻¹, constantes vibracionais e rotacionais (ω_e , $\omega_e x_e$, B_e), todas em cm⁻¹, para os estados Λ + S e Ω do SrCl.

 a Valores em parênteses se referem ao número de espaçamentos vibracionais usados no ajuste.

 b Estudo apenas sobre o estado fundamental utilizando CISD.

 c Estudo utilizando DFT com o funcional B3LYP e funções de base 6-31G++/DZVP

 d SA-CASSCF/MRCI para os cinco estados
 $\Lambda+{\rm S}$ na região de equilíbrio.

- e Estudo apenas sobre o estado fundamental utilizando CCSD(T)/awCVQZ-DK.
- ^f Modelo de polarização eletrostática.
- g Aproximação do campo ligante com efeitos de polarização.

Com relação à energia de dissociação D_e , a energia de 98,71 kcal mol⁻¹ para o estado X $^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ do SrCl, obtida neste trabalho, mostrou boa concordância com o valor experimental relatado por Jonah e Zare (98,93 kcal mol^{-1}) [156], a partir de estudos de quimiluminescência, e com o cálculo teórico CCSD(T) de Vasiliu *et al.* [124], incluindo efeitos escalares relativísticos, que estimou 98,6 kcal mol⁻¹ para D_0 . Comparado com o SrF, na qual D_0 foi estimado em 128,15 kcal mol⁻¹ [120], a ligação do SrCl é cerca de 30% mais fraca. A comparação com a energia de ligação das outras moléculas diatômicas da família MCl (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba e Ra), obtidos em nível de teoria MRCI e CCSD(T), demonstra a seguinte tendência: BeCl (94,31) [25], MgCl (76,1528) [14], CaCl (98,021) [157], SrCl (99,26), BaCl $(108,16, D_0)$ [124], RaCl $(98,99, D_0)$ [124], todos em kcal mol⁻¹. Nota-se um crescente aumento da energia indo da molécula BeCl ao BaCl, com exceção do MgCl, que apresenta uma ligação mais fraca que as demais moléculas. Segundo Hildenbrand [158], no caso do MgCl, a ligação possui uma contribuição covalente considerável que dificulta sua aproximação por modelos de polarização, enquanto que para as moléculas CaCl, SrCl e BaCl isso não ocorre. Com relação aos estados excitados, notamos que a energia de dissociação diminui, no caso do A $^{2}\Pi$ equivalente ao T_e, uma vez que este estado se dissocia no mesmo canal que o X ² Π . Para o B ² Σ^+ , a presença de um cruzamento evitado com o estado fundamental, próximo a 14 a₀, o correlaciona ao segundo canal de dissociação, levando ao maior valor de D_e (92,92 kcal mol⁻¹).

ν	X $^{2}\Sigma^{+}$	A $^{2}\Pi$	B $^{2}\Sigma^{+}$	A' $^{2}\Delta$	C $^{2}\Pi$	D $^{2}\Sigma^{+}$	E $^{2}\Sigma^{+}$	G $^{2}\Delta$
0	292,9	$_{305,5}$	299,5	278,8	290,0	340,8	332,9	345,5
1	290,7	304,5	$296,\! 6$	276,5	289,9	$330,\!5$	$331,\! 6$	340,9
2	287,5	300,1	$294,\!4$	275,1	289,1	323,1	$330,\!0$	336,1
3	286,0	$_{300,2}$	293,2	$274,\!3$	288,2	$316,\! 6$	$327,\!4$	330,1
4	284,3	297,1	290,7	$273,\!4$	287,1	312,2	324,2	$325,\!3$
5	$281,\!8$	296,3	$288,\!8$	272,1	286,0	310,2	320,5	322,1
6	280,2	294,0	286,5	270,0	$284,\!8$	$307,\!9$	$315,\!8$	320,2
7	278,9	292,0	284,0	$267,\! 6$	$283,\!6$	306, 4	$311,\!6$	$318,\!5$
8	277,4	290,1	281,7	265,1	282,4	304,1	309,8	$317,\! 0$
9	276,0	$287,\! 6$	279,3	263,0	281,1	$301,\!4$	310,4	-
10	274,5	285,0	$276,\!8$	$261,\! 6$	$279,\!8$	$299,\!9$	-	-
11	$272,\!8$	282,5	274,1	260,8	-	$298,\!9$	-	-
12	271,0	279,4	271,1	260,4	-	298,4	-	-
13	-	276,8	268,3	$259,\!9$	-	$297,\!9$	-	-
14	-	274,3	265,7	259,4	-	$297,\!3$	-	-
15	-	272,0	$263,\!5$	-	-	296,4	-	-
16	-	$270,\!6$	262,2	-	-	$295,\! 6$	-	-
17	-	269,4	-	-	-	$294,\!9$	-	-
18	-	268.4	-	-	-	-	-	-
19	-	$267,\!3$	-	-	-	-	-	-
$\overline{\mathrm{E}_0}$	130,8	159,7	148,3	123,7	143,7	172,3	148,4	157,9

Tabela 3.11: Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e energias do ponto-zero (E₀), em cm⁻¹, para os estados Λ +S ligados do SrCl.

Na distância de equilíbrio, a configuração eletrônica do estado fundamental (X ${}^{2}\Sigma^{+}$) é melhor representada pelas configurações ... $13\sigma^{2} 6\pi^{4} 14\sigma^{1}$ (c₀ $\approx 0,899$) e ... $13\sigma^{2} 6\pi^{4} 15\sigma^{1}$ (c₀ $\approx -0,271$). A ilustração dos orbitais 13σ , 14σ e 15σ na distância de equilíbrio pode ser visualizada na Figura 3.9 e a composição dos orbitais está disposta na Tabela 3.12. Uma análise dessas informações nos permite dizer que o o orbital 13σ se trata de um orbital p_z quase em sua totalidade localizado no átomo de cloro, com pequenas contribuições de um orbital d₀ e p_z do Sr (não visualizados na figura), enquanto o orbital 14σ está localizado no átomo de estrôncio, mas podemos notar uma distorção do orbital na direção do cloro. No caso do orbital 15σ , temos uma mistura de diferentes orbitais do Sr (d₀ e p_z) e um orbital s do cloro.



Figura 3.9: Ilustração dos orbitais de valência $14\sigma e 15\sigma$ todos em mesma escala.

O primeiro estado excitado, A ²Π, pode ser visto como uma excitação $\pi^4 \sigma^1 \rightarrow \pi^4 \pi^1$, de um elétron do orbital s do Sr para o orbital $p_{x,y}$ do Cl. Como resultado temos a configuração: ... $13\sigma^2 6\pi^4 7\pi^1 (c_0 \approx 0.846) - ... 13\sigma^2 6\pi^4 8\pi^1 (c_0 \approx 0.414)$. A configuração de menor peso em A ²Π, torna-se a mais predominante em C ²Π: ... $13\sigma^2 6\pi^4 8\pi^1 (c_0 \approx 0.811) - ... 13\sigma^2 6\pi^4 7\pi^1 (c_0 \approx 0.414)$. O mesmo pode ser observado para a configuração do estado B ²Σ⁺ (... $13\sigma^2 6\pi^4 15\sigma^1 (c_0 \approx 0.874) + ... 13\sigma^2 6\pi^4 14\sigma^1 (c_0 \approx 0.249))$ em relação ao estado fundamental. Para os estados A' ²Δ e G ²Δ, temos apenas uma configuração com coeficiente relevante: ... $13\sigma^2 6\pi^4 16\sigma^1 (c_0 \approx 0.935)$ e ... $13\sigma^2 6\pi^4 19\sigma^1 (c_0 \approx 0.934)$, respectivamente. Por fim, temos o estado D ²Σ⁺ associado às configurações ... $13\sigma^2 6\pi^4 17\sigma^1 (c_0 \approx 0.756) + ... 13\sigma^2 6\pi^4 18\sigma^1 (c_0 \approx 0.554)$ e o estado E ²Σ⁺ à três configurações, ... $13\sigma^2 6\pi^4 18\sigma^1 (c_0 \approx 0.728) - ... 13\sigma^2 6\pi^4 17\sigma^1 (c_0 \approx 0.902)$. De maneira geral, podemos notar que todas as configurações são representadas por um elétron em um orbital, similar ao proposto pelos modelos de aproximação eletrostática de Allouche *et al.* [118] e Törring *et al.* [117].

Orbital	Composição
13σ	0,446 p _z Cl - 0,210 d ₀ S + 0,152 p _z Sr
14σ	0,649 s Sr - 0,199 d ₀ Sr
15σ	-0,446 d ₀ Sr + 0,401 p _z Sr - 0,129 s Cl
16σ	$0,875 \mathrm{d_{2+}}\mathrm{Sr}+0,040\mathrm{d_{2+}}\mathrm{Cl}$
17σ	-1,311 p _z Sr -1,126 s Sr
18σ	2,326 s Sr + 0,376 p _z Sr + 0,232 s Cl
19σ	$-1,155 d_{2+} Sr$
6π	0,439 p _{x,y} Cl + 0,116 d _{1+,1-} Sr
7π	$0,439 p_{x,y} Sr$
8π	0,889 d _{1+,1-} Sr -0,237 p _{x,y} Cl

Tabela 3.12: Composição dos orbitais moleculares utilizados na descrição da configuração eletrônica dos estados Λ +S do SrCl.

Para elucidar a polaridade da molécula SrCl ao longo da curva de energia potencial, a Figura 3.10 ilustra o momento de dipolo para seus estados de mais baixa energia. Notamos que todos os estados possuem comportamento linear descendente na região de Franck-Condon, com exceção do estado fundamental e do estado A' $^{2}\Delta$, cujo momento de dipolo é linear mesmo para distâncias maiores e depois tende a zero na dissociação (não mostrado na figura). Após cerca de 5,6 a₀, há diversas mudanças abruptas de polarização da molécula nos demais estados em decorrência dos diversos cruzamentos evitados presentes nesta região. A média de cada uma dessas funções sobre os estados vibracionais, coletada na Tabela 3.13, nos permite ordenar a polaridade em v=0 (Sr^{δ +}Cl^{δ -}) destes estados eletrônicos na seguinte ordem: A $^{2}\Pi < X \, ^{2}\Sigma^{+} < B \, ^{2}\Sigma^{+} < G \, ^{2}\Delta < A' \, ^{2}\Delta < C \, ^{2}\Pi < E \, ^{2}\Sigma^{+} < D \, ^{2}\Sigma^{+}$. No caso do estado D $^{2}\Sigma^{+}$ a polaridade é invertida (Sr⁻Cl⁺) mas ainda assim maior que a do estado fundamental.



Figura 3.10: Funções de momento de dipolo para os estados Λ +S de mais baixa energia do SrCl em função da distância internuclear.

Tabela 3.13: Momento de dipolo médio vibracional, em u.a., para os níveis vibracionais mais baixos dos estados Λ +S do SrCl.

ν	X $^{2}\Sigma^{+}$	A $^{2}\Pi$	B $^{2}\Sigma^{+}$	A' $^{2}\Delta$	C $^{2}\Pi$	D $^{2}\Sigma^{+}$	E $^{2}\Sigma^{+}$	G $^2\Delta$
0	-1,760	-1,542	-1,910	-3,431	-4,755	2,024	-5,453	-2,868
1	-1,780	1,567	-1,926	-3,441	-4,774	2,006	-5,447	-2,880
2	-1,797	-1,578	-1,943	-3,463	-4,790	$1,\!989$	-5,443	-2,894
3	-1,817	-1,598	-1,961	-3,479	-4,808	$1,\!970$	-5,442	-2,905
4	-1,840	-1,614	-1,976	-3,495	-4,824	$1,\!951$	-5,448	-2,915
5	-1,860	-1,631	-1,989	-3,512	-4,840	1,932	-5,449	-2,927
6	-1,879	$-1,\!649$	-2,003	-3,526	-4,855	1,914	-5,450	-2,941
7	-1,900	$-1,\!665$	-2,016	-3,539	-4,871	$1,\!897$	-5,449	-2,955
8	-1,920	$-1,\!683$	-2,030	-3,553	-4,887	1,882	-5,452	-2,969

Dados experimentais sobre o momento de dipolo (μ) do SrCl, mesmo para o estado fundamental, são desconhecidos na literatura. Comparações dos valores de momento de dipolo obtidos por um cálculo de alto nível, como neste trabalho, com os resultados teóricos de Törring *et al.* [117] e Allouche *et al.* [118], respectivamente em parênteses, utilizando modelos de ligação iônica, demonstram como as funções de dipolo variam em alguns estados dependendo do método: X ${}^{2}\Sigma^{+}$ (1,760, 2,00, 2,06), A ${}^{2}\Pi$ (1,542, 1,38, 1,87), B ${}^{2}\Sigma^{+}$ (1,910, 0,91, 2,07), A' ${}^{2}\Delta$ (3,431, 3,91, 3,85) e C ${}^{2}\Pi$ (4,755, 4,14, 5,16), todos em u.a.. Deve-se dizer que os resultados comparados são do momento de dipolo médio para v=0 neste trabalho e os demais são valores obtidos na distância de equilíbrio do estado fundamental. Para o estado X ${}^{2}\Sigma^{+}$, μ dos modelos iônicos são superestimados por cerca de 15%, enquanto o valor de 1,57 u.a. relatado por Hou e Bernath [159], através de um modelo empírico, está cerca de 10% abaixo do valor aqui apresentado.

Tabela 3.14: Coeficientes de Einstein totais (A₀, em s⁻¹), energias de excitação (T₀₀, em cm⁻¹), fatores de Franck-Condon (q₀₀) e tempos de vida radiativa (τ_0 , em ns) para transições eletrônicas (v'=0) selecionadas do SrCl.

Transição	T_{00}	A ₀	q ₀₀	$ au_0$
A $^{2}\Pi$ - X $^{2}\Sigma^{+}$	14621	37059859	0,878	27,0
B $^2\Sigma^+$ - X $^2\Sigma^+$	15701	31056801	$0,\!909$	32,2
C $^2\Pi$ - X $^2\Sigma^+$	25207	14889820	$0,\!942$	67,2
D $^2\Sigma^+$ - X $^2\Sigma^+$	28437	19312070	$0,\!621$	$51,\!8$
E $^2\Sigma^+$ - X $^2\Sigma^+$	31296	13233603	0,396	$75,\!6$
G $^2\Delta$ - A $^2\Pi$	19715	24295095	0,616	$41,\!2$
E $^2\Sigma^+$ - A $^2\Pi$	17675	5846647	0,696	17,1
D $^2\Sigma^+$ - A $^2\Pi$	13816	29451804	$0,\!901$	$33,\!9$
A' $^2\Delta$ - A $^2\Pi$	3993	308273	0,899	3244
D $^2\Sigma^+$ - B $^2\Sigma^+$	12735	7363355	0,869	136
C $^2\Pi$ - A $^2\Pi$	10586	882055	0,692	1133
C $^2\Pi$ - B $^2\Sigma^+$	9505	3941025	0,736	254
C $^2\Pi$ - A' $^2\Delta$	6593	473830	0,928	2110

Na Figura 3.11 temos a variação do momento de dipolo de transição (MDT) com a distância entre os átomos para transições tendo os estados X ${}^{2}\Sigma^{+}$, A ${}^{2}\Pi$, B ${}^{2}\Sigma^{+}$ e A' ${}^{2}\Delta$ involvidos. Nota-se que as funções envolvendo os estados de mais baixa energia X ${}^{2}\Sigma^{+}$, A ${}^{2}\Pi$ e B ${}^{2}\Sigma^{+}$ possuem aspecto linear e são maiores que as demais na região de Franck-Condon. Na Tabela 3.14 estão coletados os coeficientes de Einstein totais para v'=0, fatores de Franck-Condon (v'=v"=0), a energia de excitação T₀₀ e o tempo de vida radiativa τ_{0} .

Para a transição A ${}^{2}\Pi$ - X ${}^{2}\Sigma^{+}$, podemos ver o alto valor de q₀₀, que destaca a sobreposição das funções de onda vibracionais dos dois estados e o caráter diagonal dos estados vibracionais. A estimativa do tempo de vida de 27,0 ns está próxima ao valor de 31,3 ± 2,6 ns medido por Dagdigian *et al.* [140] a partir da banda (1,1). Um padrão similar é observado para B ${}^{2}\Sigma^{+}$ - X ${}^{2}\Sigma^{+}$, em que a estimativa de tempo de vida foi de 32,2 ns, em boa concordância com os valores de Dagdigian *et al.* [140] e Berg *et al.* [141], 38,8 ± 2,1 ns e 39,6 ± 1,6 ns, respectivamente. Dos resultados experimentais divulgados por Dagdigian *et al.* [140] temos 2,18 u.a. para MDT de A - X e 1,81 u.a. para B - X, enquanto para Berg *et al.* [141] tem-se 1,79 u.a.. Neste trabalho, os valores calculados na distância de equilíbrio foram 2,42 e 2,00 u.a., respectivamente.



Figura 3.11: Momento de dipolo de transição para distâncias entre 4,0 e 7,0 a_0 entre pares de estados selecionados Λ +S do SrCl.

Transições envolvendo estados de mais alta energia, como C ${}^{2}\Pi$, D ${}^{2}\Sigma^{+}$ e E ${}^{2}\Sigma^{+}$ ao estado fundamental possuem menor MDT que de A - X e B - X, como pode ser visto na Figura 3.11. Uma vez que o quadrado do momento decai mais rapidamente que o aumento do cubo da energia de transição nestes sistemas, podemos esperar menores valores de A₀. A diminuição de q₀₀ na sequência C > D > E - X, visto na Tabela 3.14, aumenta a

distribuição das intensidades sobre níveis vibracionais adjacentes, especialmente para os sistemas D - X e E - X. Tabelas contendo as intensidades vibracionais para v'= 0, 1, 2 e 3 estão contidas na publicação destes resultados em periódico científico [147]. Os resultados de Dagdigian *et al.* [140] estimam um tempo de vida de 26,1 ± 2,5 ns para o sistema C -X, porém o obtido neste trabalho foi 2,6 vezes maior, 67,2 ns. Ao considerarmos todas as transições permitidas por spin a partir de C ²Π, temos A₀ total como a soma de: 882055 (C - A) + 3941025 (C - B) + 14889820 (C - X). Assim, A₀ total seria igual a 19712900 s⁻¹ e resultaria em um τ_0 de 51 ns, ainda alto comparado ao valor experimental.

Uma vez que o erro esperado neste tipo de cálculo está entre 10-15% e considerando que os resultados de A e B obtidos do mesmo cálculo estão em concordância com os valores experimentais, surge a dúvida sobre a origem da diferença observada. Pela equação 2.92, vemos que $A_{v'v''}$ é proporcional ao quadrado do MDT e ao cubo de $T_{v'v''}$, este último foi visto estar próximo ao valor experimental, restando então examinar o MDT. No começo desta subseção, foi mencionado a possibilidade de trabalhar com outro espaço ativo, que gerou o estado F ²II na região de Franck-Condon mas apresentou descontinuidades na descrição do limite assintótico. Entretanto, na investigação do tempo de vida de C ²II, notamos que a interação do estado F ²II altera os orbitais naturais médios gerados e empregados no cálculo do momento de transição. Ao utilizarmos o novo conjunto de orbitais naturais, foi obtido A_0 (C ²II) igual a 32424988 s⁻¹, como soma das contribuições de C - X (27271819), C - A (374196), C - B (3958440) e C - A' (821163), gerando um tempo de vida igual a 31 ns, cerca de 16% do valor experimental 26 ± 2,5 ns.

Estados relativísticos Ω

A Figura 3.12 apresenta as CEPs para os estados Ω com distância internuclear entre 3,5-9,0 a₀, até então desconhecidos da literatura. Associadas a estas curvas estão os parâmetros espectroscópicos coletados na Tabela 3.10 em conjunto com dados experimentais disponíveis.



Figura 3.12: Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia do SrCl.

Comparando as constantes espectroscópicas de Λ + S e Ω notamos pequenas diferenças nas distâncias internucleares e constantes vibracionais e rotacionais dos estados ${}^{2}\Sigma^{+}$. Com relação aos estados A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ e A ${}^{2}\Pi_{1/2}$, oriundos do desdobramento de A ${}^{2}\Pi$, as energias de excitação obtidas nesta investigação 14718 e 14447 cm⁻¹, respectivamente, estão de acordo com os valores experimentais 15112,6 e 14818,4 cm⁻¹, resultando em uma constante de acoplamento spin-órbita de 271 cm⁻¹, cerca de 8% menor que o valor de 295,597 cm⁻¹ obtido experimentalmente por Schröder *et al.* [153]. No limite de dissociação, a diferença de energia observada para os estados ${}^{2}P_{1/2}$ e ${}^{2}P_{3/2}$ do cloro foi de 888 cm⁻¹, em correspondência à determinação experimental de 882 cm⁻¹ [27]. No caso do estado C ${}^{2}\Pi$, o desdobramento nos estados 1/2 e 3/2 gerou uma constante spin-órbita de 141 cm⁻¹, também de acordo com os 152 cm⁻¹ de Novikov e Gurvich [144], enquanto para os estados mais altos G ${}^{2}\Delta_{3/2}$ e G ${}^{2}\Delta_{5/2}$ este valor foi de 21 cm⁻¹ (experimentalmente 26 cm⁻¹ [144]). Acerca do estado A' $^{2}\Delta$, até então desconhecido, os valores obtidos de T_e, 18571 (3/2) e 18713 (5/2) cm⁻¹, estimam a constante de acoplamento no valor de 142 cm⁻¹, 16% maior que os 121 cm⁻¹ obtidos para o SrF [120].

Complementando a descrição dos estados relativísticos, temos na Figura 3.13 o momento de dipolo de transição para transições envolvendo o estado fundamental X ${}^{2}\Sigma^{+}$ e na Figura 3.14 transições paralelas e perpendiculares para os estados A, B e A' são examinadas separadamente. Pode-se notar que as contribuições dos componentes perpendiculares do MDT de A 1/2 - X 1/2 \perp e A 3/2 - X 1/2 \perp são cerca de três vezes maiores que a contribuição paralela A 1/2 - X 1/2 \parallel .



Figura 3.13: Funções de momento de dipolo de transição para transições envolvendo estado fundamental da molécula SrCl



Figura 3.14: Funções de momento de dipolo de transição para transições perpendiculares (esquerda) e paralelas (direita) entre pares selecionados de estados Ω do SrCl.

Assim como para o SrF, a transição A 1/2 - X 1/2 possibilita a aplicação da molécula SrCl na técnica de *laser-cooling* com as vantagens já mencionadas anteriormente nesta seção. Para esta transição temos: q_{00} (0,881), A_0 total (39133622 s⁻¹) e τ_0 (25,56 ns). Conforme mencionado, o alto fator de Franck-Condon suprime a taxa de decaimento para estados vibracionais excitados. Do ponto de vista experimental, cada nível populado exige um novo laser para retornar a população para o ciclo principal A 1/2 (v'=0) -X 1/2 (v'=0). Na Figura 3.15 temos uma representação esquemática dos decaimentos espontâneos mais relevantes entre os estados A 1/2 e X 1/2, juntamente com seus fatores de Franck-Condon e os tempos de vida parciais.



Figura 3.15: Transições espontâneas relevantes, fatores de FC e tempos de vida radiativa para a transição A ${}^{2}\Pi_{1/2}$ - X ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ do SrCl.

Podemos notar que a contribuição de B 1/2 - X 1/2 || é cerca de sete vezes maior que a de B 1/2 - X 1/2 \perp na região de Franck-Condon. No caso da transição C 1/2 - X 1/2 ||, vemos que a contribuição é praticamente zero, enquanto que para C 1/2 - X 1/2 \perp e C 3/2 - X 1/2 \perp a magnitude e variação são similares às observadas na representação Λ + S. Acerca de transições envolvendo o estado A' $^{2}\Delta$, a Figura 3.13 mostra o baixo MDT para a componente A' 3/2 - X 1/2 \perp , resultando na baixa intensidade de transição quantificada por A₀ igual a 555 s⁻¹ ($\tau_0 = 1,80$ ms). De caráter similar, mas com MDT de maior magnitude ($\approx 0,2$ u.a.), a transição A' 3/2 - B 1/2 resultou em A₀ igual a 1704 s⁻¹ e τ_0 a 587 μ s. Transições como A' 3/2 - A 1/2 (Tabela 3.15), C 1/2 - A 3/2 (Tabela 3.16) e C 3/2 - A' 3/2 (Tabela 3.17) possuem magnitude consideráveis e devem contribuir para as intensidades observadas e para a detecção deste estado. Para outras transições entre pares de estados relativísticos, coeficientes totais de Einstein (A₀), fatores de Franck-Condon (q₀₀), energias de excitação (T₀₀) e tempo de vidas (τ_0) estão dispostos da Tabela 3.18.

Tabela 3.15: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição A' $^{2}\Delta_{3/2} \rightarrow A^{2}\Pi_{1/2}$ perpendicular do SrCl.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	4069	333856	$0,\!901$	1	0	4348	45074	0,094
0	1	3765	25941	$0,\!095$	1	1	4043	269749	0,740
0	2	3462	869	$0,\!004$	1	2	3741	40834	$0,\!152$
$ au_0$	2773	A_0	360673		$ au_1$	2790	A_1	358358	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	4624	3342	$0,\!005$	3	0	4899	80	0,000
2	1	4320	75234	$0,\!154$	3	1	4595	6398	$0,\!010$
2	2	4017	216699	$0,\!609$	3	2	4292	98044	0,213
2	3	3720	54522	0,207	3	3	3995	171769	$0,\!492$
2	4	3422	4567	0,023	3	4	3697	62958	0,246
$ au_2$	2842	A_2	351799		$ au_3$	2886	A_3	346506	

Energias de excitação experimental envolvendo pares de estados excitados foram divulgadas por Novikov e Gurvich [144] na qual valores de T_e e ω_e puderam ser extraídos. Deste modo, é esperado que a descrição aqui apresentada do momento de transição para estados abaixo de 20000 cm⁻¹ (A ²Π_{1/2}, A ²Π_{3/2}, B ²Σ⁺_{1/2}, A' ²Δ_{3/2} e A' ²Δ_{5/2}) possibilite analisar melhor estudos passados e o planejamento de futuras investigações, uma vez que MDT² e T³_e são conhecidos. As diversas possibilidades demonstradas nas Figuras 3.13 e 3.14 fornecem aos espectroscopistas uma melhor perspectiva de como conduzir a investigação experimental.

Tabela 3.16: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon ($q_{v'v''}$), energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição C ${}^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow A' {}^{2}\Delta_{3/2}$ perpendicular do SrCl.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	6529	605202	0,961	1	0	6807	28827	0,039
0	1	6238	18982	0,035	1	1	6517	556635	$0,\!881$
0	2	5946	1746	0,003	1	2	6225	37341	0,069
0	3	5658	217	0,000	1	3	5937	4809	$0,\!010$
$ au_0$	1597	A_0	626169		$ au_1$	1592	A_1	628062	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	7084	6	0,000	3	0	7359	4	0,000
2	1	6793	60449	0,084	3	1	7068	15	0,000
2	2	6501	509765	0,809	3	2	6776	85237	$0,\!118$
2	3	6213	48236	0,090	3	3	6488	480458	0,767
2	4	5929	7292	$0,\!015$	3	4	6204	50601	$0,\!095$
$ au_2$	1597	A_2	626283		$ au_3$	1597	A_3	626044	

Tabela 3.17: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição C ${}^{2}\Pi_{3/2} \rightarrow A' {}^{2}\Delta_{3/2}$ perpendicular do SrCl.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	6676	679948	0,968	1	0	6955	25533	0,032
0	1	6383	17980	0,029	1	1	6661	636242	$0,\!908$
0	2	6091	1552	0,003	1	2	6369	30575	$0,\!050$
0	3	5798	124	0,000	1	3	6076	4325	0,008
$ au_0$	1429	A_0	699618		$ au_1$	1434	A_1	697267	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	7231	92	0,000	3	0	7506	11	0,000
2	1	6938	49357	0,062	3	1	7213	374	0,000
2	2	6646	589314	$0,\!847$	3	2	6921	78379	0,099
2	3	6353	44621	$0,\!074$	3	3	6628	547918	0,793
2	4	6064	7811	$0,\!015$	3	4	6339	50167	0,084
τ_2	1445	A_2	692156		$ au_3$	1451	A_3	689197	

Tabela 3.18: Coeficientes de Einstein totais (A₀, em s⁻¹), energias de excitação (T₀₀, em cm⁻¹), fatores de Franck-Condon (q₀₀) e tempos de vida radiativa (τ_0) para transições eletrônicas (v'=0) selecionadas do SrCl.

Transição	T_{00}	A ₀	q ₀₀	$ au_0$
A' $^{2}\Delta_{3/2}$ - X $^{2}\Sigma^{+}_{1/2}$ \perp	18543	555	0,999	$1{,}80~\mathrm{ms}$
A' $^{2}\Delta_{3/2}$ - B $^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ \perp	2820	1704	0,926	587 $\mu {\rm s}$
C $^{2}\Pi_{1/2}$ - X $^{2}\Sigma^{+}_{1/2}$ \bot	25121	18833838	$0,\!970$	53,1 ns
C $^2\Pi_{3/2}$ - B $^2\Sigma^+_{1/2}$ \bot	9532	2794811	0,806	$358 \mathrm{~ns}$
C $^2\Pi_{1/2}$ - B $^2\Sigma^+_{1/2}$ \bot	9397	2805124	0,791	356 ns
C $^{2}\Pi_{1/2}$ - B $^{2}\Sigma_{1/2}^{+}\parallel$	7870	9352	0,791	$107~\mu{\rm s}$
C $^{2}\Pi_{3/2}$ - A' $^{2}\Delta_{3/2}\parallel$	6676	87	0,968	$11{,}5~\mathrm{ms}$
A $^{2}\Pi_{1/2}$ - X $^{2}\Sigma_{1/2}^{+}\parallel$	14475	382915	0,881	2,61 $\mu \mathrm{s}$
A $^2\Pi_{1/2}$ - X $^2\Sigma^+_{1/2}$ \bot	14475	38750707	0,881	25,8 ns

3.5 Monoiodeto de estrôncio, SrI

Visando a complementação dos estudos das moléculas SrF e SrCl, temos nesta seção a caracterização espectroscópica e eletrônica do monoiodeto de estrôncio. Nesta molécula, temos os dois canais dissociativos de mais baixa energia associados com os fragmentos atômicos, Sr $({}^{1}S_{g})$ + I $({}^{2}P_{u})$ e Sr $({}^{3}P_{u})$ + I $({}^{2}P_{u})$ separados por 12435 cm⁻¹, cujo valor experimental é igual a 12169 cm⁻¹. Conforme visto para as moléculas SrF e SrCl, estes dois canais geram os seguintes estados eletrônicos dupletos: ${}^{2}\Sigma^{+}(3)$, ${}^{2}\Sigma^{-}$, ${}^{2}\Pi(3)$, ${}^{2}\Delta$. O espaço de referência utilizado no cálculo (10A₁, 4B₁, 4B₂, 1A₂) incluiu os orbitais 4d, 5s, 5p, 6s, 6p, 7s e 7p_z do estrôncio e os orbitais 5p e 5d₀ do átomo de iodo. Este espaço ativo foi escolhido após uma série de testes e foi aquele que resultou na melhor descrição das curvas potenciais de mais alta energia. Na primeira etapa do cálculo, SA-CASSCF, sete elétrons foram distribuídos de todas as maneiras possíveis entre os orbitais ativos e 27 estados incluídos, sendo estes A₁ (8), B₁ (7), B₂ (7), A₂ (5). As funções de onda geradas no processo de expansão tiveram dimensões de 444240 (A₁), 441792 (B₁ / B₂) e 439632 (A₂) termos. Na etapa seguinte, utilizando o espaço de referência do CASSCF, mas também

liberando os elétrons dos orbitais 4s e 4p do estrôncio e o 5s do iodo, autovalores foram extraídos da matriz hamiltoniana do MRCI para 13 estados, A_1 (6), B_1 (4), A_2 (3). Tendo em vista, a dimensão grande da função de onda de referência e a geração de CSFs por excitações simples e duplas, apenas configurações com coeficientes maiores ou iguais a 0,05 foram incluídas no cálculo. O conjunto de base cc-pwCV5Z-PP foi utilizado para ambos os átomos; este inclui um pseudopotencial com 28 elétrons para o estrôncio e 46 elétrons para o iodo [77, 122, 160, 161].



Figura 3.16: Curvas de energia potencial para os estados Λ +S de mais baixa energia do SrI.

Ao todo, sete estados dupletos ligados Λ + S foram caracterizados, sendo estes quatro Σ^+ , dois Π e um Δ . Deve-se dizer que dois destes estados, A' $^2\Delta$ e E $^2\Sigma^+$, ainda não foram observados experimentalmente, sendo possível o último deles corresponder ao sexto estado não-identificado reportado Huber e Herzberg [162], onde apenas as constantes vibracionais são listadas. As curvas de energia potencial para números de onda menores que 40 000
$\rm cm^{-1}$ podem ser visualizadas na Figura 3.16 e os dados correspondentes das constantes espectroscópicas na Tabela 3.19, juntamente com os dados experimentais disponíveis na literatura atualmente.

Tabela 3.19: Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, energias de dissociação (D_e) em kcal mol⁻¹, constantes vibracionais e rotacionais (ω_e , $\omega_e x_e$, B_e), todas em cm⁻¹, para os estados $\Lambda + S \in \Omega$ do SrI.

Estados		T_e	D_e	\mathbf{R}_{e}	ω_e^a	$\omega_e x_e$	B_e
X $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	0	80,37	5,722	176,0(4)	0,228	0,03515
X ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	0	$73,\!28$	5,724	175,7(4)	0,212	$0,\!03515$
,	Este estudo ^{b}	0	-	5,781	$172,\!3$	$0,\!37$	-
	Este estudo ^{c}	0	-	$5,\!628$	$172,\!8$	$0,\!37$	-
	Téor. [149]	0	-	5,720	167	-	-
	Exp. [163]	0	-	-	$174,\!10$	$0,\!37$	-
	Exp. [164]	0	-	-	$173,\!8$	-	-
	Exp. [165]	0	-	$5,\!61951$	$173,\!8$	$0,\!3513$	-
A $^{2}\Pi$	Este estudo	14591	38,76	$5,\!656$	177,1~(6)	$0,\!668$	0,03626
	Exp. [166]	$14591,\!4$	-	$5,\!5793$	178,5	$0,\!3773$	$0,\!037242$
A $^{2}\Pi_{1/2}$	Este estudo	14449	$32,\!16$	$5,\!675$	184,9(5)	0,722	$0,\!03616$
	Exp. [164]	14422,7	-	-	$182,\!25$	-	-
A $^2\Pi_{3/2}$	Este estudo	14783	$52,\!35$	$5,\!673$	182,6(5)	0,333	0,03616
	Exp. [164]	$14748,\!8$	-	-	-	-	-
	Teór. [117]	14360	-	-	-	-	-
	Teór. [152]	14656	-	-	-	-	-
	Teór. [118]	15282	-	-	-	-	-
	Exp. [164]	$14815,\!9$	-	-	$182,\!25$	-	-
	Exp. [167]	$14593,7^{d}$	-	$5,5835^{e}$	-	-	-
B $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	15032	74,02	$5,\!626$	187,5(17)	0,768	0,03647
B $^{2}\Sigma^{+}_{1/2}$	Este estudo	14833	$50,\!93$	$5,\!639$	188,1 (15)	0,788	0,03626
	Teór. [117]	14660	-	-	-	-	-
	Teór. [152]	15270	-	-	-	-	-
	Teór. [118]	15550	-	-	-	-	-
	Exp. [164]	$14748,\!8$	-	-	-	-	-
	Exp. [168]	14820,16	-	-	-	-	-
	Exp. [167]	$14807,5^{d}$	-	$5,5668^{e}$	-	-	-
	Exp. [166]	$14802,\!3$	-	5,5600	$183,\!48$	$0,\!471$	0,03750
A' $^{2}\Delta$	Este estudo	17993	$65,\!58$	5,731	181,3~(7)	$0,\!553$	0,03520
A' $^{2}\Delta_{3/2}$	Este estudo	17943	$60,\!93$	5,716	181,0 (8)	$0,\!591$	$0,\!03515$
A' $^{2}\Delta_{5/2}$	Este estudo	18072	$60,\!63$	5,716	176,4(8)	0,588	0,03518
	Teór. [117]	17830	-	-	-	-	-

(Continua)

Estados		T_e	D_e	R_e	ω_e^a	$\omega_e x_e$	B_e
	Teór. [152]	17291	-	-	-	-	-
	Teór. [118]	17437	-	-	-	-	-
C $^2\Pi$	Este estudo	24133	48,10	5,730	174,0(5)	$0,\!607$	0,03542
$C^{2}\Pi_{1/2}$	Este estudo	23584	44,99	5,761	171,1(12)	0,766	0,03456
	Exp. [163]	22666,1	-	-	-	-	-
C ${}^{2}\Pi_{3/2}$	Este estudo	24119	$49,\!37$	5,735	179,7(11)	0,967	0,03501
	Exp. [163]	23223,4	-	-	-	-	-
	Exp. [117]	26320	-	-	-	-	-
	Teór. [118]	27236	-	-	-	-	-
D $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	28178	36, 11	$5,\!580$	204,6(3)	0,536	0,03722
D ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	28191	$38,\!48$	$5,\!580$	205,1 (3)	$0,\!607$	0,03714
1	Exp. [169]	28943,99	-	-	200,4	$0,\!50$	-
	Exp. [164]	28938,24	-	-	202,74	0,84	-
	Exp. [166]	28939,86	-	$5,\!4355$	200,13	$0,\!60$	0,039236
E $^{2}\Sigma^{+}$	Este estudo	32078	$24,\!27$	$5,\!552$	221,7(3)	$1,\!245$	0,03771
E ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$	Este estudo	31094	$36,\!90$	$5,\!453$	220,4(3)	1,099	$0,\!03785$

Tabela 3.19: Energias de excitação (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, energias de dissociação (D_e) em kcal mol⁻¹, constantes vibracionais e rotacionais (ω_e , $\omega_e x_e$, B_e), todas em cm⁻¹, para os estados Λ + S e Ω do SrI.

 a Valores em parênteses se referem ao número de espaçamentos vibracionais usados no ajuste.

 b Cálculo de valência CBS com equação de três parâmetros à nível RCCSD(T)

 c Cálculo caroço-valência CBS com equação de três parâmetros à nível RCCSD(T)

 d T₀₀ e R₀

De maneira similar ao SrCl, podemos notar que o cruzamento evitado entre os estados X ${}^{2}\Sigma^{+}$ e B ${}^{2}\Sigma^{+}$ ocorre próximo a 14 a₀ e os cruzamentos entre os estados A ${}^{2}\Pi$ e C ${}^{2}\Pi$ próximo a 8,0 a₀. Além disso, destaca-se a acurácia dos dados deste trabalho comparados aos experimentais na Tabela 3.19, assim como a falta de estudos teóricos, principalmente envolvendo interações entre estados eletrônicos excitados. Para o estado fundamental, as distâncias de equilíbrio obtidas 5,722 a₀ (Λ + S) e 5,724 a₀ (Ω) superestimam em cerca de 1-2% os valores da literatura. O R_e também foi obtido com um cálculo adicional RCCSD(T), considerando efeitos de correlação de valência e caroço-valência para os conjunto de base cc-pwCVnZ-PP (n = T, Q, 5) e posterior extrapolação ao limite de base completa (CBS) [170]. Os resultados 5,781 a₀ e 5,628 a₀ para o cálculo de valência e caroço-valência, respectivamente, mostram que a inclusão do caroço aproxima conside-

ravelmente o resultado ao experimental 5,6195 a_0 . No entanto, a inclusão do caroço no cálculo MRCI torna-o inviável para tratar estados de alta energia, em razão do elevado rigor computacional exigido.

ν	X $^{2}\Sigma^{+}$	A $^{2}\Pi$	B $^{2}\Sigma^{+}$	A' $^{2}\Delta$	C $^{2}\Pi$	D $^{2}\Sigma^{+}$	E $^{2}\Sigma^{+}$
0	175,2	176,7	192,9	179,8	172,7	204,4	218,5
1	$173,\!3$	174,7	186,4	$178,\!3$	$170,\! 6$	201,9	$215,\! 6$
2	$171,\!4$	172,1	182,7	$176,\! 6$	168,5	$196,\!9$	214,0
3	$167,\!9$	170,5	$181,\!0$	$174,\!2$	165, 9	-	-
4	-	170,4	$178,\!3$	$170,\! 6$	$162,\! 6$	-	-
5	-	170,3	176,7	166, 8	-	-	-
6	-	-	$174,\! 6$	$164,\! 6$	-	-	-
7	-	-	$172,\! 6$	-	-	-	-
8	-	-	171, 1	-	-	-	-
9	-	-	169,7	-	-	-	-
10	-	-	169,0	-	-	-	-
11	-	-	$168,\! 0$	-	-	-	-
12	-	-	167,2	-	-	-	-
13	-	-	166, 8	-	-	-	-
14	-	-	166, 1	-	-	-	-
15	-	-	$165,\!4$	-	-	-	-
16	-	-	$164,\!8$	-	-	-	-
E_{0}	108,4	71,8	94,0	85,4	75,9	99,2	94,61

Tabela 3.20: Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e energias do ponto-zero (E₀), em cm⁻¹, para os estados Λ +S de mais baixa energia do SrI.

Se compararmos os valores de T_e obtidos com aqueles das moléculas SrF e SrCl notamos que as energias de excitação diminuem ao longo da série de monohaletos de estrôncio. Para o par de estados (A ²Π, B ²Π) temos: SrF (15182, 17594), SrCl (14592, 15684), SrI (14591, 15302). A energia de dissociação (D_e) do SrI, 80,37 (73,28) kcal mol⁻¹ na representação Λ + S (Ω) indica uma ligação mais fraca que a obtida para o SrF, 128,15 kcal mol⁻¹ e SrCl, 99,26 (96,16) kcal mol⁻¹. Esse resultado é esperado, tendo en vista a menor eletronegatividade do átomo de iodo em comparação com o flúor e o cloro, além do maior raio atômico. De maneira geral, as frequências harmônicas obtidas diferem dos valores da literatura em cerca de 5 cm⁻¹. Complementando esses dados, encontram-se na Tabela 3.20 os espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ e as energias do ponto-zero para os estados eletrônicos estudados.



Figura 3.17: Funções de momento de dipolo para os estados Λ +S de mais baixa energia do SrI em função da distância internuclear.

Examinando a polaridade do SrI na Figura 3.17, notamos o aspecto linear das funções de momento de dipolo na região de Franck-Condon. Embora não demonstrado na figura, essas funções convergem para zero em distâncias maiores. Juntamente com os dados do momento de dipolo médio vibracional, podemos ordenar a polaridade, Sr⁺I⁻, dos estados Λ + S. Considerando ν = 0 temos a seguinte ordem: A ² Π (-1,70) < B ² Σ ⁺ (-2,09) \approx X ² Σ ⁺ (-2,10) < A' ² Δ (-3,85) < C ² Π (-5,04 u.a.). Assim como para os demais monohaletos de estrôncio, o estado D ² Σ ⁺ apresenta polaridade invertida (Sr⁻I⁺) com valor +1,21 u.a. Resultados experimentais do momento de dipolo do SrI não são de conhecimento da literatura, mas estimativas teóricas feitas por Allouche *et al.* [118] através de um modelo de aproximação do campo ligante, indicam uma tendência similar, A ² Π (-2,28) < X ² Σ ⁺ (-2,45) < B ² Σ ⁺ (-2,48) < A' ² Δ (-4,25) < C ² Π (-5,53 u.a.).

ν	X $^{2}\Sigma^{+}$	A $^{2}\Pi$	B $^{2}\Sigma^{+}$	A' $^{2}\Delta$	C $^{2}\Pi$	D $^{2}\Sigma^{+}$	E $^{2}\Sigma^{+}$
0	-2,0946	$-1,\!6965$	-2,0871	-3,8526	-5,0430	1,2112	-3,4766
1	-2,1044	-1,7137	-2,1080	-3,8743	-5,0527	$1,\!2988$	-3,5507
2	-2,1265	-1,7328	-2,1409	-3,9088	-5,0635	$1,\!2996$	-3,6286
3	-2,1464	-1,7517	-2,1620	-3,9312	-5,0760	$1,\!3103$	$-3,\!6678$
4	-2,1620	-1,7667	-2,1840	-3,9493	-5,0918	$1,\!3066$	$-3,\!6855$
5	-2,1772	-1,7794	-2,2000	-3,9655	-5,1098	$1,\!3004$	-3,7010
6	-2,1925	-1,7923	-2,2185	-3,9774	-5,1274	$1,\!2990$	-
$\overline{7}$	-2,2041	-1,8029	-2,2326	-3,9857	-5,1405	$1,\!2963$	-
8	-2,2153	-1,8134	-2,2488	-3,9916	-5,1526	$1,\!2979$	-

Tabela 3.21: Momento de dipolo médio vibracional, em u.a., para os níveis vibracionais mais baixos dos estados Λ +S do SrI.

Vale a pena destacar as configurações eletrônicas de valência dominantes nos estados $\Lambda + S$ obtidas próximo à região de equilíbrio. O estado fundamental X ${}^{2}\Sigma^{+}$ é melhor representado pelas configurações ... $19\sigma^{2}10\pi^{4}20\sigma^{1}$ (0,913) - ... $19\sigma^{2}10\pi^{4}21\sigma^{1}$ (0,265), em que os valores em parênteses indicam seu coeficiente. O orbital 20σ , preenchido parcialmente nesta configuração, pode ser aproximadamente representado pela seguinte combinação de orbitais atômicos, 0,56 s Sr + 0,53 s' Sr - 0,23 d₀ Sr + 0,10 p_z I. Pode-se dizer que o elétron está centralizado no Sr^{δ^+}, dando origem ao caráter iônico da ligação do SrI. Para o estado A ${}^{2}\Pi$, nota-se pela configuração ... $19\sigma^{2}10\pi^{4}11\pi^{1}$ (0,794) - ... $19\sigma^{2}10\pi^{4}12\pi^{1}$ (0,528) que este é significamente multiconfiguracional. Neste caso, o elétron mais externo se estende a regiões associadas com os orbitais 11π (0,51 p_{x,y} Sr + 0,47 p'_{x,y} Sr + 0,39 p''_{x,y} Sr - 0,11 p_{x,y} I) e 12π (0,92 d_{1+,1-} Sr - 0,19 p_{x,y} I - 0,13 p'_{x,y} I).

Os estados A' $^{2}\Delta$ e D $^{2}\Sigma^{+}$ são essencialmente monoconfiguracionais, sendo suas configurações eletrônicas terminadas em orbitais $22\sigma^{1}$ (0,87 d₂₊ Sr) e $23\sigma^{1}$ (2,31 s Sr - 2,37 s Sr - 0.68 p_z + 0,41 s I). Nota-se que os estados B $^{2}\Sigma^{+}$ [... $19\sigma^{2}10\pi^{4}21\sigma^{1}$ (0,872) + ... $19\sigma^{2}10\pi^{4}24\sigma^{1}$ (0,262)] e E $^{2}\Sigma^{+}$ [... $19\sigma^{2}10\pi^{4}24\sigma^{1}$ (0,859) - ... $19\sigma^{2}10\pi^{4}21\pi^{1}$ (0,189)] possuem configurações similares, mas com coeficientes reversos. O orbital 21σ pode ser visto como a combinação -0,47 d₀ Sr + 0,36 p_z Sr + 0,33 p'_z Sr - 0,11 s I e o orbital 24σ por 1,08 s Sr - 1,20 p_z Sr - 0,75 d₀ Sr - 0,37 s I. Por fim, similar ao estado A $^{2}\Pi$, o estado C $^{2}\Pi$ pode ser melhor representado pela mistura ... $19\sigma^{2}10\pi^{4}12\pi^{1}$ (0,768) + ... $19\sigma^2 10\pi^4 11\pi^1$ (0,507). Os orbitais 19σ e 10π , totalmente preenchidos em todas as configurações, são associados à combinação dos orbitais atômicos (0,47 p_z I + 0,36 p'_z I - 0,20 d₀ Sr + 0,16 p_z Sr + 0,12 s Sr) e (0,47 p_{x,y} I + 0,38 p'_{x,y} + 0,22 p''_{x,y} I - 0,16 p''_{x,y} I + 0,11 d_{1+,1-} Sr), respectivamente. A Figura 3.18 mostra uma representação visual dos orbitais descritos acima, gerados pelo programa IboView [137], e obtidos em um cálculo CASSCF/aV5Z na distância de equilíbrio.



Figura 3.18: Distribuição espacial dos orbitais de valência do SrI na distância de equilíbrio do estado fundamental.

Para o estudo das transições eletrônicas envolvendo os estados Λ +S do SrI, temos na Figura 3.19 as funções de momento de dipolo de transição envolvendo pares dos estados ligados, estando à esquerda aquelas contendo o estado fundamental e à direita transições entre os estados A ² Π , B ² Σ ⁺, C ² Π e A' ² Δ . Notamos que para transições para o estado fundamental, as funções apresentam um comportamento linear na região de equilíbrio,



sendo as transições A-X e B-X de maior magnitude.

Figura 3.19: Momento de dipolo de transição entre pares de estados selecionados Λ +S do SrI.

Estimativas dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein total A_0 para v' = 0, energias de excitação T_{00} , fatores de FC (q₀₀) e tempos de vida foram coletados na Tabela 3.22. Podemos ver que para o sistema A ${}^{2}\Pi$ - X ${}^{2}\Sigma^{+}$ obtivemos um tempo de vida de 30 ns, resultado cerca de 31% mais baixo que os valores 43,1 ± 1,6 ns e 41,9 ± 1,6 ns obtidos por Dagdigian *et al.* [140] para os estados $A_1 {}^{2}\Pi_{1/2}$ e $A_2 {}^{2}\Pi_{3/2}$, respectivamente, para a banda (6,5). Essa diferença se torna menor ao considerarmos apenas a transição v"=v'=0 ($A_{00} = 24565500 \text{ s}^{-1}$), na qual temos τ_0 igual a 40,7 ns. Ao compararmos essa transição com aquela do SrF e SrCl, analisando o emprego no *laser-cooling*, vemos que o fator de FC é menor: 0,974 (SrF), 0,878 (SrCl), 0,732 (SrI). Além da menor diagonalidade dos fatores de FC, segundo Barry [114], a massa consideravelmente maior do I é também tecnicamente desvantajosa, o que torna mais desafiadora a aplicação desta molécula no processo ultrafrio. No caso do sistema B ${}^{2}\Sigma^{+}$ - X ${}^{2}\Sigma^{+}$, o tempo de vida de 38,5 ns se encontra 16% menor que o de Dagdigian *et al.*, 46,0 ± 2,0 ns; não foi mencionado para qual banda o resultado foi obtido.

Transição	T ₀₀	A ₀	q ₀₀	$ au_0$
A $^{2}\Pi$ - X $^{2}\Sigma^{+}$	14554	33350426	0,732	30,0
B $^2\Sigma^+$ - X $^2\Sigma^+$	15018	25947791	0,608	38,5
A' $^2\Delta$ - A $^2\Pi$	3416	172180	0,820	5808
C $^2\Pi$ - X $^2\Sigma^+$	24080	14176893	$0,\!988$	70,5
C $^2\Pi$ - A $^2\Pi$	9526	171911	0,820	5817
C $^2\Pi$ - B $^2\Sigma^+$	9063	3080804	0,707	325
C $^2\Pi$ - A' $^2\Delta$	6110	436684	0,999	2290
D $^2\Sigma^+$ - X $^2\Sigma^+$	28169	29495439	0,332	$33,\!9$
D $^2\Sigma^+$ - A $^2\Pi$	13614	25958096	0,801	38,5
D $^2\Sigma^+$ - B $^2\Sigma^+$	13151	9806903	0,890	102
D $^2\Sigma^+$ - C $^2\Pi$	4088	237203	$0,\!422$	4216
E $^{2}\Sigma^{+}$ - X $^{2}\Sigma^{+}$	32057	8471147	0,171	118
E $^2\Sigma^+$ - A $^2\Pi$	17503	8717410	0,584	115

Tabela 3.22: Coeficientes de Einstein totais (A₀, em s⁻¹), energias de excitação (T₀₀, em cm⁻¹), fatores de Franck-Condon (q₀₀) e tempos de vida radiativa (τ_0 , em ns) para transições eletrônicas (v'=0) selecionadas do SrI

Para os sistemas C - X, C - A, C - B e C - A', somando-se as contribuições de A_0 , obtemos um coeficiente total de Einstein de 17866292 s⁻¹ para v = 0, o que resulta em um tempo de vida de aproximadamente 56,0 ns. Comparando com o resultado de Dagdigian *et al.*, este resultado superestima os 36,0 ± 3,7 ns em 56%. Como visto nos sistemas anteriores, estimamos que o erro não deveria ser maior que cerca de 20%, algo que sugere que uma nova investigação experimental dessa banda seria prudente. Da mesma forma, para as transições permitidas envolvendo o estado D ${}^{2}\Sigma^{+}$, D - X, D - A, D - B, e D - C, estimamos um A₀ total em torno de 91692940 s^{-1} e τ_{0} igual a 10,9 ns para os estados vibracionais de menor energia. Para este estado não há valores experimentais disponíveis na literatura.

Estados relativísticos Ω

Os estados relativísticos associados aos estados Λ + S do SrI podem ser vistos na Figura 3.20, que contém uma visão ampliada das curvas de energia entre 14000 e 26000 cm⁻¹ para melhor ilustração dos desdobramentos de energia. As constantes espectroscó-



picas correspondentes estão dispostas na Tabela 3.19.

Figura 3.20: Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia do SrI.

As energias de excitação (T_e) para os três estados mais baixos, A ${}^{2}\Pi_{1/2}$, A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ e B ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ foram estimadas em 14449, 14873 e 14883 cm⁻¹, em bom acordo com os valores experimentais de Bernard *et al.* [166] 14433,4, 14749,3, e 14802,3 cm⁻¹, respectivamente. Neste caso, a constante de acoplamento spin-órbita para o estado A foi de 315,928 cm⁻¹, enquanto o obtido neste trabalho de 334 cm⁻¹, um aumento de cerca de 6%. Para o desdobramento E (C ${}^{2}\Pi_{1/2}$) - E (C ${}^{2}\Pi_{3/2}$) foi obtido 535 cm⁻¹, valor similar ao de 557 cm⁻¹ divulgado por Huber e Herzberg [162], enquanto para os estados A' $\Delta_{3/2}$ e A' $\Delta_{5/2}$ temos um valor de 129 cm⁻¹. No limite de dissociação, a diferença de energia entre os estados do iodo ${}^{2}P_{1/2}$ e ${}^{2}P_{3/2}$ foi de 7328 cm⁻¹, enquanto o valor experimental é 7603 cm⁻¹.



Figura 3.21: Momento de dipolo de transição entre pares de estados selecionados Λ +S do SrI.

Assim como para os monohaletos de estrôncio mais leves, a inclusão do efeito spinórbita nos mostra que no estudo das transições eletrônicas, as contribuições dos componentes perpendiculares são maiores em magnitude que os paralelos. No caso das transições A 1/2 - X 1/2 e A 3/2 - X 1/2, esse aumento é de cerca de 5 vezes (Figura 3.21). Já o momento de transição paralelo de B 1/2 - X 1/2 tem valor alto ($\approx 2,0$) na região de equilíbrio de maneira similar ao observado para os estados Λ + S. Este resultado é esperado, uma vez que este estado possui $\Lambda = 0$ e pouco sofre com a inclusão de efeitos relativísticos. As mudanças bruscas do momento de transição de C 1/2 - X 1/2, D 1/2 - X 1/2 e E 1/2 - X 1/2, se devem aos cruzamentos evitados das CEPs que mudam o caráter da ligação dos estados excitados entre 5,0 - 7,0 bohr. Para as eventuais transições envolvendo o estado A' $^{2}\Delta_{3/2}$, notamos que o momento de transição com o estado fundamental é pequeno, levando à predição de transições de intensidades muito baixas. Neste caso, temos A₀ igual a 7760 s⁻¹ com tempo de vida igual a 0,13 ms. Por outro lado, as transições perpendiculares dos sistemas A' 3/2 - A 1/2, A' 3/2 - C 1/2, possuem contribuições consideráveis e podem ser vistas como um caminho para a identificação experimental deste estado.

Tabela 3.23: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição A ${}^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrI.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathrm{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	14426	26562200	0,777	1	0	14609	6899160	$0,\!197$
0	1	14252	6103550	$0,\!183$	1	1	14434	12801300	$0,\!376$
0	2	14079	1000570	$0,\!031$	1	2	14261	9795640	$0,\!293$
0	3	13907	198901	0,006	1	3	14090	3144300	$0,\!097$
0	4	13740	53807	$0,\!002$	1	4	13922	847904	$0,\!027$
$ au_0$	29,5	A ₀	33936337		$ au_1$	$29,\!6$	A_1	33806265	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	14791	803182	0,023	3	0	14970	91148	0,003
2	1	14616	12305300	$0,\!352$	3	1	14795	2768820	$0,\!078$
2	2	14443	3354180	0,099	3	2	14622	13746100	$0,\!394$
2	3	14272	9374810	$0,\!281$	3	3	14451	101012	0,003
2	4	14104	5260530	$0,\!161$	3	4	14284	6467710	$0,\!194$
$ au_2$	$29,\!6$	A_2	33752044		$ au_3$	$29,\!6$	A_3	33783866	

Tabela 3.24: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição A ${}^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ paralela do SrI.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	14426	592741	0,777	1	0	14609	141413	$0,\!197$
0	1	14252	147083	$0,\!183$	1	1	14434	284800	$0,\!376$
0	2	14079	25889	0,031	1	2	14261	241832	$0,\!293$
0	3	13907	6036	0,006	1	3	14090	80743	0,097
0	4	13740	1807	0,002	1	4	13922	23186	0,027
$ au_0$	1292	A_0	774027		$ au_1$	1280	A_1	781373	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	14791	15117	0,023	3	0	14970	1225	0,003
2	1	14616	243937	$0,\!352$	3	1	14795	45953	$0,\!078$
2	2	14443	69257	0,099	3	2	14622	262311	$0,\!394$
2	3	14272	230791	$0,\!281$	3	3	14451	1012	$0,\!003$
2	4	14104	135520	0,161	3	4	14284	156046	$0,\!194$
$ au_2$	1304	A_2	767009		$ au_3$	1340	A_3	746104	

Utilizando as funções de momento de dipolo de transição da Figura 3.21, as probabilidades de transição para emissão espontânea entre os estados A 1/2 - X 1/2 foram coletadas nas Tabelas 3.23 e 3.24 para as transições perpendiculares e paralelas, respectivamente. Somando-se ambas contribuições $A_{v'v''}$ do sistema A 1/2 - X 1/2, temos $A_0 = 34710364$ s⁻¹, $A_1 = 34587638$ s⁻¹, e $A_3 = 34529970$ s⁻¹, que resultam nas estimativas de tempo de vida de 28,81, 28,91, 28,97 e 28,96 ns. Essas medidas se mostraram consistentes com as obtidas na representação A+S, cujo valor obtido foi de aproximadamente 30 ns. No caso da transição A 3/2 - X 1/2, temos apenas a contribuição perpendicular com um tempo de vida próximo a 27 ns. Este valor subestima o resultado experimental de 41,9 ± 1,2 ns, mas considerando apenas a transição (0,0) o resultado sobe para ≈ 35 ns (Tabela 3.25).

Tabela 3.25: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição A ${}^{2}\Pi_{3/2} \rightarrow X {}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ perpendicular do SrI.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	14761	28779000	0,777	1	0	14942	7449750	$0,\!197$
0	1	14586	6639830	$0,\!183$	1	1	14767	13508500	0,366
0	2	14413	1095170	$0,\!031$	1	2	14594	10760600	$0,\!295$
0	3	14241	229298	0,007	1	3	14423	3581930	$0,\!100$
0	4	14074	69110	0,002	1	4	14255	1013560	0,029
$ au_0$	27,2	A ₀	36837426		$ au_1$	27,2	A_1	36731893	
v'	v"	$T_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	\mathbf{v} "	$T_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
$\frac{\mathbf{v}'}{2}$	$\frac{\mathbf{v}}{0}$	$\frac{\mathrm{T}_{v'v''}}{15123}$	$\frac{A_{v'v''}}{886338}$	$q_{v'v''}$ 0,023	$\frac{v'}{3}$	$\frac{\mathbf{v}}{0}$	$T_{v'v''}$ 15301	$\frac{A_{v'v''}}{102680}$	$q_{v'v''}$ 0,003
$\frac{\mathbf{v}}{2}$		$ T_{v'v''} \\ 15123 \\ 14948 $	$ \begin{array}{r} A_{v'v''} \\ $	$\begin{array}{c} {\rm q}_{v'v''}\\ 0{,}023\\ 0{,}357\end{array}$	$\frac{\mathrm{v'}}{3}$	v" 0 1	$ T_{v'v''} \\ 15301 \\ 15126 $	$\frac{A_{v'v''}}{102680}$ 3089860	$q_{v'v''}$ 0,003 0,081
		$ \begin{array}{r} T_{v'v''} \\ 15123 \\ 14948 \\ 14775 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} A_{v'v''}\\ \hline 886338\\ 13394300\\ 3201010\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{q}_{v'v''}\\ 0,023\\ 0,357\\ 0,087 \end{array}$	v' 3 3 3		$ \begin{array}{r} T_{v'v''} \\ 15301 \\ 15126 \\ 14953 \\ \end{array} $	$\frac{A_{v'v''}}{102680}$ 3089860 14766100	$\begin{array}{c} q_{v'v''} \\ 0,003 \\ 0,081 \\ 0,394 \end{array}$
$ \begin{array}{c} \mathbf{v'}\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2 \end{array} $	v" 0 1 2 3	$ T_{v'v''} 15123 14948 14775 14603 $	$\begin{array}{c} A_{v'v''} \\ \hline 886338 \\ 13394300 \\ 3201010 \\ 10015000 \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{q}_{v'v''}\\ 0,023\\ 0,357\\ 0,087\\ 0,275 \end{array}$	v' 3 3 3 3	v" 0 1 2 3	$ T_{v'v''} 15301 15126 14953 14782 $	$\begin{array}{c} {\rm A}_{v'v''}\\ 102680\\ 3089860\\ 14766100\\ 32360 \end{array}$	$\begin{array}{c} q_{v'v''} \\ 0,003 \\ 0,081 \\ 0,394 \\ 0,001 \end{array}$
$ \begin{array}{c} \mathbf{v}'\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2 \end{array} $	v" 0 1 2 3 4	$\begin{array}{c} {\rm T}_{v'v''} \\ 15123 \\ 14948 \\ 14775 \\ 14603 \\ 14436 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm A}_{v'v''}\\ 886338\\ 13394300\\ 3201010\\ 10015000\\ 5924930 \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{q}_{v'v''}\\ 0,023\\ 0,357\\ 0,087\\ 0,275\\ 0,165 \end{array}$	v' 3 3 3 3 3 3	v" 0 1 2 3 4	$\begin{array}{c} {\rm T}_{v'v''} \\ 15301 \\ 15126 \\ 14953 \\ 14782 \\ 14614 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm A}_{v'v''}\\ 102680\\ 3089860\\ 14766100\\ 32360\\ 6567640 \end{array}$	$\begin{array}{c} q_{v'v''} \\ 0,003 \\ 0,081 \\ 0,394 \\ 0,001 \\ 0,181 \end{array}$

Para a transição B 1/2 - X 1/2, considerando transições paralelas e perpendiculares, observou-se as seguintes estimativas dos coeficientes de Einstein totais, seguidas pelos tempos de vida correspondentes em parênteses: 27633676 s⁻¹ (36,2 ns), 27510778 s⁻¹ (36,3 ns), 27449539 s⁻¹ (36,4 ns) e 27447364 s⁻¹ (36,4 ns) para v' = 0, 1, 2, e 3, respectivamente. Neste caso, os acoplamentos spin-órbita pouco afetaram o tempo de vida em comparação com o observado na representação Λ + S (τ_0 = 38,5 ns).

Com relação ao estado A' $^{2}\Delta$, vimos pela Figura 3.21 que as transições A' 3/2 - A 1/2e C 1/2 - A' 3/2 possuem valores altos na região de equilíbrio e que podem contribuir para intensidades observáveis experimentalmente. É esperado que essas transições ocorram na região do infravermelho médio (3550 cm⁻¹) do espectro eletromagnético. Como pode ser visto pelas Tabelas 3.26 e 3.27, a transição A' 3/2 - A 1/2 (A₀ = 1606424 s⁻¹) possui coeficientes de Einstein cerca de duas vezes maiores que os da transição C 1/2 - A' 3/2 (A_{0'} = 811112 s⁻¹), o que demonstra seu potencial na tentativa de observação experimental do estado A' 3/2.

Tabela 3.26: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição A' $^2\Delta_{3/2} \rightarrow A \ ^2\Pi_{1/2}$ perpendicular do SrI.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	3550	1384630	$0,\!872$	1	0	3741	144748	0,103
0	1	3367	213807	$0,\!125$	1	1	3558	913879	0,562
0	2	3185	7437	0,003	1	2	3376	511409	$0,\!307$
0	3	3006	449	0,000	1	3	3197	49047	0,026
$ au_0$	623	A_0	1606424		$ au_1$	616	A_1	1622198	
v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
2	0	3926	22354	0,017	3	0	4105	8278	0,005
2	1	3743	323862	0,215	3	1	3923	89592	0,063
2	2	3561	398604	$0,\!237$	3	2	3741	407037	$0,\!259$
2	3	3382	725292	$0,\!439$	3	3	3562	85181	$0,\!048$
$ au_2$	613	A_2	1632199		$ au_3$	611	A_3	1635260	

Tabela 3.27: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ns) para a transição C ${}^{2}\Pi_{1/2} \rightarrow A' {}^{2}\Delta_{3/2}$ perpendicular do SrI.

v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	v'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
0	0	5577	720561	0,882	1	0	5752	91166	0,106
0	1	5386	88417	$0,\!115$	1	1	5561	555745	$0,\!684$
0	2	5201	2117	0,003	1	2	5376	154277	0,202
0	3	5022	0	0,000	1	3	5197	6129	0,009
$ au_0$	123	A_0	811112		$ au_1$	124	A_1	807468	
-									
\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	\mathbf{v}'	v"	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$
$\frac{\mathbf{v}'}{2}$	v" 0	$\frac{\mathrm{T}_{v'v''}}{5924}$	$A_{v'v''}$ 10562	$q_{v'v''}$ 0,012	v' 3	v" 0	$T_{v'v''}$ 6089	$\frac{A_{v'v''}}{699}$	$q_{v'v''}$ 0,001
$\frac{\mathbf{v}}{2}$	v" 0 1	$ \begin{array}{r} T_{v'v''} \\ $	$ \begin{array}{r} A_{v'v''} \\ \hline 10562 \\ 152864 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} {\rm q}_{v'v''}\\ 0{,}012\\ 0{,}178\end{array}$	v' 3 3	v" 0 1	$ \begin{array}{c} {\rm T}_{v'v''} \\ 6089 \\ 5899 \end{array} $	$ \begin{array}{r} A_{v'v''} \\ \hline 699 \\ 18858 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} {\rm q}_{v'v''} \\ 0,001 \\ 0,021 \end{array}$
$\begin{array}{c} \mathbf{v}' \\ \hline 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{array}$	v" 0 1 2	$\begin{array}{c} {\rm T}_{v'v''}\\ 5924\\ 5734\\ 5549 \end{array}$	$ \begin{array}{r} A_{v'v''} \\ 10562 \\ 152864 \\ 474210 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} q_{v'v''} \\ 0,012 \\ 0,178 \\ 0,587 \end{array}$	v' 3 3 3	v" 0 1 2	$\begin{array}{c} {\rm T}_{v'v''} \\ 6089 \\ 5899 \\ 5713 \end{array}$	$ \begin{array}{r} A_{v'v''} \\ \hline 699 \\ 18858 \\ 158798 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} q_{v'v''} \\ 0,001 \\ 0,021 \\ 0,188 \end{array}$
	v" 0 1 2 3	$\begin{array}{c} {\rm T}_{v'v''}\\ 5924\\ 5734\\ 5549\\ 5369 \end{array}$	$\begin{array}{c} A_{v'v''} \\ 10562 \\ 152864 \\ 474210 \\ 158879 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm q}_{v'v''}\\ 0,012\\ 0,178\\ 0,587\\ 0,207 \end{array}$	v' 3 3 3 3	v" 0 1 2 3	$\begin{array}{c} {\rm T}_{v'v''}\\ 6089\\ 5899\\ 5713\\ 5534 \end{array}$	$\begin{array}{c} A_{v'v''} \\ \hline 699 \\ 18858 \\ 158798 \\ 467352 \end{array}$	$\begin{array}{c} q_{v'v''} \\ 0,001 \\ 0,021 \\ 0,188 \\ 0,584 \end{array}$

Nesta tese, estudos envolvendo a molécula neutra contendo o bromo (formado através do processo rápido de captura de neutrôns) não estão aqui descritos, pois um estudo teórico [102], utilizando as mesmas metodologias aqui apresentadas, foi divulgado enquanto nosso grupo realizava cálculos computacionais visando sua caracterização.

Capítulo 4

Resultados e Discussão - Parte II

4.1 Dicátions SrX^{2+} (X = F, Cl, Br e I)

Uma análise do parâmetro Δ de Bates e Carson (seção 2.8.1) torna claro que para a formação de dicátions diatômicos termodinamicamente estáveis pode-se combinar átomos de alcalinos-terrosos, de preferência de maior número atômico (baixa energia de ionização), com halogênio e gases nobres, cuja energia de ionização é conhecidamente alta. O íon estrôncio (Sr⁺) possui um potencial de ionização relativamente pequeno, (EI(Sr⁺) = 11,03 eV), tornando-o um candidato favorável à formação de espécies estáveis ou metaestáveis, com os halogênios F, Cl e Br. No caso do iodo, por consequência de seu pequeno potencial de ionização, (EI(I) = 10,45 eV), temos um cenário diferente em comparação aos outros dicátions de monohaletos de estrôncio, o canal respulsivo se dissocia com energia mais baixa que o atrativo, como será visto neste estudo.

Informações experimentais sobre a estabilidade termodinâmica e aspectos energéticos envolvidos na formação e fragmentação de moléculas iônicas são fundamentais na aferição da eficácia de técnicas químico-quânticas de construção de superfícies de energia potencial. Sobre estas espécies, apenas os dicátions de estrôncio com flúor e cloro foram investigados experimentalmente até o presente momento. O dicátion SrF^{2+} foi identificado por Franzreb e colaboradores [171] pelo processo de pulverização catódica em um espectrômetro de massas em que cristais de LaF₃ (dopado com Eu e impurezas de Sr) foram bombardeados com feixes de íons ⁴⁰Ar⁺ de alta corrente (1 μA). Por sua vez, o dicátion $SrCl^{2+}$ foi identificado primeiramente por Falcinelli *et al.* [172], com metodologia que envolveu a ionização por impacto de uma mistura equimolar do metal e do sal $SrCl_2$ com posterior direcionamento a um espectrômetro de massas, que previu estabilidade termodinâmica desta molécula. Franzreb e Williams [173] também identificaram o $SrCl^{2+}$ por meio de um feixe energético de oxigênio sobre o sal $SrCl_2$ e com seleção sobre a massa da espécie em um espectrômetro.

Sob a perspectiva teórica, existem estudos na literatura que abordam uma caracterização aprofundada dos sistemas envolvendo monohaletos de alcalinos terrosos, mas estes não incluem o estrôncio. Alekseyev *et al.* apresentaram resultados teóricos sobre a estabilidade das espécies BaI^{2+} [174], $CaCl^{2+}$ [175], $CaBr^{2+}$ e CaI^{2+} [176] que serviram de comparações para os resultados dos sistemas em estudo neste trabalho. Da mesma maneira, comparações com os resultados sobre os dicátions $MgBr^{2+}$ e $BaBr^{2+}$ [67], BeF^{2+} [42,60], MgF^{2+} [43] e CaF^{2+} [64] também foram exploradas visando o entendimento de como as propriedadades energéticas e espectroscópicas variam ao longo da série de monohaletos de alcalinos terrosos.

Há vários métodos experimentais para a geração de dicátions no estado gasoso. A descrição detalhada de cada um deles foge do escopo deste trabalho, porém, podemos explicar brevemente como estas moléculas altamente energéticas são produzidas. Uma destas maneiras é pelo resultado de uma colisão de um cátion e um átomo neutro, normalmente um gás nobre, que resulta na remoção de um ou mais elétrons do íon, técnica conhecida como *charge-stripping*. No método de transferência de dupla carga (*double-carge transfer*), um cátion (P⁺) com alta energia colide com a espécie neutra (AB) do dicátion de interesse ocorrendo a transferência de carga com produtos P⁻ e AB²⁺. Podemos também citar a pulverização catódida da superfície de metais ou sais por feixes de Ar⁺ ou (O⁻), além da fotoionização (PI) e a ionização por impacto de elétrons (EI) sobre a espécie neutra no estado gasoso.

4.2 Investigação teórica

A molécula SrF²⁺ apresenta 17 elétrons disponíveis para excitação, considerando o pseudopotencial relativístico do estrôncio (ECP28MDF), enquanto que para o SrCl²⁺ são 25 elétrons. Para o SrF²⁺, o procedimento SA-CASSCF envolveu a distribuição de 15 elétrons de todas as maneiras possíveis no espaço ativo (7,2,2,0) composto por 11 orbitais. O espaço ativo incluiu os orbitais 4s, 4p, 5s e 6s do estrôncio e os orbitais 2s, 2p e 3s do flúor. Nesta etapa, 10 estados dupletos de simetrias $A_1(2)$, $B_1(2)$, $B_2(2)$, $A_2(4)$ foram misturados a 3 estados quartetos $B_1(1)$, $B_2(1)$, $A_2(1)$. No caso do SrCl²⁺, também 15 elétrons foram distribuídos no espaço ativo (7,2,2,0), que agora contém os orbitais 4s, 4p, 5s do estrôncio e 3s, 3p e 4s do cloro. Para esta molécula, 14 estados foram analisados no SA-CASSCF, sendo 11 dupletos, $A_1(3)$, $B_1(3)$, $B_2(3)$, $A_2(2)$, e três quartetos $B_1(1)$, $B_2(1)$, $A_2(1)$. Para o SrBr²⁺, após vários testes, a melhor escolha compreendeu a mistura de 62 estados: 35 dupletos A_1 (8), B_1 (9), B_2 (9), A_2 (9) e 27 quartetos A_1 (5), B_1 (7), B_2 (7), A_2 (8). No caso do SrI^{2+} , foram 54 estados, 36 dupletos de simetria A_1 (9), B_1 (9), B_2 (9), A_2 (9) e 18 quartetos A_1 (3), B_1 (5), B_2 (5), A_2 (5). Para o SrBr²⁺ e SrI²⁺, os 15 elétrons foram liberados para excitação também dentro de um espaço ativo (7,2,2,0) que incluiu os orbitais 4s, 4p, 5s e 6s do estrôncio, 4s, 4p e 5s do bromo, e 5s, 5p e 6s no caso do iodo. Como o tamanho do espaço ativo e o número de elétrons correlacionados foi o mesmo para todos os dicátions, as CSFs geradas possuem as mesmas dimensões: $A_1(7616)$, $B_1/B_2(7240)$, e $A_2(6944)$ para os dupletos e $A_1(4816)$, $B_1/B_2(5096)$, e $A_2(5320)$ para os quartetos. Na etapa do MRCI, apenas os 14 estados correlacionados aos três canais de dissociação de menor energia foram calculados: A_1 (3), B_1 (3), B_2 (3), A_2 (2) dupletos e B_1 (1), B_2 (1), A_2 (1) quartetos. No cálculo da função de onda MRCI, as dimensões das configurações variaram entre 5,6 milhões e 8,7 milhões de acordo com a multiplicidade de spin, simetria espacial e a distância intenuclear. Foi utilizado um conjunto de base cc-pV5Z para o flúor e cloro [76], enquanto que para o estrôncio [177], bromo [178] e iodo [179] foi aplicada uma base do tipo cc-pV5Z-PP (ECP28MDF).

4.3 Os estados relativísticos Ω

Com a inclusão de efeitos spin-órbita pela aplicação do operador de Breit-Pauli (H_{el} + H_{SO}), conforme mencionado, temos na Figura 4.1 as CEPs para os estados Ω dos dicátions de monohaletos de estrôncio. À primeira vista, podemos notar que para o SrI²⁺, a interação spin-órbita gera vários cruzamentos evitados, particularmente entre estados de mesmo Ω , enquanto que para os demais dicátions estes estados não interagem entre si. Este perfil energético surge devido à menor energia de ionização do iodo (10,45 eV) em relação à do cátion Sr⁺ (11,03 eV). Por consequência, os fragmentos atômicos do canal de menor energia do SrI²⁺, Sr⁺ (²S_g) + I⁺ (³P_g), estão abaixo do canal atrativo Sr²⁺ (¹S_g) + I⁺ (²P_u) por 4670 cm⁻¹, diferentemente dos outros três dicátions desta série, em que o canal de mais baixa energia é o atrativo, Sr²⁺ (¹S_g) + X⁺ (²P_u).





Figura 4.1: Curvas de energia potencial para os estados Ω de mais baixa energia dos dicátions SrX²⁺ (X = F, Cl, Br e I).

As energias dos fragmentos atômicos no limite assintótico associados aos estados Ω foram coletadas na Tabela 4.1 e comparadas aos valores experimentais conhecidos. Claramente, a pequena diferença entre os valores teóricos e experimentais atesta a confiabilidade das CEPs apresentadas, sendo o erro de aproximadamente 8%, um bom valor para cálculos em nível de teoria SA-CASSCF/MRCI/v5z.

Como mostrado na Tabela 4.1, a diferença de energia obtida entre os dois canais de dissociação mais baixos do SrF^{2+} , associados ao desdobramento do flúor (${}^{2}\mathrm{P}_{3/2} - {}^{2}P_{1/2}$), foi igual a 414 cm⁻¹, bem próxima do valor experimental de 404 cm⁻¹ [27]. No caso do cloro, o valor teórico (968 cm⁻¹) superestimou o valor experimental por 86 cm⁻¹ (≈ 9 %). O mesmo pode ser observado para o desdobramento (${}^{2}\mathrm{P}_{3/2} - {}^{2}P_{1/2}$) do bromo e iodo: 3391 (3685 cm⁻¹), e 8238 (7603 cm⁻¹), respectivamente, com os valores experimentais entre parênteses. Para os canais de dissociação de maior energia, os resultados teóricos estão coerentes com os experimentais.

			$\Delta E/$	cm^{-1}	
Estados dos átomos	Estados	Srl	<u>-</u> 2+	SrC	$2l^{2+}$
separados	Moleculares (Ω)	Teórico	Exper. ^{<i>a</i>}	Teórico	Exper. ^{a}
$Sr^{2+} (^{1}S_{0}) + X (^{2}P_{3/2})$	1/2, 3/2	0,0	0,0	0,0	0,0
$Sr^{2+}(^{1}S_{0}) + X(^{2}P_{1/2})$	1/2	414	404	968	882
$Sr^+ (^2S_{1/2}) + X^+ (^3P_2)$	5/2, 3/2, 1/2, 3/2, 1/2	51948	51561	16038	15626
$Sr^{+}(^{2}S_{1/2}) + X^{+}(^{3}P_{1})$	1/2, 3/2, 1/2	52292	51900	16473	16322
$Sr^{+}(^{2}S_{1/2}) + X^{+}(^{3}P_{0})$	1/2	52373	52049	16818	16623
$Sr^+ (^2S_{1/2}) + X^+ (^1D_2)$	5/2, 3/2, 1/2, 3/2, 1/2	-	-	27661	27279
Estados dos átomos	Estados	SrE	$3r^{2+}$	Sr	I^{2+}
separados	Moleculares (Ω)	Teórico	Exper. ^{<i>a</i>}	Teórico	Exper. ^{a}
$Sr^{2+}(^{1}S_{0}) + X(^{2}P_{3/2})$	1/2, 3/2	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr^{2+} (¹ S ₀) + X (² P _{1/2})	1/2	3391	3685	8238	7603
$Sr^+ (^2S_{1/2}) + X^+ (^3P_2)$	5/2, 3/2, 1/2, 3/2, 1/2	6054	6320	$0,\!0$	$_{0,0}$
$Sr^{+}(^{2}S_{1/2}) + X^{+}(^{3}P_{1})$	1/2, 3/2, 1/2	8761	9456	6954	7087
$Sr^+ (^2S_{1/2}) + X^+ (^3P_0)$	1/2	9341	10157	6563	6451
$Sr^+ (^2S_{1/2}) + X^+ (^1D_2)$	5/2, 3/2, 1/2, 3/2, 1/2	18017	18409	_	_

Tabela 4.1: Estados eletrônicos Ω dos dicátions diatômicos de estrôncio e halogênios correlacionados aos seus canais de mais baixa dissociação

^{*a*} Ref. [27].

A inclusão da interação spin-órbita resulta nitidamente no desdobramento do estado ${}^{2}\Pi$, em ${}^{2}\Pi_{3/2}$ e ${}^{2}\Pi_{1/2}$, como esperado, sendo que o multipleto 3/2 tem menor energia (ordem invertida) devido à predominância da configuração ... $\sigma^{2}\pi^{3}$ no estado X ${}^{2}\Pi$. Os valores dos parâmetros espectroscópicos dos estados Ω estão apresentados na Tabela 4.2.

Molécula	Estados	T_e	\mathbf{R}_{e}	D_e	ω_e^a	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	\mathbf{B}_{e}
SrF^{2+}	$X_1 \ 3/2$	0	4,998	9,22	187,2(13)	3,452	0,0176	0,15445
	$X_2 \ 1/2$	273	$4,\!998$	8,49	186,8(13)	$3,\!453$	0,0163	$0,\!15435$
	A $1/2$	3293	$5,\!217$	1,03	107, 1(7)	$12,\!17$	$0,\!4913$	$0,\!14585$
$SrCl^{2+}$	$X_1 \ 3/2$	0	$5,\!539$	$21,\!09$	185,7(14)	$1,\!363$	0,0013	0,07843
	$X_2 \ 1/2$	598	$5,\!541$	$19,\!52$	185,3(14)	$1,\!367$	0,0012	0,07839
	A $1/2$	5600	$5,\!605$	$7,\!85$	132,4(11)	1,923	0,0017	0,07660
$SrBr^{2+}$	$X_1 \ 3/2$	0	5,780	$25,\!56$	142,5(18)	$0,\!601$	-0,0002	0,04332
	$X_2 \ 1/2$	1835	5,778	$20,\!63$	140,4(18)	$0,\!614$	-0,0013	$0,\!04335$
	A $1/2$	7505	$5,\!826$	13,79	105,7(7)	$0,\!674$	-0,0027	0,04269
SrI^{2+}	$X_1 \ 3/2$	0	$6,\!141$	$32,\!12$	128,1(13)	$0,\!4330$	0,0011	0,03075
	$X_2 \ 1/2$	3377	$6,\!116$	$22,\!57$	122,5(13)	0,5027	0,0013	0,03097
	A $1/2$	11425	$6,\!169$	$20,40^{b}$	106,0(15)	$0,\!4292$	0,0005	0,03049

Tabela 4.2: Energias de excitação adiabática (T_e) em cm⁻¹, distâncias de equilíbrio (R_e) em a₀, energias de dissociação (D_e) em kcal mol⁻¹, constantes vibracionais e rotacionais (todas em cm⁻¹) para os estados Ω dos dicátions SrX²⁺ (X = F, Cl, Br e I).

^a Valores em parênteses se referem ao número de espaçamentos vibracionais usados no ajuste.

A obtenção destes resultados nos possibilita ter uma melhor compreensão da tendência energética da série de dicátions de monohaletos de estrôncio. Para a energia de excitação adiabática (T_e) temos : SrF²⁺ (0, 273, 3293), SrCl²⁺ (0, 598, 5600), SrBr²⁺ (0, 1835, 7505), SrI²⁺ (0, 3377, 11425), em que os valores em parênteses são dados em cm⁻¹ e correspondem aos estados (X₁, X₂ 1/2, A 1/2), respectivamente. Esta sequência mostra claramente o aumento no desdobramento spin-órbita com o aumento do número atômico na família dos halogênios. Isso porque o acoplamento spin-órbita ocorre nos orbitais π , localizados principalmente nos halogênios. Em relação à distância de equilíbrio (a₀) do estado fundamental (X₁ ²Π_{3/2}), notamos que ela se desloca gradualmente para maiores valores ao longo da sequência 4,998 (SrF²⁺), 5,539 (SrCl²⁺), 5,780 (SrBr²⁺), e 6,141 (SrI²⁺); estendendo esta comparação para os estados X₂ ²Π_{1/2} e A ²Σ⁺_{1/2}, a mesma tendência é observada, uma consequência do aumento do raio atômico do átomo de halogênio.

Avaliando resultados do SrF²⁺ com os obtidos para o CaF²⁺ por Alves *et al.* [64]¹, os valores previstos para a energia de excitação (T_e) dos estados X ${}^{2}\Pi_{3/2}$, X ${}^{2}\Pi_{1/2}$, A

 $^{^1\}mathrm{Para}$ os demais monofluoretos da série, resultados incluindo efeitos relativísticos não foram encontrados na literatura.

 ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ foram 0, 273, 3293 cm⁻¹, enquanto que para o CaF²⁺ estes foram 0, 276, e 3687 cm⁻¹, respectivamente. Nota-se que a energia de desdobramento spin-órbita para o estado fundamental é próxima do resultado experimental para a molécula neutra SrF (A ²II), 279,3 cm⁻¹. No caso do SrCl²⁺, as energias T_e obtidas neste estudo 0, 598, 5600 cm⁻¹ para os estados X ²II_{3/2}, X ²II_{1/2}, A ² $\Sigma_{1/2}^{+}$, respectivamente, são pouco inferiores aos obtidos para o CaCl²⁺ [175], 0, 647 e 7081 cm⁻¹. É interessante notar que os valores de T_e (em cm⁻¹) para o SrBr²⁺ são menores que os obtidos para o MgBr²⁺ (0, 2157, 13386) [67] e CaBr²⁺ (0, 2115, 9089) [176], enquanto que são maiores que do BaBr²⁺ (0, 1719, 6679) [67]. O mesmo também é visto ao compararmos CaI²⁺ (0, 3544, 12245), SrI²⁺ (0, 3377, 11425), e BaI²⁺ (0, 2873, 10404) [174]. Os espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ utilizados nos cálculos destes parâmetros são apresentados na Tabela 4.3.

Acerca dos parâmetros espectroscópicos (ω_e , $\omega_e x_e$) para o estado fundamental, observamos similaridades, (187, 3,45) cm⁻¹ para o SrF²⁺ e (207, 4,21) cm⁻¹ para o CaF²⁺. No caso do SrCl²⁺, os resultados descritos por Wright *et al.* [64] para o CaCl²⁺, 229,4 e 149 cm⁻¹, são maiores que os mostrados aqui, 185,6 e 132,1 cm⁻¹ (X ${}^{2}\Pi_{3/2}$, A ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$). Para o estado fundamental X₁ 3/2, estimamos que os valores de (142,5, 0,6007) para o SrBr²⁺ se ajustam à tendência verificada para os monobrometos MgBr²⁺ (307,6, 0,3300), CaBr²⁺ ($\omega_e = 192,1$ cm⁻¹) e BaBr²⁺ (121,4, 0,7767). Para a família dos dicátions de monoiodeto de estrôncio, ω_e (em cm⁻¹) se torna menor na ordem CaI²⁺ (181,3), SrI²⁺ (128,1), BaI²⁺ (99,2), refletindo a diminuição da curvatura da CEP com o aumento do número atômico do metal. É notável também o aumento da diferença entre o ω_e dos estados X₁ ${}^{2}\Pi_{3/2}$ e X₂ ${}^{2}\Pi_{1/2}$, de quase 6 cm⁻¹ para o SrI²⁺, de cerca de 2 cm⁻¹ para o SrBr²⁺ e de 0,4 cm⁻¹

		SrF^{2+}			SrCl^{2+}			$SrBr^{2+}$			SrI^{2+}	
v	X 3/2	X $1/2$	A $1/2$	X 3/2	X $1/2$	A $1/2$	X 3/2	X $1/2$	A $1/2$	X 3/2	X $1/2$	A $1/2$
0	180,3	$179,\!9$	84,1	182,9	182,5	128,6	141,2	139,0	104,0	127,4	121,8	105,2
1	$173,\!3$	$172,\!9$	67,2	180,2	179,8	124,7	140,2	138,0	103,1	$125,\!9$	120,2	104,3
2	167,2	166,8	44,1	$177,\!5$	177,1	120,9	139,0	$136,\!8$	$101,\!8$	$126,\! 0$	$119,\!8$	$103,\!8$
3	160,9	160,4	$31,\!4$	$174,\!8$	$174,\!4$	117,2	137,7	$135,\! 6$	100,4	$124,\!9$	119,0	$102,\!2$
4	$154,\!3$	$153,\!8$	24,7	$172,\!2$	171,7	$113,\!3$	136,5	$134,\!3$	$98,\!9$	$123,\!4$	117,2	$101,\! 6$
5	$147,\! 6$	$147,\!1$	$17,\!1$	169,5	169,0	109,5	135,2	133,0	$97,\!4$	122,7	$116,\!3$	100,9
6	$141,\!1$	$140,\!4$	7,1	166,8	166,3	105,7	$134,\! 0$	131,7	$95,\!9$	122,1	$115,\! 6$	$100,\!3$
7	134,7	$134,\!1$	-	164, 1	$163,\! 6$	$101,\!9$	$132,\!8$	130,4	$94,\!4$	$121,\!5$	$114,\!9$	$99,\!3$
8	128,7	128,1	-	$161,\!4$	106, 9	98,2	$131,\! 6$	129,0	92,8	$121,\!0$	$114,\!3$	98,2
9	123,8	123,1	-	$158,\!8$	$158,\!3$	$94,\!5$	130,4	127,7	$91,\!3$	$119,\!8$	$112,\!9$	$97,\!5$
10	118,8	$117,\!9$	-	156,1	$155,\!6$	90,8	129,4	126,4	89,8	118,8	$111,\!9$	96,7
11	$112,\!4$	$111,\!4$	-	$153,\!5$	$153,\!1$		128,0	$125,\!0$	88,3	118,1	111,0	96,0
12	-	-	-	150,9	150,3	-	$126,\!8$	$123,\!8$	86,8	$117,\!3$	110,1	$95,\!3$
13	-	-	-	$148,\!3$	147,7	-	$125,\! 6$	122,4	$85,\!3$	-	-	94,2
14	-	-	-	-	-	-	$124,\!3$	$121,\!1$	83,8	-	-	$93,\!4$
15	-	-	-	-	-	-	123,1	$119,\!8$	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	$121,\!9$	118,5	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	$120,\! 6$	$117,\! 1$	-	-	-	-
\mathbf{E}_0	93,5	93,4	46,8	92,1	91,9	65,6	69,6	68,4	51,1	58,6	60,5	50,9

Tabela 4.3: Diferenças de energias vibracionais $(\Delta G_{v+1/2})$, em cm⁻¹, e energias do ponto zero (E₀) para os estados Ω dos dicátions SrX²⁺ (X = F, Cl, Br e I).

A proximidade de resultados entre os haletos de metais alcalinos terrosos também pode ser estendida para as energias de dissociação (D_e, todas em kcal mol⁻¹). Para os estados X ${}^{2}\Pi_{3/2}$ e A ${}^{2}\Sigma_{1/2}^{+}$ dos monocloretos temos 21,09, 7,85 (SrCl²⁺), 22,14, 4,84 (CaCl²⁺), e para os monofluoretos 9,22, 1,03 (SrF²⁺), 9,77, 0,37 (CaF²⁺), respectivamente. A estimativa da energia de ligação (D_e) do estado fundamental (X₁ ${}^{2}\Pi_{3/2}$) de 25,56 kcal mol⁻¹ (8939 cm⁻¹) para o SrBr²⁺ foi maior que para o dicátion CaBr²⁺, 22,69 kcal mol⁻¹ (7935 cm⁻¹), porém menor que os 21,58 kcal mol⁻¹ (7585 cm⁻¹) encontrados para o BaBr²⁺, todos relativos ao limite de dissociação atômico. Deve-se dizer que, no caso do CaBr²⁺, um valor menor que o esperado ocorre pois há um cruzamento evitado entre o estado X₁ ${}^{2}\Pi_{3/2}$ e um estado repulsivo 3/2, diminuindo a energia no limite assintótico. No dicátion MgBr²⁺, este estado é caracterizado como metaestável e seu limite assintótico está 3649,7 cm⁻¹ abaixo do mínimo da curva de energia potencial, o que impossibilita esta comparação. No entanto, ao levarmos em consideração a altura da barreira energética destas espécies, MgBr²⁺ (50,43 kcal mol⁻¹), CaBr²⁺ ($\approx 28,6$ kcal mol⁻¹)¹, observamos que D_e tende a diminuir ao longo da série.

No caso do SrI^{2+} , a existência de um cruzamento evitado em torno de 45 a_0 do estado Ω fundamental com um estado repulsivo 3/2 correlacionado com o canal de menor energia, Sr⁺ ($^{2}S_{1/2}$) + I⁺ ($^{3}P_{2}$), resulta em uma barreira energética de 32,12 kcal mol⁻¹ (12283 cm⁻¹). Podemos considerar esta barreira como uma energia de dissociação efetiva (D_e) , uma vez que o cruzamento evitado acontece a uma distância internuclear grande o suficiente para garantir a estabilidade do estado, além da profundidade do poço ser relativamente alta. Comparações com as barreiras do CaI²⁺ e do BaI²⁺ para X₁ ${}^{2}\Pi_{3/2}$, demonstram um decrescimento no D_e ao longo da série: CaI²⁺ (35,28 kcal mol⁻¹), SrI²⁺ $(32,12 \text{ kcal mol}^{-2})$ e BaI²⁺ (21,22 kcal mol⁻¹). Caso, tomemos o limite assintótico mais baixo como referência, a estimativa para o D_e do SrI²⁺ se torna 19,23 kcal mol⁻¹ (6726 cm⁻¹). Por sua vez, o estado A $^2\Sigma^+_{1/2}$ do SrI²⁺ não é termodinamicamente estável dado que o mínimo da CEP possui energia maior que o limite de dissociação do sistema. Entretanto, para os níveis vibracionais mais baixos, podemos afirmar que esta molécula possui vida longa considerando a profundidade do potencial e a ampla largura da barreira. Condição similar é descrita por Alekseyev et al. [176] para os três estados ligados do CaI^{2+} , também termodinamicamente instáveis.

4.4 Potenciais de ionização

Complementando o estudo destes dicátions, foram estimadas a primeira e a segunda energia de ionização de todos os sistemas. Nas Figuras 4.2 e 4.3, o perfil energético da CEP do estado fundamental das espécies SrX, SrX⁺ e SrX²⁺ (X = F, Cl, Br e I) é exibido juntamente com os valores das energias de ionização.

¹Este é um valor aproximado baseado na CEP do CaBr^{2+} por Alekseyev *et al.* [176]



Figura 4.2: Curvas de energia potencial para o estado fundamental das espécies SrX, $SrX^+ e SrX^{2+} (X = F, Cl)$ ilustrando os possíveis processos de ionização.



Figura 4.3: Curvas de energia potencial para o estado fundamental das espécies SrX, $SrX^+ e SrX^{2+} (X = Br, I)$ ilustrando os possíveis processos de ionização.

Para os processos adiabáticos (v" = v' = 0), SrF⁺ (X ${}^{1}\Sigma^{+}$, v = 0) \leftarrow SrF (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v = 0) e SrF²⁺ (X ${}^{2}\Pi$, v = 0) \leftarrow SrF (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v = 0) obtivemos 5,25 eV (42318 cm⁻¹) e 21,42 eV (172784 cm⁻¹), respectivamente. As energias obtidas para os processos de ionização vertical correspondentes foram 5,25 eV (42318 cm⁻¹) e 22,31 eV (179948 cm⁻¹), respectivamente, em que, no caso da primeira ionização do SrF, os processos adiabático e vertical são coincidentes. No caso do SrCl, foi estimado 5,56 eV (44835 cm⁻¹) para o processo adiabático SrCl⁺ (X ${}^{1}\Sigma^{+}$, v = 0) \leftarrow SrCl (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v = 0) e 19,98 (161221 cm⁻¹) eV para SrCl²⁺ (X ${}^{2}\Pi$, v = 0) \leftarrow SrCl (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v = 0). Para as ionizações verticais destes processos, as energias obtidas foram 5,60 eV e 20,29 eV, respectivamente. Comparando os potenciais adiabáticos para a primeira ionização, os valores conhecidos experimentalmente 5,21 ± 0,06 eV e 5,51 ± 0,06 obtidos por Belyaev *et al.* [180] para SrF e SrCl, respectivamente, mostram boa concordância com os deste trabalho. A excitação vertical da espécie neutra leva a estados contínuos do SrF²⁺, devido à grande diferença entre as distâncias internucleares de equilíbrio e a pequena profundidade do poço do

dicátion, consequentemente a espécie dissocia-se, enquanto que para o SrCl²⁺ a transição vertical leva a níveis vibracionais altos (v ≈ 16). Para os processos de ionização vertical, SrBr⁺ (X ¹ Σ ⁺, v = 1) \leftarrow SrBr (X ² Σ ⁺, v =

Para os processos de ionização vertical, SIBP⁺ (X⁻2⁺, v = 1) ← SIBP⁺ (X⁻2⁺, v = 0) e SrBr²⁺ (X⁻2^Π, v ≈ 18) ← SrBr (X⁻2⁺, v = 0), nossas estimativas da energia de ionização foram 5,60 eV (45136 cm⁻¹) e 19,44 eV (156819 cm⁻¹), respectivamente. No caso do SrI, a energia necessária para uma ionização simples, (SrI⁺ (X⁻2⁺, v = 2) ← SrI (X²2⁺, v = 0)), foi igual a 5,64 eV (45510 cm⁻¹), enquanto que para o processo de dupla ionização (SrI²⁺ (X²Π, v ≈ 9) ← SrI (X²2⁺, v = 0)), este valor foi de 18,45 eV (148777 cm⁻¹). Assim como para o SrCl, a dupla ionização vertical leva a níveis vibracionais altos, aproximadamente 18 (SrBr²⁺) e 9 (SrI²⁺). As ionizações adiabáticas, relativas ao estado vibracional fundamental (v" = v' = 0), resultaram em 5,55 eV (44748 cm⁻¹) e 19,15 eV (154479 cm⁻¹) para as ionizações simples e dupla do SrBr; para o SrI obtivemos 5,59 eV (45088 cm⁻¹) e 18,31 eV (146670 cm⁻¹), respectivamente. Comparando os valores da primeira ionização adiabática com os resultados experimentais de 5,56 ± 0,06 eV e 5,62 ± 0.06 eV [180], para SrBr e SrI, uma boa concordância é obtida. As energias de ionização adiabáticas também foram estimadas em nível RCCSD(T) [181]. As ionizações simples e dupla do dicátion SrF resultaram em 5,17 eV (41655 cm⁻¹) e 21,57 eV (173953 cm⁻¹), enquanto que para o SrCl estes valores foram 5,61 eV (45293 cm⁻¹) e 20,11 eV (162207 cm⁻¹), ambos em conformidade com os resultados do CAS-SCF/MRCI. Para o SrBr, os processos de ionização simples e dupla resultaram em 5,40 eV (43569 cm⁻¹) e 18,78 eV (151478 cm⁻¹), enquanto que para o SrI obtivemos 5,44 eV (43869 cm⁻¹) e 18,00 eV (145214 cm⁻¹), respectivamente.

As CEPs foram construídas com a aproximação CASSCF/MRCI+Q incluindo efeitos de correlação caroço-valência, através da utilização do conjunto de base aug-cc-pw-CV5Z-PP [77] para o estrôncio e aug-cc-pw-CV5Z para o flúor e o cloro. Para o cálculo do SrF, SrF⁺ e do SrF²⁺, o espaço ativo (7,4,4,1) no CASSCF incluiu os orbitais 4d, 5s e 5p do estrôncio, enquanto que para o flúor os orbitais 2p, 3s e 3p foram empregados. Entretanto, em nível de teoria MRCI, todos os elétrons, com exceção daqueles dos orbitais (1s-4s) do estrôncio e 1s, $2p_x$ e $2p_y$ do flúor, foram correlacionados. No caso do SrBr e SrI, o cálculo CASSCF/MRCI contou com um conjunto de base aug-cc-pw-CV5Z-PP para todos os átomos. O espaço ativo utilizado (7,3,3,1) foi o mesmo para ambas espécies, compreendendo os orbitais 4p, 4d, 5s e 6s do estrôncio e 5s e 5p do bromo para as moléculas de SrBr, e no caso do SrI, os orbitais 4d, 5s, 5p e 6s do estrôncio e 5p e 6s do iodo foram utilizados no cálculo CASSCF. Em nível de teoria MRCI, exceto os elétrons 1s-4s do estrôncio, bromo e iodo foram correlacionados. A Tabela 4.4 contém os parâmetros espectroscópicos destas curvas, em comparação com valores disponíveis na literatura e que refletem a acurácia deste cálculo.

	C	RCCSD(T)			
	ω_e	$\omega_e x_e$	R_e	ω_e	\mathbf{R}_{e}
SrF	$492,3 (502,4)^a$	$2,17 \ (2,20)^a$	$3,97 \ (3,92)^a$	$503,\!0$	3,94
$\rm SrF^+$	$575,\!5$	2,05	$3,\!83$	591, 1	$3,\!79$
SrCl	$304,4 (302,3)^a$	$0,89 \ (0,95)^a$	$4,89 \ (4,87)^b$	300,1	4,88
SrCl^+	367,1	0,16	4,68	$366,0^{c}$	$4,\!69^{c}$
SrBr	210,3 $(216,5)^a$	$0,55 \ (0,51)^a$	$5,24 \ (5,17)^a$	211,5	5,40
$\rm SrBr^+$	260,3	0,51	4,99	$257,\!8$	$5,\!14$
SrI	$168,6 (174,1)^a$	$0,38 \ (0,35)^a$	$5,70 \ (5,62)^d$	$166,\! 6$	5,78
SrI^+	$212,\!5$	$0,\!39$	$5,\!43$	207,8	$5,\!52$

Tabela 4.4: Constantes vibracionais (cm^{-1}) e distância de equilíbrio (a_0) para o estado fundamental das moléculas SrX, SrX⁺ (X = F, Cl, Br e I) utilizando os métodos CAS-SCF/MRCI e RCCSD(T). Valores em parênteses representam resultados experimentais.

 a Ref. [26]

^b Ref. [182]

^c Obtido por Puri *et al.* Ref. [183]

 d Ref. [117]

Visando a complementação da caracterização das curvas do potencial de ionização, utilizamos um modelo aproximado na simulação do espectro de ionização simples e dupla dos haletos de estrôncio (Figura 4.4). Neste modelo, as intensidades das transições do estado fundamental da espécie neutra para o estado fundamental das espécies catiônica e dicatiônica foram computadas pelos fatores de Franck-Condon, entre os estados finais e iniciais, utilizando-se da aproximação *Q-branch*, que considera o processo de ionização sem a promoção de excitação rotacional ($\Delta J = 0$). Neste caso, a distribuição da população rotacional é tida como a distribuição de Boltzmann da molécula neutra à temperatura ambiente (T = 300 K). Foram considerados estados rotacionais até J = 35 para inclusão de até 99% da população da diatômica neutra, assim, assume-se que a distribuição rotacional não é afetada pelo processo de ionização e a população rotacional do estado fundamental vibracional neutro pode ser considerada presente no íon.

É importante mencionar que o momento de dipolo de transição entre os estados eletrônicos não foi considerado, assim as intensidades relativas para as transições entre diferentes estados eletrônicos podem ser consideradas aproximações. A validade desta metodologia é descrita por Eland *et al.* [184] no estudo do CO^{2+} e Bennett *et al.* para o espectro do



 HCl^{2+} [185] utilizando o programa LEVEL 16 [107].

Figura 4.4: Simulação do espectro de ionização simples e dupla das moléculas SrF, SrCl, SrBr, SrI.

Como evidenciado pelos espectros da Figura 4.4, a intensidade relativa da ionização simples é amplamente dominante, uma vez que a integral de recobrimento de Franck-Condon é mais favorável. No caso da dupla ionização, como a distância de equilíbrio aumenta para a espécie dicatiônica, o fator de Franck-Condon é pequeno e a intensidade se espalha entre vários níveis vibracionais. Para a ionização simples do SrF, a linha mais intensa corresponde à transição SrF (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v" = 0, J" = 20) \rightarrow SrF⁺ (X ${}^{1}\Sigma^{+}$, v' = 0, J' =

20) em 5,25 eV (42326 cm⁻¹), enquanto que para a ionização dupla temos uma progressão longa de estados vibracionais com intensidade relativa pequena para a transição SrF (X $^{2}\Sigma^{+}$, v" = 0, J" = 17) \rightarrow SrF²⁺ (X $^{2}\Pi$, v' = 28, J' = 17) como de maior intensidade em 21,73 eV (175237 cm⁻¹). Comportamento similar é observado para o SrCl, a transição SrCl (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v" = 0, J" = 32) \rightarrow SrCl⁺ (X ${}^{1}\Sigma^{+}$, v' = 1, J' = 32) tem máximo em 5,60 eV (45213 cm⁻¹) e a dupla ionização (SrCl (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v" = 0, J" = 31) \rightarrow SrCl⁺ (X ${}^{1}\Sigma^{+}$, v' = 15, J' = 31) com maior intensidade em 20,27 eV (163483 cm⁻¹). Para as ionizações do SrBr, a intensidade máxima ocorre para a transição SrBr (X $^{2}\Sigma^{+}$, v" = 0, J" = 45) \rightarrow $SrBr^+$ (X ${}^{1}\Sigma^+$, v' = 1, J' = 45) em 5,62 eV (45311 cm⁻¹), e para a dupla, SrBr (X ${}^{2}\Sigma^+$, v" $= 0, J'' = 47) \rightarrow SrBr^{2+} (X^2\Pi, v' = 15, J' = 47) \text{ ocorrendo em 19,38 eV (156259 cm^{-1})}.$ No caso do SrI, temos as seguintes ionizações como mais intensas: SrI (X ${}^{2}\Sigma^{+}$, v" = 0, J'' = 54 \rightarrow SrI⁺ (X ¹ Σ^+ , v' = 2, J' = 54) em 5,67 eV (45731 cm⁻¹)) para a ionização simples, e SrI (X $^2\Sigma^+,$ v" = 0, J" = 54) \rightarrow SrI^2+ (X $^2\Pi,$ v' = 9, J' = 54) em 18,43 eV (148670 cm^{-1}) para a dupla. Nota-se, que em todos os casos, o nível rotacional ocupado é alto, isso porque a diferença entre estes níveis é aproximadamente de 5 cm⁻¹. Estes espectros ajudam na identificação de bandas associadas com a formação do íon, seja por fotoionização ou ionização por impacto de elétrons da molécula neutra.

4.5 Transições eletrônicas do $SrF^{2+} e SrCl^{2+}$

A existência de estados ligados nestas espécies dicatiônicas, em princípio acessíveis espectroscopicamente, torna possível estudar as transições permitidas por spin por meio do momento de dipolo de transição associado aos estados eletrônicos e às probabilidades de transição, expressas pelos coeficientes de Einstein $(A_{v'v''})$, fatores de Frank-Condon e tempos de vida radiativa. Estas funções aplicadas aos estados Ω estão dispostas na Figura 4.5 para as transições paralelas e perpendiculares do SrF^{2+} e do $SrCl^{2+}$ e na Figura 4.6 para $SrBr^{2+}$ e SrI^{2+} .



Figura 4.5: Momento de dipolo de transição entre os estados Ω dos dicátions SrF^{2+} e $SrCl^{2+}$.

Claramente, podemos notar que, para todos os dicátions, a transição paralela A \rightarrow X₂ possui momento de transição muito maior que aqueles para as transições perpendiculares. O valor máximo para esta transição aumenta significamente na sequência SrF²⁺ (0,008 a.u.), SrCl²⁺ (0,046 a.u.), SrBr²⁺ (0,12 a.u.), SrI²⁺ (0,22 a.u.), de maneira similar à reportada para a série CaCl²⁺ (0,024 a.u.), CaBr²⁺ (\approx 0,11 a.u.), CaI²⁺ (\approx 0,23 a.u.) [175, 176]. Este resultado indica que a transição A \rightarrow X₂ está majoritariamente associada com o componente paralelo do momento de transição. No caso das transições perpendiculares de A \rightarrow X₁ e A \rightarrow X₂, notamos que μ é similar para todos os dicátions, mas para SrBr²⁺ e SrI²⁺ as variações são menores (imperceptíveis na Figura 4.6), apesar do aumento da energia de desdobramento entre X₁ e X₂ na região de equilíbrio. Podemos também apontar que, similar às transições paralelas, a magnitude das transições perpendiculares no SrI²⁺ é quase o dobro da observada para o SrBr²⁺.



Figura 4.6: Momento de dipolo de transição entre os estados Ω dos dicátions SrBr²⁺ e SrI²⁺.

Ao combinarmos as funções de momento de dipolo com as energias de excitação $(T_{v'v''})$ para os pares de estados vibracionais, obtemos a probabilidade de transição radiativa de cada par. Como descrito na seção 2.10.2, o valor total dos coeficientes de Einstein para estes estados foi obtido pela soma de $A_{v'v''}$ sobre os estados de menor energia vibracional, e os tempos de vida são resultados da inversão de $A_{v'}$. Nas Tabelas 4.5 e 4.6 coletamos $A_{v'v''}$, τ_0 , a probabilidade de transição total $A_{v'}$ sobre todas transições de v' e os fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$ para as transições permitidas das espécies SrF^{2+} e $SrCl^{2+}$.

É bom ressaltar que na Tabela 4.5 as intensidades relativas são estimadas pelos fatores de Franck-Condon, neste caso mais predominantes em v" = 0 para v' = 0, mas também espalhadas sobre v" = 1 e 2 nas transições A \rightarrow X₁, X₂. Apesar das transições A \rightarrow X₂ paralela e perpendicular possuírem os mesmos valores de q_{v'} e T_{v'v''}, a componente paralela possui valores maiores de probabilidade de transição, isso porque esta surge do acoplamento spin-órbita dos estados de mesmo Ω . Um fator de 2 é atribuído ao coeficiente de Einstein total A₀ devido à degenerescência de estados II, conforme explicitado na subseção 2.10.2.

Tabela 4.5: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em s⁻¹) das transições do monofluroreto de estrôncio SrF²⁺.

Transição		A ($^{2}\Sigma$	$_{1/2}^+) \rightarrow \Sigma$	$X_2 \left({}^2\Pi_{1/2} \right) \parallel$	A $(^{2}\Sigma^{+}_{1/2})$ -	$\rightarrow X_2 (^2\Pi_{1/2})$	2) ⊥
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$
0	0	$1,\!824$	$0,\!549$	2974	0,036	$0,\!549$	2974
0	1	0,869	$0,\!274$	2794	0,073	$0,\!274$	2794
0	2	$0,\!330$	$0,\!123$	2621	0,026	$0,\!123$	2621
$2A_0$		6,274			0,292		
$ au_0$		0,16			3,42		
Trans	sição	A $(^{2}\Sigma)$	$_{1/2}^+) \rightarrow X$	$\mathcal{L}_1 \left({}^2\Pi_{3/2} ight) \perp$	$X_2 (^2\Pi_{1/2})$	$\rightarrow X_1 (^2\Pi_{3/2}$	(2) ⊥
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$
0	0	$0,\!040$	$0,\!545$	3247	$9,63 \times 10^{-7}$	0,999	273
0	1	$0,\!080$	$0,\!275$	3066	$3,\!46 \times 10^{-9}$	3×10^{-5}	93
0	2	0,039	$0,\!124$	2893	-	-	-
$2A_0$		0,360			$1,92 \times 10^{-6}$		
$ au_0$		2,78			$5,19 \times 10^5$		

Na análise dos resultados da Tabela 4.6, notamos que os valores de tempo de vida das transições perpendiculares do SrCl²⁺ de 16 ms (A \rightarrow X₁) e 24 ms (A \rightarrow X₂) são comparáveis aos valores de Wright *et al.* [175] para o CaCl²⁺, iguais a 19,3 ms e 26 ms respectivamente. Já para as transições paralelas A \rightarrow X₂, estimamos 1 ms, valor bem menor que os 16 ms do CaCl²⁺ para a mesma transição. Podemos também notar que as transições X₂ \rightarrow X₁ possuem tempo de vida nitidamente mais longos que as demais em ambos os sistemas, devido a menor energia de excitação T₀₀ (ν_{00}) entre estes estados e, consequentemente, menor A₀.

Tabela 4.6: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ms) das transições do monocloreto de estrôncio $SrCl^{2+}$.

Transição		A ($^{2}\Sigma$	$\left(\begin{smallmatrix} +\\ 1/2 \end{smallmatrix} \right) \to \mathbb{Z}$	$\mathbf{X}_2 \left({}^2 \Pi_{1/2} \right) \parallel$	A $(^{2}\Sigma^{+}_{1/2})$	$\rightarrow X_2 (^2\Pi_{1/2})$	\bot
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathrm{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$
0	0	$414,\!8$	0,909	4975	19,1	0,909	4975
0	1	37,9	$0,\!070$	4793	$1,\!6$	$0,\!070$	4793
0	2	7,2	0,019	4613	$0,\!4$	0,019	4613
$2A_0$		920,4			42,4		
$ au_0$		1			24		
Trans	sição	A $(^{2}\Sigma)$	$_{1/2}^{+}) \rightarrow \Sigma$	$K_1 \left({}^2\Pi_{3/2} \right) \perp$	$X_2 (^2\Pi_{1/2})$	$) \rightarrow X_1 (^2 \Pi_{3/2})$) ⊥
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathrm{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$
0	0	$27,\!3$	0,905	5573	0,036	$0,\!999$	598
0	1	2,7	$0,\!073$	5390	$2,02 \times 10^{-5}$	$5,\!17 \times 10^{-5}$	415
0	2	0,7	0,020	5210	$1,44 \times 10^{-7}$	$2,\!37 \times 10^{-9}$	235
$2A_0$		$61,\!6$			$0,\!074$		
$ au_0$		16			$13,5 \times 10^3$		

As Tabelas 4.7 e 4.8 contêm as estimativas de $A_{v'v''}$, $A_{v'}$ totais, τ_v (em ms), $q_{v'v''}$ e $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), partindo de v' = 0, para as transições ilustradas na Figura 4.6 do SrBr²⁺ e SrI²⁺. Vale a pena notar que nos dois casos as intensidades relativas, estimadas pelo fator de Franck-Condon, são predominantes para v' = v" = 0. Esta dominância pode ser estendida para v' = 1, 2 e 3, em que os estados vibracionais iniciais e finais são iguais. Para v' maiores que 3 a intensidade também se espalha entre v" menores. Tanto para o SrBr²⁺ quanto para o SrI²⁺, é esperado que as transições A \rightarrow X₁, X₂ ocorram na região do infravermelho-próximo (4000 - 12820 cm⁻¹), enquanto que as transições X₁ \rightarrow X₂, de menor intensidade, estão localizadas na região do infravermelho-intermediário (200 - 4000 cm⁻¹).

Tabela 4.7: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon $(q_{v'v''})$, energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ms) das transições do monobrometo de estrôncio SrBr²⁺.

Trans	sição	A $(^2\Sigma_1^+$	$T_{/2}) \rightarrow X_2 (^2\Pi)$	$\to X_2 (^2\Pi_{1/2}) \parallel A (^2\Sigma^+_{1/2}) \to X_2 ($		$) \rightarrow X_2 (^2 \Pi_{1/2})$) ⊥
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$
0	0	4263,8	0,941	5653	93,1	0,941	5653
0	1	$243,\!0$	$0,\!045$	5514	2,0	0,045	5514
0	2	$51,\! 6$	$0,\!013$	5376	0,7	0,013	5376
0	3	2,7	5,8 \times 10^{-4}	5239	$0,\!01$	$5{,}7\times10^{-4}$	5239
$2A_0$		9069			191,8		
$ au_0$		0,11			5,21		
Trans	sição	A $(^{2}\Sigma_{1}^{+})$	$_{(2)} \to X_1 (^2\Pi)$	$_{3/2})\perp$	$X_2 (^2\Pi_{1/2}$	$() \to X_1 (^2 \Pi_{3/2})$) ⊥
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$A_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$
0	0	216,2	0,943	7487	$0,\!622$	0,999	1833
0	1	4,4	$0,\!043$	7345	0,002	$5,78 \times 10^{-5}$	1692
0	2	2,0	0,014	7066	$1{,}1\times10^{-4}$	$3,76 \times 10^{-5}$	1552
$2A_0$		445,4			$1,\!25$		
$ au_0$		2,24			801		

Assim como visto para SrF^{2+} e SrCl^{2+} , as transições paralelas $A \to X_2$ são dominantes em relação às demais, definindo a magnitude de $\tau_{v'}$ para os estados vibracionais (v' = 0, 1, 2, 3) em torno de 0,11 ms para o SrBr^{2+} e 0,011 ms para o SrI^{2+} . Ao compararmos os resultados obtidos para os tempos de vida com os valores publicados para outros dicátions de alcalinos terrosos de bromo e iodo, notamos que os tempos de vida para as transições perpendiculares (v' = 0) possuem tendências similares. Para a série de monobrometos, os tempos de vida para estas transições (A $\to X_1$ e A $\to X_2$) crescem juntamente com o aumento do número atômico do metal: MgBr²⁺ (0,096 ms e 0,16 ms), CaBr²⁺ (1,43 e 3,92 ms), SrBr²⁺ (2,24 ms e 5,21), BaBr²⁺ (5,28 ms e 6,03 ms), respectivamente. No caso do SrI²⁺, os resultados previstos para A $\to X_1 \perp$ e A $\to X_2 \perp$ (0,28 ms, 0,80 ms) são menores que aqueles obtidos para CaI²⁺ (1,19 ms, 2,19 ms) e BaI²⁺ (5,0 ms, 8,3 ms), respectivamente. Comportamento similar é observado para as transições paralelas A \to X_2 , os resultados publicados por Alekseyev *et al.* [176] para CaBr²⁺ (0,416 ms), para CaI²⁺ (0,054 ms) e BaI²⁺ (0,148 ms) são maiores que os obtidos neste trabalho e para os dicátions $MgBr^{2+}$ (0,018 ms) e $BaBr^{2+}$ (0,22 ms).

Tabela 4.8: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{v'v''}$ (em s⁻¹), fatores de Franck-Condon ($q_{v'v''}$), energias de excitação $T_{v'v''}$ (em cm⁻¹), coeficientes totais de Einstein $A_{v'}$, e tempos de vida radiativa (em ms) das transições do monoiodeto de estrôncio SrI^{2+} .

Trans	sição	A $(^2\Sigma_1)$	$_{l/2}^+) \rightarrow X$	$L_2 (^2\Pi_{1/2}) \parallel$	A ($^{2}\Sigma$	$\left(\frac{1}{1/2}\right) \rightarrow 2$	$X_2 (^2\Pi_{1/2}) \perp$
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$T_{v'v''}$
0	0	43854	$0,\!940$	8019	608,3	$0,\!940$	8019
0	1	1879	$0,\!054$	7898	$13,\!3$	$0,\!054$	7898
0	2	106, 1	$0,\!005$	7778	$1,\!0$	$0,\!005$	7778
$2A_0$		91686			1245		
$ au_0$		0,011			0,803		
Trans	sição	A $(^2\Sigma_1^+$	$_{/2}) \rightarrow X$	$_{1}(^{2}\Pi_{3/2})\perp$	$X_2 (^2 \Gamma$	$I_{1/2}) \rightarrow$	$X_1 (^2\Pi_{3/2}) \perp$
v'	v"	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$\mathbf{T}_{v'v''}$	$\mathbf{A}_{v'v''}$	$\mathbf{q}_{v'v''}$	$T_{v'v''}$
0	0	1790	0,976	11425	$11,\!15$	0,988	3373
0	1	3,8	$0,\!018$	11299	$0,\!40$	0,011	3246
0	2	4,4	$0,\!004$	11173	$0,\!02$	$0,\!001$	3120
$2A_0$		3597			23,1		
$ au_0$		$0,\!278$			43,2		

Para efeito comparativo, mostramos na Tabela 4.9 os tempos de vida radiativa (τ_0) e as energias de transição (T_{00}) entre os três estados de mais baixa energia das moléculas SrX^{2+} (X = F, Cl, Br, I). Na transição A \rightarrow X₂, os valores de tempo registrados se referem ao tempo total considerando a transição perpendicular e paralela. Nesta tabela, o valor de T₀₀ indica em qual região do espectro em que cada transição irá ocorrer, nota-se que para o SrF^{2+} todas ocorrem na região do infravermelho-intermediário. No caso da série CaX^{2+} (X = Cl, Br, I) [176], foi mostrado que as condições mais favoráveis, maior T₀₀ e A₀, fazem do dicátion CaI²⁺ um candidato potencial para a observação espectroscópica. O mesmo pode ser afirmado para a série de dicátions de monohaletos de estrôncio, todos possuem tempo de vida altos, com o SrI²⁺ apresentando as melhores condições.
Tabela 4.9: Tempos de vida radiativa τ_0 (em ms) e energias de transição T_{00} (em cm⁻¹) entre os três estados ligados dos dicátions $SrBr^{2+} e SrI^{2+}$, juntamente com resultados para $SrF^{2+} e SrCl^{2+}$.

Transição	SrF^{2+}		$SrCl^{2+}$		$SrBr^{2+}$		SrI^{2+}	
	T_{00}	$ au_0$	T_{00}	$ au_0$	T_{00}	$ au_0$	T_{00}	$ au_0$
$X_1 \to X_2$	273	$5,2 \times 10^8$	598	$13,5 \times 10^{3}$	1833	801	3373	43
$A \to X_2$	2973	152,3	4975	1,04	5662	$0,\!108$	8019	0,011
$\mathbf{A} \to \mathbf{X}_1$	3247	2780	5573	16,2	7487	2,24	11417	$0,\!28$

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho investigou detalhadamente as espécies dicatiônicas SrF^{2+} , $SrCl^{2+}$, $SrBr^{2+}$ ${\rm e~SrI^{2+}}$ e as espécies neutras SrF, SrCl, e SrI, sendo o primeiro trabalho teórico a caracterizar as curvas de energia potencial para os estados eletrônicos Λ + S associados com os canais de dissociação de mais baixa energia destas moléculas. Efeitos relativísticos spin-órbita também foram considerados e as CEPs para os estados Ω correspondentes obtidas, assim como seus parâmetros espectroscópicos. A boa concordância entre os resultados dos cálculos apresentados com dados experimentais e dados teóricos disponíveis na literatura reforça a validade deste estudo. Para as moléculas neutras SrF, SrCl, e SrI, a descrição de estados eletrônicos abaixo de 40000 $\rm cm^{-1}$ se mostrou bem mais complexa devido à presença de diversos cruzamentos evitados que introduziram dificuldades extras na caracterização dos estados altamente excitados. Os dados disponibilizados para o estado $^2\Delta$ das moléculas neutras, ainda não identificado experimentalmente, incluindo o baixo momento de dipolo A'3/2- X1/2,e estimativas de probabilidades de transição e tempo de vida radiativa em torno de 1700 μ s no SrF e 1,80 ms no SrCl, e 0,13 ms no SrI (v' = 0), são indicativos da dificuldade de sua detecção experimental. Por outro lado, transições com os estados C 1/2 e A 1/2 podem ser vistas como uma rota alternativa para a atribuição deste estado. Além disso, um novo estado $^2\Sigma^+$ foi localizado no SrF em torno de 32000 cm⁻¹, uma região com vários estados acoplados e de difícil investigação teórica e experimental. Na descrição do SrCl, a inclusão do estado F²Π altera os orbitais naturais gerados e influencia no momento de transição do estado C $^{2}\Pi$ e em seu tempo de vida,

apesar de tornar o cálculo descontínuo em separações internucleares além da região de FC. Vimos também que as moléculas SrF e SrCl possuem as características necessárias para uso no *laser-cooling*, enquanto o SrI torna o emprego da técnica mais desafiador devido à menor diagonalidade dos fatores de FC da transição $A^2\Pi$ -X $^2\Sigma^+$.

No caso dos dicátions, estabilidade termodinâmica foi atribuída a todos os estados ligados (Λ + S e Ω) e quantificada através de parâmetros espectroscópicos. Os potenciais de ionização para as espécies neutras e catiônicas foram determinados com valores próximos aos experimentais, evidenciando a confiabilidade do método utilizado. Em princípio, as transições eletrônicas entre os estados Ω podem ser observadas, embora com intensidades razoavelmente fracas, principalmente para SrF²⁺ e SrCl²⁺. Os cálculos dos coeficientes de Einstein, fatores de Franck-Condon e tempos de vida radiativa complementaram a descrição destas transições. Os tempos de vida destes sistemas são bastante longos, variando de dias para o SrF²⁺ a 43 ms para o SrI²⁺, o que dificulta sua detecção experimental. Finalmente, comparações com outros monohaletos de alcalinos-terrosos ajudaram a compreender como as propriedades destas moléculas variam ao longo da série. Os resultados apresentados oferecem uma perspectiva mais clara sobre aspectos espectroscópicos e energéticos dos monohaletos de estrôncio e suas versões dicatiônicas, e aponta possíveis desafios que a espectroscopia experimental terá em suas investigações.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Partington. Ann Sci, 5 (1942) 157–166.
- [2] E. Caffau, S. Andrievsky, S. Korotin, L. Origlia, E. Oliva, N. Sanna, H.-G. Ludwig e P. Bonifacio. Astron. Astrophys., 585 (2016) 1–6.
- [3] S. Andrievsky, F. Spite, S. Korotin, P. François, M. Spite, P. Bonifacio, R. Cayrel e V. Hill. Astron. Astrophys., 530 (2011) 1–9.
- [4] D. Watson, C. J. Hansen, J. Selsing, A. Koch, D. B. Malesani, A. C. Andersen, J. P. Fynbo, A. Arcones, A. Bauswein, S. Covino e others. *Nature*, 574 (2019) 497–500.
- R. Barrow, D. Long e J. Sheridan. *Molecular Spectroscopy*. Specialist Periodical Reports. Royal Society of Chemistry, 1976.
- [6] P. Sriramachandran, R. Shanmugavel, S. Bagare e N. Rajamanickam. Astrophys. Space Sci., 323 (2009) 41–49.
- [7] K. D. Carlson, C. R. Claydon e C. Moser. J. Chem. Phys., 46 (1967) 4963–4969.
- [8] C. I. Short e P. H. Hauschildt. Astrophys. J., 641 (2006) 494–503.
- [9] A. Kierzkowski, P.and Kowalski. Eur. Phys. J. D., **12** (2000) 487–492.
- [10] C. Amiot e J. Vergès. Chem. Phys. Lett., **185** (1991) 310–312.
- [11] W. Hermoso e F. R. Ornellas. J. Chem. Phys., 132 (2010) 194316.
- [12] E. S. Shuman, J. F. Barry e D. DeMille. Nature, 467 (2010) 820–823.

- [13] J. H. V. Nguyen, C. R. Viteri, E. G. Hohenstein, C. D. Sherrill, K. R. Brown e B. Odom. New J. Phys., 13 (2011) 063023.
- [14] M. Wan, J. Shao, Y. Gao, D. Huang, J. Yang, Q. Cao, C. Jin e F. Wang. J. Chem. Phys., 143 (2015) 024302.
- [15] M.-J. Wan, J.-X. Shao, D.-H. Huang, C.-G. Jin, Y. Yu e F.-H. Wang. Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 26731–26739.
- [16] Y. Gao e T. Gao. *Phys. Rev. A*, **90** (2014) 052506.
- [17] W. Hermoso e F. R. Ornellas. Chem. Phys., **397** (2012) 98–101.
- [18] A. R. Belinassi e F. R. Ornellas. Comp. Theor. Chem., 1115 (2017) 99–105.
- [19] A. R. Belinassi, T. V. Alves e F. R. Ornellas. Chem. Phys. Lett., 671 (2017) 78-83.
- [20] A. G. S. de Oliveira Filho e F. R. Ornellas. *Chem. Phys. Lett.*, **510** (2011) 31–35.
- [21] F. R. Ornellas. J. Chem. Phys., **125** (2006) 114314.
- [22] F. B. Machado, S. M. Resende e F. R. Ornellas. Mol. Phys., 100 (2002) 699–704.
- [23] J. C. B. de Lima e F. R. Ornellas. J. Mol. Spectrosc., 295 (2014) 1–6.
- [24] J. C. B. de Lima, T. V. Alves, A. G. S. de Oliveira Filho e F. R. Ornellas. Chem. Phys. Lett., 623 (2015) 22–28.
- [25] J. C. B. de Lima e F. R. Ornellas. J. Mol. Spectrosc., 283 (2013) 22–28.
- [26] G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure, vol. 1. Read Books Ltd, 2013.
- [27] A. A. Radzig e B. M. Smirnov. Reference data on atoms, molecules, and ions, vol. 31. Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] A. Carrington e B. A. Thrush. The spectroscopy of molecular ions. Roy. Soc. London, 1988.

- [29] R. Gupta. Am. J. Phys., **59** (1991) 874–886.
- [30] R. Thissen, O. Witasse, O. Dutuit, C. S. Wedlund, G. Gronoff e J. Lilensten. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 18264–18287.
- [31] S. Falcinelli, F. Pirani, M. Alagia, L. Schio, R. Richter, S. Stranges e F. Vecchiocattivi. *Chem. Phys. Lett.*, 666 (2016) 1–6.
- [32] C. Simon, J. Lilensten, O. Dutuit, R. Thissen, O. Witasse, C. Alcaraz e H. Soldi-Lose. Ann. Geophys., 23 (2005) 781–797.
- [33] D. K. Böhme. Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 18253–18263.
- [34] J. M. C. Plane e M. Helmer. *Faraday Discuss.*, **100** (1995) 411–430.
- [35] C. A. Nicolaides. Chem. Phys. Lett., **161** (1989) 547–553.
- [36] J. Lilensten, C. S. Wedlund, M. Barthélémy, R. Thissen, D. Ehrenreich, G. Gronoff e O. Witasse. *Icarus*, **222** (2013) 169–187.
- [37] S. Falcinelli, M. Rosi, P. Candori, F. Vecchiocattivi, J. M. Farrar, F. Pirani, N. Balucani, M. Alagia, R. Richter e S. Stranges. *Planet. Space Sci.*, **99** (2014) 149–157.
- [38] A. L. Vaughan. *Phys. Rev.*, **38** (1931) 1687–1695.
- [39] J. T. Tate, P. T. Smith e A. L. Vaughan. Phys. Rev., 48 (1935) 525–531.
- [40] L. Pauling. J. Chem. Phys., 1(1) (1933) 56–59.
- [41] M. Guilhaus, A. G. Brenton, J. H. Beynon, M. Rabrenovic e P. V. R. Schleyer. J. Phys. B-At. Mol. Phys., 17 (1984) L605–L610.
- [42] M. Kolbuszewski e J. S. Wright. Can. J. Chem., 71 (1993) 1562–1569.
- [43] M. Kolbuszewski e J. S. Wright. Chem. Phys. Lett., **218** (1994) 338–342.
- [44] M. Kolbuszewski, J. S. Wright e R. J. Buenker. J. Chem. Phys., 102 (1995) 7519– 7529.

- [45] M. Kolbuszewski e J. S. Wright. J. Phys. Chem., 99 (1995) 3455–3460.
- [46] P. J. Bruna e J. S. Wright. J. Chem. Phys., 93 (1990) 2617–2630.
- [47] S. D. Price, J. D. Fletcher, F. E. Gossan e M. A. Parkes. Int. Rev. Phys. Chem., 36 (2017) 145–183.
- [48] S. A. Rogers, S. D. Price e S. R. Leone. J. Chem. Phys., 98 (1993) 280–289.
- [49] S. D. Price, S. A. Rogers e S. R. Leone. J. Chem. Phys., 98 (1993) 9455–9465.
- [50] M. Manning, S. D. Price e S. R. Leone. J. Chem. Phys., **99** (1993) 8695–8704.
- [51] P. W. Burnside e S. D. Price. Int. J. Mass. Spectrom., 249 (2006) 279–288.
- [52] S. D. Price, M. Manning e S. R. Leone. J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 8673–8680.
- [53] L. M. Roth e B. S. Freiser. Mass. Spectrom. Rev., **10** (1991) 303–328.
- [54] W. Lu, P. Tosi e D. Bassi. J. Chem. Phys., **112** (2000) 4648–4651.
- [55] S. D. Price. Int. J. Mass. Spectrom., 260 (2007) 1–19.
- [56] H. Sabzyan, E. Keshavarz e Z. Noorisafa. J. Iran. Chem. Soc., 11 (2014) 871–945.
- [57] D. Schröder e H. Schwarz. J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 7385–7394.
- [58] D. Mathur. *Physics Reports*, **225** (1993) 193–272.
- [59] S. G. Cox, A. D. Critchley, P. S. Kreynin, I. R. McNab, R. C. Shiell e F. E. Smith. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 663–676.
- [60] F. R. Ornellas e F. Machado. J. Phys. B-At. Mol. Opt., 26 (1993) 1993–2003.
- [61] L. Gonçalves dos Santos, K. Franzreb e F. R. Ornellas. J. Chem. Phys., 148 (2018)
 124306.
- [62] A. P. de Lima Batista, J. C. B. de Lima, K. Franzreb e F. R. Ornellas. J. Chem. Phys., 137 (2012) 154302.

- [63] L. G. dos Santos e F. R. Ornellas. Chem. Phys., 520 (2019) 32–39.
- [64] T. V. Alves, W. Hermoso, K. Franzreb e F. R. Ornellas. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 18297–18306.
- [65] I. A. Lins, A. R. Belinassi, F. R. Ornellas e T. V. Alves. Chem. Phys. Lett., 682 (2017) 108–114.
- [66] A. G. de Oliveira Filho e F. R. Ornellas. J. Chem. Phys., 138 (2013) 224309.
- [67] G. F. de Melo e F. R. Ornellas. Comp. Theor. Chem., 1178 (2020) 112792.
- [68] D. A. McQuarrie. *Quantum chemistry*. University Science Books, 2008.
- [69] A. Szabo e N. S. Ostlund. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012.
- [70] I. N. Levine. Quantum chemistry, vol. 7. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2009.
- [71] F. Jensen. Introduction to computational chemistry. John Wiley & sons, 2017.
- [72] P. W. Atkins e R. S. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 2011.
- [73] K. Balasubramanian. Relativistic Effects in Chemistry Part A: Theory and Techniques. Wiley-Interscience, 1997.
- [74] K. G. Dyall e K. Fægri Jr. Introduction to relativistic quantum chemistry. Oxford University Press, 2007.
- [75] M. J. Frisch, J. A. Pople e J. S. Binkley. J. Chem. Phys., 80 (1984) 3265–3269.
- [76] T. H. Dunning Jr. J. Chem. Phys., **90** (1989) 1007–1023.
- [77] J. G. Hill e K. A. Peterson. J. Chem. Phys., 147 (2017) 244106.
- [78] S. R. Langhoff e E. R. Davidson. Int. J. Quantum Chem., 8 (1974) 61-72.

- [79] B. O. Roos, P. R. Taylor e P. E. M. Sigbahn. Chem. Phys., 48 (1980) 157–173.
- [80] P. M. Morse. *Phys. Rev.*, **34** (1929) 57–64.
- [81] J. E. Jones. Proc. Roy. Soc. London A., 106 (1924) 463–477.
- [82] H. M. Hulburt e J. O. Hirschfelder. J. Chem. Phys., 9 (1941) 61–69.
- [83] D. Zetik e F. Matsen. J. Mol. Spectrosc., 24 (1967) 122–127.
- [84] P. Cremaschi. Mol. Phys., 40 (1980) 401–412.
- [85] E. Garcia e A. Lagana. Mol. Phys., **52** (1984) 1115–1124.
- [86] C. H. Reinsch. Numer. Math., 10 (1967) 177–183.
- [87] D. Bates e T. Carson. Proc. Phys. Soc. London A., 68 (1955) 1199–1202.
- [88] D. Mathur, L. Andersen, P. Hvelplund, D. Kella e C. Safvan. J. Phys. B-At. Mol. Opt., 28 (1995) 3415–3426.
- [89] L. Andersen, J. Posthumus, O. Vahtras, H. Ågren, N. Elander, A. Nunez, A. Scrinzi,
 M. Natiello e M. Larsson. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 1812–1815.
- [90] P. Thulstrup, E. W. Thulstrup, A. Andersen e Y. Öhrn. J. Chem. Phys., 60 (1974) 3975–3980.
- [91] D. L. Cooper. Chem. Phys. Lett., **132** (1986) 377–382.
- [92] P. Lablanquie, J. Delwiche, M. Hubin-kin, I. Nenner, P. Morin, K. Ito, J. H. D. Eland, J. Robbe, G. Gandara, J. Fournier e P. G. Fournier. *Phys. Rev. A*, 40 (1989) 5673–5689.
- [93] V. Marathe e D. Mathur. Chem. Phys. Lett., 163 (1989) 189–192.
- [94] K. Nagesha, V. Marathe e D. Mathur. Chem. Phys., 154 (1991) 125–134.
- [95] H. Werner, P. Knowles, G. Knizia, F. Manby, M. Schutz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut e outros. version 2010.1, a package of ab initio programs (2010).

- [96] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles e P. Palmieri. Mol. Phys., 98 (2000) 1823–1833.
- [97] D. A. McQuarrie, H. Cox e J. D. Simon. Physical chemistry: a molecular approach. Sterling Publishing Company, 1997.
- [98] E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen e R. W. Nicholls. J. Mol. Spectrosc., 80 (1980) 249–256.
- [99] M. Larsson. Astron. Astrophys., **128** (1983) 291–298.
- [100] P. F. Bernath. Spectra of atoms and molecules. Oxford University Press, 2015.
- [101] D. C. Harris e M. D. Bertolucci. Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. Courier Corporation, 1989.
- [102] L. Liu, C.-L. Yang, M.-S. Wang, X.-G. Ma e Z.-P. Sun. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 228 (2020) 117721.
- [103] H.-J. Werner e P. J. Knowles. J. Chem. Phys., 82 (1985) 5053–5063.
- [104] P. J. Knowles e H.-J. Werner. Chem. Phys. Lett., 115 (1985) 259–267.
- [105] P. J. Knowles e H.-J. Werner. Chem. Phys. Lett., 145 (1988) 514–522.
- [106] H.-J. Werner e P. J. Knowles. J. Chem. Phys., 89 (1988) 5803–5814.
- [107] R. J. Le Roy. J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 186 (2017) 167–178.
- [108] K. A. Peterson, D. E. Woon e T. H. Dunning Jr. J. Chem. Phys., 100 (1994) 7410–7415.
- [109] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen e A. K. Wilson. Chem. Phys. Lett., 286 (1998) 243–252.
- [110] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch e J. Noga. J. Chem. Phys., 106 (1997) 9639– 9646.

- [111] R. Krems, B. Friedrich e W. C. Stwalley. Cold molecules: theory, experiment, applications. CRC press, 2009.
- [112] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems e J. Ye. New J. Phys., 11 (2009) 055049.
- [113] E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer e J. Ye. Phys. Rev. Lett., 96 (2006) 143004.
- [114] J. F. Barry. Laser cooling and slowing of a diatomic molecule. PhD thesis, 2013.
- [115] D. DeMille, S. B. Cahn, D. Murphree, D. A. Rahmlow e M. G. Kozlov. Phys. Rev. Lett., 100 (2008) 023003.
- [116] H. Partridge, C. W. Bauschlicher e S. R. Langhoff. Chem. Phys. Lett., 109 (1984) 446 – 449.
- [117] T. Törring, W. Ernst e J. Kändler. J. Chem. Phys., 90 (1989) 4927–4932.
- [118] A. Allouche, G. Wannous e M. Aubert-Frécon. Chem. Phys., 170 (1993) 11–22.
- [119] F. Jardali, M. Korek e G. Younes. Can. J. Phys., 92 (2014) 1223–1231.
- [120] G. F. de Melo e F. R. Ornellas. J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 237 (2019) 106632.
- [121] K. A. Peterson e T. H. Dunning Jr. J. Chem. Phys., **117** (2002) 10548–10560.
- [122] I. S. Lim, H. Stoll e P. Schwerdtfeger. J. Chem. Phys., 124 (2006) 034107.
- [123] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr, H. Partridge e R. Ahlrichs. J. Chem. Phys., 84 (1986) 5025–5031.
- [124] M. Vasiliu, J. G. Hill, K. A. Peterson e D. A. Dixon. J. Phys. Chem. A, 122 (2018) 316–327.
- [125] P. J. Domaille, T. C. Steimle e D. O. Harris. J. Mol. Spectrosc., 68 (1977) 146–155.
- [126] T. C. Steimle, P. J. Domaille e D. O. Harris. J. Mol. Spectrosc., 68 (1977) 134–145.

- [127] R. Barrow e J. Beale. Chem. Commun. London (1967) 606.
- [128] P. M. Sheridan, J.-G. Wang, M. J. Dick e P. F. Bernath. J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 13383–13389.
- [129] C. A. Fowler. *Phys. Rev.*, **59** (1941) 645–652.
- [130] C. Nitsch, J. Schröder e W. Ernst. Chem. Phys. Lett., 148 (1988) 130–135.
- [131] R. Johnson. Proc. Roy. Soc. London A., **122** (1929) 161–188.
- [132] D. Hildenbrand. J. Chem. Phys., 48 (1968) 3657–3665.
- [133] W. Ernst, J. Kändler, S. Kindt e T. Törring. Chem. Phys. Lett., 113 (1985) 351–354.
- [134] J. Murphy, J. Berg, A. Merer, N. A. Harris e R. Field. *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 1861.
- [135] N. A. Harris e R. W. Field. J. Chem. Phys., 98 (1993) 2642–2646.
- [136] H. Lefebvre-Brion. Perturbations in the spectra of diatomic molecules. Elsevier, 2012.
- [137] G. Knizia. J. Chem. Theory Comput., 9 (2013) 4834–4843.
- [138] Y. Hao, L. F. Pašteka, L. Visscher, P. Aggarwal, H. L. Bethlem, A. Boeschoten,
 A. Borschevsky, M. Denis, K. Esajas, S. Hoekstra e outros. J. Chem. Phys., 151 (2019) 034302.
- [139] A. Harvey. Proc. Roy. Soc. London A., **133** (1931) 336–350.
- [140] P. J. Dagdigian, H. W. Cruse e R. N. Zare. J. Chem. Phys., 60 (1974) 2330–2339.
- [141] L.-E. Berg, K. Ekvall, T. Hansson, A. Iwamae, V. Zengin, D. Husain e P. Royen. *Chem. Phys. Lett.*, **248** (1996) 283–288.
- [142] P. S. Ramachandran, N. Rajamanickam, S. Bagare e B. C. Kumar. Astrophys. Space Sci., 295 (2005) 443–449.

- [143] O. Walters e S. Barratt. Proc. Roy. Soc. London A, 118 (1928) 120–137.
- [144] M. Novikov e L. Gurvich. Opt. Spectrosc., 19 (1965) 76.
- [145] A. E. Parker. *Phys. Rev.*, **47** (1935) 349–358.
- [146] B. Rafei, G. Younes e M. Korek. J. Phys. Conf. Ser., 869 (2017) 012001.
- [147] G. F. de Melo e F. R. Ornellas. J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 247 (2020) 106948.
- [148] C. W. Bauschlicher Jr e D. W. Schwenke. Chem. Phys. Lett., 683 (2017) 62–67.
- [149] W.-T. Chan e I. Hamilton. Chem. Phys. Lett., 297 (1998) 217–224.
- [150] H.-U. Schütze-Pahlmann, C. Ryzlewicz, J. Hoeft e T. Törring. Chem. Phys. Lett., 93 (1982) 74–77.
- [151] M. Menzinger. Can. J. Chem., **52** (1974) 1688–1699.
- [152] J. Mestdagh e J. Visticot. Chem. Phys., **155** (1991) 79–89.
- [153] J. Schröder, B. Zeller e W. Ernst. J. Mol. Phys., **127** (1988) 255–271.
- [154] J. Singh, K. Nair, K. Upadhya e D. Rai. Opt. Pura Apl., 3 (1970) 76.
- [155] W. Ernst e J. Schröder. J. Chem. Phys., 81 (1984) 136–142.
- [156] C. Jonah e R. Zare. Chem. Phys.Lett., 9 (1971) 65–67.
- [157] M. Fu, H. Ma, J. Cao e W. Bian. J. Chem. Phys., 144 (2016) 184302.
- [158] D. Hildenbrand. J. Chem. Phys., **52** (1970) 5751–5759.
- [159] S. Hou e P. F. Bernath. Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 4708–4713.
- [160] K. A. Peterson e K. E. Yousaf. J. Chem. Phys., 133 (2010) 174116.
- [161] H. Stoll, B. Metz e M. Dolg. J. Comput. Chem., 23 (2002) 767–778.

- [162] K.-P. Huber. Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules. Springer Science & Business Media, 2013.
- [163] B. R. K. Reddy, Y. P. Reddy e P. T. Rao. J. Phys. B-At Mol. Phys., 4 (1971) 574–578.
- [164] R. D. Ashrafunnisa e P. Rao. J. Phys. B-At. Mol. Phys., 6 (1973) 1503–1509.
- [165] T. Törring, K. Doebl e G. Weiler. Chem. Phys. Lett., **117** (1985) 539–542.
- [166] A. Bernard, C. Effantin, J. d'Incan, A. Topouzkhanian e G. Wannous. J. Mol. Spectrosc., 195 (1999) 11–21.
- [167] W. Ernst, J. Schröder e B. Zeller. J. Mol. Spectrosc., 135 (1989) 161–168.
- [168] J. Schröder, C. Nitsch e W. Ernst. J. Mol. Spectrosc., 132 (1988) 166–177.
- [169] S. G. Shah, M. M. Patel e A. B. Darji. J. Phys. B-At. Mol. Phys., 6 (1973) 1344–1346.
- [170] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson e T. H. Dunning Jr. J. Chem. Phys., 110 (1999) 7667–7676.
- [171] K. Franzreb, J. Hrušák, M. Alikhani, J. Lörinčik, R. Sobers Jr e P. Williams. J. Chem. Phys., **121** (2004) 12293–12302.
- [172] S. Falcinelli. Mol. Phys., 88 (1996) 663–672.
- [173] K. Franzreb e P. Williams. Arizona State University (2008).
- [174] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. M. Lingott, R. J. Buenker e J. S. Wright. Spectrochim. Acta A, 55 (1999) 467–475.
- [175] J. S. Wright, D. J. Carpenter, A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. Lingott e R. J. Buenker. *Chem. Phys. Lett.*, **266** (1997) 391–396.
- [176] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. Lingott e R. J. Buenker. Mol. Phys., 91 (1997) 777–788.

- [177] H. Li, H. Feng, W. Sun, Y. Zhang, Q. Fan, K. A. Peterson, Y. Xie e H. F. Schaefer III. Mol. Phys., 111 (2013) 2292–2298.
- [178] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll e M. Dolg. J. Chem. Phys., 119 (2003)
 11113–11123.
- [179] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen e H. Stoll. J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 13877–13883.
- [180] V. Belyaev, I. Gotkis, N. Lebedeva e K. Krasnov. Russ. J. Phys. Chem, 64 (1990)
 773.
- [181] J. D. Watts, J. Gauss e R. J. Bartlett. J. Chem. Phys., 98 (1993) 8718-8733.
- [182] B. S. Ault e L. Andrews. J. Chem. Phys., 62 (1975) 2320–2327.
- [183] P. Puri, S. J. Schowalter, S. Kotochigova, A. Petrov e E. R. Hudson. J. Chem. Phys., 141 (2014) 014309.
- [184] J. H. Eland, M. Hochlaf, G. C. King, P. S. Kreynin, R. J. LeRoy, I. R. McNab e J.-M. Robbe. J. Phys. B-At. Mol. Opt., 37 (2004) 3197–3214.
- [185] F. R. Bennett, A. D. Critchley, G. C. King, R. J. LeRoy e I. R. McNab. Mol. Phys., 97 (1999) 35–42.

Súmula Curricular

Dados Pessoais

- Nome: Gabriel Fernando de Melo
- Data de nascimento e local: 09/11/1993 Uberlândia Minas Gerais.

Educação

- Escola Estadual João Rezende, Ensino Fundamental, Uberlândia MG, 2007.
- Escola Estadual João Rezende, Ensino Médio, Uberlândia MG, 2010.
- Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Química Industrial, Uberlândia
 MG, 2017.

Formação Complementar

- Intercâmbio acadêmico, Colorado State University, Pueblo CO, 2014.
- Estágio de pesquisa, California Institute of Technology, Pasadena CA, 2014.
- Curso online "Teoria e Aplicações de Cinética e Dinâmica Química", 48h.
- 3ª Escola de Química Computacional, FFCLRP USP, Ribeirão Preto SP, 2017.

Ocupação

- Bolsista de Iniciação Científica, FAPEMIG, 03/2013 08/2013.
- Bolsista de Iniciação Científica, FAPEMIG, 10/2015 02/2016.
- Bolsista de Graduação Sanduíche, CAPES Programa Ciência sem Fronteiras, Estados Unidos, 2014.
- Bolsista de Doutorado Direto, CNPq, 03/2017 02/2022.

Artigos Publicados

- 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. Ra. 277, 107959 (2022).
- G. F. de Melo, K. Franzreb, and F. R. Ornellas. Exploring the electronic states of the hydroxyl dication OH²⁺: thermodynamic (meta) stability, bound-free emission spectra, and charge transfer processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 13672 (2021).
- G. F. de Melo, A. R. Belinassi, M. O. Passos, F. R. Ornellas, T. V. Alves. Electronic states and spectroscopic parameters of the iodocarbyne cation, CI⁺. *Chem. Phys. Lett.* 777, 138514 (2021).
- G. F. de Melo, F. R. Ornellas. A theoretical contribution to the characterization of the electronic structure and spectroscopic properties of the low-lying states of strontium monoiodide, SrI. J. Quant. Spectrosc. Ra. 268, 107648 (2021).
- G. F. de Melo, F. R. Ornellas. Exploring excited electronic states: A theoretical contribution to the spectroscopy of strontium monochloride, SrCl. J. Quant. Spectrosc. Ra. 241, 106948 (2020).
- G. F. de Melo, F. R. Ornellas. Theoretical investigation of the electronic structure and spectra of sulfur monoiodide cation, SI⁺. *Can. J. Chem.* 98, 806 (2020).
- G. F. de Melo, F. R. Ornellas. Thermodynamic stability and spectroscopic properties of alkaline earth monobromides: The cases of MgBr²⁺ and BaBr²⁺, Comput. Theor. Chem. 1178, 112792 (2020).
- G. F. de Melo, F. R. Ornellas. The Λ + S and Ω electronic states of SrF below 40,000 cm⁻¹: A theoretical contribution. J. Quant. Spectrosc. Ra. 237, 106632 (2019).

- G. F. de Melo, F. R. Ornellas. A high-level theoretical characterization of the electronic states and spectroscopic parameters of SrBr²⁺ and SrI²⁺, and thermodynamic stability in the family of strontium monohalides dications. *Chem. Phys. Lett.* 722, 12 (2019).
- R. F. Guerra, G. F. de Melo, R. R. Faria, L. R. S. Neto, E. F. Franca. Molecular modelling to understand AFM tip functionalisation and imazaquin-AHAS interactions in order to design a new nanobiosensor. *Mol. Simulat.* 45, 1332 (2019).
- 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 SrF²⁺ and SrCl²⁺. *Chem. Phys. Lett.* 712, 118 (2018).
- S-J Han, G. F. de Melo, B. M. Stoltz. A new method for the cleavage of nitrobenzyl amides and ethers. *Tetrahedron Lett.* 55, 6467 (2014).

Resumos em Congressos

- G. F. de Melo, F. R. Ornellas. Thermodynamic stability of SrBr²⁺ and SrI²⁺: a high-level theoretical characterization of the electronic states and spectroscopic parameters. Configurating Interactions: Computational Chemistry in São Paulo, 2019.
- G. F. de Melo, A. R. Belinassi, M. O. Passos, F. R. Ornellas, T. V. Alves. A theoretical study of the electronic states of the iodocarbyne cation, CI⁺. XX Brazilian Symposium on Theoretical Chemistry, 2019.
- G. F. de Melo, N. J. S. Costa, M. A. S. Hilário, B. P. Garcês, C. A. Oliveira. Determinação da concentração mínima inibitória de curcumina frente à *saccharomyces cerevisiae*. Congresso Brasileiro de Química, 2012.
- G. F. de Melo, A. C. F. Fonseca, B. P. Garcês, C. A. Oliveira. Efeito do extratro bruto de *Moringa oleifera lam.* na atividade fotodinâmica da ftalocianina de zinco frente à *saccharomyces cerevisiae*. Encontro Regional de Química, 2012.

Outros

 Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL1102 – Fundamentos da Química Experimental, sob supervisão do Prof. Dr. Breno Pannia Esposito, no 1º semestre de 2018.