



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Espectroscopia dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ , CI^+ : busca por sistemas adequados para medida de constantes fundamentais

Bruno Edson Santana de Freitas

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área: **Química**.

Ribeirão Preto - SP

2022

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Bruno Edson Santana de Freitas

Espectroscopia dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ , CI^+ : busca por sistemas adequados para medida de constantes fundamentais

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Ribeirão Preto - SP

2022

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

de Freitas, Bruno E. S.

Espectroscopia dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ , CI^+ : busca por sistemas adequados para medida de constantes fundamentais
Ribeirão Preto, 2022.

88 p. : il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentado à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP

Orientador: Sampaio de Oliveira-Filho, Antonio Gustavo

1. Físico-Química 2. Química Teórica 3. Espectroscopia 4. Resfriamento a laser 5. Moléculas diatômicas

de Freitas, Bruno E. S. **Espectroscopia dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ , CI^+ : busca por sistemas adequados para medida de constantes fundamentais.** Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área: Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

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

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

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

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

À minha família que amo tanto.

Agradecimentos

Por nunca me desamparar, por me guiar através de caminhos muito melhores do que os que planejei, por sempre ser a luz no fim do túnel, agradeço primeiramente à Deus.

Por dar condições aos meus sonhos tornarem-se realidade, por ser meu porto seguro, por me dar muito mais amor do que mereço, agradeço aos meus pais.

Agradeço aos meu irmãos, Maria, Thiago e Laura, por serem grande parte da minha felicidade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Gustavo, pela dedicação, pelos ensinamentos, pela grande paciência, por todos os puxões de orelha, pela amizade e pelo grande ser humano que é.

À Dra. Ana Paula, por toda colaboração, ensinamentos e amizade.

Aos colegas de Grupo, Eduardo, Matheus, Vania e Jonas, por compartilhar tantos momentos.

Aos meus amigos da Pós-graduação, Rafael, Danilo e Jéssica.

Aos vários colegas de graduação, em especial a Gabriela, Sabrina, Ricardo e Cainã que marcaram minha vida com sua amizade.

Ao meu melhor amigo e maior fã, Iago, por tudo que já fez por mim nesses 22 anos de amizade, e por me estender a mão em um dos momentos mais importantes e difíceis da minha vida.

À todos os professores que fizeram parte da minha formação.

Aos funcionários do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

Aos membros da banca pela atenção e colaboração.

Às agências de Fomento Capes, CNPq e FAPESP, que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho, mesmo que de maneira indireta, em especial à Capes pela bolsa de estudos concedida.

Todo começo é difícil em qualquer ciência. Não há estrada real para a ciência, e só tem probabilidade de chegar a seus cimos luminosos, aqueles que enfrentam a
canseira para galgá-los por veredas abruptas

Karl Marx

Resumo

de Freitas, B. E. S. **Espectroscopia dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ , CI^+ : busca por sistemas adequados para medida de constantes fundamentais**. 2022. 88 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Este estudo apresenta uma análise do conjunto de íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e CI^+ a respeito de dois dos seus estados eletrônicos, o fundamental, $X^1\Sigma$, e o primeiro estado excitado, $a^3\Pi$, trazendo informações sobre suas curvas de energia potencial, desdobramentos spin-órbita, constantes espectroscópicas, fatores de Franck–Condon, momento de dipolo, momento de dipolo de transição e tempo de vida radiativos dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamenta e excitado. O intuito de estudar tais propriedades foi investigar a realização de uma possível dinâmica de resfriamento a laser e posteriormente a medição da variação da razão entre a massa do próton e do elétron. Dentre as espécies avaliadas, o CH^+ possui tempos de vida dos níveis vibracionais do estado excitado muito longos em relação aos demais, e o CF^+ não possui fatores de Franck–Condon diagonais, o que os desfavorece na dinâmica de resfriamento a laser. Os demais íons moleculares, CCl^+ , CBr^+ e CI^+ , por esse estudo, podem ser considerados promissores para o proposto, com destaque ao CI^+ que apresentou os melhores parâmetros. Todo o estudo foi feito utilizando cálculos teóricos, mais especificamente o MRCI para o cálculo dos pontos que construíram as curvas de energia potencial e o programa Level para tratamento da estrutura vibrorotacional.

Keywords: Físico-Química, Química Teórica, Espectroscopia, Resfriamento a laser, Moléculas diatômicas

Abstract

de Freitas, B. E. S. **Spectroscopy of CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ , and CI^+ molecular ions: search for appropriate systems to measure fundamental constants.** 2022. 88 p. Master's Dissertation – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

This study presents an analysis of the set of molecular ions CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ and CI^+ regarding two of their electronic states, the ground state, $X^1\Sigma$, and the first excited state, $a^3\Pi$, bringing information about their potential energy curves, spin-orbit splitting, spectroscopic constants, Franck–Condon factors, dipole moments, transition dipole moments, and radiative lifetime of the vibrational levels of the ground and excited electronic states. The purpose of studying such properties is to investigate the potential of a laser-cooling scheme and the measurement of the variation of the proton-electron mass ratio. Among the evaluated species, the CH^+ has very long lifetimes of the vibrational levels of the excited state relative to the others. The CF^+ does not have diagonal Franck–Condon factors, which disfavors them in the laser cooling dynamics. The other molecular ions, CCl^+ , CBr^+ , and CI^+ , are promising for the proposed, especially CI^+ that presented the best parameters. This study was carried out using theoretical calculations, more specifically, the multireference configuration interaction level of theory for calculating the potential energy curves and molecular properties. The Level program for the treatment of the rovibrational structure.

Keywords: Physical Chemistry, Theoretical Chemistry, Spectroscopy, Laser Cooling, Diatomic Molecules

Lista de Figuras

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 4.1 | Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CH^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$ | 59 |
| Figura 4.2 | Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CH^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor o valor do FFC. | 61 |
| Figura 4.3 | Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$ e $v'' = 2$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, para o íon molecular CH^+ | 62 |
| Figura 4.4 | Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CF^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$ | 63 |
| Figura 4.5 | Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CF^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor o valor do FFC. | 65 |
| Figura 4.6 | Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, do íon molecular CF^+ | 66 |
| Figura 4.7 | Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CCl^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$ | 68 |
| Figura 4.8 | Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CCl^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor o valor do FFC. | 69 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.9 | Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, do íon molecular CCl^+ | 70 |
| Figura 4.10 | Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CBr^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$ | 72 |
| Figura 4.11 | Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CBr^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor do FFC. | 73 |
| Figura 4.12 | Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, do íon molecular CBr^+ | 74 |
| Figura 4.13 | Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula Cl^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$ | 76 |
| Figura 4.14 | Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular Cl^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor do FFC. | 77 |
| Figura 4.15 | Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, do íon molecular Cl^+ | 78 |
| Figura 4.16 | Momento de dipolo do estado eletrônico fundamental dos íons moleculares estudados - CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e Cl^+ | 80 |
| Figura 4.17 | Momento de transição $a^3\Pi_{0+} \rightarrow X^3\Sigma_0^+$ das moléculas estudadas - CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e Cl^+ . O R_e indica a distância de equilíbrio do estado eletrônico fundamental. | 81 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Funções primitivas, contrações, funções de polarização e tamanho (número total de funções) para as bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$). | 37 |
| Tabela 2.2 | Funções adicionais (difusas e para correlação caroço-valência) para bases consistentes na correlação. | 38 |
| Tabela 3.1 | Número de CSFs para as funções de onda MRCI, contraídas e não contraídas, nos conjuntos de base quádrupla zeta e quádrupla zeta para os estados singlete e tripleto. | 56 |
| Tabela 4.1 | Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CH^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura. | 60 |
| Tabela 4.2 | Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CF^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura. | 64 |
| Tabela 4.3 | Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CCl^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura. | 68 |
| Tabela 4.4 | Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CBr^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura. | 72 |

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 4.5 | Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CI^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura. | 76 |
| Tabela 4.6 | Tempo de vida radiativo (ms) dos 6 primeiros estados vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e CI^+ calculadas neste trabalho. | 80 |
| Tabela 4.7 | Tempo de vida radiativo (ms) dos 6 primeiros estados vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e CI^+ calculados neste trabalho. | 81 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

| | |
|-------------|---|
| aug-cc-pVnZ | <i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence n-Tuple Zeta</i> |
| cc-pCVnZ | <i>Correlation Consistent Polarized Core Valence n-Tuple Zeta</i> |
| cc-pwCVnZ | <i>Correlation Consistent Polarized Weighted Core Core Valence n-Tuple Zeta</i> |
| BO | Born–Oppenheimer |
| CASSCF | Métodos de Campo Autoconsistente em Espaço Ativo Completo (<i>Complete Active Space</i>) SCF |
| CBS | Conjunto de Base Completa (<i>Complete Basis Set</i>) |
| cc | Consistentes na Correlação (<i>Correlation Consistent</i>) |
| CEP | Curva de Energia Potencial |
| CI | Interação de Configurações (<i>Configuration Interaction</i>) |
| CISD | CI Com Excitações Simples e Duplas (<i>CI Including Single and Double Electronic Excitation</i>) |
| CISDT | CI Com Excitações Simples, Duplas e Triplas (<i>CI Including Single, Double and Triple Electronic Excitation</i>) |
| CISDTQ | CI Com Excitações Simples, Duplas, Triplas e Quadruplas (<i>CI Including Single, Double, Triple and Quadruples Electronic Excitation</i>) |
| CSF | Funções de Configuração de Estado (<i>Configuration State Functions</i>) |
| DKH | Douglas–Kroll–Hess |
| DW-MCSCF | MCSCF com pesos dinâmicos (<i>Dynamically Weighted MCSCF</i>) |
| DZ | Dupla Zeta (<i>Double-Zeta</i>) |

| | |
|----------|--|
| ECP | Potencial de Carço Efeito (<i>Effective Core Potential</i>) |
| FCI | <i>Full-CI</i> |
| FFC | Fatores de Franck–Condon |
| GTO | Orbitais Gaussianos (<i>Gaussian-Type Orbitals</i>) |
| HF | Hartree–Fock |
| MCSCF | Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (<i>Multiconfiguration SCF</i>) |
| MRCI | Interação de Configurações Multireferência (<i>Multireference CI</i>) |
| MRCISD | MRCI com Excitações Simples e Duplas (<i>MRCI Including Single and Double Electronic Excitation</i>) |
| +Q | Correção de Davidson |
| QZ | Quadrupla Zeta (<i>Quadruple-Zeta</i>) |
| SA | <i>State average</i> |
| SA-MCSCF | MCSCF com média sobre os estados (<i>State average - MCSCF</i>) |
| SCF | Campo Autoconsistente (<i>Self-Consistent Field</i>) |
| STO | Orbitais de Slater (<i>Slater-Type Orbitals</i>) |
| SZ | Simple Zeta (<i>Single-Zeta</i>) |
| TZ | Tripla Zeta (<i>Triple-Zeta</i>) |
| 5Z | Quintupla Zeta |

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 21 |
| 2 | Fundamentos Teóricos | 25 |
| 2.1 | Aproximação Born–Oppenheimer | 25 |
| 2.2 | Hartree–Fock | 27 |
| 2.2.1 | Determinante de Slater | 27 |
| 2.2.2 | Aproximação Hartree–Fock | 29 |
| 2.2.3 | Aproximação do conjunto de bases | 31 |
| 2.3 | Bases Atômicas | 33 |
| 2.3.1 | Orbitais de Slater e Gaussianos | 33 |
| 2.3.2 | Base Mínima e n Zeta | 34 |
| 2.3.3 | Bases de Pople | 35 |
| 2.3.4 | Bases de Dunning | 36 |
| 2.3.5 | Extrapolação do Conjunto de Bases | 38 |
| 2.4 | Interação de Configurações | 39 |
| 2.5 | Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional | 43 |
| 2.5.1 | Método de Interação de Configurações Multireferência | 44 |
| 2.6 | Efeitos Relativísticos | 45 |
| 2.7 | Espectroscopia de moléculas diatômicas | 46 |
| 2.7.1 | Numerov–Coley | 46 |
| 2.7.2 | Constantes espectroscópicas | 48 |
| 2.7.3 | Intensidades de Transição | 50 |
| 2.7.4 | Regras de Wigner–Witmer | 52 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3 | Metodologia | 55 |
| 4 | Resultados e Discussão | 58 |
| 4.1 | Curvas de energia potencial, constantes espectroscópicas e fatores de Franck–Condon | 58 |
| 4.1.1 | CH ⁺ | 58 |
| 4.1.2 | CF ⁺ | 63 |
| 4.1.3 | CCl ⁺ | 67 |
| 4.1.4 | CBr ⁺ | 71 |
| 4.1.5 | CI ⁺ | 75 |
| 4.2 | Tempo de vida radiativo | 79 |
| 5 | Conclusão | 82 |
| | Referências | 83 |

Capítulo 1

Introdução

O Modelo Padrão da Física de partículas se provou notavelmente robusto, porém, é incapaz de explicar alguns fenômenos conhecidos como a gravidade, a matéria escura e a energia escura [1, 2]. Essas limitações motivam buscas por teorias físicas que vão além do Modelo Padrão, incluindo a possibilidade de evolução espaço-temporal de constantes fundamentais [3].

A evolução das constantes fundamentais poderia ocorrer em escalas de tempo cósmicas [3, 4]. Observações astrofísicas de espectros de absorção de matéria interestelar, por exemplo, levaram a reivindicações a favor [5–7] e contra [8–12] variações da constante de estrutura fina, α , e da razão entre a massa do próton e do elétron, $\mu \equiv m_p/m_e$, em um limite de detecção da variação na faixa de 10^{-5} a 10^{-7} em uma escala de tempo cosmológica de vários bilhões de anos. Em laboratório, a alta precisão dos relógios atômicos, que alcançam incertezas relativas de até 10^{-16} na frequência, tem sido usada para inferir limites sobre as variações de α e μ na época presente [13–16].

A razão entre a massa do próton e a do elétron, μ , não é uma quantidade fundamental, uma vez que os prótons são constituídos por partículas fundamentais menores. Mesmo que não seja uma quantidade fundamental, é uma propriedade interessante de se conhecer com precisão e ter seus limites de variação espaço-temporal determinados, porquanto nêutrons e prótons obtêm sua massa primariamente a partir da interação forte, de tal modo que $m_n \approx m_p \approx 3\Lambda_{QCD}$, em que Λ_{QCD} é a escala de energia da cromodinâmica quântica, enquanto os elétrons têm sua massa obtida pela interação com o campo de Higgs [17, 18]. Em vários modelos que, por exemplo, assumem a Grande Unificação, μ varia mais rapidamente que α , por um fator de 30 a 40. Baseado nesses argumentos, existe uma grande motivação para a busca de variações de μ [19–21].

A espectroscopia propicia um campo de pesquisa para sondagem de desvios em α e μ . Enquanto as transições eletrônicas, incluindo as interações spin-órbita, são sensíveis à α , os modos vibracional, rotacional e tunelamento em moléculas, são sensíveis a μ [21].

Energias moleculares rotacionais e vibracionais possuem valores da ordem de $E_h(M/m_e)^\beta$ em que E_h é a unidade atômica de energia, definida pela escala de energia eletrônica, M é a massa reduzida da molécula, e $\beta = -1/2$ para vibrações e $\beta = -1$ para rotações. Isto faz com que as transições moleculares sejam muito mais sensíveis a variações de μ do que as transições atômicas, que dependem fracamente de μ por meio de transições entre hiperfinas.

Recentemente, uma transição de sobretom vibracional na molécula TeH^+ [22] foi identificada como promissora candidata a permitir a detecção de variações de μ . Considerando-se as incertezas sistemáticas envolvidas em condições experimentais razoáveis, estima-se que as medições do valor de μ possam ser feitas com precisão da ordem de 1×10^{-18} . Além disso, TeH^+ faz parte de uma pequena classe de íons moleculares que possuem fatores de Franck–Condon diagonais (FFC), que oferecem a possibilidade de rápida preparação de estados por meio de resfriamento a laser.

Com sua proposta original feita em 1975 por Theodor Hänsch e Arthur Schawlow [23] e independentemente por Wineland e Hans Dehmelt [24], o resfriamento a laser abriu muitas possibilidades para avanços na Química e na Física [25]. Como tem estrutura interna mais simples, o resfriamento a laser foi alcançado primeiramente em átomos [26–28] do que em moléculas. É mais difícil usar esta técnica em moléculas porque as estruturas vibracional e rotacional delas exigem um maior número de lasers de rebombeamento. Porém, é justamente a maior complexidade da estrutura interna das moléculas que torna o estudo delas, pelo resfriamento a laser, tão promissor para a ciência [29].

Encontrar moléculas em que seja possível realizar a técnica de resfriamento a laser tem sido motivo de muitos trabalhos [30–37]. O resfriamento de uma partícula com sistema de dois níveis, por exemplo átomos de metais alcalinos e íons monovalente de metais alcalinos terrosos, da temperatura ambiente até temperaturas em milikelvin, requer o espalhamento de $10^4 - 10^6$ fótons [32]. O sistema de dois níveis é impossível em moléculas, pois os graus de liberdade vibracional e rotacional levam a múltiplos caminhos de decaimento. Estes múltiplos caminhos podem levar a estados dissociativos ou estados ligados que não fazem parte do ciclo de resfriamento a laser antes que o limite do resfriamento Doppler seja

atingido. Para solucionar esse problema seria necessário o espalhamento de mais fótons através de lasers de rebombeamento adicionais, o que torna o processo inviável.

O problema da ramificação vibracional pode ser resolvido escolhendo moléculas que possuam FFC diagonais entre o estado eletrônico fundamental e o excitado, pois a chance de decaimentos não desejáveis diminuem significativamente. Para que os FFC sejam diagonais é necessário que as curvas de energia potencial (CEP) desses estados possuam alta similaridade, o que implica em comprimentos de ligação e frequências vibracionais harmônicas para os estados eletrônico fundamental e excitado parecidas. As transições que levam a FFC diagonais são aquelas em que as configurações eletrônicas do estado fundamental e do estado excitado não se diferenciam muito, pois terá um efeito desprezível no comprimento da ligação [30, 38].

Devido a regra de seleção de momento angular ser mais restrita, a ramificação da estrutura rotacional pode ser evitada controlando a população do estado inicial das moléculas para que os níveis rotacionais acessados no resfriamento a laser sejam de uma transição cíclica [31, 32, 36]. A preparação de um estado inicial específico pode ser feita através de diversas técnicas que fazem resfriamento dos estados internos [39–44].

Já para a medição de μ , é necessário que os níveis vibracionais do estado fundamental tenham tempos de vida longos. Quando os tempos de vida dos estados são suficientemente longos, essas transições de sobretons oferecem um meio de superar a sensibilidade estatística das pesquisas anteriores [22]. Estados vibracionais com longos tempos de vida implicam em dipolos elétricos que variam pouco com a distância internuclear [45]. Resumindo, uma molécula ideal para sofrer resfriamento a laser e ser usada na medição da variação de μ possuiria um estado eletrônico fundamental e excitado com curvas de energia potencial equivalentes e separadas por um deslocamento de energia na região óptica, resultando em FFC perfeitamente diagonais [32], além de dipolos que variam pouco com a distância internuclear, para facilitar a medição de μ . Alguns trabalhos teóricos [37, 46, 47] sugerem que íons diatômicos moleculares monovalentes formados por C e halogênios possuem na transição proibida por spin, $^3\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$, as características necessárias já citadas e, portanto, são candidatas para o resfriamento a laser e medição da variação de μ . A maio-

ria dos sistemas propostos na literatura tem sido estudada teoricamente usando métodos de campo autoconsistente em espaço ativo completo (CASSCF - *Complete Active Space Self-Consistent Field*) e interação de configuração multireferência (MRCI - *Multireference Configuration Interaction*). Este trabalho tem como objetivo investigar teoricamente, a nível spin-órbita e utilizando estes mesmos métodos citados, a potencialidade de resfriamento a laser dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e CI^+ .

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Em mecânica quântica as propriedades de átomos e moléculas podem ser descritas por suas funções de onda. É possível ter acesso as informações de quaisquer propriedades de átomos ou moléculas resolvendo suas respectivas equações de Schrödinger independente do tempo [48], um problema de autovalor escrito pela equação 2.0.1.

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.0.1)$$

em que \mathbf{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda do sistema e E é a energia, auto valor do operador. Porém, sabe-se também que só é possível resolver as equações de Schrödinger analiticamente para átomos ou moléculas com apenas um elétron. Em sistemas com mais de um elétron a resolução destas equações feitas utilizando métodos numéricos [49]. Existem diversos métodos para esse fim, a maioria conta com aproximações que são feitas para simplificar a resolução da equação de Schrödinger e algumas delas serão expostas os nessa seção. Vale salientar que todos os detalhes matemáticos dos métodos numéricos e aproximações que serão aqui abordados não serão explorados, mas apenas as principais equações. Para mais informações sobre o assunto as referências 49–51 são recomendadas.

2.1 Aproximação Born–Oppenheimer

A primeira aproximação a ser considerada na resolução da equação de Schrödinger molecular é a aproximação Born–Oppenheimer (BO) [52]. Sua fundamentação parte do pressuposto que os núcleos podem ser considerados estáticos durante o movimento eletrônico, pois são muito mais massivos que essas partículas, no mínimo, cerca de 1836 vezes.

Para facilitar a apresentação da aproximação BO o operador Hamiltoniano será separado em cinco operadores diferentes: de energia cinética dos núcleos (\mathbf{T}_n), de energia cinética dos elétrons (\mathbf{T}_e), de energia potencial de atração núcleo-elétron (\mathbf{V}_{ne}), de energia

potencial de repulsão elétron-elétron (\mathbf{V}_{ee}) e de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo (\mathbf{V}_{nn}). Este passo é feito para separar as variáveis eletrônicas das nucleares. Em unidades atômicas, cada termo é dado pelas equações abaixo.

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{\text{tot}} &= \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \\
\mathbf{T}_n &= - \sum_A^{N_{\text{nucl}}} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \\
\mathbf{T}_e &= - \sum_i^{N_{\text{elet}}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 \\
\mathbf{V}_{ne} &= - \sum_A^{N_{\text{nucl}}} \sum_i^{N_{\text{elet}}} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \\
\mathbf{V}_{ee} &= \sum_i^{N_{\text{elet}}} \sum_{j>i}^{N_{\text{elet}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
\mathbf{V}_{nn} &= \sum_A^{N_{\text{nucl}}} \sum_{B>A}^{N_{\text{nucl}}} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}
\end{aligned} \tag{2.1.1}$$

Como a aproximação BO considera os núcleos parados durante o movimento eletrônico, os elétrons são considerados movendo-se em um campo externo gerado pelos núcleos. Dessa maneira, para cada geometria molecular, a energia cinética dos núcleos será zero, enquanto a energia potencial de repulsão dos núcleos será uma constante. Assim sendo, os termos restantes formam o Hamiltoniano eletrônico, compreendido como:

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \tag{2.1.2}$$

Dado que esse Hamiltoniano só diz respeito a energia eletrônica, suas variáveis são apenas as posições dos elétrons. A autofunção desse operador, portanto, dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas e será diferente para cada geometria nuclear, dependendo parametricamente das coordenadas nucleares.

Em vista disso, a energia eletrônica do i -ésimo nível de energia eletrônica será obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger eletrônica. Este último termo é a superfície de energia potencial BO para o estado eletrônico i , e ela não depende das massa nucleares, que são importantes apenas para a energia cinética dos núcleos, não considerada neste

Hamiltoniano.

$$\mathbf{H}_e \Psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{el}}^i(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.1.3)$$

Tendo obtido as soluções para equação de Schrödinger eletrônica, podemos usá-las para resolver a equação de Schrödinger nuclear:

$$[\mathbf{T}_n + E_{\text{el}}^i(\mathbf{R})] \Psi_{n,i}(\mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \Psi_{n,i}(\mathbf{R}) \quad (2.1.4)$$

2.2 Hartree–Fock

O método Hartree–Fock (HF) se baseia no princípio variacional, que calcula as energias de um sistema de maneira aproximada (E_{aprox}), que sempre será maior ou igual a energia exata (E_{exata}),

$$E_{\text{aprox}} \geq E_{\text{exata}} \quad (2.2.1)$$

Quanto melhor a função de onda, mais próxima a energia calculada da energia exata. Deste modo, o método HF faz uso da escolha de uma função de onda tentativa, que seja dependente de alguns parâmetros, em que, através da otimização destes parâmetros, pode-se minimizar a energia calculada.

2.2.1 Determinante de Slater

A função de onda tentativa utilizada no HF deve satisfazer algumas exigências. Primeiro, ela deve descrever a distribuição espacial e o spin de todos os elétrons. Para isso, a função de onda de um sistema é construída como combinação linear de spin orbitais ($\psi(\mathbf{x})$). Um spin orbital é definido como uma função de onda para um único elétron. O spin orbital é produto de duas funções, uma função espacial e uma de spin. A função espacial depende do vetor posição \mathbf{r} e descreve o orbital espacial, $\phi_i(\mathbf{r})$, tal que, $|\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ é a densidade de probabilidade de um elétron ser encontrado em um elemento de volume infinitesimal $d\mathbf{r}$ ao redor de \mathbf{r} . A descrição do spin eletrônico é feita com duas funções ortonormais $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$. Portanto, como existem duas funções de spin diferentes, para

K orbitais espaciais podem ser formados $2K$ spin orbitais.

$$\psi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.2.2)$$

A segunda exigência da função de onda de um sistema resulta da indistinguibilidade do elétron. Uma função de onda de muitos elétrons (Ψ) deve ser antissimétrica em relação ao intercâmbio das coordenadas \mathbf{x} (espaciais e de spin) de quaisquer dois elétrons.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.2.3)$$

O princípio da antissimetria, como é chamado esse requisito, é um postulado da mecânica quântica e uma generalização do princípio de exclusão de Pauli. Uma forma muito fácil de atender esse requisito é escrever a função de onda como um determinante de Slater.

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

O determinante de Slater tem N elétrons associados a N spin orbitais, sem especificar qual elétron está em cada spin orbital. O fator $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Cada linha do determinante corresponde as coordenadas de um elétron e cada coluna um spin orbital. Como se pode observar, se dois elétrons ocuparem o mesmo spin orbital duas colunas do determinante serão iguais seu valor será zero. Portanto dois elétrons não podem ocupar o mesmo spin orbital (Princípio da exclusão de Pauli). O determinante de Slater introduz na função de onda de muito elétrons apenas o efeito de correlação de troca, ou seja, elétrons com spin paralelos são correlacionados. Deste modo, desde que o movimento de elétrons com spin opostos permaneça sem correlação, as funções de onda de um único determinante, como é o caso do HF, são chamadas de não correlacionadas.

2.2.2 Aproximação Hartree–Fock

Para facilitar a resolução da equação de Schrödinger, o operador Hamiltoniano eletrônico (Equação 2.1.2) é separado em operador de repulsão núcleo-núcleo mais dois operadores que dependem das coordenadas dos elétrons: operador de um elétron (que só depende das coordenadas de um elétron), que descrevem o movimento de um elétron no campo de todos os núcleos, e o operador de dois elétrons (que depende das coordenadas de dois elétrons), que descreve a repulsão elétron-elétron.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{h}_i &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^{N_{\text{nucl}}} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \\
 \mathbf{g}_{ij} &= \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
 \mathbf{H}_e &= \sum_i^{N_{\text{elet}}} \mathbf{h}_i + \sum_{j>i}^{N_{\text{elet}}} \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{nn}
 \end{aligned} \tag{2.2.4}$$

O operador de repulsão núcleo-núcleo é independente das coordenadas eletrônicas e, por isso é apenas uma constante:

$$\langle \Psi | \mathbf{V}_{nn} | \Psi \rangle = V_{nn} \langle \Psi | \Psi \rangle = V_{nn} \tag{2.2.5}$$

Considerando spin orbitais normalizados, o operador de um elétron atuando na função de onda (determinante de Slater) irá gerar integrais de um elétron:

$$\langle i | \mathbf{h}_1 | i \rangle = \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \mathbf{h}_1 | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \tag{2.2.6}$$

Já o operador de dois elétrons atuando na função de onda (determinante de Slater) irá gerar integrais de dois elétrons:

$$\langle ij || kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle \tag{2.2.7}$$

com

$$\langle ij|kl\rangle = \langle \psi_i(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{x}_2)|\mathbf{g}_{12}|\psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_l(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (2.2.8)$$

$$\langle ij|lk\rangle = \langle \psi_i(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{x}_2)|\mathbf{g}_{12}|\psi_l(\mathbf{x}_1)\psi_k(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (2.2.9)$$

em que o primeiro termo é chamado de integral de Coulomb que representa a repulsão clássica entre duas distribuições de carga descritas por $\psi_i^2(\mathbf{x}_1)$ e $\psi_j^2(\mathbf{x}_2)$, se $i = k$ e $j = l$. Já o segundo termo é chamado de integral de troca e não possui análogo clássico. A partir destas integrais a energia eletrônica pode ser escrita como:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_{elet}} \langle i|\mathbf{h}_1|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{elet}} \sum_{j=1}^{N_{elet}} (\langle ij||ij\rangle) + V_{nn} \quad (2.2.10)$$

Pode-se ainda definir o valor da energia eletrônica introduzindo os operadores de Coulomb (\mathbf{J}_i) e de troca (\mathbf{K}_i):

$$E = \sum_i^{N_{elet}} \langle \psi_i|\mathbf{h}_i|\psi_i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{elet}} (\langle \psi_j|\mathbf{J}_i|\psi_j\rangle - \langle \psi_j|\mathbf{K}_i|\psi_j\rangle) + V_{nn} \quad (2.2.11)$$

em que

$$\mathbf{J}_i|\psi_j(2)\rangle = \langle \psi_i(1)|\mathbf{g}_{12}|\psi_i(1)\rangle|\psi_j(2)\rangle \quad (2.2.12)$$

$$\mathbf{K}_i|\psi_j(2)\rangle = \langle \psi_i(1)|\mathbf{g}_{12}|\psi_j(1)\rangle|\psi_i(2)\rangle \quad (2.2.13)$$

Para determinar o conjunto de orbitais moleculares que minimizam a energia, mantendo sua ortonormalidade, utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange. Dessa forma é possível escrever as equações de HF:

$$\mathbf{F}_i\psi'_i = \varepsilon_i\psi'_i \quad (2.2.14)$$

em que \mathbf{F} é o operador de Fock:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j^{N_{elet}} (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \quad (2.2.15)$$

Os orbitais moleculares (ψ'_i) são chamados de orbitais moleculares canônicos e os multiplicadores de Lagrange (ε_i) são interpretados como as energias destes orbitais moleculares. A soma da energia de todos os orbitais moleculares será diferente da energia total, pois cada spin-orbital conta a repulsão de um elétron com todos os outros, deste modo a repulsão elétron-elétron será contada duas vezes ao somarmos a energia de todos os orbitais moleculares. Portanto, a energia eletrônica será a soma das energias dos spin-orbitais descontada da metade da repulsão eletrônica total.

$$E_e = \sum_i^{N_{\text{elet}}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{\text{elet}}} (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) + V_{nn} \quad (2.2.16)$$

As equações de HF formam um conjunto de equações de pseudo-autovalores, já que o operador de Fock não é linear, ou seja, depende de todos os orbitais ocupados, dessa forma este deve ser tratado iterativamente para determinação dos orbitais, que serão usados para construção de novos operadores. Esta técnica é utilizada até que os orbitais convirjam para uma solução que corresponda a de menor energia possível. O procedimento para resolver as equações HF é chamado de Método do Campo Autoconsistente (SCF - *Self-Consistent Field*).

A solução exata destas equações leva ao limite HF, sendo que a diferença entre este valor de energia e a energia não relativística exata é chamado de energia de correlação eletrônica. Esta diferença se dá pelo fato do HF tratar a repulsão elétron-elétron de maneira média, não levando em conta a interação instantânea entre os elétrons. Para resgatar essa energia de correlação existem os chamados métodos pós-HF que serão tratados posteriormente.

2.2.3 Aproximação do conjunto de bases

As equações HF descritas na seção anterior são muito difíceis de serem resolvidas analiticamente para a maioria dos sistemas químicos, portanto, para reduzir a complexidade de se resolver equações integro-diferenciais em um problema menos complicado, a resolução de um conjunto de equações algébricas, os orbitais são expandidos em um conjunto

de funções conhecidas,

$$\psi_i = \sum_{\alpha}^{M_{\text{base}}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.2.17)$$

em que M_{bases} é o número de funções do conjunto $\{\chi(\mathbf{r})\}$ e $c_{\alpha i}$ são os coeficientes que serão determinados. Os detalhes sobre o conjunto de bases, incluindo os coeficientes a serem determinados, serão discutidos na seção 3. Assim, pode-se reescrever as equações HF.

$$\mathbf{F}_i \sum_{\alpha}^{M_{\text{bases}}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^{M_{\text{bases}}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.2.18)$$

Multiplicando ambos os lados por um conjunto de bases específico e integrando são produzidas as equações de Roothaan-Hall para sistemas de camada fechada. Todas as M equações podem ser representadas em notação de matriz:

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

$$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle \quad (2.2.19)$$

$$F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{h} | \chi_{\beta} \rangle + \sum_{\gamma\delta}^{M_{\text{base}}} D_{\gamma\delta} (\langle \chi_{\alpha} \chi_{\gamma} | \mathbf{g} | \chi_{\beta} \chi_{\delta} \rangle - \langle \chi_{\alpha} \chi_{\gamma} | \mathbf{g} | \chi_{\delta} \chi_{\beta} \rangle)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$$

em que matriz \mathbf{S} contém os elementos de sobreposição ($S_{\alpha\beta}$) entre as funções de base, a matriz \mathbf{F} contém os elementos da matriz de Fock ($F_{\alpha\beta}$) e \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes $c_{\alpha i}$. Os coeficientes $D_{\gamma\delta}$ são os elementos da matriz de densidade \mathbf{D} , dados por:

$$D_{\gamma\delta} = \sum_j^{\text{OM oc.}} c_{\gamma j} c_{\delta j} \quad (2.2.20)$$

Para mais detalhes sobre o assunto, consulte as referências em que foi baseada essa breve apresentação [49, 50].

2.3 Bases Atômicas

Como vimos na seção anterior, para facilitar os cálculos do método HF, os orbitais são expandidos em um conjunto de funções conhecidas. Expandir uma função desconhecida, como um orbital molecular, em um conjunto de funções conhecidas não é uma aproximação se o conjunto de bases estiver completo, no entanto, um conjunto completo de bases significa que um número infinito de funções deve ser usado, o que é impossível nos cálculos de estrutura eletrônica reais. Deste modo, a expansão dos orbitais moleculares é feita com um número finito de funções. Porém, quanto menor o conjunto de bases, ou seja, o número de funções para representar os orbitais, pior a representação. O tipo de funções de base usadas também influenciam a precisão, quanto melhor uma função de base única puder reproduzir a função desconhecida, menos funções de base serão necessárias para atingir um determinado nível de precisão, pois o custo computacional do método HF crescem com a base em torno M^4 , de acordo com a equação 2.2.3. Seria ideal que os conjuntos de bases fossem universais, adequados para diferentes métodos (HF, DFT, métodos de correlação eletrônica, métodos relativísticos) e diferentes propriedades (energia, estrutura molecular, frequências vibracionais, polarizabilidades, constantes de acoplamento spin-spin de RMN, etc.), contudo isso não ocorre, ocasionando então a construção de bases para diferentes métodos e propriedades.

2.3.1 Orbitais de Slater e Gaussianos

Há dois tipos de funções de base comumente usadas em cálculos de estrutura eletrônica: orbitais de Slater (STO - *Slater-Type Orbitals*) e orbitais Gaussianos (GTO - *Gaussian-Type Orbitals*) Os STO tem a seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.3.1)$$

em que N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}$ são funções de harmônicos esféricos reais, n , l e m são respectivamente o número quântico principal, com valores de 1 a ∞ , o momento angular orbital, com valores de 0 a $n - 1$, e o número quântico magnético, com valores de $-l$ a $+l$. Estas bases não apresentam nós radiais, só ao se fazer combinações

lineares de STO. A dependência exponencial garante uma convergência bastante rápida com um número crescente de funções, mas, o cálculo das integrais acaba se tornando inviável devido sua resolução ser complicada. Estas bases são muito usadas em sistemas pequenos (atômicos e diatômicos), onde se requer alta precisão, em métodos semiempíricos e combinadas com métodos de resolução de identidade.

Já os GTO podem ser escrito em coordenadas esféricas ou cartesianas:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.3.2)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.3.3)$$

Em coordenadas cartesianas, a soma de l_x , l_y e l_z determina a simetria angular do orbital, por exemplo, $l_x + l_y + l_z = 1$ é um orbital tipo p . As integrais envolvendo GTO são mais simples de serem resolvidas que as envolvendo STO, pois as Gaussianas possuem a propriedade de que o produto de qualquer quantidade de Gaussianas tem como resultado uma única função Gaussiana. Além disso, os GTO diferem dos STO em outros aspectos. Um deles é que devido ser uma exponencial dependente de r^2 elas decaem mais rapidamente a zero, além de que sua derivada para orbitais do tipo s é nula em $r = 0$. Para corrigir estas deficiências, mais GTO são necessárias para alcançar uma descrição precisa de um sistema. Contudo a eficiência computacional no cálculo das integrais dos GTO mais do que compensam seu uso, e, portanto, elas são quase que universalmente usadas nos cálculos de estrutura eletrônica molecular.

2.3.2 Base Mínima e n Zeta

Seja sua escolha STO ou GTO, o segundo passo para a escolha de um conjunto de bases é o número de funções que esta emprega nos cálculos de estrutura eletrônica. O menor conjunto a ser usado é chamado de base mínima ou simples-zeta (SZ - *Single Zeta*), em que cada orbital corresponde a uma função. O termo zeta corresponde a letra grega ζ (zeta) no expoente dos STO. Os STO descrevem bem os orbitais moleculares e podem ser aproximadas pela combinação linear de funções GTO, o que traz benefícios computacionais, sendo que a utilização de apenas uma função STO para cada elétron

seria considerada uma base mínima. As funções STO- k G, em que k é o número de GTO utilizados em combinação linear para representar a parte radial de um STO, representa uma base mínima. Se os coeficientes e os expoentes da combinação linear forem fixos, há o que se chama de contração, e essas funções Gaussianas são chamadas de primitivas. Os conjuntos de base deste tipo mais comumente empregados são os STO-3G ou STO-6G, pois mesmo que o aumento do número de função melhore a aproximação, o ganho de precisão não compensa o aumento do custo computacional.

Para melhorar a acurácia de um conjunto de bases são usadas mais de uma função por orbital atômico. Chama-se de dupla-zeta (DZ) os conjuntos de base que usam duas funções para representar cada orbital atômico, tripla-zeta (TZ) os que usam três funções, quádrupla-zeta (QZ) os que usam quatro funções e assim por diante. Para representar o hidrogênio e o hélio usando uma conjunto de bases DZ, por exemplo, são empregados duas funções s . Para elementos do primeiro período (Li-Ne) são quatro funções s (duas funções para o orbital $1s$ e duas para o orbital $2s$) e seis funções p (duas funções para cada coordenada cartesiana).

2.3.3 Bases de Pople

Para a maioria das propriedades, é mais importante a adição de funções para descrever os orbitais de valência do que na região do caroço, pois a descrição das ligações químicas ocorre apenas nos orbitais de valência. As bases que adicionam funções para descrever apenas orbitais de valência são chamadas de bases do tipo de valência desdobrada (*split-valence*) e o termo conjunto de bases nZ (ou VnZ -*Valence n-tuple-Zeta*) também é usado para conjuntos de bases de valência desdobrada. A base 6-31G é um exemplo destas bases. Nesta notação o 6 representa uma só função, formada pela combinação linear de 6 Gaussianas que descreve os orbitais do caroço, o 3 indica uma função formada pela combinação linear de 3 Gaussianas e o 1 indica uma Gaussiana não-contráida, sendo que estas duas últimas funções representam os orbitais de valência. Este conjunto de bases pertencem a uma família chamada de bases de Pople [53–57].

Nestas bases ainda podem ser adicionadas funções difusas e de polarização. As funções difusas são funções s e p caracterizadas por fazer o decaimento radial dos orbitais serem

mais lentos, utilizando expoentes pequenos. Elas são representadas pelo símbolo “+” ou “++” antes do G, como no conjunto de bases 6-31+G e 6-31++G. Nesta notação o primeiro + indica um conjunto de funções difusas s e p em átomos que não são hidrogênio e o segundo + indica que uma função s difusa é adicionada também ao hidrogênio. Já as funções de polarização são designadas pelo símbolo “*” ou “**”, cujo uso de um ou dois * tem o mesmo significado do uso de um ou dois +. Estas funções possuem número quântico de momento angular maior que os orbitais atômicos de valência capazes de polarizá-los.

Para indicar essas bases, há uma outra notação que deixa explícito o número de funções utilizadas. Para os elementos do primeiro período, por exemplo, a base 6-31G seria indicada como $(10s4p)/[3s2p]$, sendo a parte entre parênteses o número e o tipo das funções primitivas e a parte entre colchetes o número e o tipo das funções contraídas. Já a base STO-3G, para os mesmos elementos, seria representada como $(6s3p)/[2s1p]$, de modo que, dessa forma se pode ver a diferença na quantidade de funções usadas em cada conjunto de bases.

2.3.4 Bases de Dunning

Como já mencionado, uma das aproximações utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica é não utilizar conjuntos de base completo. Porém é importante que com o aumento do conjunto de funções de base, as propriedades calculadas convirjam para os valores que teriam no limite de base completa (CBS - *Complete Basis Set*). Um conjunto de bases que possui esta propriedade são as bases consistentes na correlação (cc - *Correlation Consistent*) desenvolvidas por Dunning e colaboradores [58–69].

Estes conjuntos de base são voltados para a recuperação da energia de correlação dos elétrons de valência. A terminologia consistente na correlação refere-se ao fato de que estes conjuntos de bases são projetados para que, funções de polarização adicionadas, que contribuem com quantidades semelhantes de energia de correlação, sejam incluídas em grupo, independentemente do tipo de função. Por exemplo, a primeira função d fornece uma grande redução de energia, mas a contribuição de uma segunda função d é semelhante à da primeira função f . A redução de energia de uma terceira função d é semelhante à da segunda função f e da primeira função g . Para elementos do primeiro ao

terceiro período, por exemplo, a adição de funções de polarização deve ser realizada na ordem: 1d, 2d1f e 3d2f1g, para, respectivamente, os conjuntos de base cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ. A designação destas bases é normalmente dada por cc-pVnZ, que significa *correlation consistent polarized valence n-tuple zeta*, que indica a base ser da família cc com n funções para cada orbital atômico de valência, incluindo funções de polarização. As funções primitivas, contraídas e o número total de funções da série cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5, 6$) para os elementos representativos dos três primeiros períodos da tabela periódica estão mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Funções primitivas, contrações, funções de polarização e tamanho (número total de funções) para as bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$).

| Base | Hidrogênio | | | | 1º Período | | | |
|---------|------------|--------|--------------|------|------------|----------|--------------|------|
| | Prim. | Contr. | Pol. | Tam. | Prim. | Contr. | Pol. | Tam. |
| cc-pVDZ | (4s) | [2s] | (1p) | 5 | (9s4p) | [3s2p] | (1d) | 14 |
| cc-pVTZ | (5s) | [3s] | (2p1d) | 14 | (10s5p) | [4s3p] | (2d1f) | 30 |
| cc-pVQZ | (6s) | [4s] | (3p2d1f) | 30 | (12s6p) | [5s4p] | (3d2f1g) | 55 |
| cc-pV5Z | (8s) | [5s] | (4p3d2f1g) | 55 | (14s8p) | [6s5p] | (4d3f2g1h) | 91 |
| cc-pV6Z | (10s) | [6s] | (5p4d3f2g1h) | 91 | (16s10p) | [7s6p] | (5d4f3g2h1i) | 140 |
| | 2º Período | | | | 3º Período | | | |
| | Prim. | Contr. | Pol. | Tam. | Prim. | Contr. | Pol. | Tam. |
| cc-pVDZ | (12s8p) | [4s3p] | (1d) | 18 | (14s11p5d) | [5s4p1d] | (1d) | 27 |
| cc-pVTZ | (15s9p) | [5s4p] | (2d1f) | 34 | (20s13p7d) | [6s5p1d] | (2d1f) | 43 |
| cc-pVQZ | (16s11p) | [6s5p] | (3d2f1g) | 59 | (21s16p9d) | [7s6p1d] | (3d2f1g) | 68 |
| cc-pV5Z | (20s12p) | [7s6p] | (4d3f2g1h) | 95 | (26s17p9d) | [8s7p1d] | (4d3f2g1h) | 104 |
| cc-pV6Z | (21s14p) | [8s7p] | (5d4f3g2h1i) | 144 | – | – | – | – |

Para melhorar a descrição da função de onda em regiões mais distantes, nestes conjuntos de base podem ser adicionadas funções difusas. Estas são importantes, principalmente para descrever afinidades eletrônicas, estados excitados, estrutura eletrônica de ânions, interações de longo alcance, ligações de hidrogênio, momentos de dipolo e polarizabilidade. A nomenclatura dos conjuntos de base a quem são acrescentadas funções difusas recebe o prefixo *aug* (*augmented*), levando aos conjuntos aug-cc-pVnZ. Como exemplo tem-se a base aug-cc-pVTZ que, para os elementos do primeiro período, adiciona funções difusas 1s, 1p, 1d e 1f a base cc-pVTZ (10s5p2d1f)/[4s3p2d1f]. A Tabela 2.2 apresenta as funções difusas adicionais para os elementos representativos dos três primeiros períodos da tabela periódica.

Às bases consistentes na correlação também podem ser adicionadas funções que per-

Tabela 2.2: Funções adicionais (difusas e para correlação caroço-valência) para bases consistentes na correlação.

| Base | Hidrogênio | 1 ^o Período | 2 ^o Período | 3 ^o Período |
|-------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| aug-cc-pVDZ | (1s1p) | (1s1p1d) | (1s1p1d) | (1s1p1d1f) |
| aug-cc-pVTZ | (1s1p1d) | (1s1p1d1f) | (1s1p1d1f) | (1s1p1d1f1g) |
| aug-cc-pVQZ | (1s1p1d1f) | (1s1p1d1f1g) | (1s1p1d1f1g) | (1s1p1d1f1g1h) |
| aug-cc-pV5Z | (1s1p1d1f1g) | (1s1p1d1f1g1h) | (1s1p1d1f1g1h) | (1s1p1d1f1g1h1i) |
| ug-cc-pV6Z | (1s1p1d1f1g1h) | (1s1p1d1f1g1h1i) | (1s1p1d1f1g1h1i) | - |
| cc-p(w)CVDZ | - | (1s1p) | (1s1p1d) | (1s1p1d1f) |
| cc-p(w)CVTZ | - | (2s2p1d) | (2s2p2d1f) | (2s2p2d2f1g) |
| cc-p(w)CVQZ | - | (3s3p2d1f) | (3s3p3d2f1g) | (3s3p3d3f2g1h) |
| cc-p(w)CV5Z | - | (4s4p3d2f1g) | (4s4p4d3f2g1h) | (4s4p4d4f3g2h1i) |
| cc-p(w)CV6Z | - | (5s5p4d3f2g1h) | (5s5p5d4f3g2h1i) | |

mitem o cálculo de correlação caroço valência. Essas bases são usadas geralmente em cálculos onde se deseja uma maior precisão nas propriedades calculadas (energia, constantes espectroscópicas, etc.), dado que, mesmo que pequena, a correlação dos elétrons do caroço com a valência diminui a energia do sistema de interesse. Esta família de bases possui a seguinte nomenclatura: *cc-pCVnZ* (*correlation consistent polarized core – valence n – tuple zeta*). Existe uma variação deste conjunto de bases, as *cc-pwCVnZ* (*correlation consistent polarized weighted core – valence n – tuple zeta*), que na otimização dos expoentes das funções, pondera a correlação caroço-valência com um peso maior que a correlação caroço-caroço. Isto leva a uma convergência das propriedades calculadas mais rápida e suave com o tamanho da base em relação as *cc-pCVnZ*. Há ainda uma variante das bases *cc* desenvolvidas para recuperar efeitos relativísticos, as bases de contração Douglas-Kroll, *cc-pVnZ-DK* e o conjunto *cc-pVnZ-PP* que trata os elétrons mais internos através de um pseudo potencial relativístico. Esse pseudo potencial é usado para diminuir os custos computacionais dos cálculos de moléculas que contenham átomos muito grandes (com muitos elétrons).

2.3.5 Extrapolação do Conjunto de Bases

A maior vantagem de usar bases da família *cc* e derivadas, é a convergência das propriedades calculadas para o limite de base completa. Graças a essa convergência é possível estimar o limite CBS através de métodos extrapolativos, e assim, reduzir o erro de incompletude da base, ficando apenas com o erro intrínseco do método.

Existem diversos métodos de extrapolação na literatura, apresentaremos dois em que

o ajuste é feito por uma exponencial. O primeiro método é dado pela seguinte expressão:

$$E(X) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-BX} \quad (2.3.4)$$

em que X é o número cardinal do conjunto de bases ($X = 2$ para cc-pVDZ, $X = 3$ para cc-pVTZ, etc.), E_{CBS} é a estimativa da energia do limite CBS que será ajustada juntamente com os parâmetros A e B através de três conjuntos de base distintos. O segundo modo de encontrar o limite CBS apresentado sugere que a convergência ocorre com a exponencial da raiz quadrada do tamanho da base:

$$E(X) = E_{\text{CBS}} + C(X + 1)e^{(-\gamma\sqrt{X})} \quad (2.3.5)$$

em que C , γ e E_{CBS} são os parâmetros de ajuste. Este método usa apenas pares com número cardinal seguido de conjuntos de base para fazer a extrapolação, pois o parâmetro γ é dado de acordo com o par: $\gamma = 6,57$ para o par (T, Q), $9,03$ para o par (Q, 5), $8,77$ para o par (5, 6) e $7,10$ para o par (6, 7).

Existem diversas outras fórmulas para esse fim, a escolha de uma ou outra depende de testes para ver qual alcança um melhor resultado. No entanto, o uso de quaisquer que seja o método melhora a precisão dos resultados.

2.4 Interação de Configurações

A diferença entre a energia exata não relativística, e a energia calculada pelo método HF no limite de base completa (E_{HF}) para um dado sistema é chamada de energia de correlação eletrônica (E_{corr}):

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.4.1)$$

Para uma melhor compreensão da correlação eletrônica, mesmo que não exista uma clara separação entre elas, separamo-as em duas, a correlação dinâmica e a correlação estática (ou não dinâmica). A primeira se refere ao movimento correlacionado dos elétrons devido às interações instantâneas entre eles, que no método HF não são consideradas, pois a repulsão eletrônica é tratada de maneira média. A correlação estática, também chamada

de efeito de quase-degenerescência, refere-se aos diferentes orbitais (configurações) que possuem energias muito próximas e são importantes para a construção da função de onda. No método HF a função de onda é composta por apenas uma única configuração (determinante de Slater), devido a isso, para sistemas que possuem configurações quase-degeneradas a descrição pelo método HF é limitada. Um dos exemplos são os orbitais moleculares ligantes e antiligantes da molécula de H_2 , que se tornam degenerados no limite de dissociação.

Existem vários métodos que pretendem descrever a correlação eletrônica de átomos e moléculas, o conceitualmente mais simples é o método interação de configuração (CI - *configuration interaction*). Neste método, a função de onda tentativa é descrita como uma combinação linear de determinantes de Slater ou funções de configuração de estado (CSF - *Configuration State Functions*), que são combinações lineares de determinantes de Slater adaptadas a simetria e ao spin, ou seja, autofunções de S^2 e S^z . A forma de uma função de onda CI é a seguinte:

$$|\Psi\rangle = a_0\Psi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} a_i|\Psi_i\rangle \quad (2.4.2)$$

em que os coeficientes a_i são chamados de coeficientes CI que garantem o peso de cada configuração na função de onda, e além disso, determinam sua normalização. Os diferentes métodos de correlação eletrônica se diferem nas configurações usadas na expansão da função de onda. Eles também se distinguem na maneira como calculam os coeficientes a_i . Do modo como é representada, a função de onda pode ser considerada como descrita por funções de base $|\Psi_i\rangle$ (configurações eletrônicas), de maneira análoga à expansão dos orbitais moleculares na base de orbitais atômicos, logo o número de configurações incluídas na expansão determina o tamanho da base de muitos elétrons.

No método CI, as configurações eletrônicas presentes na expansão são geradas através da solução das equações de um cálculo HF. Sabemos que no método HF, em um sistema com N elétrons, utilizando um conjunto de funções de base com M funções, são obtidos a energia do estado fundamental e $N/2$ orbitais ocupados otimizados (assumindo um sistema de camadas fechadas), assim como também são obtidos $M - N/2$ orbitais virtuais, que

para este método não possuem utilidade. No entanto, os orbitais virtuais se tornam importantes no método CI, pois são utilizados para construir as diferentes configurações eletrônicas usadas na expansão da função de onda CI (determinantes de Slater excitados). A função de onda CI é, então, construída da seguinte maneira:

$$|\Psi_{\text{CI}}\rangle = a_0|\Psi_{\text{HF}}\rangle + \sum_S a_S|\Psi_S\rangle + \sum_D a_D|\Psi_D\rangle + \sum_T a_T|\Psi_T\rangle + \dots = a_0\Psi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} a_i|\Psi_i\rangle \quad (2.4.3)$$

o primeiro termo dessa expansão é a função de referência HF ($|\Psi_{\text{HF}}\rangle$); o segundo termo da expansão ($|\Psi_S\rangle$) corresponde aos determinantes de Slater unicamente excitados, em que um elétron é promovido de um orbital molecular ocupado da função de onda HF para um orbital virtual de mais alta energia. O terceiro termo se refere aos determinantes de Slater duplamente excitados ($|\Psi_D\rangle$), em que dois elétrons são promovidos de orbitais moleculares da função de onda HF para orbitais virtuais. O raciocínio é semelhante para os demais termos, em que um número de elétrons, correspondente ao tamanho da excitação, é retirado de orbitais ocupados da função de onda de referência e excitado a orbitais virtuais. Se esse conjunto de bases fosse completo seria possível obter a energia exata de um sistema para um determinado conjunto de bases atômicas utilizado, levando ao método chamado *full*-CI (FCI). Contudo, por questões práticas, a expansão da função de onda é truncada em um número de excitações viáveis para realização dos cálculos. Ao truncar a expansão da função de onda CI nas simples excitações, dá-se o nome ao método de CIS, truncando nas excitações duplas o método se chama CISD. O CISD é geralmente o mais usado, pois recupera boa parte da energia de correlação com um custo computacional não tão elevado. Excitações maiores levam a outros modelos: triplas levam ao CISDT, quádruplas ao CISDTQ, e assim por diante. Estes últimos métodos não são comumente utilizados, pois excitações maiores que duplas recuperam pouca energia de correlação com um custo computacional muito elevado. É importante saber que o método CI com a expansão da função de onda truncada recupera apenas correlação dinâmica, logo para sistemas onde se necessita recuperar a correlação estática deve-se utilizar outros métodos.

O CI é tratado como um problema de autovalor e pode ser resolvido variacionalmente através da minimização da energia (coeficientes CI são otimizados para minimizar a ener-

gia). Este problema pode ser escrito como:

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{E}\mathbb{C} \quad (2.4.4)$$

em que \mathbb{H} é a matriz com os elementos hamiltonianos, que são dados por:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \mathbf{H} | \Psi_j \rangle \quad (2.4.5)$$

O vetor \mathbb{C} contém os coeficientes de cada função de base. Deste modo, a construção da função de onda CI pode ser feita através da diagonalização do Hamiltoniano. O grande problema deste método é que o número de determinantes na função de onda CI cresce muito rapidamente com o número de elétrons e de orbitais, logo este fica restrito a sistemas pequenos.

Um dos grandes problemas dos métodos CI truncados estão relacionados com a extensividade e consistência com o tamanho. Primeiramente, um método dito consistente no tamanho é aquele em que o cálculo de energia de um sistema composto por, por exemplo, uma molécula diatômica com os átomos muito distantes um do outro, de modo a não interagirem, seja igual a soma das energias individuais desses átomos. Já a extensividade diz respeito ao aumento de energia de um sistema formado por compostos iguais que não interagem. A energia de um sistema composto por N elementos A deve ser o produto entre a quantidade de elementos, N , e a energia de um elemento, E_A , $E(N A) = NE(A)$. O FCI possui extensividade e consistência com o tamanho, mas todas as formas de CI truncado não. Para corrigir essa deficiência uma das alternativas é o uso da correção de Davidson. A correção de Davidson corrige a energia adicionando uma estimativa da contribuição de excitações de ordem maiores, geralmente excitações quádruplas, obtidas a partir da energia de correlação calculada com excitações simples e duplas.

$$E_Q^{\text{corr}} \approx (1 - a_0^2) E_{SD}^{\text{corr}} \quad (2.4.6)$$

em que a_0 é o coeficiente da configuração HF (Ψ_{HF}) na função de onda CISD normalizada.

A correção de Davidson é indicada pelo símbolo +Q, sendo assim, o método CI truncado nas excitações duplas com correção de Davidson é indicado como CISD+Q.

2.5 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

O método do campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF - *Multiconfiguration SCF*), assim como o SCF, é iterativo e tem o intuito de minimizar a energia com base no princípio variacional. Ele pode ser considerado como um CI onde não apenas os coeficientes dos determinantes são otimizados mas também os orbitais moleculares que constroem as configurações presentes na função de onda. O tamanho das funções de onda MCSCF tendem a ser menores que as funções usadas no CI, isto porquê o número de iterações para alcançar a convergência tendem a aumentar com o número de configurações incluídas.

Não é conveniente usar o método MCSCF para se recuperar grandes quantidades de energia de correlação eletrônica, já que relaxação orbital não é tão eficiente para esse fim, além disso, adicionar determinantes com orbitais moleculares fixos (CI) não é viável pois o MCSCF é um problema não-linear bastante complexo e limita o tamanho da expansão da função de onda. No entanto, este método é muito eficiente em descrever sistemas em que hajam configurações de referência degeneradas ou quase degeneradas, pois a flexibilização dos orbitais permitem seu preenchimento “parcial” descrevendo efeitos de quase degenerescência que podem aparecer em quebras e formação de ligação química e estruturas de ressonância. Esta energia recuperada pela flexibilização dos orbitais é chamada de correlação eletrônica estática.

Para estudar alguma propriedade do sistema utilizando o MCSCF, é necessário escolher as configurações da função de onda mais importantes para descrever tal propriedade. Uma das abordagens mais utilizadas é CASSCF, em que a escolha das configurações são feitas particionando orbitais moleculares em inativos, ativos e virtuais. Os inativos são orbitais duplamente ocupados, os orbitais virtuais são os completamente vazios, já os orbitais ativos tem ocupação variável, podendo ser 0, 1 ou 2. Dentro do subespaço dos orbitais ativos (espaço ativo) um FCI é realizados com todas as configurações adaptadas a simetria incluídas no MCSCF. O tamanho do espaço ativo é indicado pela notação (m,n) -

CASSCF, em que m é o número de elétrons distribuídos de todas as maneiras possíveis em n orbitais. O espaço ativo deve ser cuidadosamente escolhido, pois seu aumento está relacionado com um aumento fatorial no número de CSF, que aumenta muito o custo computacional do CASSCF, e, por isso, a quantidade de orbitais e elétrons utilizados ficam em torno de 12 a 14 elétrons/orbitais. Em sistemas pequenos (com menos de três átomos pesados) todos os orbitais de valência podem ser escolhidos gerando uma função de onda que pode descrever pontos da superfície de energia potencial em todos os caminhos de dissociação. Existem algumas regras e guias para a escolha do espaço ativo, porém é imprescindível conhecer o sistema, analisar os orbitais e fazer cálculos de teste para se fazer a melhor escolha.

Além do estado fundamental, o MCSCF é capaz de descrever estados excitados de uma molécula. Utilizar a média sobre estados (SA - *state average*) MCSCF (SA-MCSCF) é a aproximação mais propícia, visto que produz funções de onda ortogonais, ao contrário do cálculo individual de cada estado eletrônico. Na aproximação SA-MCSCF, a otimização da função de onda dos diversos estados é feita em uma base de orbitais comuns. Os orbitais são otimizados minimizando a média da energia eletrônica dos estados, sendo que desta maneira os estados eletrônicos obtidos são ortonormais e descritos por orbitais comuns a todos os estados, o que é muito útil para, principalmente, o cálculo de propriedades de transição.

Quando há complicações no uso da aproximação SA-MCSCF, como quando há o surgimento de diferentes degenerescências eletrônicas no limite assintótico dos reagentes e produtos de uma reação, ou quando, o número de estados eletrônicos se alteram durante uma reação química, pode-se solucionar esse problema com o uso da aproximação MCSCF com pesos dinâmicos (DW-MCSCF - *Dynamically Weighted* MCSCF) em que a energia eletrônica média, que é minimizada para otimizar os orbitais é ponderada pelo quanto um estado está energeticamente distante do estado fundamental.

2.5.1 Método de Interação de Configurações Multireferência

O método MRCI é a aplicação do método CI em um função de onda multireferencial, como as funções MCSCF.

Assim como no CI, em que as excitações de onda são geralmente truncadas em duplas (**CISD**), por motivos de uso o MRCI também é truncado em excitações duplas (MR-CISD). Comparando com o CISD de referência única, o número de configurações do MR-CISD cresce por um fator aproximadamente igual ao número de configurações incluídas no MCSCF, o que encarece computacionalmente esse método e o limita a sistemas pequenos. Em contrapartida, graças a combinação da função multireferencial MCSCF com as configurações excitadas geradas pelo CI, este método é uma ferramenta com grande potencial, que pode descrever superfícies de energia potencial de forma acuradas, tanto do estado eletrônico fundamental, quanto dos excitados, pois é capaz de recuperar não só a correlação estática como também a dinâmica.

O MRCI contraído internamente (icMRCI - *internally contracted* MRCI) é uma alternativa para redução de tempo dos cálculos. Nesta aproximação, os operadores de excitação são aplicados apenas a função de referência total, assim, os parâmetros variacionais são independentes do número de configuração de referência. Como nos tratamentos de referência única, dependem apenas do número de orbitais correlacionados.

2.6 Efeitos Relativísticos

Os efeitos da relatividade não são descritos pela equação de Schrödinger, porém, para os átomos mais pesados (parte inferior da tabela periódica), os efeitos relativísticos são acentuados e não podem ser negligenciados na determinação das propriedades moleculares. Deste modo, uma maior acurácia nos cálculos de estrutura eletrônica é alcançada apenas se os efeitos relativísticos presentes nos átomos forem levados em conta. Os principais efeitos de origem relativística, para sistemas químicos, são a interação entre os momentos angulares orbital e o de spin, o efeito spin-órbita, e a relação massa velocidade, comumente chamado de efeitos relativísticos escalares. Estes efeitos são introduzidos como correções ao tratamento convencional da energia eletrônica.

O ponto de partida do estudo dos efeitos relativísticos em química é a equação de Dirac, que está detalhada na referência 70. Esta equação pode ser estendida para átomos multieletrônicos e moléculas, mas tem pouca utilidade prática devido sua forma complicada. De sua resolução obtém-se a função de onda relativística que possui quatro

componentes, sendo dois deles atribuídos ao momento magnético intrínseco, o spin, e os outros dois interpretados como duas partículas diferentes, o elétron e o pósitron. Os autovalores negativos são associados ao pósitron e não possuem importância na química, por isso foram criados métodos capazes de obter aproximação de dois componentes, em que esses autovalores são deixados de fora da solução. São os mais usuais os métodos dos hamiltonianos de Breit-Pauli e Douglas-Kroll-Hess (DKH) ou potenciais de caroço efetivo (ECP - *Effective Core Potential*).

Os operadores de Breit-Pauli de um e dois elétrons introduzem o efeito spin-órbita de maneira perturbativa. O operador de Breit-Pauli para sistemas com um e dois elétrons é dado por:

$$\mathbf{H}_{\text{BP}} = \frac{e^2}{2m_e^2c} \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \left\{ \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} Z_{\alpha} \left(\frac{\mathbf{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \times \mathbf{M}_i \right) \sigma_i - \sum_{j=1}^{N_{\text{el}}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \mathbf{M}_i \right) (\sigma_i + 2\sigma_j) \right\} \quad (2.6.1)$$

onde e e m_e são respectivamente a carga e a massa do elétron, c é a velocidade da luz, Z_{α} é o número atômico do núcleo α , $\mathbf{r}_{i\alpha}$ e \mathbf{r}_{ij} são as distâncias do i -ésimo elétron em relação ao α -ésimo núcleo e ao j -ésimo elétron, respectivamente, \mathbf{M}_i , é o operador momento angular do elétron e σ_i é o operador spin do elétron.

Os outros efeitos podem ser considerados usando a aproximação DKH ou um ECP. O hamiltoniano DKH resulta da aplicação de uma série de transformações unitárias no hamiltoniano de Dirac que desacoplam as componentes da equação. Já o método de ECP substitui os elétrons do caroço por um pseudo potencial relativístico efetivo, obtido através de cálculos de alto nível. Desta forma, somente elétrons de valência ou do caroço externo, precisam ser considerados explicitamente.

2.7 Espectroscopia de moléculas diatômicas

2.7.1 Numerov-Coley

Dentro da aproximação de BO, a energia molecular total se separa em uma contribuição eletrônica e as contribuições de movimento nuclear. As contribuições nucleares podem ser obtidas através de métodos numéricos que encontram os estados vibro-rotacionais por

meio do fornecimento de estimativas iniciais adequadas para a energia. A função de onda para o movimento nuclear pode ser separada em uma parte angular e uma parte radial. A parte radial é a que interessa para descobrir os valores das energias vibro-rotacionais. Para uma molécula diatômica, a equação radial de Schrödinger unidimensional é dada por:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (2.7.1)$$

e pode ser reescrita como:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = g(x)\Psi(x) \quad (2.7.2)$$

$$g(x) = 2\mu[V(x) - E] \quad (2.7.3)$$

em que μ é a massa reduzida da molécula, $V(x)$ é o potencial em função da separação internuclear x , Ψ é a autofunção radial, E é a energia (autovalor) associada a Ψ e é um parâmetro de entrada para resolver o problema numericamente.

O algoritmo de Numerov–Cooley pode resolver o problema da equação radial de Schrödinger é dado por:

$$\Psi_{k+1} = \frac{\Psi_k \left(2 + \frac{10\Delta x^2}{12} g_k\right) - \Psi_{k-1} \left(1 - \frac{\Delta x^2}{12} g_{k-1}\right)}{\left(1 - \frac{\Delta x^2}{12} g_{k+1}\right)} + O(\Delta x^6) \quad (2.7.4)$$

em que Δx é a variação discreta da separação nuclear para as soluções. As condições de contorno $\Psi_1 := \Psi(x_1) = 0$ e $\Psi_2 := \Psi(x_2) \neq 0$ são usadas para a integração com o aumento do índice k até um ponto de correspondência Ψ_N . Da mesma forma, a integração para k decrescente com as condições de contorno $\overline{\Psi}_k := \overline{\Psi}(x_k) = 0$ e $\overline{\Psi}_{k-1} := \overline{\Psi}(x_{k-1}) \neq 0$ ($k =$ número total de pontos) é feita até o ponto de correspondência Ψ_N . Os valores da função ($\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$) são adaptados para $(\overline{\Psi}_N, \overline{\Psi}_{n+1}, \dots, \overline{\Psi}_k)$ pela condição $\Psi_N = \overline{\Psi}_N$. Se a derivada em x_N for igual para integração para a esquerda e para a direita ($\Psi'_N = \overline{\Psi}'_N$), um autovalor E é encontrado.

2.7.2 Constantes espectroscópicas

As constantes espectroscópicas fornecem muitas informações importantes a cerca de moléculas diatômicas, por exemplo, a distância internuclear de equilíbrio, ou seja, o comprimento da ligação química. Além disso, elas permitem que se possa comparar moléculas modeladas teoricamente com moléculas reais, e assim, analisar se o nível de teoria do cálculo é adequado para descrever a molécula. A obtenção dessas constantes será o tema abordado nesse tópico.

Como já foi dito, a energia interna de uma molécula pode ser separada na aproximação BO em E_{el} , E_{vib} e E_{rot}

$$E_{\text{int}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (2.7.5)$$

que é a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional.

A energia eletrônica não tem uma forma definida, e é geralmente obtida por cálculos *ab-initio*, como os já mencionados. Já as energias vibracionais e rotacionais possuem suas formas definidas. A energia vibracional é dada pela seguinte expressão

$$E_{\text{vib}} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \quad (2.7.6)$$

em que o primeiro termo é a solução da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico e os demais termos são as correções de anarmonicidade. Quanto mais termos de anarmonicidade, mais precisa a descrição da energia. No primeiro termo, ω_e é a constante vibracional harmônica, $\omega_e x_e$ é a primeira constante de anarmonicidade e $\omega_e y_e$ é a segunda.

As transições vibracionais são induzidas por mudança no dipolo elétrico. Quando usada apenas a aproximação do oscilador harmônico, as regras de seleção permitem transições vibracionais apenas entre estados adjacentes, ou seja, $\Delta v = \pm 1$. Porém, nos espectros reais são observados sobretons de difícil detecção de transições $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$, que surgem devido a anarmonicidade das vibrações.

Para as energias rotacionais, a aproximação inicial utilizada é a do rotor rígido, a qual assume que a rotação de uma molécula de massa μ ocorre com uma separação internuclear fixa igual a distância de equilíbrio R_e . A solução da equação de Schrödinger para o rotor

rígido é

$$E_{rot} = B_e J(J + 1), \quad (2.7.7)$$

em que $B_e = h/8\pi^2 I$ é a constante rotacional e I é o momento de inércia.

As regras de seleção para as transições rotacionais, segundo a aproximação do rotor rígido, dizem que as transições permitidas são somente aquelas para estados rotacionais adjacentes, ou seja, $\Delta J = \pm 1$. Se na molécula existir momento de dipolo permanente (heteronucleares), será possível observar espectros de emissão e absorção. A absorção da radiação é devido a rotação do dipolo elétrico, já a emissão de radiação é devida a interação do dipolo elétrico com o campo elétrico da radiação incidente.

Uma molécula diatômica real não é verdadeiramente um rotor rígido. As vibrações, mesmo que pequenas, causam estiramentos na ligação, os efeitos de distorção centrífuga. A distorção centrífuga influencia a energia rotacional e muda as linhas de seu espectro. Adicionar um termo de distorção centrífuga a energia é uma das formas de corrigir a descrição do rotor rígido. Este efeito pode ser considerado por:

$$E_{rot} = B_e J(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + \dots \quad (2.7.8)$$

em que o segundo termo adiciona a correção de distorção centrífuga, e D é conhecida como constante de distorção centrífuga e é muito menor que B_e .

Os movimentos vibracional e rotacional são acoplados entre si. Esse acoplamento surge na rotação da molécula, quando a distância nuclear R_e sofre oscilações que dependem da função de onda vibracional e do número quântico v e alteram o momento de inércia. A constante rotacional B_e , portanto, possui uma dependência de v , que pode ser representada como uma perturbação:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.7.9)$$

em que B_v é a correção vibracional da constante rotacional, α_e e γ_e são as constantes de acoplamento vibrorotacional.

Desta forma, truncando as correções do oscilador harmônico e rotor rígido apenas nos

primeiros termos, a energia vibrorotacional de um determinado nível (v, j) é descrita como:

$$E_{vj} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (2.7.10)$$

2.7.3 Intensidades de Transição

Para as moléculas diatômicas, as regras de seleção relacionadas às mudanças no momento angular são: $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta\Sigma = 0$ e $\Delta\Omega = 0, \pm 1$, em que S é o momento angular de spin total, Λ e Σ são, respectivamente, o momento angular orbital e de spin total da molécula em torno do eixo internuclear e $\Omega = \Lambda + \Sigma$ é o momento angular total em torno do eixo internuclear. A origem dessas regras vem da conservação de momento angular durante uma transição e de que o fóton tem um spin 1. Em relação a simetria, existem duas regras de seleção relacionadas a mudança de simetria. A primeira diz que para os termos Σ , somente as transições $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ e $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$ são permitidas. Na segunda, as únicas transições permitidas são as acompanhadas por uma mudança de paridade, ou seja, as transições $u \rightarrow g$ e $g \rightarrow u$ são permitidas, mas as transições $u \rightarrow u$ e $g \rightarrow g$ são proibidas.

A intensidade das transições eletrônicas depende do quanto uma transição é permitida ou proibida. Em moléculas, as transições eletrônicas ocorrem acompanhadas pela formação de um dipolo elétrico. Nas transições vibrônicas, a intensidade da transição é proporcional ao quadrado do módulo do elemento de matriz momento de dipolo da transição, $|M_{fi}|^2$, que é definido como:

$$M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{M} | \psi_i \rangle \quad (2.7.11)$$

em que \mathbf{M} é o operador momento de dipolo de transição e os subscritos f e i indicam, respectivamente, os estados final e inicial da molécula de um sistema qualquer.

A regra de seleção geral para as transições eletrônicas moleculares é a de que o elemento

de matriz momento de dipolo de transição deve ser diferente de zero:

$$M = \langle \psi_f | \mathbf{M} | \psi_i \rangle \neq 0 \quad (2.7.12)$$

Como em uma molécula o movimento vibracional é acoplado ao eletrônico, a expressão completa do momento de dipolo de transição deve levar em conta as funções vibracionais (ν). Deste modo, a regra de seleção para uma transição permitida vibronicamente é:

$$M = \langle \psi_f \nu_{v_f} | \mathbf{M} | \psi_i \nu_{v_i} \rangle \neq 0 \quad (2.7.13)$$

em que v_f e v_i são, respectivamente, os estados vibracionais final e inicial da transição vibrônica. Ao se negligenciar o movimento rotacional e as funções de spin, por uma questão de simplificação da expressão, e que não irá prejudicar a explanação do assunto, o elemento de matriz do momento de dipolo de transição pode ser reescrito como:

$$M_{fi} = S(\nu_{v_f} \nu_{v_i}) \langle \psi_f | \mathbf{M} | \psi_i \rangle \quad (2.7.14)$$

$$S(\nu_{v_f} \nu_{v_i}) = \langle \nu_{v_f} | \mathbf{M} | \nu_{v_i} \rangle \quad (2.7.15)$$

sendo o termo $S(\nu_{v'} \nu_{v''})$ chamado de Fator de Franck-Condon, que quantifica a sobreposição entre as funções vibracionais dos estados eletrônicos envolvidos na transição. Quanto maior a sobreposição dessas funções vibracionais, maior a intensidade da transição eletrônica.

Por esse trabalho estar interessado em transições proibidas por spin, vale lembrar que a restrição de spin, dada pela regra de seleção $\Delta S = 0$, é bastante severa. Essa regra vem do fato de que a integral de spin, $\langle \psi_f^{\text{spin}} | \psi_i^{\text{spin}} \rangle$, advinda do elemento de matriz do momento de dipolo de transição, se anula quando os spins são distintos. Essa regra exerce uma influência muito grande na intensidade das transições, bem como no tempo de vida dos estados excitados. O acoplamento spin-órbita, que é maior quanto maior a carga dos núcleos da molécula, relaxa essa regra, pois promove uma mistura entre os momentos angulares orbitais e de spin, acoplando o spin na integral do momento de dipolo

de transição.

2.7.4 Regras de Wigner–Witmer

O conhecimento prévio dos estados eletrônicos das espécies estudadas são de suma importância para definir a metodologia dos cálculos e interpretação dos resultados. As regras de Wigner–Witmer são usadas para prever os estados moleculares que seriam formados a partir da combinação dos momentos angulares orbitais L_1 e L_2 e momentos de spin S_1 e S_2 dos átomos (1 e 2) separados. Além disso, essas regras permitiram associar os estados moleculares aos canais atômicos de dissociação.

No limite de dissociação adiabático não relativístico, quando o acoplamento spin-órbita é fraco, consideremos dois átomos diferentes (molécula diatômica heteronuclear) afastados o suficiente para não haver interação entre eles. Quando os átomos começam a se aproximar adiabaticamente, surge um campo elétrico na direção do eixo internuclear que produz uma quantização espacial dos momentos angulares L_1 e L_2 em relação ao eixo, com componentes M_{L_1} e M_{L_2} . A união destes gera um momento angular orbital resultante sobre o eixo internuclear dado por $M_{L_1} + M_{L_2}$, sendo o número quântico de momento angular molecular, Λ , dado por:

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}| \quad (2.7.16)$$

Os valores de $\Lambda \neq 0$ são duplamente degenerados e o número de ocorrência de cada valor de Λ segue de acordo com a lista a seguir ($L_1 \geq L_2$):

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

Para cada momento angular orbital resultante obtido, Λ , também são geradas multiplicidades de spin eletrônico moleculares, que, considerando um acoplamento spin órbita fraco e um campo elétrico axial não influencie no spin, podem ser gerados pelo acopla-

mento dos números quânticos de spin S_A e S_B através das regras de adição de momento angular:

$$\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B \quad (2.7.17)$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2| \quad (2.7.18)$$

Como exemplo, encontraremos os estados do CH^+ . Consideremos os átomos $\text{C}(^2\text{P}^\circ)$ e $\text{H}(^2\text{S})$ como sendo 1 e 2, respectivamente. Ao se aproximarem adiabaticamente terão $L_1 = 1$ e $L_2 = 0$, portanto, $M_{L_1} = -1, 0, 1$ e $M_{L_2} = 0$.

Somando-se M_{L_1} e M_{L_2} ($-1 + 0 = -1$, $0 + 0 = 0$ e $1 + 0 = 1$) encontra-se todos os valores de Λ , sendo, $\Lambda = 0$ (Σ - entrada 0) e $\Lambda = 1$ (Π - entradas -1 e 1). Para o estado Σ , deve-se verificar se ele é simétrico ou antissimétrico em relação aos planos de reflexão vertical (σ_v), ou seja se ele é Σ^+ ou Σ^- . Quando o número de estados Σ for par, metade deles serão Σ^+ e a outra metade Σ^- , já quando o número de estados Σ for ímpar, o estado excedente será Σ^+ se $L_1 + L_2 + p_1 + p_2$ for par e Σ^- se for ímpar, em que p_i é a paridade dos estados atômicos. Como $\text{C}(^2\text{P}^\circ)$ é ímpar e $\text{H}(^2\text{S})$ é par, a soma $L_1 + L_2 + p_1 + p_2$ é $0 + 1 + \text{ímpar} + \text{par} = \text{par}$, ou seja, o estado será Σ^+ . Sendo assim, os estados moleculares gerados serão $\Sigma^+(1)$ e $\Pi(1)$, sendo o número entre parêntese a quantidade de vezes que o termo aparece.

Para definir a multiplicidade de spin dos estados moleculares encontrados, soma-se os números quânticos de spin S_1 e S_2 segundo as regras de adição de momento angular já mencionadas. Sendo $S_1 = \frac{1}{2}$ e $S_2 = \frac{1}{2}$, os valores de S serão: $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ ($2S + 1 = 3$ - tripleto) e $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ ($2S + 1 = 1$ - singlete). Dessa forma os estados moleculares referentes ao canal de dissociação $\text{C}(^2\text{P}^\circ) + \text{H}(^2\text{S})$ serão $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^3\Sigma^+$ e $^3\Pi$.

Para as demais moléculas, os termos espectroscópicos dos átomos separados e os termos gerados usando as regras de Wigner-Witmer são:

| Termo dos átomos | Termos das moléculas |
|--|---|
| $\text{C}^+ (^2\text{P}^\circ) + \text{F} (^2\text{P}^\circ)$ | $^1\Sigma^+(2), ^1\Sigma^-, ^1\Pi(2), ^1\Delta, ^3\Sigma^+(2), ^3\Sigma^-, ^3\Pi(2), ^3\Delta$ |
| $\text{C}^+ (^2\text{P}^\circ) + \text{Cl} (^2\text{P}^\circ)$ | $^1\Sigma^+(2), ^1\Sigma^-, ^1\Pi(2), ^1\Delta, ^3\Sigma^+(2), ^3\Sigma^-, ^3\Pi(2), ^3\Delta$ |
| $\text{C}^+ (^2\text{P}^\circ) + \text{Br} (^2\text{P}^\circ)$ | $^1\Sigma^+(2), ^1\Sigma^-, ^1\Pi(2), ^1\Delta, ^3\Sigma^+(2), ^3\Sigma^-, ^3\Pi(2), ^3\Delta$ |
| $\text{C} (^3\text{P}) + \text{I}^+ (^3\text{P})$ | $^1\Sigma^+(2), ^1\Sigma^-, ^1\Pi(2), ^1\Delta, ^3\Sigma^+(2), ^3\Sigma^-, ^3\Pi(2), ^3\Delta, ^5\Sigma^+(2), ^5\Sigma^-, ^5\Pi(2), ^5\Delta$ |

Quando o desdobramento spin-órbita dos estados atômicos separados é grande o su-

ficiente para ser comparável à separação energética entre os estados $(L_1, S_1) + (L_2, S_2)$ é necessário um tratamento com correções adiabáticas relativísticas, correlacionando os momentos angulares eletrônicos totais de cada átomo. Neste caso, os estados eletrônicos serão representados pelos número quântico Ω , definido como:

$$|\Omega| = |M_{J_1} + M_{J_2}| \quad (2.7.19)$$

Os $2J_1 + 1$ componentes M_{J_1} ($-J_1 \leq M_{J_1} \leq J_1$) do átomo 1 são desdobrados pelo campo elétrico axial do átomo 2 e vice-versa. O momento angular eletrônico total de um átomo (J) é obtido somando-se os momentos angulares orbital e de spin dos elétrons. Para esses casos, novos termos relativísticos são usados para designar os estados. Para isso obtém-se novas representações de grupos de ponto que associam as representações irreduzíveis com as designações relativísticas. Para mais detalhes consulte a referência70.

Capítulo 3

Metodologia

Estrutura Eletrônica

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o pacote de programas *ab initio* MOLPRO [71]. Devido a restrição do MOLPRO de usar apenas grupos de ponto abelianos, o grupo de ponto utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica foi o C_{2v} , subgrupo do grupo de ponto $C_{\infty v}$, que contém representações irreduzíveis $A_1/B_1/B_2/A_2$. Para construção das CEP calculou-se 33 pontos *ab initio* para cada molécula. Cada ponto foi calculado seguindo três passos. Primeiramente um cálculo Hartree–Fock foi usado para gerar uma função de onda inicial de configuração única para o estado fundamental das moléculas. A seguir, um cálculo CASSCF [72–74] obtém a função de onda multiconfiguração. O espaço ativo usado foi o de valência completo (1s do H, 2s2p do F e do C, 3s3p do Cl, 4s4p do Br, 5s5p do I) mais 3 orbitais com simetria a_1 , b_1 e b_2 , respectivamente, exceto para o CH^+ , onde apenas foi considerado o espaço ativo de valência completo. Estes espaços ativos resultam em 3 orbitais com simetria a_1 , 1 com simetria b_1 e 1 com simetria b_2 para CH^+ , e 5 orbitais com simetria a_1 , 3 com simetria b_1 e 3 com simetria b_2 para CF^+ e CCl^+ , CBr^+ e CI^+ . Por fim, para obter os efeitos da correlação dinâmica, é feito um cálculo com o método MRCI contraído internamente (icMRCI - *internally contracted* MRCI) [75, 76], com correção de Davidson (+Q) [77].

Foram escolhidos conjuntos de bases consistentes com a correlação desenvolvido por Dunning e colaboradores [58–69]. Para o H, o conjunto de bases com adição de funções difusas aug-cc-pVnZ, para C, F e Cl um conjunto de bases da mesma família com adição de funções para o cálculo da correlação caroço valência aug-cc-pwCVnZ, por fim, para os átomos mais pesados, Br e I, o conjunto de bases aug-cc-pwCVnZ-PP, que trata os elétrons do caroço interno ([Ne] para Br e [Ar]3d¹⁰ para I) através de um pseudopotencial relativístico [78]. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com bases quadrupla-zeta, $n = Q$, e quádrupla-zeta, $n = 5$. As dimensões das funções de onda MRCI

para cada molécula, em cada conjunto de base utilizado, estão descritas na Tabela 3.1. A tabela mostra o número de CSF para função de onda completa e contraída. Nesta abordagem do MRCI, o uso de contração interna, conforme implementado no conjunto de programas MOLPRO, reduziu significativamente a dimensão das funções de onda.

Tabela 3.1: Número de CSFs para as funções de onda MRCI, contraídas e não contraídas, nos conjuntos de base quádrupla zeta e quádrupla zeta para os estados singlete e tripleto.

| | aVQZ | | aV5Z | |
|------------------|---|---|---|---|
| | Singlete (A_1) (cont./não cont.) | Tripleto (B_1 e B_2) (cont./não cont.) | Singlete (A_1) (cont./não cont.) | Tripleto (B_1 e B_2) (cont./não cont.) |
| CH ⁺ | 74841/74841 | 47800/96014 | 213954/213954 | 136502/279189 |
| CF ⁺ | 4584884/442330736 | 7561062/825024314 | 8560004/1277627360 | 13622526/2384529230 |
| CCl ⁺ | 5124629/537175846 | 8405185/1002082836 | 9527946/1522020136 | 15054352/2840907840 |
| CBr ⁺ | 5865229/677957088 | 9551589/1264914846 | 10910395/1892972338 | 17074547/3533637134 |
| CI ⁺ | 5946535/694018024 | 9676241/1294889678 | 10910395/1892972338 | 17074547/3533637134 |

Os efeitos do acoplamento spin-órbita foram introduzidos usando o operador completo de Breit–Pauli de acordo com a aproximação dos estados interagentes [79]. Deve-se notar que os cálculos spin-órbita aqui realizados são limitados às interações apenas entre os dois primeiros estados eletrônicos ($^1\Sigma^+$ e $^3\Pi$). Um tratamento mais acurado para os efeitos spin-órbita no estado $^3\Pi$ deveria incluir outros estados interagentes. Outras propriedades das moléculas, como momento de dipolo elétrico e momento de quadrupolo elétrico, foram calculados usando o mesmo nível de teoria.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com bases atômicas de dois tamanhos, deste modo, pôde-se estimar o limite CBS para os valores das energias eletrônicas, spin-órbita e dos momentos de dipolo das moléculas através de um esquema de dois pontos [80, 81].

$$E_{\text{CBS}} = \frac{n^3 E_n - m^3 E_m}{n^3 - m^3} \quad (3.0.1)$$

$$\mu_{\text{CBS}} = \frac{n^3 \mu_n - m^3 \mu_m}{n^3 - m^3} \quad (3.0.2)$$

Estrutura Vibrorotacional

Os níveis vibrorotacionais dos estados eletrônicos estudados, bem como os FFC das transições entre os estados $a^3\Pi_1 \rightarrow ^1\Sigma_0^+$ e os coeficientes de Einstein de emissão espontânea

(A) foram determinados pela solução numérica, através do método Numerov–Cooley [82], da equação de Schrodinger unidimensional nuclear usando o programa LEVEL16 [83].

As constantes espectroscópicas foram calculadas usando o método dos mínimos quadrados. Primeiro, ajustou-se os níveis vibracionais, com $J = 0$, e suas devidas energias calculados pelo LEVEL através do polinômio abaixo para encontrar ω_e e $\omega_e x_e$.

$$\tilde{G}(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.0.3)$$

Em seguida utilizando os valores de B_v , fornecidos pelo LEVEL, fez-se um ajuste para encontrar B_e e α_e .

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.0.4)$$

A energia de dissociação, D_e , de cada um dos íons moleculares, para cada estado eletrônico, foi calculada pelo método de Birg-Sponer [45].

O tempo de vida radiativo dos níveis vibracionais do estado fundamental e do estado excitado foram calculados omitindo-se a estrutura rotacional, o que não prejudica a discussão sobre qual a melhor molécula, dentre as estudadas, para realizar o resfriamento a laser e a medição da variação de μ .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Todas as moléculas estudadas neste trabalho possuem a transição entre o estado eletrônico fundamental e o primeiro excitado, $X^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$, como transição mais promissora para um ciclo de resfriamento a laser. Todavia, a transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ é proibida por spin, sendo parcialmente relaxada devido ao acoplamento spin-órbita. Deste modo os desdobramentos spin-órbita dos estados eletrônicos tiveram de ser considerados neste estudo. Sendo assim, para cada molécula estudada foram feitos cálculos de momento de transição entre seus estados Ω . Por usar apenas dois estados na aproximação dos estados interagentes, o desdobramento spin-órbita do estado $a^3\Pi$ não é tão bem descrito, acarretando apenas na obtenção dos valores de momento de transição da transição $X^1\Sigma_0^+ \rightarrow ^3\Pi_{0+}$ pelo Molpro. Sendo assim, a discussão deste trabalho será pautada nesta transição e, para o estado excitado, serão comparados os valores das constantes espectroscópicas do estado $a^3\Pi_{0+}$ com os valores experimentais encontrados na literatura.

4.1 Curvas de energia potencial, constantes espectroscópicas e fatores de Franck–Condon

4.1.1 CH^+

A Figura 4.1 apresenta as duas primeiras CEP de menor energia, bem como os desdobramentos spin-órbita do estado excitado ($^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$) do íon molecular CH^+ . Nota-se uma descrição suave das CEP desse íon molecular. Para ambas as CEP, do estado fundamental e excitado, tanto o poço do potencial quanto a região de dissociação não apresentam anomalias. Os desdobramentos da CEP do estado excitado mostram o fraco acoplamento spin-órbita do CH^+ , com uma variação de energia de menos de 40 cm^{-1} entre o estado mais alto, $^3\Pi_2$, e o mais baixo, $^3\Pi_{0-}$, sendo que os estados mais baixos em energia, $^3\Pi_{0-}$ e $^3\Pi_{0+}$, possuem mínimo de energia praticamente coincidentes. Como a carga nuclear do H é pequena, o fraco acoplamento spin-órbita dessa molécula era esperado.

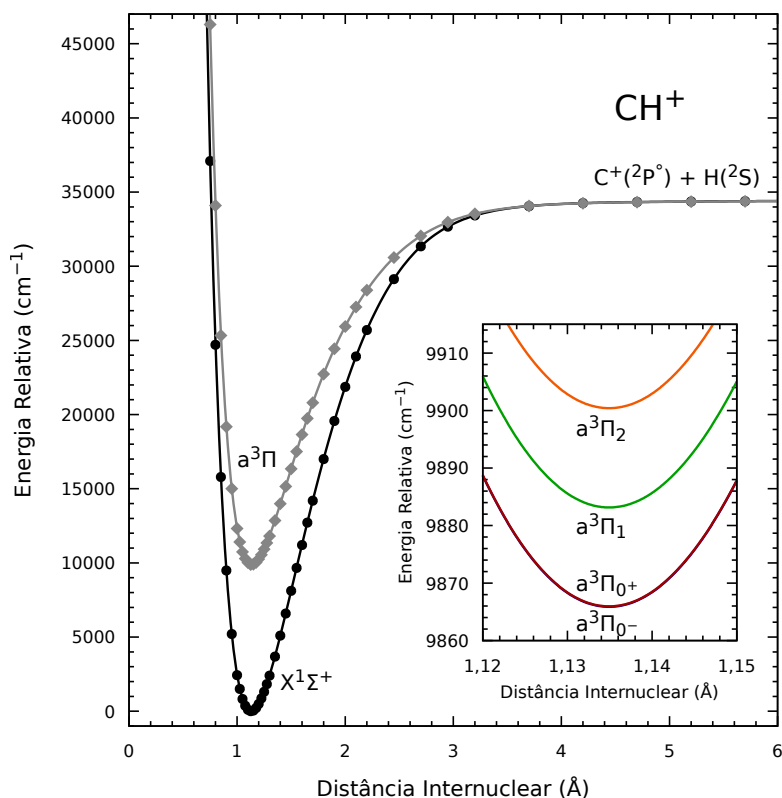


Figura 4.1: Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CH^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0^-}$, $^3\Pi_{0^+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$.

As constantes espectroscópicas calculadas (Tabela 4.1) para o CH^+ mostram que o nível de teoria utilizado descreveu muito bem as CEP, pois apresentam plena concordância com os resultados experimentais buscados na literatura. A maioria das constantes estão dentro da precisão química (cerca de $\pm 350\text{ cm}^{-1}$ para energias relativas, $\pm 0,005\text{ \AA}$ para distâncias de equilíbrio e $\pm 15\text{ cm}^{-1}$ para frequências vibracionais). No estado eletrônico fundamental, as constantes espectroscópicas apresentaram ótima concordância com os valores experimentais.

Para o estado fundamental, a distância de equilíbrio, R_e , se diferencia por $0,0024\text{ \AA}$ das referências experimentais, ficando dentro da precisão química. As constantes vibracionais harmônica e anarmônica (primeira) tiveram, respectivamente, um erro de $5,7\text{ cm}^{-1}$ e $0,093\text{ cm}^{-1}$ com respeito a referência experimental, valores dentro da precisão química. As constantes rotacionais, B_e e α_e também estão dentro da precisão química com erro de $0,0073\text{ cm}^{-1}$ e $0,0131\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A energia de dissociação, D_e , calculada, se comparada a referência [84], apresenta cerca de 4091 cm^{-1} de erro, porém, com apenas 16

cm^{-1} de diferença, está dentro da precisão química quando comparado a referência [85], que trás um valor de D_e mais confiável por ser um ajuste de vários valores experimentais diferentes.

A comparação das constantes espectroscópicas do estado excitado, $a^3\Pi_{0+}$, também estão todas dentro da precisão química. A R_e apresenta erro de 0,0001 Å, as constantes vibracionais harmônica e anarmônica (primeira) apresentam erro de 0,3 cm^{-1} e 0,75 cm^{-1} respectivamente. As constantes rotacionais B_e e α_e se diferem, respectivamente, 0,005 cm^{-1} Ref. 86 (0,037 cm^{-1} - Ref. 87) e 0,192 cm^{-1} Ref. 86 (0,262 cm^{-1} - Ref. 87). Por fim, a energia de dissociação do estado excitado variou 4 cm^{-1} em relação ao valor experimental. Não foi encontrado energia de excitação eletrônica experimental para comparação com os dados calculados.

Tabela 4.1: Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CH^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura.

| Estado | T_e/cm^{-1} | $R_e/\text{Å}$ | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | α_e/cm^{-1} | D_e/cm^{-1} | Ref. |
|-----------------|----------------------|----------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|------|
| $X^1\Sigma_0^+$ | 0 | 1,1292 | 2858,1 | 60,12 | 14,226 | 4,9541 | 34379 | |
| $a^3\Pi_{0-}$ | 9865,9 | 1,1349 | 2685,5 | 79,31 | 14,085 | 6,2907 | 24554 | |
| $a^3\Pi_{0+}$ | 9865,9 | 1,1349 | 2685,5 | 79,31 | 14,085 | 6,2920 | 24554 | |
| $a^3\Pi_1$ | 9883,1 | 1,1349 | 2685,5 | 79,31 | 14,085 | 6,2913 | 24539 | |
| $a^3\Pi_2$ | 9900,4 | 1,1349 | 2685,6 | 79,33 | 14,085 | 6,2917 | 24542 | |
| $X^1\Sigma^+$ | 0 | | 2857,6 | 59,32 | 14,177 | 4,939 | | [88] |
| $X^1\Sigma^+$ | 0 | 1,1309 | 2857,6 | 59,32 | 14,177 | 4,947 | 38470 | [84] |
| $X^1\Sigma^+$ | 0 | 1,1285 | | | | | 34363 | [85] |
| $a^3\Pi$ | | 1,1348 | 2685,8 | 80,06 | 14,08 | 6,1 | | [86] |
| $a^3\Pi$ | | | | | 14,048 | 6,03 | 24538 | [87] |

Observando as constantes do CH^+ , nota-se uma semelhança muito grande entre os valores de R_e , ω_e e $\omega_e x_e$ do estado eletrônico fundamental e excitado. Essa semelhanças indicam que as respectivas CEP são muito parecidas próximo ao poço do potencial, e, por isso, a sobreposição das funções de onda vibracionais entre ambas é grande nessa região. Essa grande sobreposição se traduz em FFC diagonais, como mostrado na figura 4.2.

A figura 4.2 apresenta os FFC entre os 20 níveis vibracionais calculados do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais calculados do estado $a^3\Pi_{0+}$. Nessa figura, o tamanho dos círculos indicam os valores dos FFC. Quanto maior o círculo, mais próximo de 1 será o valor do FFC, e quanto menor o círculo mais próximo de 0 será o valor do FFC. Percebe-se pela figura que os FFC são diagonais até v igual a 5, que, para a CEP do estado

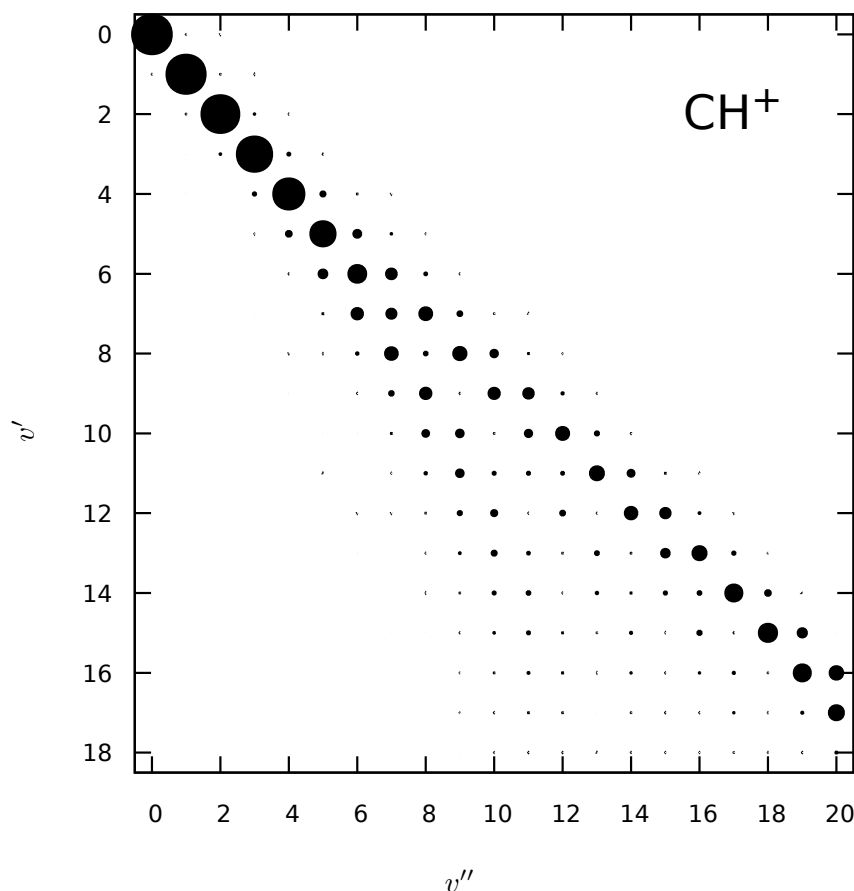


Figura 4.2: Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CH^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor o valor do FFC.

fundamental, representa cerca de 40% de sua energia total, ou seja, mesmo moléculas com excitação alta podem entrar no ciclo de resfriamento a laser.

A transição mais importante no resfriamento a laser é a $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$, visto que a maior população de moléculas estariam no nível vibracional fundamental. A figura 4.3 apresenta com mais detalhes os FFC dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$ e $v'' = 2$ do estado eletrônico fundamental para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado. Observa-se que a transição $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ possui FFC muito próximo de 1, enquanto para as demais transições os FFC se aproximam de 0. Com base nesses dados podemos apontar que o íon molecular CH^+ apresenta FFC que viabilizam o processo de resfriamento a laser.

Para entender os FFC diagonais do CH^+ , deve-se olhar para a configurações eletrônicas do estado fundamental e excitado do CH^+ . Essas configurações foram obtidas pelo cálculo CASSCF. Elas mostram uma configuração de maior peso para o estado fundamental, 93%

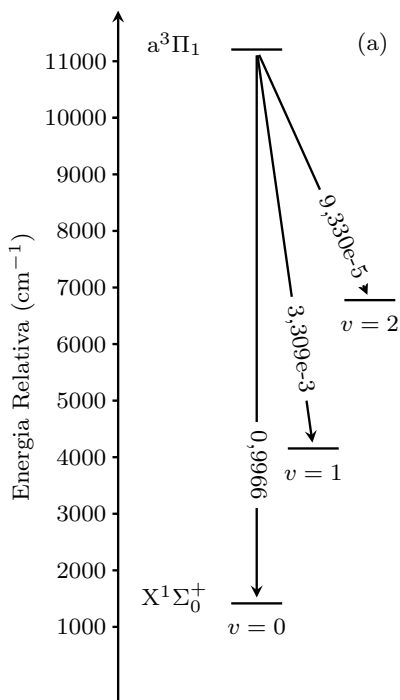


Figura 4.3: Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$ e $v'' = 2$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, para o íon molecular CH^+ .

do peso da função de onda multiconfiguracional, e uma para o estado excitado de peso 97% na função de onda multiconfiguracional. Os orbitais de valência dessas configurações são descritos no esquema a seguir.

$$\begin{array}{l} {}^1\Sigma^+: \quad \sigma^2 \quad \sigma^2 \\ {}^3\Pi: \quad \sigma^2 \quad \sigma^\alpha \quad \pi^\alpha \end{array}$$

Os dois orbitais σ de valência, nas duas configurações eletrônicas, (estado fundamental e excitado) são respectivamente referentes as contribuições dos orbitais $[2s(\text{C}) + 1s(\text{H}) + 2p_z(\text{C})]$ e $[2p_z(\text{C}) + 2s(\text{C}) + 1s(\text{H})]$, em que os orbitais atômicos estão em ordem crescente de contribuição para o orbital molecular. Já o orbital π da configuração do estado excitado é referente ao orbital $2p_x(\text{C})$. Percebe-se que a ligação química entre C e H ocorre principalmente entre os orbitais $2s(\text{C})$ e $1s(\text{H})$ e a excitação eletrônica se dá entre os orbitais $2p_z(\text{C})$ e $2p_x(\text{C})$, que não contribuem muito para a ligação química, ou seja, a ligação se dá entre orbitais com características não ligante, que não alteram muito a distância de equilíbrio da molécula [30, 38] e, por isso, contribui para FFC diagonais.

4.1.2 CF⁺

As CEP do estado eletrônico fundamental e primeiro estado eletrônico excitado, juntamente com os desdobramentos spin-órbita do estado excitado, do íon molecular CF⁺ estão apresentadas na figura 4.4. Pode-se observar que as CEP foram bem descritas pelo nível de teoria adotado. A região do poço do potencial de ambas, que é a mais importante para este estudo, apresenta suavidade. A região repulsiva também apresenta uma descrição suave e sem anomalias. A região dissociativa apresenta uma pequena subida abrupta de energia próxima aos 4 Å de distância entre os átomos C e F, mas que não interfere nos estudos por estar distante da região de interesse. O desdobramento spin-órbita do estado excitado aumenta em relação ao CH⁺, como era esperado, devido ao aumento da carga nuclear do elemento ligado ao C. Todavia a separação entre os estados Ω continuam pequenas, com apenas 100 cm⁻¹ entre os extremos a³ Π_{0-} e a³ Π_2 , e os estado mais baixos em energia, ³ Π_{0-} e ³ Π_{0+} , possuem mínimo de energia praticamente coincidentes.

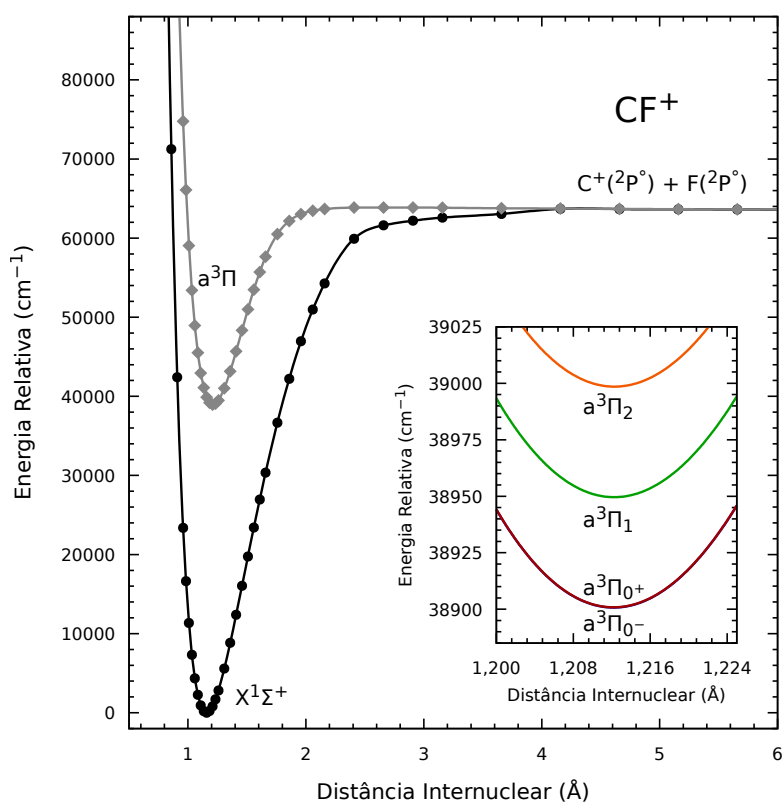


Figura 4.4: Curvas de energia potencial dos estados X¹Σ⁺ e a³Π da molécula CF⁺ e desdobramentos spin-órbita ³Π₀₋, ³Π₀₊, ³Π₁ e ³Π₂.

As constantes espectroscópicas calculadas referentes ao CF⁺ são apresentadas na ta-

bela 4.2. Em relação ao estado eletrônico fundamental, todas as constantes espectroscópicas estão dentro da precisão química. R_e se distancia 0,0024 Å em relação ao valor experimental da literatura. ω_e e $\omega_e x_e$ se distanciam, respectivamente, 5,7 cm^{-1} e 0,093 cm^{-1} em relação a literatura. As constantes rotacionais, B_e e α_e , variaram 0,0073 cm^{-1} e 0,0131 cm^{-1} (0,0261 cm^{-1} - referência 89), respectivamente. D_e se distanciou 234 cm^{-1} do valor encontrado na literatura [90]. Por fim, T_e difere 217 cm^{-1} da referencia experimental 90.

Não há muitos dados experimentais do estado excitado $a^3\Pi$ do íon molecular CF^+ para comparar com os valores calculados, apenas R_e e T_e . Há uma discordância de 0,0576 Å entre os valores de R_e calculado e experimental da literatura, o que coloca tal dado fora da precisão química, porém o dado experimental é antigo, podendo tal discrepância ser devido a erros experimentais, visto que o estado fundamental concorda muito bem com os dados experimentais da literatura e para ele utilizou-se o mesmo nível de teoria que no excitado. A energia de excitação eletrônica calculada diverge 217 cm^{-1} do valor experimental calculado, estando dentro da precisão química.

Tabela 4.2: Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CF^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura.

| Estado | T_e/cm^{-1} | $R_e/\text{Å}$ | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | α_e/cm^{-2} | D_e/cm^{-1} | Ref. |
|-----------------|----------------------|----------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|------|
| $X^1\Sigma_0^+$ | 0 | 1,1567 | 1787,0 | 13,137 | 1,7131 | 1,8689 | 63213 | |
| $a^3\Pi_{0-}$ | 38901 | 1,2122 | 1612,3 | 14,781 | 1,5600 | 1,8401 | 24746 | |
| $a^3\Pi_{0+}$ | 38901 | 1,2122 | 1612,4 | 14,825 | 1,5600 | 1,8401 | 24746 | |
| $a^3\Pi_1$ | 38950 | 1,2122 | 1612,0 | 14,851 | 1,5598 | 1,8406 | 24218 | |
| $a^3\Pi_2$ | 38998 | 1,2123 | 1611,5 | 14,798 | 1,5597 | 1,8423 | 24695 | |
| $X^1\Sigma^+$ | 0 | 1,1543 | 1792,7 | 13,23 | 1,7204 | 1,882 | 62979 | [90] |
| $X^1\Sigma^+$ | 0 | 1,1543 | | | 1,7204 | 1,895 | | [89] |
| $a^3\Pi$ | 39118 | 1,234 | | | | | | [91] |

Analisando as constantes espectroscópicas do CF^+ , nota-se que mesmo ω_e e $\omega_e x_e$ tendo valores muito próximos entre os estados fundamental e excitado, o valor de R_e se distancia muito, gerando, como iremos mostrar, FFC não diagonais. No caso ideal, de FFC perfeitamente diagonais, um único laser é necessário no resfriamento, uma diferença de apenas 5% nos comprimentos da ligação entre o estado fundamental e excitado requer de quatro a sete lasers [32]. Essa diferença no CF^+ é de 4,58%.

A figura 4.5 apresenta os FFC entre os 20 primeiros níveis vibracionais calculados

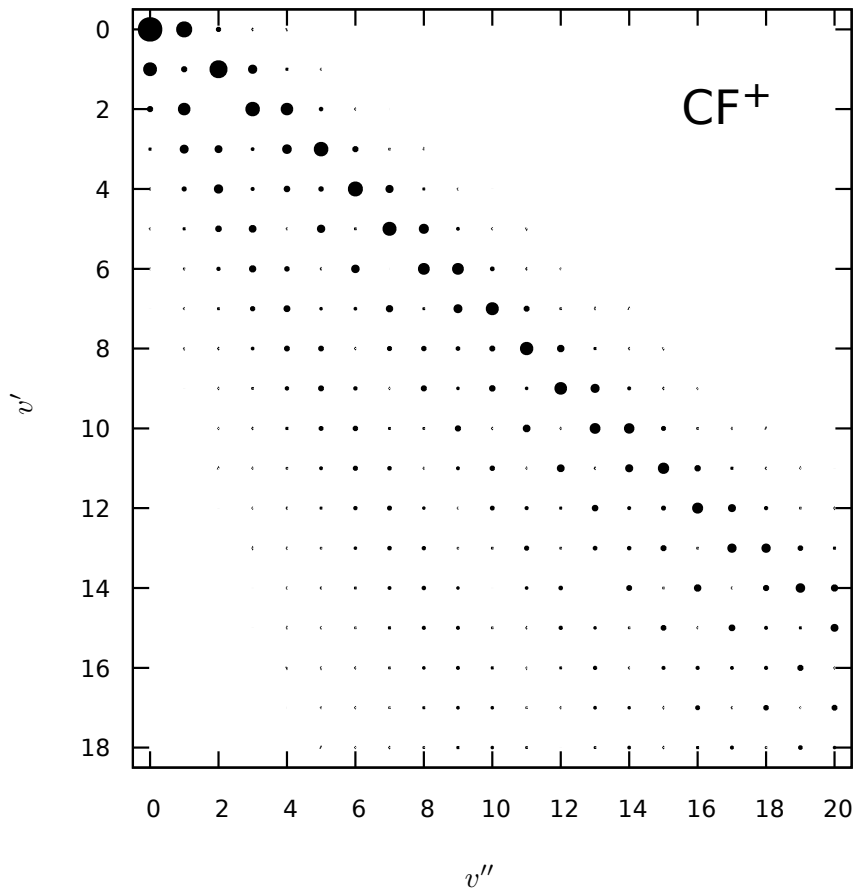


Figura 4.5: Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CF^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor o valor do FFC.

do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 primeiros níveis vibracionais calculados do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CF^+ , sendo que, quando maior o círculo, mais próximo de 1 será o valor do FFC, e quanto menor o círculo, mais próximo de zero será o valor do FFC. Nesta figura constata-se que há uma grande dispersão dos valores dos FFC nas transições $v'' = 0 \rightarrow v' = n$, sendo $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Como já foi mencionado, a diferença de 4,58% no R_e dessa molécula é o que resulta em FFC não diagonais.

As transições $v'' = 0 \rightarrow v' = 0, 1, 2, 3$, são mostradas com mais detalhes na figura 4.6. É possível verificar que há uma dispersão dos FFC nas transições $v'' = 0 \rightarrow v' = 0, 1, 2, 3$ que levam a múltiplos caminhos de decaimento, o que inviabiliza o processo de resfriamento a laser por se fazer necessário o espalhamento de mais fótons através de lasers de *repumping* adicionais.

Analisando a configuração eletrônica do CF^+ obtida pelo cálculo CASSCF, pode-se

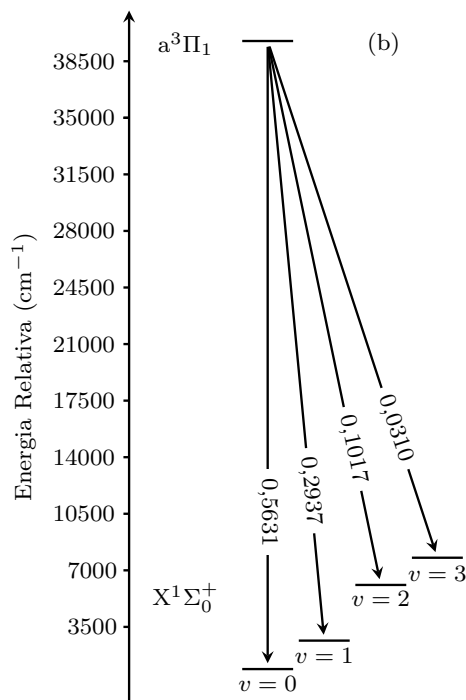
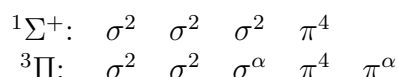


Figura 4.6: Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_0^+$, do íon molecular CF^+ .

verificar uma configuração de maior peso para o estado fundamental, 92% do peso da função de onda multiconfiguracional. Para o estado excitado também é observada uma configuração de maior peso, 95%, na função de onda multiconfiguracional. Os orbitais de valência dessas configurações são descritos no esquema a seguir.



O primeiro orbital σ de valência é referente ao orbital atômico $2s(F)$. Os demais dois orbitais σ de valência são respectivamente referentes as contribuições dos orbitais $[2p_z(F) + 2s(C) + 2p_z(C)]$ e $[2s(C) + 2p_z(C) + 2p_z(F)]$, já o orbital π é referente as contribuições dos orbitais atômicos $[2p_x(F) + 2p_x(C); 2p_y(F) + 2p_y(C)]$ em que os orbitais atômicos estão em ordem crescente de contribuição para o orbital molecular. No estado excitado um orbital π adicional aparece ocupado por 1 elétron de spin α , e tem a seguinte contribuição de orbitais atômicos $[2p_x(C) + 2p_x(F)]$. A transição eletrônica se dá entre o segundo orbital σ de valência, $[2s(C) + 2p_z(C) + 2p_z(F)]$, que tem um maior caráter não ligante por ter pouca contribuição do F, e o orbital π de contribuição $[2p_x(C) + 2p_x(F)]$, que

contém características ligantes e altera a distância de equilíbrio da molécula [30, 38] o suficiente para gerar FFC não diagonais.

4.1.3 CCl⁺

As duas primeiras CEP de menor energia, bem como os desdobramentos spin-órbita do estado excitado ($^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$) do íon molecular CCl⁺ estão exibidos na Figura 4.7. Estas CEP também apresentaram descrição suave na região próxima ao poço do potencial. A região repulsiva também exibe descrição suave. Contudo, a um segundo poço de potencial aparece no começo da região dissociativa no estado $a^3\Pi$. Esse poço provém de um cruzamento evitado com outro estado $^3\Pi$, que já foi observado em outros trabalhos do CCl⁺ [46]. Os desdobramentos da CEP do estado excitado mostram um aumento significativo do acoplamento spin-órbita em relação aos íon moleculares discutidos anteriormente. Há uma variação de energia de mais de 200 cm^{-1} entre o estado mais alto, $^3\Pi_2$, e o mais baixo, $^3\Pi_{0-}$. Os estado mais baixos em energia, $^3\Pi_{0-}$ e $^3\Pi_{0+}$, continuam possuindo mínimo de energia visualmente coincidentes, porém é possível notar um começo de separação entre eles.

Com exceção de D_e , as constantes espectroscópicas calculadas para o estado eletrônico fundamental estão todas dentro de precisão química. A diferença entre os valores do R_e calculado e o experimental é de $0,0036\text{ \AA}$. As diferenças entre ω_e e $\omega_e x_e$ calculados e experimental são, respectivamente, $3,4\text{ cm}^{-1}$ e $0,082\text{ cm}^{-1}$. As constantes B_e e α_e calculadas diferem $0,00361\text{ cm}^{-1}$ e $0,0347\text{ cm}^{-1}$ dos valores experimentais, nessa sequência. Já o valor de D_e calculado não está dentro da precisão química quando comparado a referência, eles se diferem 496 cm^{-1} .

Não foram encontrados na literatura muitos dados experimentais do estado excitado, $a^3\Pi_{0+}$, apenas valores de T_e , ω_e e $\omega_e x_e$. Esses dados calculados se diferem, respectivamente, 186 cm^{-1} , $1,2\text{ cm}^{-1}$, $1,3044\text{ cm}^{-1}$ dos dados experimentais e estão dentro da precisão química.

A semelhança entre as constantes espectroscópicas R_e , ω_e e $\omega_e x_e$ dos estados eletrônicos fundamental e excitado evidenciam uma semelhança muito grande entre as respectivas CEP desses estados do íon molecular CCl⁺. Essa semelhança se acarreta uma

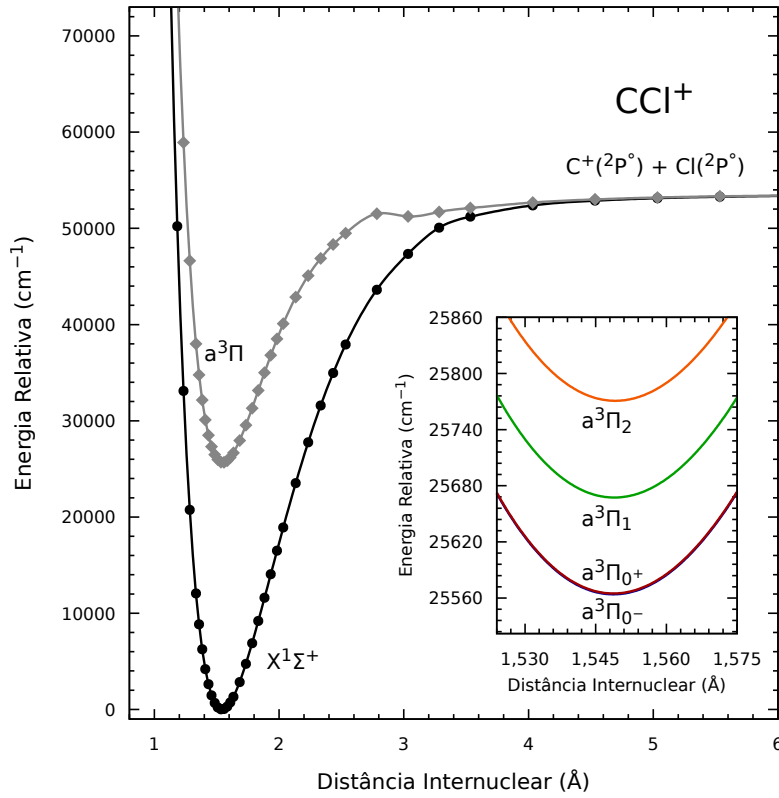


Figura 4.7: Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CCl^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_0^-$, $^3\Pi_0^+$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$.

Tabela 4.3: Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_0^-$, $a^3\Pi_0^+$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CCl^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura.

| Estado | T_e/cm^{-1} | $R_e/\text{\AA}$ | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | α_e/cm^{-3} | D_e/cm^{-1} | Ref. |
|-----------------|----------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|------|
| $X^1\Sigma_0^+$ | 0 | 1,5413 | 1174,3 | 6,6187 | 0,79433 | 6,4546 | 53391 | |
| $a^3\Pi_0^-$ | 25564 | 1,5487 | 1122,5 | 8,8066 | 0,78667 | 7,4989 | 28180 | |
| $a^3\Pi_0^+$ | 25565 | 1,5487 | 1122,5 | 8,8066 | 0,78667 | 7,4989 | 28477 | |
| $a^3\Pi_1$ | 25667 | 1,5489 | 1121,5 | 8,8244 | 0,78647 | 7,5103 | 28344 | |
| $a^3\Pi_2$ | 25771 | 1,5491 | 1120,5 | 8,8417 | 0,78626 | 7,5218 | 28446 | |
| $X^1\Sigma^+$ | 0 | 1,5377 | 1177,7 | 6,6475 | 0,79794 | 6,4893 | 52828 | [92] |
| $a^3\Pi_1$ | 25481 | | 1120,3 | 7,52 | | | | [93] |

grande sobreposição dessas CEP e, por consequência, das funções de onda de seus níveis vibracionais, originando FFC diagonais, como mostrado na figura 4.8.

Os FFC entre os 20 níveis vibracionais calculados do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais calculados do estado $a^3\Pi_0^+$ do íon molecular CCl^+ estão demonstrados na figura 4.8. Cada círculo na figura indica os valores dos FFC. Quanto maior o círculo, mais próximo de 1 será o valor do FFC, e quanto menor o círculo mais próximo de 0 será o valor do FFC. A figura retrata que tais FFC são diagonais até v igual a 6. Essa quantidade

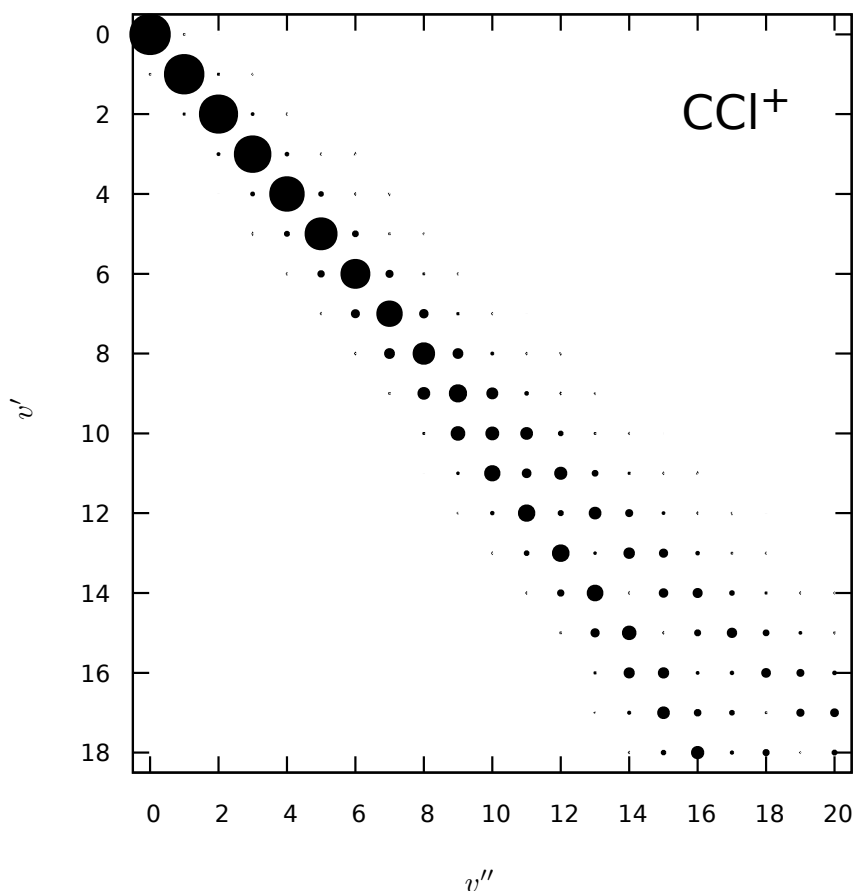


Figura 4.8: Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CCl^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor o valor do FFC.

de níveis vibracionais equivale a aproximadamente 14% de D_e do estado eletrônico fundamental, que significa que uma menor população de moléculas podem entrar no ciclo de resfriamento a laser, quando comparado ao CH^+ .

A figura 4.9 detalha os FFC dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$ e $v'' = 2$ do estado eletrônico fundamental para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado. É importante comparar os FFC dessas transições para certificar que não haja múltiplos caminhos de decaimento, assegurando a transição $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ como majoritária, já que esta é a mais importante nos ciclos de resfriamento a laser, uma vez que a maior população de moléculas estarão no nível vibracional fundamental. Nota-se que a transição $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ possui FFC muito próximo de 1, enquanto para as demais transições os FFC se aproximam de 0, diminuindo a quase zero a probabilidade de múltiplos caminhos de decaimento, e viabilizando o processo de resfriamento a laser para o CCl^+ .

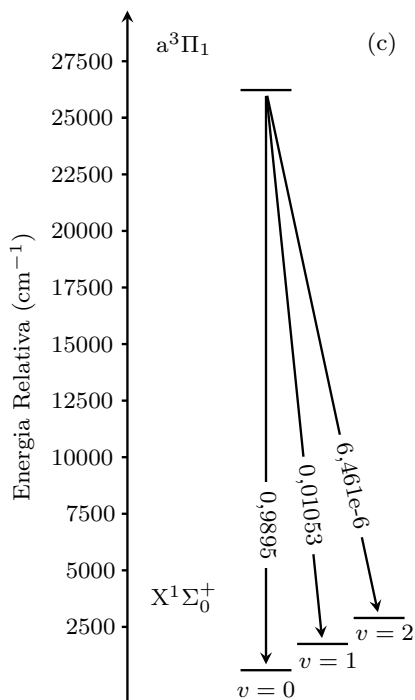
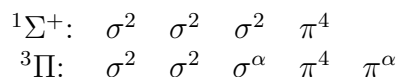


Figura 4.9: Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_0^+$, do íon molecular CCl^+ .

Os FFC diagonais do CCl^+ , são entendidos por suas configurações eletrônicas do estado fundamental e excitado. Examinando as configurações CASSCF obtidas nos cálculos, verifica-se uma configuração da função de onda multiconfiguracional de maior peso para o estado fundamental, 89%. A configuração eletrônica mais representativa do estado excitado tem 89% de peso, também, na função de onda multiconfiguracional. Os orbitais de valência dessas configurações são descritos no esquema a seguir.



Relacionando os orbitais moleculares com as contribuições dos orbitais atômicos, tem-se o seguinte: os três orbitais σ de valência, nas duas configurações eletrônicas, (estado fundamental e excitado) são respectivamente referentes as contribuições dos orbitais $[3s(\text{Cl}) + 2s(\text{C})]$, $[2s(\text{C}) + 3p_z(\text{Cl}) + 2p_z(\text{C})]$ e $[2s(\text{C}) + 2p_z(\text{C})]$, em que os orbitais atômicos estão em ordem crescente de contribuição para o orbital molecular. Os orbitais π são referentes a contribuição $[3p_x(\text{Cl}) + 2p_x(\text{C}); 3p_y(\text{Cl}) + 2p_y(\text{C})]$ e $[2p_x(\text{C})]$, com o último sendo ocupado apenas no estado excitado. A ligação química entre C e Cl ocorre princi-

palmente nos dois primeiros orbitais σ e no primeiro orbital π , onde é possível constatar contribuições dos orbitais de ambos os átomos. O último orbital σ , de onde o elétron excitado para formar o estado excitado, possui contribuições consideráveis apenas de orbitais do C, não tendo características de orbital ligante. O orbital π destino do elétron excitado também possui contribuições significativas apenas do orbital $2p_x$ do C, com característica antiligante. Como a transição entre esses orbitais quase não altera a distância de equilíbrio da molécula [30, 38], há uma grande contribuição para que os FFC desta transição sejam diagonais.

4.1.4 CBr⁺

As duas primeiras CEP de menor energia do íon molecular CBr⁺ bem como os desdobramentos spin-órbita do estado excitado (³ Π_{0-} , ³ Π_{0+} , ³ Π_1 e ³ Π_2) (Figura 4.10) são bem descritas pelo nível de teoria usado em todas as regiões, repulsiva, poço do potencial, região atrativa e região da dissociação. Assim como no CCl⁺, existe um segundo poço de potencial no começo da região dissociativa no estado a³ Π . A sua causa é a mesma que no CCl⁺, um cruzamento evitado com outro estado ³ Π [47]. Como a carga nuclear CBr⁺ tem um grande aumento em relação aos íons moleculares já apresentados, os desdobramentos da CEP do estado excitado são muito mais significativo devido a maior acentuação do acoplamento spin-órbita. Já é possível distinguir com clareza a separação dos estados ω a³ Π_{0-} e a³ Π_{0+} . A separação entre o estado mais alto, ³ Π_2 , e o mais baixo, ³ Π_{0-} é de aproximadamente 700 cm⁻¹.

Os dados experimentais encontrados na literatura para comparação das constantes espectroscópicas calculadas são poucos (ω_e e $\omega_e x_e$ e T_e), porém, com exceção de T_e do estado Ω a³ Π_1 , estão dentro da precisão química. Para a CEP do estado fundamental, ω_e e $\omega_e x_e$ calculados divergem, respectivamente, 1,02 cm⁻¹ e 0,1065 cm⁻¹ em relação aos dados experimentais.

A referência experimental do estado excitado considera o acoplamento spin-órbita e traz dados dos estados a³ Π_{0+} e a³ Π_1 . No estado a³ Π_{0+} , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados divergem, respectivamente, 0,97 cm⁻¹ e 0,8617 cm⁻¹ dos dados experimentais de referência. No estado a³ Π_1 , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados divergem, respectivamente, 2,96 cm⁻¹ e 3,4755 cm⁻¹.

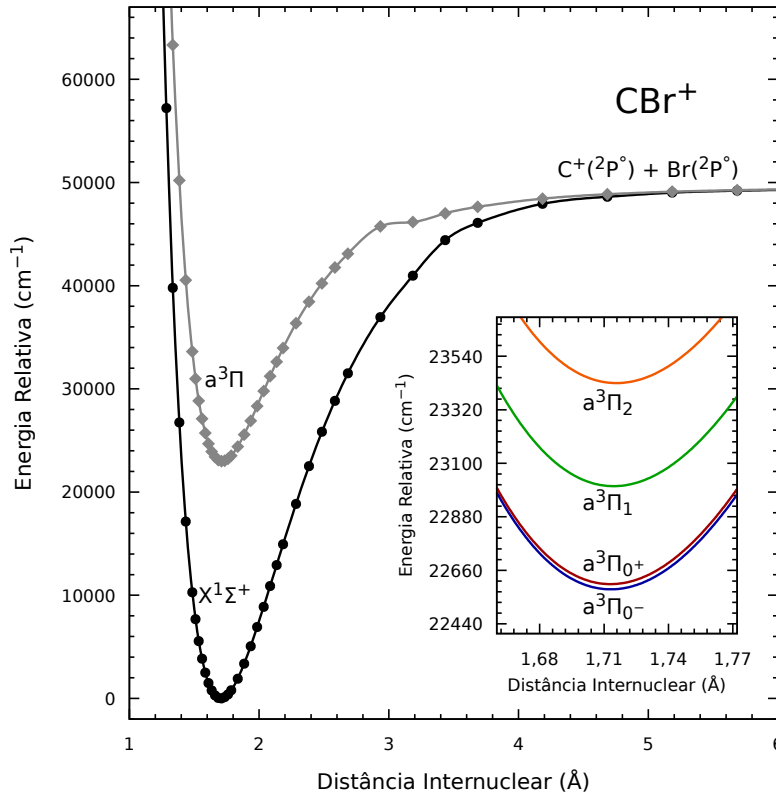


Figura 4.10: Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CBr^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0^-}$, $^3\Pi_{0^+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$.

Em relação a T_e , o estado $a^3\Pi_{0^+}$ se afasta 215 cm^{-1} do valor experimental, já o estado $a^3\Pi_1$, que está fora da precisão química, se afasta 557 cm^{-1} . Contudo, os dados experimentais de T_e parecem não estar condizentes, já que o estado $a^3\Pi_1$, que deveria ser mais alto em energia, possui T_e menor que a do estado $a^3\Pi_{0^+}$.

Tabela 4.4: Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0^-}$, $a^3\Pi_{0^+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CBr^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura.

| Estado | T_e/cm^{-1} | $R_e/\text{\AA}$ | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | α_e/cm^{-3} | D_e/cm^{-1} | Ref. |
|-----------------|----------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|------|
| $X^1\Sigma_0^+$ | 0 | 1,7043 | 954,98 | 4,8065 | 0,55722 | 4,0156 | 48537 | |
| $a^3\Pi_{0^-}$ | 22582 | 1,7131 | 904,73 | 6,9432 | 0,55148 | 4,9439 | 26115 | |
| $a^3\Pi_{0^+}$ | 22603 | 1,7130 | 905,03 | 6,9383 | 0,55154 | 4,9412 | 26689 | |
| $a^3\Pi_1$ | 23006 | 1,7144 | 900,14 | 7,0245 | 0,55063 | 4,9874 | 26733 | |
| $a^3\Pi_2$ | 23429 | 1,7158 | 895,50 | 7,1120 | 0,54976 | 5,0326 | 27373 | |
| $X^1\Sigma^+$ | 0 | | 956,0 | 4,7 | | | | [94] |
| $a^3\Pi_{0^+}$ | 22818 | | 906 | 7,8 | | | | [95] |
| $a^3\Pi_1$ | 22449 | | 903,1 | 10,5 | | | | [94] |

Assim como no CH^+ e CCl^+ , a semelhança entre R_e , ω_e e $\omega_e x_e$ dos estados eletrônicos fundamental e excitado é um indicativo de uma grande sobreposição de suas respectivas CEP e, conseqüentemente, das funções de onda de seus níveis vibracionais, originando

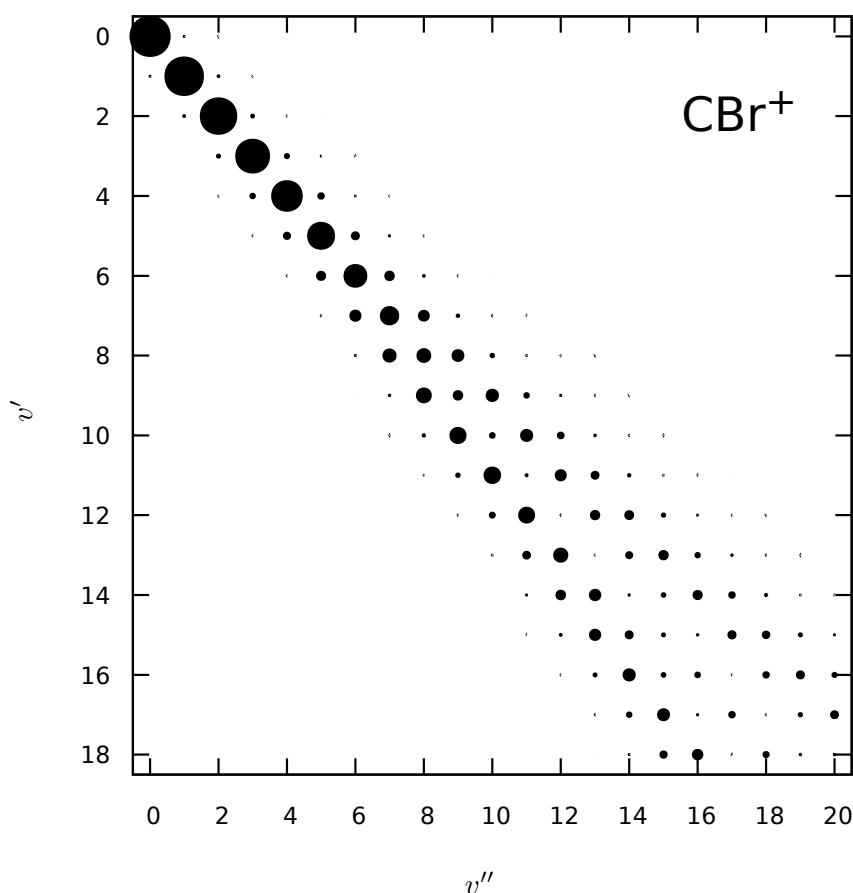


Figura 4.11: Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CBr^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor o valor do FFC.

FFC diagonais (Figura 4.11).

A figura 4.11 apresenta os FFC entre os 20 níveis vibracionais calculados do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais calculados do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CBr^+ . Do mesmo modo que para os outros íons moleculares, quanto maior o círculo, mais próximo de 1 será o valor do FFC, e quanto menor o círculo mais próximo de 0 será o valor do FFC. Aqui, os FFC diagonais vão até v igual a 5, que representa aproximadamente 10% de D_e do estado eletrônico fundamental. Deste modo, em comparação ao CH^+ e CCl^+ , uma menor população de moléculas podem entrar no ciclo de resfriamento a laser.

Os FFC dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$ e $v'' = 2$ do estado eletrônico fundamental para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado são detalhados na figura 4.12. A comparação dos FFC dessas transições mostra que para $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ o FFC é muito próximo de 1, certificando que não há, na prática, múltiplos caminhos de decaimento, pois

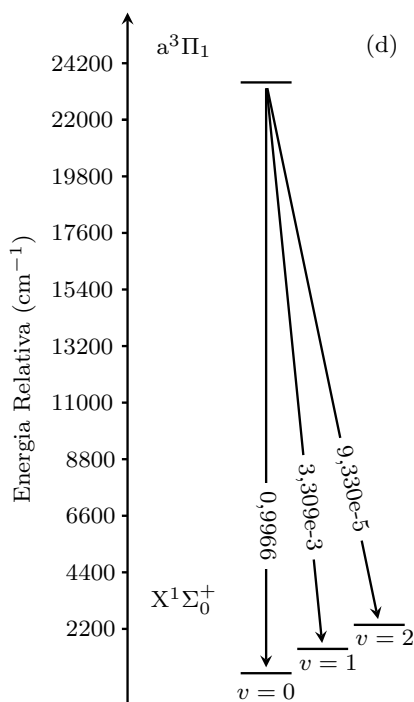
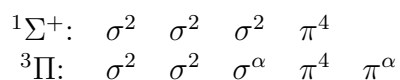


Figura 4.12: Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, do íon molecular CBr^+ .

a transição $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ é majoritária. Sendo essa, a transição mais importante nos ciclos de resfriamento a laser, uma vez que a maior população de moléculas estarão no nível vibracional fundamental, o processo de resfriamento a laser para o CCl^+ , por esse critério, é viável.

As configurações eletrônicas dos estados fundamental e excitado do CBr^+ são semelhantes as do CCl^+ , bem como também é semelhante a explicação de seus FFC diagonais. Os orbitais de valência das configurações CASSCF dos estados eletrônicos fundamental e excitado com maior peso na função de onda, 88% e 87% respectivamente, são descritos no esquema a seguir. Relacionando os orbitais moleculares com as contribuições dos orbitais



atômicos, obtém-se que os três orbitais σ de valência, nas duas configurações eletrônicas, (estado fundamental e excitado) são referentes as contribuições dos orbitais $[2s(\text{C}) + 4s(\text{Br})]$, $[2s(\text{C}) + 2p_z(\text{C}) + 4s(\text{Br}) + 4p_z(\text{Br})]$ e $[2s(\text{C}) + 2p_z(\text{C})]$, em que os orbitais atômicos estão em ordem crescente de contribuição para o orbital molecular. Os orbitais

π são referentes a contribuição $[2p_x(\text{C}) + 4p_x(\text{Br}); 2p_y(\text{C}) + 4p_y(\text{Br})]$ e $[2p_x(\text{C})]$, sendo o último ocupado apenas no estado excitado. Nesta molécula, a ligação química entre C e Br ocorre principalmente nos dois primeiros orbitais σ e no primeiro orbital π , onde é possível constatar contribuições dos orbitais de ambos os átomos. A excitação do elétron do estado fundamental para o excitado se dá no último orbital σ , que possui contribuições consideráveis apenas de orbitais do C, não tendo características de orbital ligante, para o último orbital π da configuração eletrônica do estado excitado, que também possui contribuições significativas apenas do orbital $2p_x$ do C, com característica antiligante. Não alterando a distância de equilíbrio da molécula, por motivos já citados [30, 38], há uma grande contribuição para que os FFC desta transição sejam diagonais.

4.1.5 CI^+

A figura 4.13 exhibe as duas primeiras CEP de menor energia do íon molecular CI^+ e os respectivos desdobramentos spin-órbita do estado excitado (${}^3\Pi_{0-}$, ${}^3\Pi_{0+}$, ${}^3\Pi_1$ e ${}^3\Pi_2$). As CEP possuem descrição suave em todas as regiões. O segundo poço de potencial que no CCl^+ e CBr^+ , aparece no começo da região dissociativa, aparece aqui mais próximo a região atrativa da curva. A carga nuclear do I é a maior entre os átomos ligados ao C deste estudo, por isso o acoplamento spin-órbita é maior neste íon molecular. Devido a isso, para este íon molecular, uma melhor descrição das CEP deveria levar em consideração mais estados interagentes no acoplamento spin-órbita. Como esperado, é possível distinguir com clareza a separação dos estados Ω ${}^3\Pi_{0-}$ e ${}^3\Pi_{0+}$, e a separação entre o estado mais alto, ${}^3\Pi_2$, e o mais baixo, ${}^3\Pi_{0-}$ é a mais alta comparada aos outros íons, mais de 1700 cm^{-1} .

Não foram encontrados dados experimentais das constantes espectroscópicas do CI^+ para se comparar aos valores calculados. Pode-se assumir que a qualidade das CEP do CI^+ é comparável a do CBr^+ , uma vez que foram calculadas no mesmo nível de teoria e possuem erro intrínseco do pseudo-potencial relativístico usado para descrever os elétrons do caroço interno. Uma outra fonte de erros do CI^+ é a não correlação dos muitos elétrons do caroço que o CI^+ possui, que comparado a menor quantidade de elétrons no caroço dos outros íons moleculares, geram maiores erros no cálculo das propriedades.

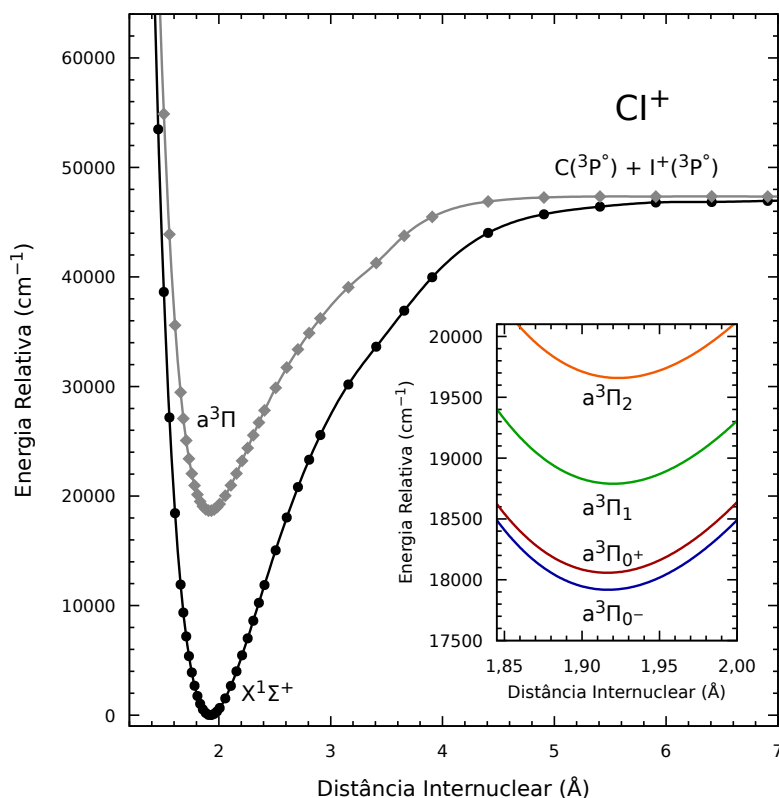


Figura 4.13: Curvas de energia potencial dos estados $X^1\Sigma^+$ e $a^3\Pi$ da molécula CI^+ e desdobramentos spin-órbita $^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_2$.

Tabela 4.5: Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$, $a^3\Pi_1$ e $a^3\Pi_2$ do íon molecular CI^+ calculadas neste trabalho e valores experimentais encontrados na literatura.

| Estado | T_e/cm^{-1} | $R_e/\text{Å}$ | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | α_e/cm^{-3} | D_e/cm^{-1} |
|-----------------|----------------------|----------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|
| $X^1\Sigma_0^+$ | 0 | 1,9256 | 803,19 | 3,9989 | 0,41470 | 2,8101 | 46521 |
| $a^3\Pi_{0-}$ | 17870 | 1,9184 | 768,31 | 5,7910 | 0,41784 | 3,5691 | 29643 |
| $a^3\Pi_{0+}$ | 18011 | 1,9179 | 769,69 | 5,8013 | 0,41802 | 3,5020 | 29462 |
| $a^3\Pi_1$ | 18749 | 1,9217 | 758,73 | 5,9799 | 0,41641 | 3,6545 | 28856 |
| $a^3\Pi_2$ | 19626 | 1,9251 | 748,90 | 6,1895 | 0,41494 | 3,7451 | 28088 |

Neste íon molecular também ocorre uma grande semelhança entre R_e , ω_e e $\omega_e x_e$ dos estados eletrônicos fundamental e excitado. Deste modo a sobreposição de suas respectivas CEP e funções de onda dos níveis vibracionais é grande, originando FFC diagonais (Figura 4.14).

A figura 4.11 apresenta os FFC entre os 20 níveis vibracionais calculados do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais calculados do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular CI^+ . Quanto maior o círculo, mais próximo de 1 será o valor do FFC, e quanto menor o círculo mais próximo de 0 será o valor do FFC. Os FFC diagonais para o CI^+ se estendem até v igual a 9, aproximadamente 16% de D_e do estado eletrônico fundamental. Nota-se por esse dado

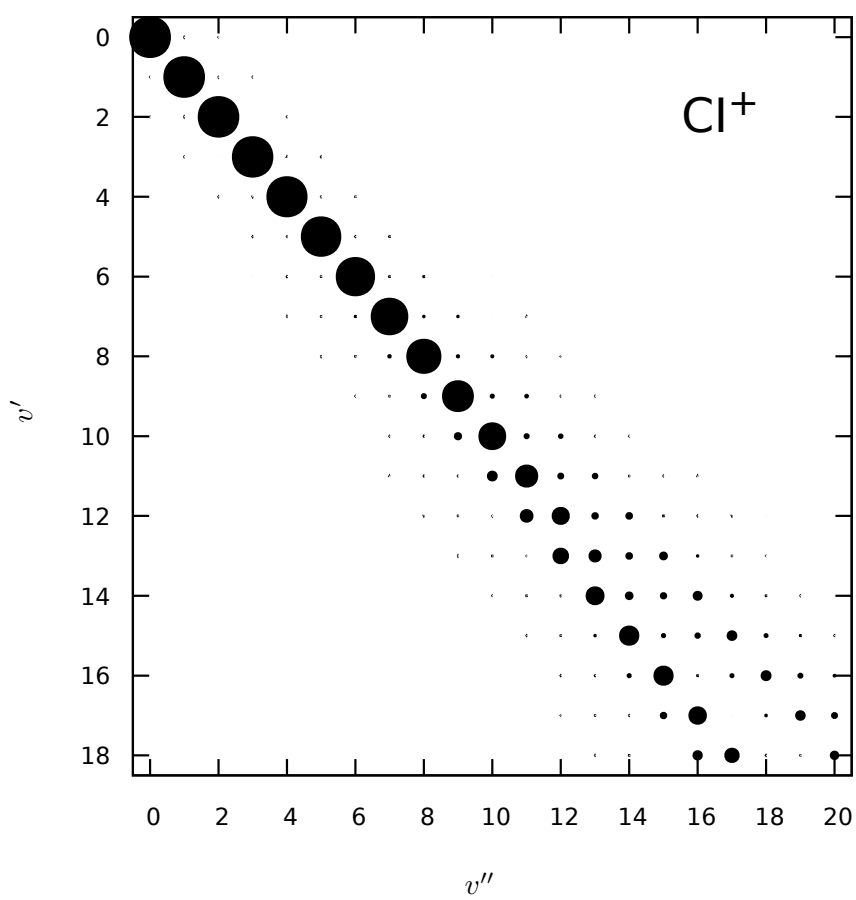


Figura 4.14: Fatores de Franck–Condon entre os 20 níveis vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ e os 18 níveis vibracionais do estado $a^3\Pi_{0+}$ do íon molecular Cl^+ . Quanto maior o círculo, maior o valor do FFC.

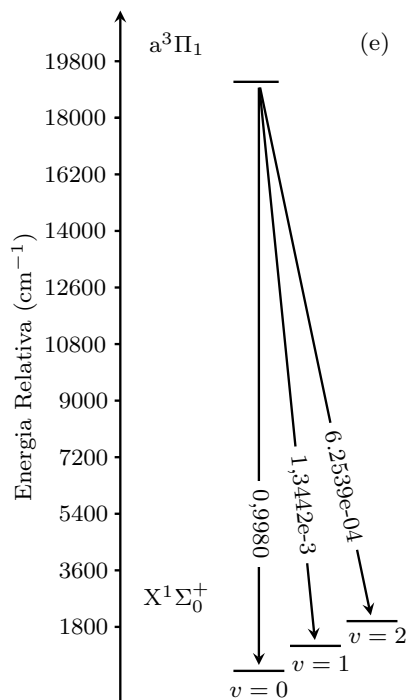
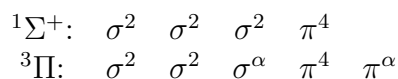


Figura 4.15: Fatores de Franck–Condon dos níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$, $v'' = 2$ e $v'' = 3$ do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_0^+$, para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado, $a^3\Pi_{0+}$, do íon molecular CI^+ .

que há um aumento da população de moléculas podem entrar no ciclo de resfriamento a laser em comparação ao CBr^+ e CCl^+ .

A figura 4.15 mostra os FFC da transição entre os níveis vibracionais $v'' = 0$, $v'' = 1$ e $v'' = 2$ do estado eletrônico fundamental para o nível $v' = 0$ do estado eletrônico excitado. Este diagrama mostra que a transição $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ é predominante, com FFC muito próximo de 1, diminuindo para quase nula a chance de múltiplos caminhos de decaimento. Uma vez que a maior população de moléculas estariam no nível vibracional fundamental, o processo de resfriamento a laser para o CI^+ , por esse critério, é viável.

As configurações eletrônicas do CI^+ , referentes ao estado fundamental e excitado, são semelhantes as do CBr^+ e CCl^+ . Os orbitais de valência das configurações CASSCF dos estados eletrônicos fundamental e excitado com maior peso na função de onda, 85% e 83% respectivamente, são descritos no esquema a seguir.



As contribuições dos orbitais atômicos aos moleculares σ nas duas configurações ele-

trônicas (estado fundamental e excitado) são $[5s(\text{I})]$, $[2s(\text{C}) + 5p_z(\text{I}) + 5s(\text{I})]$ e $[2s(\text{C}) + 2p_z(\text{C})]$, em que os orbitais atômicos estão em ordem crescente de contribuição para o orbital molecular. As contribuições dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares π são $[5p_x(\text{I}) + 2p_x(\text{C}); 5p_y(\text{I}) + 2p_y(\text{C})]$ e $[2p_x(\text{C})]$, sendo o último ocupado apenas no estado excitado. A ligação química entre C e I ocorre principalmente nos dois últimos orbitais σ e no primeiro orbital π , onde existe contribuições dos orbitais de ambos os átomos. É no último orbital σ , que possui contribuições consideráveis apenas de orbitais do C, onde ocorre a excitação eletrônica para o último orbital π da configuração eletrônica do estado excitado, que também possui contribuições significativas apenas do orbital $2p_x$ do C, com característica antiligante. Neste caso, a distância de equilíbrio da molécula, por motivos já citados [30,38], não se altera, havendo uma grande contribuição para que os FFC desta transição sejam diagonais.

4.2 Tempo de vida radiativo

Na figura 4.16 estão apresentados os gráficos dos momentos de dipolo do estado eletrônico fundamental dos íons moleculares. Momentos de dipolo que variam pouco com a distância internuclear implicam em grandes tempos de vida radiativo dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental [45], oferecendo uma capacidade de medição mais precisa da variação de μ [34].

Vemos na figura 4.16 que o momento de dipolo do CH^+ é o que menos varia entre os íons moleculares estudados, que é traduzido em tempos de vida dos seus níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental como os maiores os maiores (Tabela 4.6). O CF^+ possui os menores tempos de vida radiativos, duas ordens de grandeza menores que os do CH^+ . Os demais íons moleculares possuem tempo de vida uma ordem de grandeza menor que o CH^+ e eles aumentam com o aumento da eletronegatividade do halogênio ligado ao C. É notável que esses tempos de vida radiativos diminuem com o aumento de v , pois existem mais caminhos de decaimento.

Juntamente com a energia eletrônica, foram feitos cálculos de momento de transição entre os estados Ω . Como pode ser visto na Figura 4.17, próximo à região de Franck-Condon, onde se concentra o processo de resfriamento a laser, o momento de transição

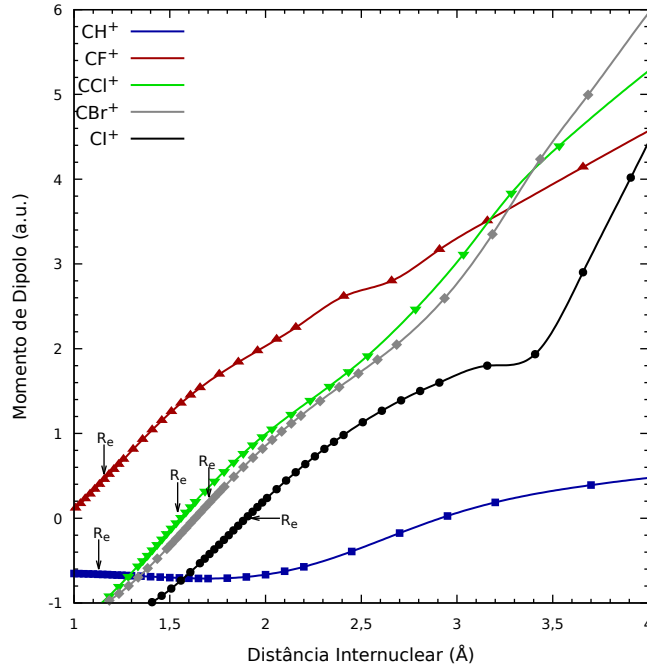


Figura 4.16: Momento de dipolo do estado eletrônico fundamental dos íons moleculares estudados - CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e CI^+ .

Tabela 4.6: Tempo de vida radiativo (ms) dos 6 primeiros estados vibracionais do estado $X^1\Sigma_0^+$ dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e CI^+ calculadas neste trabalho.

| | CH^+ | CF^+ | CCl^+ | CBr^+ | CI^+ |
|---------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| $v = 1$ | 452 | 4,25 | 30,4 | 57,9 | 107 |
| $v = 2$ | 233 | 2,42 | 15,6 | 29,5 | 54,5 |
| $v = 3$ | 166 | 1,86 | 10,6 | 20,1 | 37,0 |
| $v = 4$ | 137 | 1,62 | 8,12 | 15,4 | 28,3 |
| $v = 5$ | 122 | 1,50 | 6,64 | 12,5 | 23,1 |

aumenta com o aumento da carga nuclear do halogênio ligado ao C, visto que o momento de transição para transições proibidas por spin dependem da força do acoplamento spin-órbita, que depende da carga nuclear, e da quebra de simetria da molécula [45]. Este dado reflete diretamente no tempo de vida radiativo do estado excitado $a^3\Pi_{0+}$ ($\tau_{v'}$ - Tabela 4.7) que é inversamente proporcional ao momento de transição:

$$A \propto \nu^3 |\langle \psi_{v'} | \mathbf{M} | \psi_{v''} \rangle|^2 \quad (4.2.1)$$

$$\tau_{v'} = \left(\sum_{v''} A_{v' \rightarrow v''} \right)^{-1} \quad (4.2.2)$$

Em que A são os coeficientes de Einstein de emissão espontânea das transições, \mathbf{M} é a

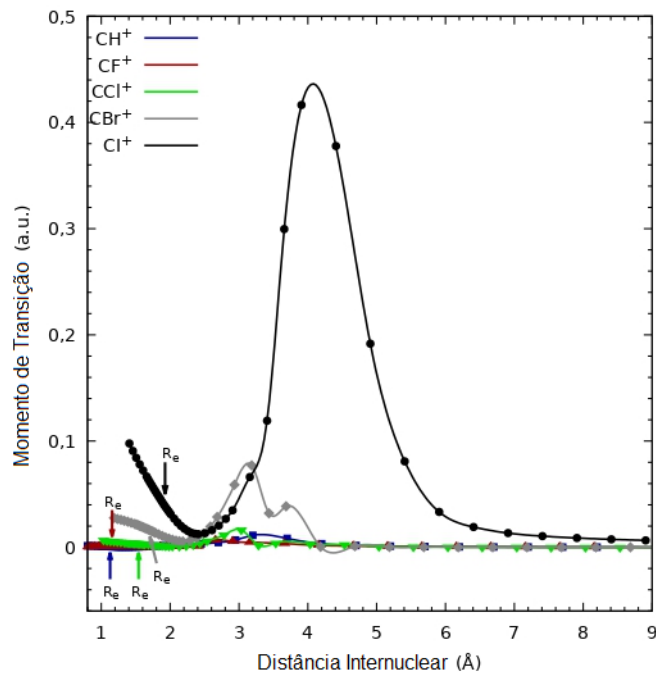


Figura 4.17: Momento de transição $a^3\Pi_0^+ \rightarrow X^3\Sigma_0^+$ das moléculas estudadas - CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e Cl^+ . O R_e indica a distância de equilíbrio do estado eletrônico fundamental.

função momento de dipolo de transição, e $\nu_{v',v''}^3$ é a frequência de ressonância da transição.

Os coeficientes de Einstein de cada Molécula para os dois estado eletrônicos estudados estão apresentados na Tabela ??.

Quanto menor o tempo de vida radiativo do estado excitado melhor para a dinâmica do resfriamento a laser, dado que o ciclo de resfriamento se dá em um intervalo tempo menor que a redistribuição de corpo negro. [32] Logo pensando exclusivamente nesse critério, o íon molecular Cl^+ seria o melhor candidato para o resfriamento a laser. Pode-se ver na tabela 4.7 que com a diminuição do halogênio ligado ao C, o tempo de vida radiativo do estado excitado aumenta uma ordem de grandeza.

Tabela 4.7: Tempo de vida radiativo (ms) dos 6 primeiros estados vibracionais do estado $a^3\Pi_0^+$ dos íons moleculares CH^+ , CF^+ , CCl^+ , CBr^+ e Cl^+ calculados neste trabalho.

| | CH^+ | CF^+ | CCl^+ | CBr^+ | Cl^+ |
|---------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| $v = 0$ | 1389 | 14,55 | 2,289 | 0,1750 | 0,05466 |
| $v = 1$ | 1445 | 15,11 | 2,369 | 0,1809 | 0,05642 |
| $v = 2$ | 1414 | 15,74 | 2,451 | 0,1870 | 0,05818 |
| $v = 3$ | 1377 | 16,44 | 2,547 | 0,1932 | 0,05910 |
| $v = 4$ | 1256 | 17,22 | 2,628 | 0,1995 | 0,06173 |
| $v = 5$ | 1203 | 18,08 | 2,723 | 0,2060 | 0,06352 |

Capítulo 5

Conclusão

Existem alguns critérios que indicam se uma molécula poderá ser uma boa candidata ao processo de resfriamento a laser [96] e posteriormente, a medição da variação de μ . Ela deverá possuir comprimento de onda de transição maior ou igual a 200 nm, ausência de decaimento para estados dissociativos, FFC acima de 90%, D_e maior que duas vezes a energia do fóton do ciclo de resfriamento a laser e largura da linha de transição maior ou igual a 1 kHz.

Dentre esse critérios, todos os íons moleculares estudados possuem comprimento de onda de transição maior ou igual a 200 nm e ausência de decaimento para estados dissociativos, no entanto, O CF^+ não possui FFC acima de 90% nem D_e maior que duas vezes a energia do fóton do ciclo de resfriamento a laser. Quanto a largura da linha de transição maior ou igual a 1 kHz, apenas CBr^+ e CI^+ atendem a esse critério.

A falta de diagonalidade dos FFC do CF^+ , se dá pelo fato da transição entre os estados fundamental e primeiro excitado ocorrer entre orbitais que participam da ligação química. Uma das possíveis razões para que isso ocorra é a alta eletronegatividade do F, que polariza a densidade eletrônica, o que não acontece de maneira tão expressiva nas outras moléculas, em que a transição se dá entre orbitais que possuam uma contribuição majoritária do átomo de C.

Outro fator não citado mas que é importante no resfriamento a laser é a análise de quais moléculas possuem a maior extensão dos FFC diagonais, devemos citar o CH^+ e o CI^+ que, respectivamente, possuem 40% e 16% do valor de D_e compreendido por FFC diagonais. Além disso, por ser o íon molecular com maior acoplamento spin-órbita, o CI^+ destaca-se por ter a maior intensidade nessa transição.

Por fim, observando o momento de dipolo de transição das espécies estudadas e os tempos de vida radiativos do estado excitado, a molécula que tem o menor tempo de vida radiativo, que favorece a dinâmica de resfriamento a laser, devido a redistribuição de corpo negro, é o CI^+ , seguido pelos outros íons moleculares por ordem decrescente do

tamanho do átomo ligado ao C. Esse fato é expresso pela largura da linha de transição, que é maior ou igual a 1 kHz apenas para o CBr^+ e CI^+ . Como o CH^+ possui o maior tempo de vida, teria a dinâmica de resfriamento a laser mais inviável.

Em relação a medida da variação de μ , o CH^+ possui os níveis vibracionais do estado fundamental que mais facilitam a medição de sua variação, pois possuem os maiores tempos de vida radiativos. Em seguida destaca-se o CI^+ , seguido pelos outros íon na ordem decrescente do halogênio ligado ao átomo de C. Analisando todas essas evidências concluímos que as espécies que atendem os requisitos para o resfriamento a laser e a medição da variação de μ são CCl^+ , CBr^+ e CI^+ , em que o CI^+ se destaca por apresentar melhores parâmetros que as outras, porém deve estudar também a facilidade de formar e estabilizar esses íons.

Referências

- [1] D. B. Cline, *Sci. Am.* **288**, 50 (2003).
- [2] G. Kane, *Sci. Am.* **288**, 68 (2003).
- [3] J.-P. Uzan, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 403 (2003).
- [4] X. Calmet e M. Keller, *Mod. Phys. Lett. A* **30**, 1540028 (2015).
- [5] J. K. Webb, M. T. Murphy, V. V. Flambaum, V. A. Dzuba, J. D. Barrow, C. W. Churchill, J. X. Prochaska e A. M. Wolfe, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 091301 (2001).
- [6] E. Reinhold, R. Buning, U. Hollenstein, A. Ivanchik, P. Petitjean e W. Ubachs, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 151101 (2006).
- [7] J. K. Webb, J. A. King, M. T. Murphy, V. V. Flambaum, R. F. Carswell e M. B. Bainbridge, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 191101 (2011).
- [8] R. Srianand, H. Chand, P. Petitjean e B. Aracil, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 121302 (2004).
- [9] S. A. Levshakov, I. I. Agafonova, P. Molaro e D. Reimers, *arXiv:0911.3853 [astro-ph.CO]* (2009).
- [10] J. A. King, J. K. Webb, M. T. Murphy e R. F. Carswell, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 251304 (2008).
- [11] R. I. Thompson, J. Bechtold, J. H. Black, D. Eisenstein, X. Fan, R. C. Kennicutt, C. Martins, J. X. Prochaska e Y. L. Shirley, *Astrophys. J.* **703**, 1648 (2009).
- [12] J. Bagdonaite, M. Daprà, P. Jansen, H. L. Bethlem, W. Ubachs, S. Muller, C. Henkel e K. M. Menten, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 231101 (2013).
- [13] T. Rosenband, D. B. Hume, P. O. Schmidt, C.-W. Chou, A. Brusch, L. Lorini, W. H. Oskay, R. E. Drullinger, T. M. Fortier, J. E. Stalnaker et al., *Science* **319**, 1808 (2008).
- [14] J. Guéna, M. Abgrall, D. Rovera, P. Rosenbusch, M. E. Tobar, P. Laurent, A. Clairon e S. Bize, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 080801 (2012).
- [15] F. Luo, K. A. Olive e J.-P. Uzan, *Phys. Rev. D* **84**, 096004 (2011).
- [16] M. C. Ferreira, M. D. Juliao, C. J. A. P. Martins e A. M. R. V. L. Monteiro, *Phys. Rev. D* **86**, 125025 (2012).
- [17] V. V. Flambaum e M. G. Kozlov, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 240801 (2007).
- [18] V. V. Flambaum e M. G. Kozlov, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 150801 (2007).
- [19] X. Calmet e H. Fritzsche, *Eur. Phys. J. C.* **24**, 639 (2002).
- [20] V. V. Flambaum, D. B. Leinweber, A. W. Thomas e R. D. Young, *Phys. Rev. D* **69**, 115006 (2004).
- [21] P. Jansen, H. L. Bethlem e W. Ubachs, *J. Chem. Phys.* **140**, 010901 (2014).

- [22] M. G. Kokish, P. R. Stollenwerk, M. Kajita e B. C. Odom, *Phys. Rev. A* **98**, 052513 (2018).
- [23] T. W. Hänsch e A. L. Schawlow, *Opt. Commun.* **13**, 68 (1975).
- [24] D. Wineland e H. Dehmelt, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20**, 637 (1975).
- [25] D. J. Wineland e W. M. Itano, *Phys. Today* **40**, 34 (1987).
- [26] S. Chu, *RMP* **70**, 685 (1998).
- [27] C. N. Cohen-Tannoudji, *RMP* **70**, 707 (1998).
- [28] W. D. Phillips, *RMP* **70**, 721 (1998).
- [29] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems e J. Ye, *New J. Phys.* **11**, 055049 (2009).
- [30] T. Isaev, S. Hoekstra e R. Berger, *Phys. Rev. A* **82**, 052521 (2010).
- [31] E. S. Shuman, J. F. Barry e D. DeMille, *Nature* **467**, 820 (2010).
- [32] J. H. Nguyen, C. R. Viteri, E. G. Hohenstein, C. D. Sherrill, K. R. Brown e B. Odom, *New J. Phys.* **13**, 063023 (2011).
- [33] V. Zhelyazkova, A. Cournol, T. E. Wall, A. Matsushima, J. J. Hudson, E. Hinds, M. Tarbutt e B. Sauer, *Phys. Rev. A* **89**, 053416 (2014).
- [34] P. R. Stollenwerk, M. G. Kokish, A. G. S. de Oliveira-Filho, F. R. Ornellas e B. C. Odom, *Atoms* **6**, 53 (2018).
- [35] M. Di Rosa, *Eur. Phys. J. D* **31**, 395 (2004).
- [36] B. K. Stuhl, B. C. Sawyer, D. Wang e J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 243002 (2008).
- [37] Y. Gao, T. Wu e M. Wan, *Comp. Theor. Chem.* **1117**, 276 (2017).
- [38] J. Miller, *Phys. Today* **63**, 9 (2010).
- [39] X. Tong, A. H. Winney e S. Willitsch, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 143001 (2010).
- [40] I. Vogelius, L. Madsen e M. Drewsen, *Phys. Rev. A* **70**, 053412 (2004).
- [41] P. F. Sta anum, K. Højbjerg, P. S. Skyt, A. K. Hansen e M. Drewsen, *Nat. Phys.* **6**, 271 (2010).
- [42] T. Schneider, B. Roth, H. Duncker, I. Ernsting e S. Schiller, *Nat. Phys.* **6**, 275 (2010).
- [43] E. R. Hudson, *Phys. Rev. A* **79**, 032716 (2009).
- [44] J. Labaziewicz, Y. Ge, P. Antohi, D. Leibbrandt, K. R. Brown e I. L. Chuang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 013001 (2008).
- [45] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford university press, 2020.
- [46] X. Zhang, H. Zhai, Y. Liu e J. Sun, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **119**, 23 (2013).

- [47] D. Shi, X. Niu, J. Sun e Z. Zhu, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **133**, 526 (2014).
- [48] D. A. McQuarrie, *Quantum chemistry*, University Science Books, 2008.
- [49] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Courier Corporation, 2012.
- [50] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 2017.
- [51] M. Born e K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon press, 1954.
- [52] M. Born e R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [53] W. J. Hehre, R. F. Stewart e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [54] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970).
- [55] R. Ditchfield, W. J. Hehre e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [56] R. Ditchfield, W. J. Hehre e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 5001 (1970).
- [57] J. A. Pople e R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [58] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [59] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [60] D. E. Woon e T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [61] K. A. Peterson, D. E. Woon e T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- [62] K. A. Peterson e T. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [63] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 7667 (1999).
- [64] W. A. de Jong, R. J. Harrison e D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **114**, 48 (2001).
- [65] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).
- [66] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll e M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [67] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen e H. Stoll, *J. Phys. Chem.A* **110**, 13877 (2006).
- [68] K. A. Peterson e K. E. Yousaf, *J. Chem. Phys.* **133**, 174116 (2010).
- [69] D. E. Woon e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [70] K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry Part A: Theory and Techniques*, Wiley, 1997.

- [71] H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, G. Knizia, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang e A. Wolf, MOLPRO, versão 2010.1, um pacote de programas *ab initio*, 2010.
- [72] P. J. Knowles e H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [73] H.-J. Werner e P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [74] M. P. Deskevich, D. J. Nesbitt e H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **120**, 7281 (2004).
- [75] P. J. Knowles e H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [76] H.-J. Werner e P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [77] S. R. Langhoff e E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).
- [78] B. Metz, H. Stoll e M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563 (2000).
- [79] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles e P. Palmieri, *Mol. Phys.* **98**, 1823 (2000).
- [80] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen e A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243 (1998).
- [81] U. Bozkaya, E. Soydaş e B. Filiz, *J. Comput. Chem.* **41**, 769 (2020).
- [82] C. E. Dykstra e D. J. Malik, *J. Chem. Phys.* **87**, 2806 (1987).
- [83] R. J. Le Roy, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transf.* **186**, 167 (2017).
- [84] R. Hakalla, R. Kępa, W. Szajna e M. Zachwieja, *Eur. Phys. J. D* **38**, 481 (2006).
- [85] Y.-S. Cho e R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **144**, 024311 (2016).
- [86] U. Hechtfisher, J. Rostas, M. Lange, J. Linkemann, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf e D. Zajfman, *J. Chem. Phys.* **127**, 204304 (2007).
- [87] M. Carre, *Physica* **41**, 63 (1969).
- [88] A. Carrington e D. Ramsay, *Phys. Scr.* **25**, 272 (1982).
- [89] K. Kawaguchi e E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **83**, 1437 (1985).
- [90] M. Gruebele, M. Polak e R. J. Saykally, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 165 (1986).
- [91] C. Reid, *Chem. Phys.* **210**, 501 (1996).
- [92] M. Gruebele, M. Polak, G. A. Blake e R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **85**, 6276 (1986).
- [93] M. Tsuji, T. Mizuguchi, K. Shinohara e Y. Nishimura, *Can. J. Phys.* **61**, 838 (1983).

- [94] M. Tsuji, K. Shinohara, T. Mizuguchi e Y. Nishimura, *Can. J. Phys.* **61**, 251 (1983).
- [95] M. Tsuji, R. Kuhn, J. P. Maier, S. Nishitani, K. Shinohara, H. Obase e Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 473 (1985).
- [96] M. V. Ivanov, T.-C. Jagau, G.-Z. Zhu, E. R. Hudson e A. I. Krylov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 17075 (2020).