
Universidade de São Paulo

Instituto de Química

*Estudo Teórico de Monocarbeto de
Metais de Transição: MnC e CoC*

João Paulo Gobbo

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Borin

São Paulo
31/03/2006

Conteúdo

| | | |
|-----------|---|-----------|
| I | Introdução e Resumo dos Métodos Teóricos | 8 |
| 1 | Introdução | 9 |
| 2 | Superfícies de Energia Potencial e a Estrutura Eletrônica | 12 |
| 2.1 | A Aproximação de Born–Oppenheimer | 13 |
| 2.1.1 | Análise Qualitativa da Ordem de Grandeza dos Termos Presentes no Hamiltoniano Molecular | 14 |
| 2.1.2 | A Aproximação Adiabática | 17 |
| 2.2 | Estados Eletrônicos | 18 |
| 2.2.1 | As Regras de Wigner–Witmer | 18 |
| 2.3 | Análise Espectroscópica | 20 |
| 2.3.1 | Análise Vibracional e Rotacional | 20 |
| 2.3.2 | Constantes Espectroscópicas | 21 |
| 2.3.3 | Estrutura Vibracional das Transições Eletrônicas | 21 |
| 2.3.4 | Coefficientes de Absorção e Emissão de Einstein | 22 |
| 3 | Métodos Aproximados Baseados em Funções de Onda | 26 |
| 3.1 | O Método Hartree–Fock–Roothaan | 26 |
| 3.1.1 | O Produto de Hartree | 27 |
| 3.1.2 | O Método de Hartree–Fock | 28 |
| 3.1.3 | O Método de Hartree–Fock–Roothaan | 31 |
| 3.2 | Bases Atômicas | 31 |
| 3.2.1 | Orbitais do tipo Slater e Gaussianos | 32 |
| 3.2.2 | Bases Atômicas Contraídas | 33 |
| 3.3 | Correlação Eletrônica | 35 |
| 3.4 | O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF) | 38 |
| 3.5 | O Método Interação de Configurações (CI) | 41 |
| 3.6 | Teoria da Perturbação de Segunda Ordem Multiconfiguracional (CASPT2) | 44 |
| 3.7 | Programas e Equipamentos Utilizados | 46 |
| II | Resultados e Discussões | 47 |
| 4 | Monocarbeto de Manganês | 48 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.1 | Metodologia | 48 |
| 4.1.1 | Metodologia para cálculos empregando o método MRCI | 48 |
| 4.1.2 | Metodologia para cálculos empregando o método MS-CASPT2 | 50 |
| 4.2 | Resultados e Discussões para o método MRCI | 52 |
| 4.2.1 | Os Estados Eletrônicos Quartetos | 52 |
| 4.2.2 | A Transição Eletrônica $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$ | 61 |
| 4.2.3 | Os Estados Eletrônicos Sextetos | 65 |
| 4.2.4 | Os Estados Eletrônicos Octetos | 70 |
| 4.3 | Resultados Obtidos com o Método MS-CASPT2 | 76 |
| 5 | Monocarbeto de Cobalto | 79 |
| 5.1 | Metodologia | 80 |
| 5.2 | Resultados e Discussões | 80 |
| 6 | Conclusão | 89 |
| III | Apêndice | 97 |
| A | Curriculum Vitae | 98 |
| A.1 | Formação Acadêmica | 98 |
| A.2 | Bolsas e Auxílios Recebidos | 98 |
| A.3 | Comunicações em Congressos | 99 |
| A.4 | Artigos Publicados | 99 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|---|----|
| 4.1 | Tabela de caracteres do grupo pontual $C_{\infty v}$ | 49 |
| 4.2 | Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} | 49 |
| 4.3 | Tabela de caracteres do grupo pontual C_2 | 51 |
| 4.4 | Estados eletrônicos mais baixos do MnC, seus canais atômicos e suas energias de dissociação. | 53 |
| 4.5 | Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos quartetos mais baixos do MnC. | 53 |
| 4.6 | Análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos quartetos mais baixos do MnC. | 57 |
| 4.7 | Espaçamento dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos quartetos mais baixos do MnC. | 58 |
| 4.8 | Posições das linhas (LP, em cm^{-1}), Fatores de Franck-Condon $q_{v',v''}$, Coeficientes de Einstein $A_{v',v''}$ (em s^{-1}), Coeficientes de Einstein total $A_{v'}$ (em s^{-1}) e tempos de vida radioativa ($t_{v'}$, em ms) de vários níveis vibracionais v' do estado $A^4\Sigma^-$ do MnC. | 62 |
| 4.9 | Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos sextetos mais baixos do MnC. | 67 |
| 4.10 | Análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos sextetos mais baixos do MnC. | 67 |
| 4.11 | Espaçamento dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos sextetos mais baixos do MnC. | 68 |
| 4.12 | Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC. | 72 |
| 4.13 | Análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC. | 72 |
| 4.14 | Espaçamento dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC. | 73 |
| 4.15 | Funções de onda MRCI para os estados eletrônicos octetos mais altos. | 75 |
| 4.16 | Distância internuclear de equilíbrio, energias de dissociação (em eV), frequência harmônica de vibração (em cm^{-1}) e energias de excitação adiabática (em cm^{-1}) obtidos para alguns estados quartetos pelos métodos CASPT2 e MRCI. | 76 |
| 5.1 | Constantes espectroscópicas teóricas e experimentais para os estados eletrônicos doubletos mais baixos do CoC. | 81 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos quartetos do MnC. | 54 |
| 4.2 | Orbitais moleculares de valência mais importantes para o MnC. O átomo de Mn encontra-se a esquerda. | 56 |
| 4.3 | Função momento de transição de dipolo eletrônico para a transição $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$ do MnC | 63 |
| 4.4 | Fatores de Franck–Condon ($q_{v',v''}$) e Coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$) para a emissão $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$. No primeiro espectro estão mostradas as transições mais intensas; no segundo a emissão para o estado vibrônico fundamental. | 64 |
| 4.5 | Curvas de energia potencial para os estados sextetos mais baixos do MnC. | 66 |
| 4.6 | Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC. | 71 |
| 4.7 | Curvas de energia potencial para os estados quartetos obtidos pelo método CASPT2 | 77 |
| 5.1 | Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dupletos mais baixos do CoC. | 82 |
| 5.2 | Orbitais moleculares de valência mais importantes envolvidos na ligação química entre o Co e o C. O átomo de Co está na parte superior de cada VMO. | 84 |

Agradecimentos

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo financiamento deste trabalho, através de uma Bolsa de Mestrado (Processo 03/09668 – 2).

Ao Prof. R. J. LeRoy, da Universidade de Waterloo, Canadá, por ter cedido uma cópia do programa LEVEL 7.5, empregado para resolver a equação nuclear de Schrödinger.

Resumo

Neste trabalho, métodos *ab initio* multiconfiguracionais de alto nível foram empregados para estudar as estruturas eletrônicas e ligações químicas de vários estados eletrônicos de dois monocarbeto de metais de transição do período *3d*: MnC e CoC.

Os estados eletrônicos quartetos, sextetos e octupletos energeticamente mais baixos do MnC, que estão correlacionados com os três mais baixos canais atômicos de dissociação, foram investigados teoricamente, pela primeira vez, com a abordagem Interação de Configurações Multiconfiguracional (MRCI), considerada estado da arte para este tipo de trabalho, baseada em funções de onda do tipo *Complete-Active-Space Self-Consistent-Field* (CASSCF) e extensos conjuntos de bases atômicas. Energias de excitação, distâncias internucleares de equilíbrio, energias de dissociação e constantes espectroscópicas para todos os 36 estados eletrônicos serão apresentadas. Fatores de Franck-Condon, coeficientes de Einstein e tempo de vida radiativa para a transição eletrônica $A^4\Sigma^- \longleftrightarrow X^4\Sigma^-$ também serão incluídas.

Sobre o monocarbeto de cobalto (CoC), os métodos CASSCF e Teoria de Perturbação de Segunda Ordem Multiconfiguracional (CASPT2) foram empregados para estudar seus estados eletrônicos mais baixos: $X^2\Sigma^+$, $A^2\Delta$, $B^2\Phi$, $C^2\Phi$, $D^2\Pi$, $E^2\Pi$ e $F^2\Sigma^+$. Três estados eletrônicos dubletos foram descritos pela primeira vez: $B^2\Phi$ ($R_0 = 1,632 \text{ \AA}$, $T_0 = 8.950 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 993 \text{ cm}^{-1}$), $C^2\Phi$ ($R_0 = 1,617 \text{ \AA}$, $T_0 = 10.455 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 1.159 \text{ cm}^{-1}$) e $D^2\Pi$ ($R_0 = 1,618 \text{ \AA}$, $T_0 = 10.767 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_e = 1.105 \text{ cm}^{-1}$). Os resultados confirmam as atribuições anteriores sobre a banda entre $13.000 - 14.500 \text{ cm}^{-1}$ do estado $E^2\Pi$, mas ao contrário do que foi sugerido anteriormente, encontramos a configuração eletrônica $8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 1\delta^3 4\pi^1$ como sendo a mais relevante para a descrição desse estado. Identificamos o estado $[14.0]^2\Sigma^+$, observado experimentalmente, como sendo o estado eletrônico $F^2\Sigma^+$ do CoC.

Abstract

In this work, high level *ab initio* multiconfigurational methods were employed to study the electronic structures and chemical bondings of several electronic states of two 3*d* transition metal monocarbides: MnC and CoC.

The lowest-lying quartet, sextet, and octuplet electronic states of MnC, correlating with the three lowest-lying atomic dissociation channels, were investigated theoretically for the first time, with the state-of-the-art Multireference Configuration Interaction (MRCI) approach, based on Complete-Active-Space Self-Consistent-Field (CASSCF) wave functions and extensive basis sets. Excitation energies, equilibrium internuclear distances, dissociation energies, and spectroscopic constants for all 36 electronic states will be reported. Franck-Condon factors, Einstein coefficients, and radiative lifetimes for the $A^4\Sigma^- \longleftrightarrow X^4\Sigma^-$ electronic transition will also be presented.

As to the cobalt monocarbide (CoC), the CASSCF and Second Order Perturbation Theory (CASPT2) methods were employed to study its low-lying electronic states: $X^2\Sigma^+$, $A^2\Delta$, $B^2\Phi$, $C^2\Phi$, $D^2\Pi$, $E^2\Pi$, and $F^2\Sigma^+$). Three doublet electronic states were described for the first time: $B^2\Phi$ ($R_0 = 1.632 \text{ \AA}$, $T_0 = 8950 \text{ cm}^{-1}$, and $\omega_e = 993 \text{ cm}^{-1}$), $C^2\Phi$ ($R_0 = 1.617 \text{ \AA}$, $T_0 = 10455 \text{ cm}^{-1}$, and $\omega_e = 1159 \text{ cm}^{-1}$), and $D^2\Pi$ ($R_0 = 1.618 \text{ \AA}$, $T_0 = 10767 \text{ cm}^{-1}$, and $\omega_e = 1105 \text{ cm}^{-1}$). The results support the previous assignment of the 13000 – 14500 cm^{-1} band to the $E^2\Pi$ state but, unlike previous suggestions, we identify the $8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 1\delta^3 4\pi^1$ electronic configuration to be the most relevant for its description. We identify the experimentally observed $[14.0]^2\Sigma^+$ state as the $F^2\Sigma^+$ electronic state of CoC.

Parte I

Introdução e Resumo dos Métodos Teóricos

Capítulo 1

Introdução

Os carbetos de metais de transição são substâncias importantes em diversas áreas, desde a astroquímica até a ciência dos materiais. Experimentos empregando diretamente esses compostos são difíceis de realizar, além da análise dos resultados não ser um procedimento rotineiro. Portanto, é comum investigar alguns protótipos, a partir dos quais as propriedades dos sistemas mais complexos podem ser melhor analisadas. Os compostos diatômicos são os modelos mais simples para se estudar esta categoria de substâncias e, por isso, muitos pesquisadores estão engajados em estudos visando compreender melhor suas propriedades. Neste contexto, cálculos *ab initio* são muito úteis, auxiliando e complementando os experimentos, como mencionado pelo Prof. James F. Harrison [1], em uma revisão publicada recentemente no *Chemical Reviews*, dedicada exclusivamente a compostos contendo metais de transição: *"There is a growing body of spectroscopic data on the carbides for which high-level calculations would be useful"*.

Nesse ponto, é interessante refletir sobre como esses compostos são estudados experimentalmente. Em sua grande maioria, os estudos experimentais empregam técnicas espectroscópicas em fase gasosa, como a espectroscopia ótica convencional, foto-destacamento, técnicas de laser induzido e espectroscopia de ionização de dois fótons (R2PI). Em alguns casos, ressonância de spin eletrônico, em matrizes, também pode ser empregada. Portanto, espectroscopia eletrônica é uma técnica muito importante e atual, quando o foco está em sistemas contendo metais de transição.

Entre os monocarbetos de metais de transição, os seguintes compostos foram observados experimentalmente: FeC, CoC e NiC; teoricamente (para uma excelente revisão dos dados disponíveis, veja [1]), os compostos ScC, TiC, VC, CrC, MnC, FeC, CoC, NiC, CuC e ZnC têm recebido a atenção dos pesquisadores. Dentre os estados eletrônicos analisados, apenas os estados fundamentais dos compostos MnC, CoC e CuC foram estudados teoricamente, empregando a teoria da funcional densidade (DFT) e métodos híbridos.

Assim como os experimentalistas, os teóricos também enfrentam várias dificuldades quando investigam sistemas contendo metais de transição, fato que também foi explicitamente mencionado em outras publicações:

- Prof. Henry F. Schaefer III [2] em um artigo publicado em 2000: *"while theoreticians view the myriad bonding schemes as unique challenges for computational methods"*.
- Prof. Harrison [3] em seu artigo publicado em 2001: *"The computational difficulties encountered"*

in transition metal containing molecules do not need to be overemphasized. This is probably the reason that, despite their intrinsic interest, both practical and academic, the literature on the (neutral) carbides cannot be considered as either rich or informative”.

Como um exemplo das limitações envolvendo as informações disponíveis na literatura, podemos mencionar os resultados sobre a molécula CrC, que foi estudada recentemente por A. Mavridis e colaboradores [4]. O mesmo composto pode ser utilizado como mais um exemplo dos desafios impostos aos teóricos.

Assim, devido à relevância dessa classe de compostos, da falta de informações disponíveis e pelos desafios que o projeto nos impõe, decidimos estudar monocarbeto de metais de transição, mais especificamente o MnC e o CoC, empregando os métodos Interação de Configurações Multiconfiguracional (MRCI) e Teoria de Perturbação de Segunda-Ordem Multiconfiguracional (CASPT2).

O conhecimento detalhado da estrutura molecular de estados excitados é um requisito básico para diversas áreas de pesquisa e tecnologia, como, por exemplo, espectroscopia, fotoquímica e desenvolvimento de novos materiais com propriedades óticas. Nosso grupo de pesquisa tem atuado em diversas linhas, dentre as quais destacamos o estudo da estrutura e espectroscopia eletrônica de compostos diatômicos [5–14]. A partir de funções de onda precisas, obtidas principalmente pelo método interação de configurações multiconfiguracional (MRCI), podemos obter informações relevantes sobre a natureza de diversos estados eletrônicos (fundamental e excitados), as energias de excitação e os tempos de vida dos estados excitados. Apesar de algumas das propriedades mencionadas acima serem acessíveis experimentalmente, nem sempre elas podem ser determinadas com a precisão desejada, como é o caso da função momento de transição eletrônico, que pode ser obtida a partir de medidas de tempo de vida de uma transição eletrônica; porém, normalmente, os dados espectroscópicos disponíveis são insuficientes e as densidades de Franck-Condon não são satisfatórias, limitando a precisão dos resultados obtidos. Portanto, tanto do ponto de vista teórico como experimental, informações sobre energias de excitação e momento de transição são de grande importância. Para uma melhor visão sobre a relação entre teoria e experimento, recomendamos o livro de H. L. Brion e R. W. Field [15].

Nesse tipo de trabalho é necessário empregar métodos quânticos capazes de tratar balanceadamente os efeitos de correlação eletrônica, sendo o método MRCI bastante adequado para essa finalidade, como demonstrado em várias oportunidades. Contudo, conforme o tamanho dos sistemas aumenta, o custo computacional do método MRCI cresce rapidamente, inviabilizando sua aplicabilidade para estudos envolvendo moléculas maiores. Em compostos com metais de transição, esse problema é particularmente importante mesmo quando as moléculas são pequenas, pois o grande número de elétrons que precisam ser correlacionados pode inviabilizar a utilização do método MRCI. Por isso, outras alternativas devem ser testadas, com o objetivo de estabelecer procedimentos capazes de fornecer resultados tão bons quanto os obtidos pelo método MRCI, porém minimizando os custos computacionais. Felizmente, atualmente dispomos de uma metodologia que pode ser empregada para investigar propriedades de sistemas atômicos até poliméricos, conhecida como CASPT2, *Teoria de Perturbação de Segunda-Ordem Multiconfiguracional*.

Nos próximos capítulos, apresentaremos um breve resumo dos métodos teóricos empregados em nosso trabalho. Em seguida, os resultados serão apresentados e analisados, enfatizando as estruturas

eletrônicas, ligações químicas e aspectos espectroscópicos de diversos estados eletrônicos das espécies MnC e CoC. Pretendemos, assim, contribuir de forma significativa para o conhecimento destas duas espécies.

Capítulo 2

Superfícies de Energia Potencial e a Estrutura Eletrônica

O objetivo da maior parte dos métodos quânticos computacionais é fornecer a solução da equação de Schrödinger não relativística independente do tempo

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

a partir da qual obtemos as funções de onda (Ψ) e os valores de energia (E) dos níveis energéticos dos diversos estados eletrônicos. A função de onda molecular depende tanto das coordenadas eletrônicas como das nucleares,

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

onde $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n$ é o conjunto de vetores representando a posição dos elétrons e \mathbf{R} é o conjunto de vetores análogo para as posições dos núcleos.

A equação (2.1) é uma equação diferencial de segunda-ordem em $3(N + M)$ coordenadas, sendo N e M o número de elétrons e núcleos, respectivamente. Como os movimentos eletrônicos e nucleares contidos no operador Hamiltoniano H estão acoplados através dos operadores de energia potencial de atração elétron-núcleo, obter a solução da equação de Schrödinger não relativística para um sistema molecular é uma tarefa bastante difícil. Contudo, existe uma aproximação central, a aproximação de Born-Oppenheimer, que pode ser empregada para simplificar o Hamiltoniano molecular e, conseqüentemente, a equação de Schrödinger molecular.

Resumidamente, a solução da equação de Schrödinger (Eq. 2.1) pode ser obtida realizando-se a seguinte seqüência de etapas:

1. Escolha de um sistema de coordenadas que permita a separação das variáveis.
2. Fazendo aproximações que permitam separar algumas variáveis.
3. Resolução da equação de Schrödinger aproximada.
4. Fazendo correções à solução aproximada, através de técnicas variacionais ou perturbativas.

A aproximação de Born–Oppenheimer engloba as duas primeiras etapas, sendo considerada chave para a visualização dos processos químicos. Através dela, é possível separar os movimentos dos elétrons e dos núcleos (isto é, os movimentos nucleares e eletrônicos não estão acoplados) o que permite descrever a molécula com sendo um conjunto de núcleos que se movimentam em uma superfície de energia potencial gerada pelos elétrons. Na grande maioria das situações, essa aproximação é válida, porém em algumas outras pode haver o acoplamento entre os movimentos eletrônicos e nucleares, como no caso de moléculas poliatômicas, para as quais existe um grande número de estados eletrônicos energeticamente muito próximos, além de vários graus de liberdade.

A seguir, discutiremos brevemente as etapas mencionadas acima, enfatizando alguns aspectos que julgamos relevantes para o trabalho que desenvolvemos. O objetivo não é o de fornecer uma discussão exaustiva da aproximação de Born–Oppenheimer, mas de apresentar alguns fatos que possam ajudar a compreender melhor essa aproximação central da química quântica.

2.1 A Aproximação de Born–Oppenheimer

Conforme descrito na maioria dos livros textos, empregaremos o Hamiltoniano molecular não relativístico, com as coordenadas nucleares e eletrônicas descritas em relação a um sistema de coordenadas fixo no centro de massa molecular, apresentado da seguinte forma:

$$H = \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] + \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j} \nabla_i \cdot \nabla_j - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2, \quad (2.3)$$

com \mathbf{R}_a e \mathbf{r}_i representam as coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente, em relação ao sistema de coordenadas fixo na molécula, cuja origem é o centro de massa nuclear.

O termo

$$T_N = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \quad (2.4)$$

representa o movimento de translação do centro de massa nuclear. Como ele depende apenas das coordenadas do centro de massa nuclear, podemos empregar a técnica da separação de variáveis para separá-lo dos outros termos da Eq. (2.3), que descrevem os movimentos eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Além disso, observando mais atentamente os operadores que descrevem os movimentos internos, notamos que alguns apresentam derivadas somente em relação às coordenadas eletrônicas, permitindo que sejam descritos de forma coletiva por um Hamiltoniano eletrônico h_e , da seguinte forma:

$$h_e = \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right]. \quad (2.5)$$

Finalmente, o termo

$$H_{mp} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j} \nabla_i \cdot \nabla_j, \quad (2.6)$$

conhecido como termo de polarização de massa (H_{mp}), é proporcional ao inverso da massa nuclear total (M). A contribuição desse termo é bastante pequena, sendo da ordem de 38 cm^{-1} para o estado fundamental do H_2 e 27 cm^{-1} para o estado excitado $B^1\Sigma_u^+$ [16] e, portanto, em uma primeira aproximação pode ser desprezado.

Obtemos, assim, o Hamiltoniano molecular na forma usualmente encontrada nos livros textos. Ou seja:

$$H = T_n + H_e + H_{mp} \quad (2.7)$$

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.8)$$

$$H_{mp} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j} \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (2.9)$$

onde H_e representa o operador Hamiltoniano eletrônico (com as contribuições definadas como na Eq. 2.3).

2.1.1 Análise Qualitativa da Ordem de Grandeza dos Termos Presentes no Hamiltoniano Molecular

Born e Oppenheimer iniciaram a Introdução do famoso artigo publicado em 1927 [17], com o seguinte texto: *“It is well known that the terms of the molecular spectra are composed of contributions with different orders of magnitude. The largest contribution derives from the electronic motion around the nuclei, followed by the contribution from the nuclear vibrations, and lastly there are the contributions derived from the nuclear rotations. The reason for the existence of such an ordering evidently lies in the size of the mass of the nuclei in comparison to that of the electrons. From the viewpoint of old quantum theory, which computes stationary states with the help of classical mechanics, this idea has been developed by Born and Heisenberg (Ann. Phys. 74, 1 (1924)); it was shown that the enumerated energy contributions appear as terms of increasing order with regard to the ratio $\sqrt[2]{m/M}$, where m is the electron mass and M the average nuclear mass. Nuclear vibrations and rotations occurred here in the same (second) order, which is in disagreement with the empirical findings for small rotational quantum numbers.*

Here, the problem is taken up anew from the viewpoint of quantum mechanics. Thereby it appears that one should not expand in $\sqrt[2]{m/M}$ but in $\sqrt[4]{m/M}$ in order to obtain the natural sequence of the energy contributions”.

Como podemos notar, a idéia de separar os movimentos eletrônicos, vibracionais e rotacionais é anterior ao que imaginávamos, tendo sua origem na mecânica clássica. Usando os conceitos quânticos, Born e Oppenheimer desenvolveram um trabalho com o objetivo de resolver os problemas que apareciam quando se emprega os conceitos clássicos. Podemos dizer que a idéia não é a de ignorar, simplesmente, o movimento nuclear, uma vez que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons. O objetivo é encontrar uma maneira de escrever o Hamiltoniano em termos de uma série de potências, em função de um parâmetro apropriado para obter a seqüência natural das diferentes contribuições energéticas. Assim, empregando teoria de perturbação, seria possível obter as autofunções e os autovalores para os sistemas moleculares. Antes de iniciarmos uma resumida apresentação das idéias

de Born e Oppenheimer, vamos analisar a ordem de grandeza dos diferentes tipos de contribuição energética existentes em uma molécula.

A comparação qualitativa da ordem de grandeza das energias correspondentes aos diferentes termos do Hamiltoniano molecular pode ser obtida intuitivamente, desenvolvendo o seguinte raciocínio. Inicialmente, como já é conhecido, vamos assumir que a energia eletrônica seja maior do que aquelas associadas aos movimentos nucleares; por sua vez, a energia associada à rotação nuclear deve ser menor do que a energia vibracional. Vamos iniciar a nossa análise através da energia eletrônica.

A energia de um elétron em uma molécula deve ser da ordem da energia necessária para a sua remoção, isto é, da ordem do potencial de ionização. Para átomos, o potencial de ionização está na faixa de 5 – 10 eV, que pode ser empregado como um valor aproximado para sistemas moleculares. Usando esse valor de energia, podemos obter uma estimativa para a energia cinética do elétron, através da relação

$$E_{\text{el}} = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \sim \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{d} \right)^2 \sim 5 \text{ eV}, \quad (2.10)$$

onde d representa o tamanho da molécula.

A energia rotacional nuclear é proporcional a

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{Md^2} \quad (2.11)$$

onde M representa a massa nuclear.

Para termos uma aproximação para o valor da energia vibracional nuclear, podemos empregar a aproximação do oscilador harmônico:

$$E_{\text{vib}} \sim \hbar\omega \sim \frac{\hbar}{M^{1/2}} \frac{\hbar}{d^2 m^{1/2}}. \quad (2.12)$$

Portanto, a relação entre os valores de energia, supondo que a massa nuclear é 10^4 vezes maior que a eletrônica, obedece a seguinte ordem:

$$E_{\text{ele}} : E_{\text{vib}} : E_{\text{rot}} :: 1 : 10^{-2} : 10^{-4} \quad (2.13)$$

Podemos, ainda, estimar qual a dimensão do deslocamento nuclear (x), na vibração nuclear, em comparação com o tamanho típico de um molécula. Combinando as expressões anteriores, temos que

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} &\sim \frac{1}{2} kx^2 \\ x^2 &\sim \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} d^2 \\ x &\sim \left(\frac{m}{M} \right)^{1/4} d \end{aligned} \quad (2.14)$$

Portanto, quanto mais pesado for o núcleo, menor o deslocamento devido à vibração. No caso extremo de $(m/M)^{1/4}$ ser zero, o deslocamento também será zero; isto é, os núcleos estarão fixos.

Como os deslocamentos nucleares são muito pequenos, o efeito gerado por eles pode ser descrito como sendo uma perturbação descrita pelo parâmetro $\eta = (m/M)^{1/4}$. Born e Oppenheimer empregaram essa suposição para desenvolver uma hierarquia de aproximações em termos de uma expansão

em potências de $(m/M)^{1/4}$, empregando teoria de perturbação; o termo principal dessa expansão é o que usualmente conhecemos como aproximação de Born–Oppenheimer. O problema agora é resolver a equação

$$H = H_0 + \eta^4 H_1, \quad (2.15)$$

sendo

$$H_0 = T_E + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.16)$$

$$T_N = \eta^4 H_1 = - \sum \left(\frac{m}{M} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) \quad (2.17)$$

Através desse tratamento perturbativo, a função de onda e a energia é expandida em termos de potências de η . Para $\eta = 0$, temos

$$\Psi_n^{(0)} = \psi_e^{(0)}(x; \xi_{i0}) \psi_n^{(0)}(\xi, \theta), \quad (2.18)$$

sendo que $\psi_e^{(0)}(x; \xi_{i0})$ é a função de onda eletrônica em função das coordenadas eletrônicas, x e depende parametricamente das coordenadas nucleares, ξ , $\psi_n^{(0)}(\xi, \theta)$ é uma função das coordenadas nucleares, ξ e θ , e $E_n^{(0)}$ é o autovalor correspondente e é numericamente igual a energia eletrônica. Continuando esse tratamento até segunda–ordem, descobriremos que a energia eletrônica atua como energia potencial para o movimento dos núcleos.

Se empregarmos a teoria de perturbação até segunda–order, a função de onda terá a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Psi_{ns} &= \Psi_{ns}^{(0)} + \eta \Psi_{ns}^{(1)} + \eta^2 \Psi_{ns}^{(2)} \\ &= \psi_n^{(0)} \left[\psi_e^{(0)} + \eta \psi_e^{(1)} + \eta^2 \psi_e^{(2)} \right] + \eta \psi_n^{(1)} \left[\psi_e^{(0)} + \eta \psi_e^{(1)} \right] + \eta^2 \psi_n^{(2)} \psi_e^{(0)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Que pode ser escrita como

$$\Psi_{ns} = \left[\psi_e^{(0)} + \eta \psi_e^{(1)} + \eta^2 \psi_e^{(2)} \right] \left[\psi_n^{(0)} + \eta \psi_n^{(1)} + \eta^2 \psi_n^{(2)} \right], \quad (2.20)$$

desprezando–se os termos em η de ordem maior do que 2. Ou seja, obtemos a função de onda total com um produto de uma função de onda eletrônica e outra nuclear. Os termos $\left[\psi_e^{(0)} + \eta \psi_e^{(1)} + \eta^2 \psi_e^{(2)} \right]$ representam, até η^3 , a função de onda eletrônica para núcleos fixos como uma função das coordenadas nucleares.

Neste ponto, é interessante incluir algumas colocações feitas pelo Prof. Kutzelnigg [18], diferenciando *separação de Born–Oppenheimer* e *aproximação de Born–Oppenheimer*. De acordo com Kutzelnigg, a separação de Born–Oppenheimer consiste em formular uma hierarquia de aproximações em termos de uma expansão em potências de $(m/M)^{1/4}$, ou seja η . O termo principal de $O \left[(m/M)^0 \right]$ é usualmente associado com a *aproximação de Born–Oppenheimer*; isto é, na aproximação de Born–Oppenheimer, os termos em (m/M) de ordem superior ao principal são desprezados. Quando nos referimos à aproximação de Born–Oppenheimer, estamos dizendo que serão empregadas duas etapas: primeiro, resolver a equação de Schrödinger para os núcleos fixos e, segundo, repetir essa etapa para todas (ou um grande número) de configurações nucleares possíveis, para obter a superfície de energia potencial que será empregada para descrever o movimento nuclear.

2.1.2 A Aproximação Adiabática

De acordo com Kutzelnigg [18], o formalismo originalmente proposto por Born e Oppenheimer, além de ser muito complicado também contém alguns problemas matemáticos relativos à singularidade da perturbação. Para justificar a aproximação de Born e Oppenheimer, a abordagem mais utilizada é a que foi proposta por Born em 1951, que pode ser encontrada no apêndice do livro publicado por Born e Huang em 1956 [19]. A seguir, ilustraremos essa abordagem.

Vamos supor que as autofunções e autovalores de H_0 possam ser obtidas para todas as distâncias internucleares, \mathbf{R} ,

$$H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.21)$$

sendo que H_0 inclui o operador de energia cinética dos elétrons e todos os termos representando a energia potencial entre as partículas; poderia incluir, também, o termo de polarização de massa, mas ele não será considerado para simplificar essa ilustração. Temos, portanto, um conjunto de autofunções e energias eletrônicas que constituem um conjunto completo e ortonormal, já que o operador $H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é hermitiano. Portanto, uma autofunção molecular exata (para um valor fixo de \mathbf{R}) pode ser expandido como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \psi_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_{ni}(\mathbf{R}), \quad (2.22)$$

conhecida como a separação de Born, sendo $\psi_{ni}(\mathbf{R})$ coeficientes a serem determinados (como já vimos, eles estão relacionados às funções de onda que descrevem o movimento nuclear); lembre que $\psi_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ são funções conhecidas que dependem parametricamente das posições nucleares, uma vez que foram determinadas a partir de posições nucleares fixas. Sobre os valores de $E_n(\mathbf{R})$, temos um conjunto de energias eletrônicas para os níveis quânticos $n = 1, 2, 3, \dots$, para cada valor de \mathbf{R} . Ou seja, temos uma curva de energia potencial (no caso de um sistema diatômico) para cada estado quântico da molécula.

A aproximação adiabática consiste em empregar um único termo da separação de Born como uma função de onda tentativa, sendo essa a única aproximação feita; se outros termos forem empregados, a aproximação é conhecida com não adiabática. Na aproximação de Born e Oppenheimer, os termos de ordem superior em (m/M) são desprezados.

Vamos nos concentrar, agora, na aproximação adiabática. Após obter o conjunto de autofunções e autovalores de $H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, nosso objetivo passa a ser o de obter uma solução aproximada para a equação de Schrödinger global, empregando a seguinte função de onda aproximada:

$$\Psi_A(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_n(\mathbf{R}). \quad (2.23)$$

Como $H = H_0 + T_{\text{nuc}}$, com o termo T_{nuc} (operador de energia cinética nuclear) contendo derivadas duplas em relação às coordenadas nucleares, temos:

$$H\Psi_A = E_n(\mathbf{R})\Psi_A + [T_{\text{nuc}}\psi_n]\psi_e + [T_{\text{nuc}}\psi_e]\psi_n + \text{termos cruzados}. \quad (2.24)$$

Os termos cruzados contêm uma derivada em relação à ψ_n e outra em relação à ψ_e . Se desprezarmos os termos cruzados e o termo $[T_{\text{nuc}}\psi_e]\psi_n$, Ψ_A será uma autofunção de H quando ψ_n for tal que

$$[T_{\text{nuc}} + U_n(\mathbf{R})]\psi_n = E_A\psi_n. \quad (2.25)$$

Ou seja, a energia obtida a partir dos núcleos fixos ($E_n(\mathbf{R})$) se torna o potencial para o movimento nuclear. É interessante observar que não é necessário supor que $E_n(\mathbf{R})$ conduza a uma configuração de equilíbrio.

E_A é chamada energia adiabática devido à sua relação com o teorema adiabático, que diz que se o Hamiltoniano variar de maneira suficientemente lenta em comparação com a frequência da transição eletrônica, então nenhuma transição será induzida. Ou seja, o elétron permanecerá no mesmo estado eletrônico durante o intervalo de tempo do movimento nuclear, não ocorrendo nenhuma transição de um estado para outro; ao contrário, o estado eletrônico sofrerá deformações devidas aos deslocamentos nucleares. Se as frequências da transição eletrônica forem muito pequenas (degeneradas ou quase degeneradas) e, ou, as velocidades nucleares forem muito grandes, então a aproximação adiabática não será válida.

2.2 Estados Eletrônicos

Um problema que temos que resolver quando estudamos compostos desconhecidos, ou pouco conhecidos, é fazer um planejamento inicial visando identificar os estados eletrônicos mais relevantes para descrever o sistema. Uma maneira prática é determinar a natureza deles a partir dos estados atômicos dos átomos que compõem a molécula, quando eles estão separados por uma distância infinita. Para isso, aplicaremos as regras de Wigner–Witmer, descritas a seguir.

2.2.1 As Regras de Wigner–Witmer

E. Wigner e E. E. Witmer [20, 21] foram os primeiros pesquisadores que deduziram regras a partir das quais podemos obter o número e a natureza dos diferentes estados eletrônicos de uma molécula diatômica, formada quando dois átomos com momento angular orbital L_1 e L_2 e momento angular de spin S_1 e S_2 , respectivamente, se aproximam. Essas regras são muito importantes para descrever não somente a natureza dos estados eletrônicos moleculares que se formam a partir da colisão de dois átomos, mas também para prever a natureza dos fragmentos que serão gerados pela dissociação de um composto diatômico.

Quando dois átomos em estados eletrônicos bem definidos pelos números quânticos L, M_L, S, M_S , ou L, M_L, J, M_J , se aproximam para formar uma molécula, uma variedade de estados eletrônicos moleculares pode surgir. Como estamos trabalhando com curvas de energia potencial adiabáticas, a regra do cruzamento evitado (*non-crossing rule*) deve ser respeitada. Portanto, uma informação bastante útil é saber *a priori* quais estados moleculares resultariam da aproximação de dois átomos, pois essa informação será útil na análise das curvas de energia potencial. As regras de Wigner–Witmer nos auxiliam nessa tarefa. Resumidamente, quando um átomo se aproxima de outro, o campo elétrico axial criado pelo átomo que está se aproximando quebra a degenerescência ($2L + 1$, M_L -degenerado) dos níveis atômicos do outro átomo, e vice-versa; M_L representa a projeção do \mathbf{L} no eixo internuclear, estando relacionado ao número quântico molecular Λ através da relação

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|. \quad (2.26)$$

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

Como todos os valores $\Lambda \neq 0$ são duplamente degenerados, temos que todos os possíveis valores de Λ são (sendo $L_1 \geq L_2$):

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

gerando um total de $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$ termos com valores de Λ variando de 0 (zero) até $L_1 + L_2$. Como exemplo, quais serão os valores possíveis de Λ quando um átomo de carbono no estado 3P se aproxima de um de cobalto no estado 4F ? Neste caso, vamos chamar o átomo de carbono de 2; portanto, $L_2 = 1$ e $M_{L_2} = 1, 0, -1$. Para o átomo de cobalto (átomo 1, obedecendo assim $L_1 \geq L_2$), temos: $L_1 = 3$ e $M_{L_2} = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$. Para obtermos todos os possíveis valores de $\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|$, podemos empregar a seguinte tabela:

| | | | | | | | |
|------------------------------|---|---|---|----|----|----|----|
| $M_{L_1} \backslash M_{L_2}$ | 3 | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 | -3 |
| 1 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |
| 0 | 3 | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 | -3 |
| -1 | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 | -3 | -4 |

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

| Número de termos | Total | Símbolo |
|------------------|--------|------------|
| $\Lambda = 4$ | +4, -4 | 1 Γ |
| $\Lambda = 3$ | +3, -3 | 2 Φ |
| $\Lambda = 2$ | +2, -2 | 3 Δ |
| $\Lambda = 1$ | +1, -1 | 3 Π |
| $\Lambda = 0$ | 0 | 3 Σ |

Em relação aos termos com valores de $\Lambda = 0$, isto é, os termos Σ , resta ainda determinar o sinal de cada um deles. A dedução do número de estados + e - envolve algumas operações de simetria. Para ver com detalhes essa atribuição, recomendamos a leitura de algumas referências. Resumidamente, do total de $2L_2 + 1$ termos Σ , temos:

| Número de termos | | |
|------------------|------------|---------------------------------|
| Σ^+ | $2L_2 + 1$ | $(-1)^{L_1+L_2} P_1 P_2 = +1$, |
| Σ^- | L_2 | $(-1)^{L_1+L_2} P_1 P_2 = -1$ |

onde P_i representa a paridade (g ou u) do estado atômico. Ou, em outras palavras, os estados Σ aparecerão sempre em pares Σ^+/Σ^- , sendo o estado Σ extra Σ^+ ou Σ^- dependendo se a soma

$L_1 + L_2 + \sum l_1 + \sum l_2$ for par ou ímpar, respectivamente, onde $\sum l_i$ representa a paridade (g ou u , par ou ímpar, respectivamente) do átomo i [21].

Retornando ao nosso exemplo, temos que os dois estados atômicos são pares (Co (4F) + C (3P)), portanto, $(-1)^{3+1}(+)(+) = (+)$. Logo, o estado extra será Σ^+ . Resumidamente, a partir dos átomos separados Co (4F) + C (3P), teremos os seguintes estados moleculares: $\Gamma(1), \Phi(2), \Delta(3), \Pi(3), \Sigma^+(2)$ e $\Sigma^-(1)$, onde o número entre parenteses corresponde ao número de vezes que o termo aparece.

O campo elétrico axial não tem nenhuma interferência no spin e, portanto, os spins atômicos S_1 e S_2 se acoplam para formar os números quânticos de spin molecular segundo a regra geral de adição dos momentos angulares.

$$\begin{aligned}\vec{S} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \\ S &= S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|.\end{aligned}\tag{2.27}$$

Note que, estamos supondo que o acoplamento spin-órbita é fraco. Combinado cada valor possível de S com todos os valores de Λ , temos os termos moleculares completos.

Retornando ao nosso exemplo, os valores possíveis são: $S = 5/2$ (sexteto), $3/2$ (quarteto) e $1/2$ (dubleto). Logo, os termos moleculares completos são:

$${}^{6,4,2}\Gamma(1), {}^{6,4,2}\Phi(2), {}^{6,4,2}\Delta(3), {}^{6,4,2}\Pi(3), {}^{6,4,2}\Sigma^+(2)$$

Vale salientar que somente o estado eletrônico energeticamente mais baixo de cada uma dessas simetrias estará correlacionado adiabaticamente com limite de dissociação atômico energeticamente mais baixo.

As regras apresentadas anteriormente, podem ser aplicadas tanto no caso de átomos diferentes (diatômicas heteronucleares) como com átomos iguais (diatômicas homonucleares). No entanto, no caso de homonucleares, é necessário saber se os dois átomos estarão no mesmo estado eletrônico, ou não, além de ser necessário determinar a paridade do estado molecular (g ou u ; por exemplo, Σ_g^+ ou Σ_u^+). Recomendamos a leitura dos textos já mencionados, para saber como isso pode ser feito.

2.3 Análise Espectroscópica

Com o desenvolvimento dos métodos e da tecnologia para a construção de computadores, a química quântica tornou-se uma ferramenta muito importante para estudar fenômenos que ocorrem em uma ampla faixa do espectro eletromagnético. Conforme iremos demonstrar na seção Resultados e Discussões, os resultados por nós obtidos são importantes para caracterizar diversos aspectos espectroscópicos dos sistemas MnC e CoC [22, 23].

2.3.1 Análise Vibracional e Rotacional

Dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, resolvendo a equação eletrônica de Schrödinger para diversas distâncias internucleares, obtemos uma função que pode ser empregada para descrever a energia potencial na qual os núcleos se movimentam. A obtenção dessa função é feita ajustando-se uma função *spline* cúbica aos pontos calculados ao longo da curva de energia potencial. Com

essa função que descreve o potencial para o movimento nuclear, partimos para a solução da equação nuclear de Schrödinger.

A função de onda nuclear, $\Psi_{nuclear}(r, \theta, \phi)$, pode ser representada como um produto de duas funções:

$$\Psi_{nuclear}(r, \theta, \phi) = \psi_v(J, R)\Theta_{J\Lambda M_J}, \quad (2.28)$$

onde $\Theta_{J\Lambda M_J}$ é a função de onda do rotor rígido e $\psi_v(J, R)$ é a autofunção vibracional da equação nuclear de Schrödinger, Λ é a projeção do momento angular orbital eletrônico no eixo internuclear, v é o número quântico vibracional e J é o número quântico rotacional.

A equação nuclear de Schrödinger, dentro da aproximação de Born–Oppenheimer é dada por:

$$\left\{ T_N(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J[(J+1) - \Lambda^2] + E_{elec}(R) \right\} \psi_v(J, R) = E^T \psi_v(J, R) \quad (2.29)$$

onde o subscrito $T_N(R)$ é o operador de energia cinética dos núcleos, E^T é a energia total do sistema e $E_{elec}(R)$ é o potencial eletrônico.

Essa equação pode ser resolvida através do método de Numerov–Cooley [24]; como resultado, obtemos as funções de onda vibro–rotacionais e seus respectivos autovalores.

2.3.2 Constantes Espectroscópicas

Com as energias dos níveis vibracionais obtidas como descrito acima, podemos encontrar as diferenças de energia entre níveis vizinhos, $\Delta G_{v+1/2}$, dada por:

$$\Delta G_{v+1/2} = \varpi_e - 2\varpi_e x_e(v + \frac{1}{2}) + \varpi_e y_e \left[1 + 3(v + \frac{1}{2}) + 3(v + \frac{1}{2})^2 \right] \quad (2.30)$$

onde ϖ_e , $\varpi_e x_e$ e $\varpi_e y_e$ são as constantes espectroscópicas. Essas constantes são obtidas por ajuste de mínimos quadrados.

Para uma transição puramente rotacional, a diferença de energia entre dois níveis rotacionais, ΔF_v é dada por:

$$\Delta F_v = 2(J+1)B_v - 4(J+1)^3 D_v, \quad (2.31)$$

onde B_v e D_v são as constantes rotacionais e também são obtidas por ajustes de mínimos quadrados.

A partir de um conjunto de valores para B_v e D_v envolvendo vários níveis vibracionais, as constantes vibro-rotacionais (B_e , α_e , γ , D_e e β_e) são obtidas a partir das seguintes expressões:

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma(v + \frac{1}{2})^2 \quad (2.32)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + \frac{1}{2}) \quad (2.33)$$

2.3.3 Estrutura Vibracional das Transições Eletrônicas

O princípio de Franck–Condon afirma que uma transição eletrônica acontece tão rapidamente, em comparação com o movimento vibracional, que os núcleos têm praticamente a mesma posição e momento antes e depois da transição eletrônica acontecer [21].

Uma formulação matemática desse princípio pode ser derivada a partir da integral de momento de transição, $R(r)$, que é definida por:

$$R(r) = \int \psi_e'^* \psi_v'^* (M_e + M_n) \psi_e'' \psi_v'' d\tau, \quad (2.34)$$

onde ψ_e é a função de onda eletrônica, ψ_v é a função de onda vibracional, M_e é a componente do operador momento elétrico que depende das coordenadas eletrônicas, M_n é a componente do operador momento elétrico que depende das coordenadas nucleares, ' indica o estado excitado e '', o estado fundamental.

Através do rearranjo da equação acima e sabendo que as funções de onda eletrônica são ortonormais, podemos obter:

$$R(r) = \int \psi_v'^* \psi_v'' d\tau \int \psi_e'^* M_e \psi_e'' d\tau_e, \quad (2.35)$$

onde a segunda integral é chamada de momento de transição eletrônico, $R_e(R)$. Sabemos que a função de onda eletrônica, e portanto a integral de momento de transição eletrônico, varia parametricamente com a distância internuclear. Entretanto, o princípio de Franck–Condon baseia-se na hipótese de que essa variação seja pequena e podemos substituir $R_e(R)$ por um valor médio e constante $\overline{R_e}(R)$.

Uma vez que a intensidade relativa das linhas vibracionais de uma banda é proporcional ao quadrado da integral de momento de transição, e sabendo que o momento de transição eletrônico mantém-se praticamente constante (trocado por um valor médio), espera-se que as intensidades sejam proporcionais ao quadrado da integral de overlap entre as funções de onda vibracionais ψ_v' e ψ_v'' , i.e., proporcionais aos fatores de Franck–Condon (FCF):

$$I \propto FCF = | \langle \psi_v' | \psi_v'' \rangle |^2 \quad (2.36)$$

Como os fatores de Franck–Condon são indicadores aproximados da intensidade relativa das bandas, uma análise mais precisa seria obtida com os coeficientes de Einstein, onde a função momento de dipolo eletrônico não é mais considerada constante.

Para sistemas similares ao estudado nesse trabalho, ocorrem discrepâncias nos padrões de intensidades obtidos baseando-se nos fatores de Franck–Condon e nos coeficientes de Einstein, indicando uma grande variação na função de momento de transição de dipolo eletrônico na região que engloba o mínimo das curvas de energia potencial dos estados fundamental e excitado [13, 22].

2.3.4 Coeficientes de Absorção e Emissão de Einstein

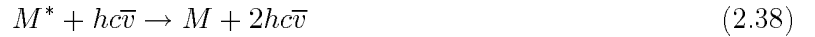
Supondo equilíbrio térmico em um composto, a população de dois níveis de energia (rotacional, vibracional, eletrônico ou qualquer outro) será dada pela distribuição de Boltzmann, mostrada abaixo:

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (2.37)$$

onde N_n/M_m representa a razão entre as populações do estado mais alto n e de um estado mais baixo m , ΔE é a diferença de energia entre os dois estados, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em K.

Quando se incide uma radiação de frequência igual a separação de energia entre os dois níveis, um processo de absorção ocorrerá e o equilíbrio populacional do sistema será perturbado, aumentando-se a população do nível n mais alto e diminuindo a população do nível m mais baixo. Quando a radiação que excita os átomos ou moléculas do nível m para o n é removida, o equilíbrio será restaurado após um período de tempo e perda da energia, ΔE , por exemplo, através de emissão.

Existem dois processos pelo qual a emissão pode ocorrer, a *emissão estimulada ou induzida* e a *emissão espontânea*. No primeiro desses processos, a emissão só ocorre na presença de radiação de mesma energia e pode ser representada pela equação:



onde M^* é um átomo ou molécula excitado no estado n e $h\bar{\nu}$ é um fóton com número de onda igual a separação entre os níveis de energia. No segundo processo, a perda de energia acontece de forma espontânea e não necessita da presença de radiação para acontecer:



Como já dito anteriormente, a presença da radiação altera as população dos níveis n e m exemplificados. A taxa da mudança populacional do estado n , dN_n/dt , causado pela absorção é dada por:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\bar{\nu}) \quad (2.40)$$

onde N_m é a população do nível mais baixo, $\rho(\bar{\nu})$ é a densidade de radiação e B_{mn} é o coeficiente de Einstein para a absorção induzida.

A mudança de população causada pela emissão induzida é representada por:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\bar{\nu}). \quad (2.41)$$

onde N_n é a população do nível mais alto, $\rho(\bar{\nu})$ é a densidade de radiação e B_{nm} é o coeficiente de Einstein para a emissão induzida. A mudança de sinal indica que a emissão espontânea diminui a população do nível n enquanto a absorção aumenta a população do nível n , o que é coerente com o que foi discutido até aqui. Observe que nesses dois casos há dependência da radiação.

A mudança de população causada pela emissão espontânea é dada por:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \quad (2.42)$$

onde N_n é a população do nível mais alto e A_{nm} é o coeficiente de Einstein para a emissão espontânea. Observe que nesse caso não há o termo que diz respeito a radiação, portanto em sua ausência só ele ocorre.

Juntando as três equações acima, uma vez que os três processos ocorrem ao mesmo tempo, temos a variação da população do estado mais alto, i.e.:

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_m - N_n)B_{nm}\rho(\bar{v}) - N_n A_{nm} \quad (2.43)$$

onde utilizamos a proposta de Einstein de que $B_{nm} = B_{mn}$. No equilíbrio, não ocorre mais alteração de população e podemos igualar a variação da população, dN_n/dt , a zero e obter com o auxílio das distribuições de Boltzmann e da teoria de Planck para a densidade de radiação a expressão:

$$A_{nm} = 8\pi h c \bar{v}^3 B_{nm} \quad (2.44)$$

Sabendo-se que:

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} R_{nm}^2 \quad (2.45)$$

obtemos para o coeficiente de emissão espontânea a seguinte expressão:

$$A_{nm} = \frac{64\pi^2 v_{nm}^3}{3h} R_{nm}^2 = 7,2356 \times 10^{-6} v_{nm}^3 R_{nm}^2 \quad (2.46)$$

onde R_{nm} é o momento de transição entre os estados m e n e v_{nm} é o valor médio para o valor de frequência da transição vibracional.

Como sugerido por Larsson [25], utilizaremos uma forma mais adequada para o cálculo computacional das probabilidades de transições vibrônicas, expresso pelos coeficientes de Einstein, e será dado por:

$$A_{nm} = 7,2356 \times 10^{-6} v_{nm}^3 \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda+\Lambda})}{(2 - \delta_{0,\Lambda})} \times | \langle \Psi_n | D(r) | \Psi_m \rangle |^2 \quad (2.47)$$

onde Ψ_n e Ψ_m são as funções de onda vibracionais, $D(r)$ é a função momento de transição na representação de distância e $\frac{(2 - \delta_{0,\Lambda+\Lambda})}{(2 - \delta_{0,\Lambda})}$ é o fator de degenerescência que é igual ao número de subestados eletrônicos mais baixos que podem ser alcançados pelas transições permitidas de cada estado inicial. Esse fator de degenerescência tem valor igual a 2 para emissões do tipo $\Sigma \rightarrow \Pi$ e valor igual a 1 para todas as outras transições.

A função momento de transição, $D(r)$, envolvendo um estado eletrônico superior, Ψ_a , e um estado eletrônico inferior, Ψ_b , dentro da aproximação de Born–Oppenheimer é dado por:

$$D(r) = \langle \Psi_a | z | \Psi_b \rangle \quad (2.48)$$

para transições paralelas ($\Delta\Lambda = 0$, por exemplo $\Sigma \rightarrow \Sigma$) ou por:

$$D(r) = \langle \Psi_a | \frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) | \Psi_b \rangle \quad (2.49)$$

para transições perpendiculares ($\Delta\Lambda = \pm 1$, por exemplo $\Sigma \rightarrow \Pi$).

Para calcular o tempo de vida radioativa, utilizaremos alguns conceitos de cinética-química básica. Para uma reação de primeira ordem, particularmente um processo de decaimento radioativo, nós calculamos o tempo de meia-vida. Entretanto, em espectroscopia, utilizamos mais a quantidade τ , que é o inverso da constante de velocidade de primeira ordem:

$$\tau = \frac{1}{k}, \quad (2.50)$$

onde k é a constante de velocidade de primeira ordem.

Frequentemente, o processo de emissão espontânea é o mais importante processo pelo qual um M^* pode decair para M e a constante de velocidade pode ser dada por:

$$k = A_{mn} \quad (2.51)$$

Das equações acima, temos:

$$\tau = \frac{1}{A_{mn}}, \quad (2.52)$$

mas para encontrarmos o tempo de vida radioativa de um estado vibracional de um estado eletronicamente excitado, temos que somar os τ correspondentes ao decaimento para todos os níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Daí, o tempo de vida radioativa, τ_r , em s^{-1} ser dado por:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_m A_{mn}} \quad (2.53)$$

Capítulo 3

Métodos Aproximados Baseados em Funções de Onda

Como vimos anteriormente, podemos separar os movimentos eletrônicos e nucleares, de acordo com a separação de Born–Oppenheimer. Em seguida, usando teoria de perturbação, Born e Oppenheimer propuseram um esquema para resolver a equação de Schrödinger molecular, que em última análise conduz a uma equação que depende das coordenadas eletrônicas e nucleares, sendo que as coordenadas dos núcleos são tratadas como se fossem fixas e entram como parâmetros. A solução dessa equação, conhecida como equação eletrônica de Schrödinger, fornece um potencial que pode ser empregado para descrever o movimento nuclear. Temos assim uma maneira para resolver a equação molecular de Schrödinger.

No entanto, mesmo com a aproximação de Born–Oppenheimer, a solução da equação eletrônica de Schrödinger é impraticável computacionalmente, devido ao enorme número de variáveis que ela possui. A origem dessa dificuldade está no termo que descreve a repulsão eletrônica, que torna impossível separar a equação eletrônica em várias equações que dependeriam apenas da posição de um único elétron e , consequentemente, teriam solução analítica.

São várias as aproximações existentes para se obter a solução da equação eletrônica de Schrödinger para sistemas moleculares. Dentre todas elas, a mais empregada é a abordagem desenvolvida por Roothaan em 1951. Antes dela, haviam, basicamente, duas alternativas principais, a de Heitler–London–Pauling–Slater, ou o método de ligação de valência (*valence bond*) e o método de Hund–Mulliken, ou teoria do orbital molecular (MO), dentro do qual podemos colocar o método desenvolvido por Roothaan.

Nesse capítulo iremos abordar, de uma forma resumida, os métodos que foram empregadas no desenvolvimento de nosso trabalho. Detalhes sobre os métodos descritos a seguir poderão ser encontrados nas referências citadas ao longo do capítulo.

3.1 O Método Hartree–Fock–Roothaan

O método Hartree–Fock–Roothaan é o ponto de partida para cálculos atômicos e moleculares e representa um papel fundamental no atual entendimento da estrutura eletrônica. Esse método,

baseado na teoria de orbitais moleculares, passou a ser muito importante para a química, pois a partir dele muitas propriedades moleculares podem ser previstas.

Apesar de fornecer resultados muito bons em várias situações, o método falha em vários outros casos de interesse geral, para os quais métodos mais precisos, como a teoria de perturbação, o método SCF multiconfiguracional, o método interação de configurações (CI), por exemplo, precisam ser empregados. Porém, em todos esses casos, o método Hartree–Fock–Roothaan continua sendo o ponto de partida. A seguir, vamos expor resumidamente algumas das suposições principais, finalizando com uma ilustração do motivo pelo qual ele fornece resultados errôneos em alguns casos.

Antes de iniciar, vale relembrar algumas características dos orbitais moleculares. Os orbitais moleculares são construções matemáticas (*“an orbital (either atomic or molecular) is, strictly speaking, just a mathematical function in ordinary 3-dimensional space”*) que se aproximam da descrição real do sistema, conforme colocado pelo Prof. R. S. Mulliken durante a conferência que ele ministrou quando recebeu o Prêmio Nobel de Química, em 1966: *“An atomic orbital (abbreviated AO) is best taken to be an eigen-function of a one-electron Schrödinger equation which is based on the attraction of the nucleus for the electron we are considering plus the average repulsion of all the other electrons. Following Hartree, this average field is called a self-consistent-field because of the way the calculations are made, namely, the orbital for each electron in turn is calculated assuming all the other electrons to be occupying appropriate orbitals. A molecular orbital (abbreviated MO) is defined in exactly the same way, except that its one-electron Schrödinger equation is based on the attractions of two or more nuclei plus the averaged repulsions of the other electrons.”*

3.1.1 O Produto de Hartree

Como dissemos no início desse capítulo, devido ao termo que representa a repulsão intereletrônica no Hamiltoniano eletrônico, não é possível escrevê-lo como uma soma de operadores de um único elétron. A proposta inicial de Hartree foi a de ignorar esse termo e escrever o Hamiltoniano eletrônico como uma soma de Hamiltonianos de um único elétron [26], ou seja

$$H_{\text{IP}} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3.1)$$

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}}, \quad (3.2)$$

onde H_{IP} , conhecido como Hamiltoniano de partículas independentes (em coordenadas atômicas), é escrito como uma soma de Hamiltonianos h_i , que por sua vez dependem das coordenadas de um único elétron, i ; N é o número total de elétrons e M , o de núcleos. As autofunções de h_i devem satisfazer a seguinte equação de Schrödinger

$$h_i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (3.3)$$

na qual ψ_i representam as funções de onda de um único elétron e ε_i seus autovalores. Como o hamiltoniano H_{IP} é separável, suas autofunções podem ser escritas como um produto de autofunções de um único elétron, ψ_i :

$$\Psi_{\text{HP}} = \psi_1\psi_2\psi_3\psi_4 \cdots \psi_N. \quad (3.4)$$

Uma função de onda como a Ψ_{HP} (Eq. 3.4) é conhecida como um *produto de Hartree*. Empregando uma função de onda do tipo Ψ_{HP} , a solução da equação de Schrödinger seria:

$$H\Psi_{\text{HP}} = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) \Psi_{\text{HP}}. \quad (3.5)$$

A função de onda Ψ_{HP} é uma função de onda não correlacionada, uma vez que a probabilidade $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de se encontrar um elétron na posição \mathbf{r}_1 e outro na posição \mathbf{r}_2 não está correlacionada. Isto é:

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1|^2 |\psi_2|^2, \quad (3.6)$$

sendo $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ a densidade de probabilidade de se encontrar partículas nas posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , respectivamente. Nesta situação, a interação entre os elétrons é introduzida através de uma média; isto é, não é a posição real \mathbf{r}_2 que irá determinar a função para o elétron 1, mas sim uma distribuição de carga média determinada pelo elétron 2. Além disso, a função de onda Ψ_{HP} não é uma função de onda antissimétrica em relação à troca de posições de duas partículas, como é necessário para funções de onda eletrônicas.

3.1.2 O Método de Hartree–Fock

A função de onda para uma sistema contendo muitos elétrons deve refletir as propriedades de simetria do sistema. Todos os elétrons de um sistema são idênticos e esse fato se reflete na forma do Hamiltoniano molecular; por exemplo, se a posição dos elétrons 1 e 2 for trocada o Hamiltoniano não irá sofrer nenhuma alteração. Em outras palavras, dizemos que o Hamiltoniano molecular comuta com o operador de permutação, aquele que ao atuar em uma função de onda, troca a posição das partículas i e j , por exemplo. Experimentalmente, é sabido que para partículas com spin semi-inteiro ($1/2, 3/2$, etc.), chamadas férmions (elétrons, por exemplo), os autovalores do operador de permutação são sempre -1 , indicando que a função de onda será antissimétrica com relação à troca entre duas partículas; para partículas com spin inteiro (bósons), os autovalores serão $+1$ e a função será simétrica em relação à troca de duas partículas. O produto de Hartree (Ψ_{HP}) não é antissimétrico em relação à troca da posição de duas partículas, como deveria ser para uma função de onda eletrônica.

Fock desenvolveu um formalismo no qual a antissimetria da função de onda foi incorporada ao tratamento proposto por Hartree. Uma maneira de se representar uma função de onda antissimétrica é representando-a por um Determinante de Slater, *i.e.*, um somatório de produtos de spin-orbitais antissimetrizados,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (3.7)$$

no qual $\{\phi_i\}$ é um conjunto ortonormal de spin-orbitais. O método Hartree–Fock (HF) supõe que a função de onda eletrônica possa ser representada por um único determinante de Slater. Além disso, vale ressaltar duas propriedades importantes de uma função de onda descrita na forma de um determinante de Slater:

1. Os orbitais moleculares empregados para construir o conjunto de spin-orbitais devem ser linearmente independentes, caso contrário o determinante será igual a zero;
2. Dois spin-orbitais não podem ser idênticos; em outras palavras, dois orbitais moleculares podem ser os mesmos quando os correspondentes spin-orbitais representarem elétrons com spins opostos. Portanto, o princípio da exclusão de Pauli está satisfeito automaticamente.

Escrevendo a função de onda como um determinante de Slater, temos a seguinte expressão para a densidade de probabilidade

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{k,l} \left[|\phi_k|^2 |\phi_l|^2 - \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_1) \right]. \quad (3.8)$$

Como os spin-orbitais são escritos como o produto entre um orbital espacial e uma função de spin, se ϕ_k e ϕ_l tiverem spins opostos, o segundo termo da expressão acima será igual a zero e, portanto, os elétrons continuarão a ser não correlacionados. No entanto, se a parte de spin for igual para os spin-orbitais ϕ_k e ϕ_l , os dois termos se cancelam quando $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Ou seja, elétrons com spin paralelos são mantidos afastados e, portanto, são correlacionados. Costuma-se dizer que os elétrons são circundados por um “buraco de Fermi” (*Fermi hole*), que impede que outros elétrons com a mesma orientação de spin se aproximem deles. Portanto, mesmo que não completamente, a correlação entre os elétrons está presente em uma função de onda descrita na forma de um determinante de Slater.

Vamos retornar, agora, ao método Hartree-Fock. A energia de um determinante de Slater é dada como a soma de dois termos [26, 27], sendo o primeiro deles a somatória das contribuições de um elétron, *i.e.*, representam as variáveis dinâmicas que dependem apenas da posição e ou do momento do elétron em questão, e o segundo termo é a soma das contribuições de dois elétrons, *i.e.*, as interações eletrostáticas entre os elétrons:

$$E_0 = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_a \langle \phi_a | h_a | \phi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle \phi_a \phi_b | | \phi_a \phi_b \rangle \quad (3.9)$$

onde

$$h_a = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (3.10)$$

e

$$\langle \phi_a \phi_b | | \phi_a \phi_b \rangle = \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \right\rangle - \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_b(x_1) \phi_a(x_2) \right\rangle \quad (3.11)$$

Como podemos observar, a energia é um funcional do determinante de Slater. A idéia básica do método HF é obter o mínimo desse funcional (a energia) como uma função dos spin-orbitais. A variação dos spin-orbitais não é arbitrária, mas deve preservar a condição de ortonormalidade,

$$\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}. \quad (3.12)$$

Isso é feito empregando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange.

O resultado final desse tratamento matemático é a conhecida equação de Hartree–Fock, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$f(x_1)|\phi_a(x_1)\rangle = \varepsilon_a|\phi_a(x_1)\rangle \quad (3.13)$$

sendo $f(x_1)$ o operador de Fock:

$$f(x_1) = h(x_1) + \sum_{b=1}^N [J_b(x_1) - K_b(x_1)]. \quad (3.14)$$

J_b e K_b são, respectivamente, o operador de Coulomb e o de Troca, que descrevem a interação de um elétron com todos os outros. Esses operadores são definidos da seguinte forma:

$$J_b|\phi_a(x_1)\rangle = \left[\int dx_2 \phi_b^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_b(x_2) \right] |\phi_a(x_1)\rangle \quad (3.15)$$

$$K_b|\phi_a(x_1)\rangle = \left[\int dx_2 \phi_b^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(x_2) \right] |\phi_b(x_1)\rangle \quad (3.16)$$

O operador J_b é um operador clássico, que descreve a interação de Coulomb entre um elétron no spin-orbital ϕ_a e a densidade eletrônica total. O operador K_b , operador de troca, tem sua origem na antissimetria da função de onda. Ao contrário do que ocorre com o operador J_b , para o qual todos os elétrons contribuem, somente os elétrons com o mesmo spin que o ϕ_a contribuirão para o operador de troca, sendo essa contribuição negativa. Ou seja, o operador de troca contribui para tornar a energia total do sistema mais negativa, pois elétrons com spins paralelos evitam uns aos outros, resultando numa diminuição da energia de repulsão eletrônica. É interessante observar, também, que o operador de troca, K_b , é um operador não local porque ele depende do valor de ϕ_a em toda a região do espaço.

Devido à antissimetria da função de onda, a probabilidade de se encontrar dois elétrons com o mesmo spin em um mesmo ponto do espaço é zero (*Fermi hole*), porém no caso dos spins serem opostos, essa probabilidade não será igual a zero (*Coulomb hole*). O fato do buraco de Coulomb não ser considerado no modelo HF, acarreta sérios problemas a esse modelo.

Cabe ainda, alguns comentários adicionais sobre o buraco de Coulomb. Como sabemos, os elétrons se repelem de acordo com o potencial de repulsão eletrostático e^2/r_{12} , o que implica que cada elétron está rodeado por uma região do espaço que é proibida para os outros elétrons, região essa conhecida como buraco de Coulomb. Como vimos anteriormente, o termo que representa a repulsão eletrostática é completamente ignorado no esquema proposto por Hartree; no modelo Hartree–Fock, os elétrons com spins paralelos estão sujeitos ao princípio de Pauli, que aparece embutido na forma de representar a função de onda por um determinante de Slater. Conseqüentemente, o buraco de Fermi substitui o de Coulomb para elétrons com spins paralelos. Portanto, o erro devido à correlação entre os elétrons provém, principalmente, dos elétrons com spins não paralelos.

Sobre a equação de Hartree–Fock, é interessante observar que para escrevê-la é necessário ter o operador de Fock, que por sua vez depende do conjunto de spin-orbitais. Dessa maneira, para encontrar a solução do problema, é necessário empregar um método autoconsistente, baseado na seguinte seqüência de etapas. Um conjunto inicial de spin-orbitais é escolhido para construir o operador de Fock; em seguida, encontra-se a solução da equação Hartree–Fock, que gera um novo conjunto de spin-orbitais. Com esse novo conjunto de spin-orbitais, um novo operador de Fock é construído, a

nova equação de Hartree–Fock resolvida e um novo conjunto de spin–orbitais, determinado. Com esse outro conjunto de spin–orbitais, o procedimento é realizado novamente. Esse processo é repetido até a autoconsistência ser atingida, *i.e.*, até que os spin–orbitais obtidos pela resolução das equações de Hartree–Fock e aqueles empregados para construir o operador de Fock sejam iguais, dentro de um critério de convergência definido. A partir desse conjunto final de spin–orbitais, obtém-se a função de onda e a energia para o sistema. Esse processo iterativo para encontrar a solução da equação de Hartree–Fock é conhecido como teoria do campo autoconsistente (*self-consistent field theory (SCF)*) [28]

3.1.3 O Método de Hartree–Fock–Roothaan

As equações obtidas até agora são equações integro–diferenciais de segunda ordem, e por apresentarem difícil solução só podem ser resolvidas para átomos e moléculas diatômicas. Para sistemas maiores, a solução pode ser obtida empregando-se o procedimento proposto por Roothaan em 1951.

Uma abordagem básica para estudar sistemas moleculares é descrever os orbitais moleculares através de uma combinação linear de orbitais atômicos, a qual Mulliken representou por MO–LCAO (*linear combination of atomic orbitals*). Em 1951, Roothaan incorporou essa idéia ao método Hartree–Fock [29].

De acordo com Roothaan, as equações integro–diferenciais de Hartree–Fock podem ser transformadas em equações matriciais através da expansão dos spin–orbitais em termos de um conjunto de funções base conhecidas, $\{\chi_\mu\}$

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_\mu \quad (3.17)$$

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão, determinados variacionalmente.

Assim, através dessa expansão, é possível reduzir as equações de HF à equações matriciais de autovalores, conhecidas como equações de Hartree–Fock–Roothaan (HFR):

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.18)$$

onde F é a representação matricial do operador de Fock com o conjunto base especificado, S é a matriz de *overlap*, C é a matriz dos coeficientes de expansão e ε é uma matriz diagonal cujos elementos são as energias dos orbitais moleculares.

A mudança do problema integro–diferencial para um matricial não elimina a necessidade de se resolver a equação de HFR iterativamente. Ou seja, a matriz de Fock, F , depende dos coeficientes de expansão que formam os orbitais moleculares, que são, por sua vez, soluções das equações de HFR. Sabemos que a expansão MO–LCAO seria essencialmente exata no limite de um conjunto base completo, *i.e.*, um conjunto com infinitos termos. Na prática, é necessário limitar o tamanho do conjunto base em um número finito de funções.

3.2 Bases Atômicas

Os orbitais atômicos empregados para construir os moleculares são escolhidos a partir de conjuntos, conhecidos como conjuntos de bases atômicas. Esses conjuntos devem ser suficientemente com-

pactos para não inviabilizar os cálculos, sem que a qualidade dos resultados seja comprometida. A seguir, resumiremos algumas características dessas funções, além de ressaltar algumas qualidades que devem ser observadas quando formos escolher os conjuntos para realizar cálculos químico-quânticos.

3.2.1 Orbitais do tipo Slater e Gaussianos

Os orbitais do tipo Slater (STOs) são muito parecidos com os orbitais hidrogenóides, mas consideravelmente mais simples de serem usados. Os STOs são descritos da seguinte forma:

$$\chi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.19)$$

onde N é a constante de normalização, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e ζ é conhecido como expoente das funções. Os números quânticos principal, azimutal e magnético são representados por n , l e m respectivamente.

Computacionalmente, os orbitais do tipo Slater não são os mais apropriados para serem utilizados, pois algumas integrais ficam difíceis de serem calculadas. Para contornar esse problema, opta-se por empregar funções do tipo gaussianas para descrever os orbitais atômicos. Conjuntos que empregam essas funções, chamados GTOs, tornam o cálculo das integrais de dois elétrons mais fácil, permitindo ampliar as aplicações da química quântica.

Os orbitais do tipo Gaussiano (GTOs) podem ser descritos por coordenadas polares ou cartesianas:

$$\chi_i^{GTO}(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \quad (3.20)$$

$$\chi_i^{GTO}(\zeta, l_x, l_y, l_z; x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (3.21)$$

onde os termos que aparecem nos orbitais do tipo gaussianos descritos por coordenadas polares têm os mesmos significados dos termos que aparecem nos STOs. No caso dos GTOs serem escritos em coordenadas cartesianas (x, y, z) , a soma $l_x + l_y + l_z$ determina o tipo de orbital e é usado de maneira análoga ao número quântico de momento angular para os átomos (por exemplo, se a soma for igual a 1 o orbital é do tipo p) [27].

Entretanto, deve-se tomar cuidado ao trabalhar com funções gaussianas cartesianas para representar funções do tipo d ou com momento angular maior. Sabemos que há 5 orbitais d linearmente independentes, mas existem seis cartesianas gaussianas $(xx, yy, zz, xy, xz$ e $yz)$. Essas 6 funções podem ser transformadas em 5 funções d e uma função s extra $(x^2 + y^2 + z^2)$. Ao se trabalhar com gaussianas cartesianas deve-se ter esse cuidado em mente.

A principal diferença dos GTOs em relação aos STOs é a dependência com $e^{-\zeta r^2}$, ao invés de $e^{-\zeta r}$, como é o caso das STO e dos orbitais hidrogenóides. Isso implica que os GTO não têm o comportamento correto em regiões próximas ao núcleo, pois

$$\left(\frac{d\chi_i^{GTO}}{dr}\right)_{r=0} = 0 \text{ e } \left(\frac{d\chi_i^{STO}}{dr}\right)_{r=0} \neq 0, \quad (3.22)$$

nem em regiões distantes, onde os STOs decaem mais rapidamente que os GTOs.

Para minimizar esses problemas, opta-se por descrever as funções atômicas como por uma combinação linear de GTOs. Mesmo sendo necessário utilizar várias gaussianas para corrigir os problemas inerentes desse tipo de função, os GTOs ainda são muito vantajosos computacionalmente.

3.2.2 Bases Atômicas Contraídas

A contração de conjuntos bases Gaussianos se tornou uma condição *sine qua non* para cálculos de estrutura eletrônica molecular [30]. O número relativamente grande de Gaussianas necessárias para representar orbitais (atômicos ou moleculares) de maneira precisa poderia criar dificuldades consideráveis no cálculo das integrais e das funções de onda em métodos pós HF. Dessa maneira é imperativo reduzir o número efetivo de Gaussianas através de combinações lineares fixas que serão mantidas congeladas durante todo o cálculo, i.e.,

$$\phi^{CGTO} = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i^{GTO} \quad (3.23)$$

onde a combinação linear fixa acima é conhecida como Orbitais do tipo Gaussiano Contraído (CGTOs). Os conjuntos de funções Gaussianas individuais (χ_i^{GTO}) utilizados na construção dos conjuntos contraídos, é conhecido como conjunto de Orbitais do tipo Gaussiano Primitivos. Os coeficientes, a_i , são chamados de coeficientes de contração.

Há dois tipo básicos de contração: segmentada e geral. Na contração segmentada, cada função Gaussiana primitiva aparece em uma única contração e na contração geral, as mesmas Gaussianas primitivas aparecem em várias funções base, i.e., as funções base são combinações lineares diferentes do mesmo conjunto de funções Gaussianas Primitivas.

Para ilustrar o que foi exposto acima, colocaremos um exemplo. A base esquemetaizada abaixo é a 6-31G [31] para o átomo de He:

| Expoentes | Coeficientes de χ_1^{CGTO} | Coeficientes de χ_2^{CGTO} |
|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 38,42163400 | 0,02376600 | 0,00000000 |
| 5,77803000 | 0,15467900 | 0,00000000 |
| 1,24177400 | 0,46963000 | 0,00000000 |
| 0,29796400 | 0,00000000 | 1,00000000 |

O conjunto primitivo dessa base é constituído de 4 funções Gaussianas:

$$\begin{aligned} &0,023766e^{-38,42163400r^2} \\ &0,154679e^{-5,77803000r^2} \\ &0,469630e^{-1,24177400r^2} \\ &1,000000e^{-0,29796400r^2} \end{aligned}$$

Esse conjunto primitivo, representado por (4s) foi contraído para 2 funções (contração segmentada), i.e., (4s)/[2s] e é representado por:

$$\begin{aligned} \phi_1^{CGTO} = &0,02376600e^{-38,42163400r^2} + 0,15467900e^{-5,77803000r^2} \\ &+ 0,46963000e^{-1,24177400r^2} \end{aligned}$$

e

$$\phi_2^{CGTO} = 1,00000000e^{-0,29796400r^2}$$

onde a primeira é uma contração com 3 funções Gaussianas primitivas.

No caso de uma contração geral, várias Gaussianas do conjunto primitivo iriam aparecer no conjunto contraído, *i.e.*, a mesma função Gaussiana primitiva iria ter coeficientes diferentes de zero em diferentes CGTOs.

Dentro do esquema de contração geral destacamos os Orbitais Naturais Atômicos (ANO) [32–36] e as bases *correlation-consistent* [37–39]

Bases do Tipo ANO: Orbitais Naturais Atômicos

Para os cálculos correlacionados precisamos não apenas de um conjunto de orbitais capaz de descrever bem os orbitais atômicos, mas também de um conjunto de orbitais virtuais que possam ser empregados para correlacionar os elétrons. Uma solução seria empregar os orbitais canônicos obtidos de um cálculo SCF, mas como os orbitais virtuais mais baixos são muito difusos eles não são apropriados para cálculos correlacionados. Uma estratégia melhor seria gerar conjuntos de orbitais atômicos a partir de cálculos correlacionados, escolhendo aqueles que mais contribuem para a função de onda. Esta idéia deu origem aos conjuntos de orbitais conhecidos como Orbitais Naturais Atômicos (ANO), obtidos através da diagonalização da matriz densidade de um elétron gerada a partir de um cálculo correlacionado. É importante lembrar que os orbitais naturais são autofunções da matriz densidade de um elétron e os autovalores associados, conhecidos como números de ocupação, representam uma medida da contribuição que diferentes orbitais fazem à densidade atômica.

No esquema de contração proposto inicialmente por Almlöf [30], os conjuntos de funções primitivas são usados em cálculos Hartree–Fock e SDCI (interação de configurações incluindo somente excitações simples e duplas). Os orbitais naturais obtidos da função de onda SDCI (interação de configurações com excitações simples e duplas) são truncados através de um número de ocupação para formar o conjunto contraído de tamanho adequado; os coeficientes de expansão das funções base primitivas formam a matriz dos coeficientes para a contração geral.

Entretanto, há duas limitações principais nesse esquema. Primeiro, os orbitais naturais são obtidos de um cálculo para o estado atômico fundamental. Assim, o conjunto base que foi otimizado para descrever bem o estado fundamental pode não ser tão bom para descrever outros estados. Este tratamento não balanceado pode ter consequências negativas em cálculos moleculares uma vez que outros estados eletrônicos são importantes também na formação da ligação química (especialmente no caso de metais de transição). Segundo, a contração não permite uma completa flexibilidade nas regiões mais longinhas da função de onda, que é necessária para uma descrição precisa de algumas propriedades, como por exemplo a polarizabilidade [32].

Assim, foi proposto um conjunto base alternativo do tipo ANO, gerado para se reproduzir bem as propriedades atômicas importantes para se descrever uma ligação química, como por exemplo o potencial de ionização, a afinidade eletrônica e a polarizabilidade. Os conjuntos bases contraídos são construídos de modo a reproduzir tanto quanto possível os resultados do conjunto base não contraído. Isso é obtido através da média das matrizes densidades calculadas para o átomo neutro, para os íons positivos e negativos, para o átomo perturbado por um campo elétrico homogêneo e, se existir, para os estados mais baixos que possuem a mesma estrutura eletrônica que o estado fundamental [35].

Para o caso específico de metais de transição, a média é feita através de três configurações $d^n s^2$,

$d^{n+1}s$ e d^{n+2} para o átomo neutro, da configuração eletrônica do estado fundamental do cátion e, também, da matriz densidade para o átomo no estado fundamental na presença de um campo elétrico homogêneo [32]. Só foi incluído o cátion monovalente no procedimento de contração pois sabe-se que a demanda do conjunto base diminui quando elétrons são removido do sistema.

Recentemente, um outro esquema de contração foi proposto por Roos [40], onde se inclui efeitos relativísticos já na geração de base. Resumidamente, isto é feito através do uso do Hamiltoniano Douglas–Kroll–Hess [41, 42] e da correlação de elétrons mais internos, como por exemplo o $3s3p$ no caso dos metais de transição.

Bases do tipo *Correlation–Consistent*

Esse conjunto base foi proposto por Dunning *et al.* [37, 43, 44] e se baseia na idéia de gerar um conjunto de orbitais ajustados de tal forma que maximizem suas contribuições à energia de correlação. Dessa maneira, é possível gerar um conjunto de orbitais correlacionados mais compacto (contendo um número menor de funções primitivas) do que os orbitais do tipo ANO.

Os conjuntos de funções base do tipo *correlation–consistent* são obtidos da seguinte maneira: cada orbital correlacionado é representado por uma única gaussiana primitiva escolhida de modo a maximizar sua contribuição a energia de correlação, e onde todos os orbitais correlacionados que fazem contribuições parecidas à energia de correlação são adicionados simultaneamente. Por exemplo, a contribuição da primeira função d a energia de correlação abaixa bastante a energia, mas a contribuição de uma segunda função d é parecida com aquela advinda da adição de uma função f . O abaixamento de energia devido a uma terceira função d é parecida com aquela produzida pela adição de uma segunda função f e a adição de uma função g . A adição dessas funções deve ser feita, portanto, na seguinte ordem: $1d$, $2d1f$ e $3d2f1g$.

3.3 Correlação Eletrônica

Vamos iniciar essa seção apresentando alguns casos para os quais o método Hartree–Fock não pode ser empregado. Como primeiro exemplo, vamos analisar a energia de dissociação da molécula N_2 . Em nível de cálculo Hartree–Fock restrito, a energia da molécula é $-108,99$ u.a. (95% da energia não relativística total) e a do átomo de nitrogênio é $-54,40$ u.a. (energia total, $-54,59$ u.a.). Logo, a energia de ligação do N_2 é de $5,17$ eV, sendo que o valor experimental conhecido é de $9,9$ eV [45]. Podemos concluir, portanto, que apesar dos valores absolutos de energia serem obtidos com boa precisão, o valor relativo (energia de dissociação) é incorreto.

Qual seria a origem desse erro? Conforme discutimos anteriormente, a característica principal do modelo das partículas independentes é supor que as partículas se movem em um campo médio gerado por todas as outras, o que implica em ignorar a correlação dos movimentos das partículas individualmente. Os elétrons estão sujeitos às forças de repulsão descritas pelo termo de Coulomb e^2/r_{12} e, como pode ser observado, essa força tende ao infinito quando $r_{12} \rightarrow 0$ (isto é, o potencial repulsivo de Coulomb mantém as partículas separadas). Como mencionamos anteriormente, cada elétron está rodeado por um buraco de Coulomb em relação a todos os outros, e isso é totalmente desprezado pelo modelo das partículas independentes. A correlação entre os movimentos dos elétrons

é completamente ignorada no modelo das partículas independentes. Surge, então, o termo “energia de correlação” [46, 47]. Como se trata de descrever o comportamento dos elétrons quando eles estão próximos entre si, esse tipo de correlação eletrônica também é chamada de *correlação a curta distância* ou, também, *correlação dinâmica*.

No caso do modelo Hartree–Fock, a situação pode ser resumida assim: como a função de onda é descrita por um único determinante de Slater, a densidade de probabilidade de se encontrar dois elétrons com o mesmo spin na mesma região do espaço é zero; isto é, os elétrons estão rodeados por um buraco de Fermi, que impede que elétrons com o mesmo spin ocupem a mesma região do espaço. Portanto, a antissimetria da função de onda, representada por um determinante de Slater, atua como se existisse uma repulsão muito forte entre partículas com o mesmo spin, que estão muito próximas entre si; conseqüentemente, o princípio de exclusão de Pauli diminuiu o erro introduzido ao se desprezar o termo de Coulomb (correlação entre o movimento das partículas) no modelo de partículas independentes. Esse tipo de correlação entre elétrons com o mesmo spin, conhecida também como correlação de troca, engloba uma grande parte da energia de correlação original e, conseqüentemente, o problema principal está em melhorar a descrição da correlação envolvendo elétrons com spin diferentes.

O Prof. Löwdin, em um de seus trabalhos clássicos sobre o problema da correlação eletrônica [47], definiu a energia de correlação como sendo a diferença entre o autovalor exato do Hamiltoniano não relativístico e o valor correspondente da energia obtido na aproximação Hartree–Fock.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata,nr}} - E_{\text{HF}}. \quad (3.24)$$

Os valores E_{HF} podem ser obtidos a partir de um cálculo SCF empregando um conjunto completo de bases atômicas e $E_{\text{exata,nr}}$ a partir de um cálculo FCI (*full configuration interaction*) empregando o mesmo conjunto base; no entanto, essa definição também pode ser empregada com conjuntos de bases atômicos finitos, como normalmente é feito.

Analisando os resultados apresentados pelo Prof. Löwdin [47] para uma série de íons do tipo do hélio (H^- , He , Li^+ , B^{2+} , etc.), pode-se notar que a energia de correlação é constante e da ordem de 1,1 – 1,2 eV; para a molécula de hidrogênio na distância internuclear de equilíbrio, o erro devido à energia de correlação é da ordem de 1,06 eV. Em outros sistemas, como o Ne, Fröman [48] mostrou que esse erro é da ordem de 11 eV. Portanto, a energia de correlação por par de elétrons não é uma quantidade universal constante. Como regra geral, no entanto, pode-se dizer que o método Hartree–Fock é capaz de fornecer o valor da energia total de um sistema eletrônico com uma precisão de 99%. No entanto, quando diferenças de energia são calculadas (como no exemplo mencionado no início dessa sessão), os erros são muito grandes. É interessante recordar que 1 eV = 23 kcal/mol; ou seja, os efeitos de correlação eletrônica são muito importantes em química.

Como outro exemplo de uma situação na qual o método Hartree–Fock não é capaz de fornecer resultados corretos, podemos utilizar o problema da dissociação da molécula de H_2 , a partir de seu estado fundamental [49]. Para simplificar o exemplo, vamos supor que os átomos de H estejam separados por uma distância R e que o conjunto base utilizado para descrevê-los seja a base mínima.

Nesse modelo, os orbitais moleculares adaptados à simetria espacial são:

$$\sigma_g = N_g(1s_A + 1s_B) \quad (3.25)$$

$$\sigma_u = N_u(1s_A - 1s_B), \quad (3.26)$$

onde σ_g e σ_u representam os orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes, respectivamente, e N_g e N_u são as respectivas constantes de normalização. Na aproximação Hartree–Fock, a configuração eletrônica de camada fechada do estado fundamental da molécula de H_2 é representada pelo seguinte determinate de Slater:

$$\Phi_1 = (\sigma_g)^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma_g \alpha, \sigma_g \beta|. \quad (3.27)$$

Representando a função a auto-função de spin como $\Theta_{2,0}$, podemos separar a parte espacial da de spin e escrever a função de onda como (ignorando a constante de normalização):

$$\Phi_1 = \sigma_g(1)\sigma_g(2)\Theta_{2,0}. \quad (3.28)$$

Expandindo a parte espacial, temos:

$$\Phi_1 = \{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) + 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)\}\Theta_{2,0}. \quad (3.29)$$

Na expressão acima, os dois primeiros termos são chamados de termos covalentes (note que os dois elétrons pertencem à orbitais atômicos centrados em átomos diferentes) e os dois últimos de termos iônicos (os dois elétrons pertencem à orbitais atômicos centrados no mesmo átomo). O que aconteceria se utilizássemos essa função de onda para descrever a dissociação da molécula de hidrogênio? O resultado seria a seguinte função de onda:

$$\Phi_{\text{diss}} \propto \psi(H + H) + \phi(H^+ + H^-), \quad (3.30)$$

com $\psi(H + H)$ representando a função de onda para os termos covalentes e $\phi(H^+ + H^-)$ para os termos iônicos, respectivamente. Note que os termos iônicos e covalentes têm a mesma contribuição para a função de onda final. A energia de dissociação seria de

$$E_{\text{diss}} = \frac{1}{2}(2E(H) + E(H^+) + E(H^-)) \approx 2E(H) + 6,66 \text{ eV}, \quad (3.31)$$

sendo $E(H)$ a energia do átomo de hidrogênio, $E(H^+)$ e $E(H^-)$ as energias dos sistemas iônicos correspondentes. É fácil concluir que a energia de dissociação não está correta, pois como sabemos ela deveria ser igual à energia de dois átomos de hidrogênio ($2E(H)$), mas o valor que estamos obtendo é mais positivo. Portanto, o método Hartree–Fock restrito não descreve corretamente a dissociação da molécula de H_2 . A função de onda correta é dada por:

$$\Phi_{\text{diss}} = \{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)\}\Theta_{2,0}. \quad (3.32)$$

Qual a origem do erro? Para que a função de onda seja correta em regiões de grandes distâncias internucleares, é necessário que ela incorpore informações sobre a posição relativa dos elétrons: se um elétron estiver localizado perto do núcleo A , o outro estará necessariamente perto do B , e vice-versa. Ou seja, a posição dos elétrons está correlacionada. Este tipo de correlação eletrônica é conhecida

como *correlação a longa distância*; em outras situações, também é conhecida como *correlação não dinâmica*. Na aproximação Hartree–Fock Restrita, os dois elétrons estão restritos ao mesmo orbital molecular, independentemente da posição relativa de um e do outro. Neste caso específico, ilustrado pela dissociação da molécula de H_2 , o problema está no uso de apenas um determinante de Slater para descrever a função de onda. Como veremos nas próximas seções, se empregarmos uma função de onda com mais de uma configuração eletrônica, esse problema pode ser contornado.

Como outro exemplo sobre a necessidade de se empregar mais do que uma configuração para descrever a função de onda do sistema, podemos analisar o caso do átomo de Be no qual o orbital $2p$ tem energia muito próxima a do $2s$. Portanto, a configuração $1s^2 2p^2$ também é importante para descrever esse átomo; qualquer tentativa de descrever o átomo de Be empregando apenas a configuração eletrônica $1s^2 2s^2$ não fornecerá bons resultados.

A partir dos exemplos anteriores, concluímos que é necessário empregar métodos que correlacionam o movimento dos elétrons para podermos obter resultados de qualidade, que possam ser empregados tanto para se obter diferenças de energia entre os diversos níveis eletrônicos, como para estudar problemas que envolvam a quebra (ou formação) de ligações químicas. Nas próximas seções, apresentaremos os métodos correlacionados que foram utilizados em nosso trabalho.

3.4 O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MC-SCF)

O MCSCF é um método bastante flexível, que pode ser empregado para descrever desde reações químicas até problemas envolvendo várias categorias de estados eletrônicos excitados. Embora as primeiras aplicações do método MCSCF tenham sido feitas na década de 1930 [50, 51], seu uso passou a ser mais popular a partir da metade da década de 1960. A idéia básica por trás do MCSCF é a de empregar uma função de onda escrita na forma de uma combinação linear de determinantes de Slater formados a partir de um conjunto de orbitais moleculares, para descrever os sistemas de interesse. Assim, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_{i=0}^M a_i \Phi_i, \quad (3.33)$$

Ou seja, ao contrário do método proposto por Hartree–Fock–Roothaan, que emprega um único determinante de Slater para descrever a função de onda, no método MCSCF a função de onda tem um caráter multiconfiguracional. Uma vez definido o conjunto de determinantes que será empregado para descrever a função de onda, os orbitais moleculares empregados na construção dos determinantes (Φ_i) e os coeficientes de cada um dos determinantes (a_i) utilizados serão otimizados. Φ_0 é a função de onda Hartree–Fock e a_0 tem valor próximo de 1.

O problema, agora, está em determinar previamente o conjunto $\{\Phi_i\}$ que será empregado para construir a função de onda MCSCF. Essa tarefa é muito simplificada se empregarmos o método CASSCF (*complete-active-space-self-consistent-field*) [52], no qual o conjunto $\{\Phi_i\}$ é construído automaticamente, a partir de um conjunto selecionado de orbitais moleculares. Ou seja, com o método CASSCF, o conjunto $\{\Phi_i\}$ é determinado única e exclusivamente por um conjunto de orbitais

moleculares escolhidos pelo usuário. A partir de então, todos os possíveis membros do conjunto $\{\Phi_i\}$ serão gerados automaticamente, facilitando muito a definição da função de onda multiconfiguracional; o conjunto $\{\Phi_i\}$ é obtido a partir de um processo *full-ci* dentro do conjunto de orbitais moleculares selecionados. É importante salientar que somente os determinantes de Slater com a mesma simetria espacial e de spin que o estado de interesse serão empregados na combinação linear. Portanto, em muitos casos, ao invés de se empregar determinantes de Slater, a função de onda CASSCF é escrita em termos de combinações lineares de funções adaptadas à simetria espacial e de spin (CSFs, *configuration state-functions*). O número de configurações geradas a partir de um determinado espaço ativo é dado pela fórmula de Weyl–Robinson [53]

$$N_{\text{CAS}} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1}, \quad (3.34)$$

onde n é o número de orbitais escolhidos para gerar o conjunto $\{\Phi_i\}$, N é o número de elétrons que será distribuído entre os n orbitais e S o spin total. Na prática, o número de orbitais está restrito a aproximadamente 10 – 12, a menos que o número de elétrons seja muito pequeno. A presença de simetria de grupo pontual irá reduzir o número de N_{CAS} , mas mesmo nestes casos ele poderá ser grande. Atualmente, empregando-se os métodos desenvolvidos por Roos e colaboradores [54], Siegbahn [55] e Olsen *et al.* [56], podemos usar expansões contendo aproximadamente 10^6 configurações ou em torno de 10^9 determinantes de Slater. Sem prejuízo da generalidade, passaremos a nos referir apenas ao método CASSCF.

Para ilustrar melhor a idéia do método CASSCF e da sua importância para tratar os problemas relativos à energia de correlação estática, voltemos ao modelo empregado anteriormente para descrever a dissociação da molécula de H_2 [49]. Ainda com a base mínima, podemos construir o orbital antiligante $\sigma_u = N_u(1s_A - 1s_B)$. Com esse orbital podemos escrever uma configuração eletrônica

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma_u \alpha, \sigma_u \beta| = \sigma_u(1)\sigma_u(2)\Theta_{2,0}, \quad (3.35)$$

que após a expansão se torna (ignorando a constante de normalização)

$$\Phi_2 = \{1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) - 1s_A(1)1s_B(2) - 1s_B(1)1s_A(2)\}, \quad (3.36)$$

onde os dois primeiros termos são os termos iônicos e os dois últimos são termos covalentes..

Relembrando que a função de onda Hartree–Fock para grandes distâncias é dada por

$$\Phi_1 = \{1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)\}, \quad (3.37)$$

podemos concluir que a diferença entre as funções Φ_1 e Φ_2 reproduz o comportamento adequado em situações envolvendo grandes distâncias internucleares.

Isso significa que para descrever corretamente a dissociação da molécula, é necessário empregar uma função de onda composta por, pelo menos, duas configurações:

$$\Phi_{\text{diss}} = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2 \quad (3.38)$$

onde os coeficientes C_1 e C_2 serão otimizados variacionalmente. Ao redor da distância internuclear de equilíbrio, $C_2 = 0$ e a configuração Hartree–Fock será uma boa descrição. Mas, conforme a distância

internuclear de equilíbrio aumenta, as energias dos orbitais ligante e antiligante vão se aproximando e, portanto, as configurações descritas por Φ_1 e Φ_2 vão misturando. No limite, os orbitais se tornam degenerados e $C_1 = -C_2$, fornecendo a função de onda correta.

O ponto crucial na utilização do método CASSCF é, portanto, escolher com muito critério os orbitais que serão empregados para construir o conjunto de CSFs, de tal modo que todas as situações importantes possam ser incorporadas. No entanto, isso deve ser feito de tal modo que o procedimento computacional não se torne inviável. Para isso, o conjunto de orbitais moleculares do sistema em estudo é dividido da seguinte forma:

1. *Orbitais do caroço*: são aqueles orbitais moleculares mais internos (por exemplo, os orbitais $1s$ dos elementos do segundo período da tabela periódica), com características atômicas. Por isso, permanecem praticamente inalterados durante a maioria dos processos quimicamente importantes. Esses orbitais permanecem duplamente ocupados e na forma determinada pelo método Hartree–Fock.

2. *Orbitais inativos*: são aqueles que, apesar de não participarem diretamente dos processos quimicamente importantes, precisam ser otimizados para melhorar a descrição do sistema.

3. *Orbitais ativos*: são os orbitais necessários para descrever os aspectos mais importantes dos sistemas em estudo. Ou seja, são os mais importantes para a construção dos orbitais moleculares necessários para analisar os aspectos estruturais, espectroscópicos e reativos dos compostos químicos. A escolha do espaço ativo é baseada em nosso conhecimento sobre o sistema e sobre o processo químico que estamos estudando. Com esse conjunto de orbitais ativos é que se realiza um cálculo do tipo *full-ci*, para gerar todas as configurações que serão empregadas para a construção da função de onda multiconfiguracional. A ocupação desses orbitais pode ser qualquer valor entre aqueles próximos a zero e dois. Se for zero, ele deve ser incluído no espaço virtual; se for dois, deverá ser incluído no espaço dos orbitais inativos.

4. *Orbitais virtuais*: são os orbitais que não serão ocupados; o número de ocupação será sempre igual a zero.

A construção do espaço ativo para compostos contendo metais de transição requer determinados cuidados, uma vez que eles apresentam vários elétrons não emparelhados e um grande número de estados excitados muito próximos energeticamente. Por exemplo, em grande parte dos metais de transição, o estado fundamental é descrito pela configuração $(3d)^n(4s)^2$, mas nas moléculas a ligação química envolve freqüentemente a distribuição $(3d)^{n+1}(4s)^1$, que é energeticamente muito próxima da anterior. Por exemplo, o valor experimental para a separação Ni (3F) $(3d)^8(4s)^2$ – Ni (3D) $(3d)^9(4s)^1$ é de 0,03 eV; pelo método Hartree–Fock numérico [57], a diferença calculada é de –1,63 eV, enquanto que o obtido a partir de um cálculo correlacionado é de –0,08 eV [58]. De uma forma geral, para a série de átomos Mn – Cu, o espaço ativo ideal deveria conter dois orbitais para cada orbital ocupado do tipo d , para descrever o efeito da dupla camada d (*double d shell*), além dos átomos ligantes que interagem com os orbitais atômicos d do metal de transição. Com esse espaço ativo, podemos descrever de forma razoável as transições $d - d$ e as transferências de carga, ligante – metal/metal – ligante (*charge transfer*).

Além do estado fundamental, o método CASSCF também pode ser empregado para descrever diversos estados excitados. Contudo, como eles podem estar muito próximos entre si, a otimização de um estado específico pode se tornar uma tarefa praticamente impossível. No entanto, existe uma

maneira muito prática de se estudar estados excitados com o método CASSCF, que consiste em empregar o mesmo conjunto de orbitais moleculares para todos os estados durante o processo de otimização. Esse método, conhecido como *state-averaged CASSCF* (SA-CASSCF) [59, 60], parte do princípio que é possível definir um valor médio de energia como

$$E_{\text{média}} = \sum_I \omega_I E_I, \quad (3.39)$$

onde ω_I representa os pesos das energias dos estados I . Dessa maneira, é possível empregar o mesmo formalismo desenvolvido para o estado fundamental para estudar os estados excitados. Como solução, obtém-se um único conjunto de orbitais SA-CASSCF, conhecidos como conjunto de orbitais moleculares médios (*state averaged molecular orbitals*) e uma função de onda para cada estado incluído no cálculo. O método SA-CASSCF apresenta algumas vantagens:

1. vários estados serem obtidos em um único cálculo;
2. como são obtidos de uma única vez, os estados são ortogonais entre si, o que torna mais fácil o cálculo das propriedades de transição;
3. a convergência não é tão problemática.

A principal desvantagem acontece quando estão envolvidos estados eletrônicos de natureza muito diferentes. Isto é, os orbitais moleculares necessários para descrever os vários estados eletrônicos são muito diferentes. Nestes casos, o uso de um único conjunto de orbitais moleculares médios para descrever todos eles simultaneamente, não deverá fornecer uma solução tão boa quanto a que seria obtida se cada estado fosse descrito isoladamente. No entanto, na maioria das aplicações práticas, não há outra maneira de estudarmos estados excitados, que não seja através do método SA-CASSCF.

3.5 O Método Interação de Configurações (CI)

Conforme vimos anteriormente, para se obter descrições melhores para a função de onda eletrônica molecular, é necessário empregar funções multiconfiguracionais, ou seja, contendo vários determinantes de Slater. Dessa forma é possível recuperar grande parte da energia de correlação, que é perdida com método Hartree-Fock.

O método CASSCF descrito na seção anterior, é uma boa alternativa para se recuperar a energia de correlação não dinâmica. No entanto, por ser necessário empregar um número relativamente pequeno de orbitais moleculares no espaço ativo, com o método CASSCF não somos capazes de recuperar uma parte significativa da chamada energia de correlação dinâmica. Para isso, é necessário empregar outros métodos, dentre os quais destacamos o método interação de configurações (CI). Assim como no método CASSCF, a função de onda CI $\{\Psi_{\text{CI}}\}$ também é representada por uma combinação linear de determinantes de Slater,

$$\Psi_{\text{CI}} = a_0 \Phi_{\text{SCF}} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots = \sum_i a_i \Phi_i, \quad (3.40)$$

onde cada um dos Φ representa um determinante de Slater formado a partir de um conjunto de n spin-orbitais ($2m$ orbitais moleculares, onde m representa o número de orbitais espaciais), que

por sua vez são construídos através de combinações lineares de orbitais atômicos; Φ_{SCF} representa o determinante de Slater empregado no método Hartree–Fock. As novas configurações são obtidas retirando-se (excitando-se) elétrons dos spin-orbitais ocupados na função de onda Hartree–Fock e colocando-os em spin-orbitais virtuais. Os índices S , D e T representam determinantes obtidos a partir de excitações simples (determinantes que diferem de Φ_{SCF} por somente um spin-orbital ocupado), duplas (determinantes que diferem de Φ_{SCF} por somente dois spin-orbitais ocupados) e triplas (determinantes que diferem de Φ_{SCF} por somente três spin-orbitais ocupados), respectivamente. Se a expansão CI incluir todos os determinantes possíveis (excitando-se todos os elétrons), a função de onda será chamada de interação de configurações completa (*full ci*, *FCI*). No entanto, a menos que o conjunto de bases atômicas seja pequeno, é praticamente impossível se realizar cálculos FCI [45].

Para se ter uma idéia do número de determinantes que pode ser gerado, vamos considerar um sistema contendo k elétrons e n ($2m$) orbitais moleculares. Nesse caso, o número total de determinantes de Slater (N_{det}) que podem ser gerados distribuindo os k elétrons entre os $2m$ spin-orbitais é dado pela seguinte expressão:

$$N_{\text{det}} = \binom{2m}{k} = \frac{(2m)!}{k!(2m-k)!}. \quad (3.41)$$

Como podemos notar, o número de determinantes de Slater que podem ser gerados é muito grande. Embora muitos determinantes não contribuirão para a função de onda Ψ_{CI} por não terem a simetria correta, ainda assim o número de determinantes que podem contribuir para a função de onda é muito grande.

Se empregarmos CSFs ao invés de determinantes de Slater, como feito anteriormente no método CASSCF, o número total de CSFs é dado pela seguinte expressão:

$$CSF = \frac{M!(M+1)!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}+1\right)! (M-\frac{N}{2})! (M-\frac{N}{2}+1)!} \quad (3.42)$$

onde N é o número de elétrons e M o de funções base. Portanto para uma molécula de água descrita com a base 6-31G(d) há aproximadamente 30×10^6 CSFs ($N = 10$ e $M = 19$) [27].

Empregando o método variacional, obteremos o seguinte sistema de equações lineares:

$$\sum_{\nu} \{H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}\} C_{\nu} = 0, \quad (3.43)$$

onde os autovalores E são obtidos da equação secular

$$\det |H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (3.44)$$

com os elementos de matriz definidos como:

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | \mathbf{H} | \nu \rangle \quad (3.45)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | v \rangle. \quad (3.46)$$

Assim, diferentemente do método CASSCF, o método CI otimiza só os coeficientes dos determinantes utilizados na expansão da função de onda.

Para reduzir o número de termos que serão incluídos na função de onda CI, além do uso de técnicas de adaptação à simetria, é necessário limitar o número de determinantes que serão utilizados, gerando o que chamamos de expansão CI truncada (*truncated CI expansion*). O requisito fundamental para podermos trabalhar em segurança com uma expansão CI truncada é que ela seja capaz de recuperar grande parte da energia de correlação e ser suficientemente flexível para descrever uniformemente a estrutura eletrônica do sistema em toda a superfície de energia potencial.

A expansão truncada mais comum é a chamada interação de configurações simples e duplas (SDCI), uma vez que as excitações duplas são as mais importantes para se recuperar a energia de correlação [26]. Uma função de onda SDCI pode ser descrita de acordo com a equação abaixo:

$$\Psi_{\text{SDCI}} = a_0 \Phi_{\text{SCF}} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D. \quad (3.47)$$

Como o método SDCI acrescenta correções à função de referência, que é a Hartree–Fock, o método não será capaz de fornecer um bom resultado para os casos nos quais a função de onda Hartree–Fock não for uma boa descrição inicial. Portanto, como função de onda de referência, devemos empregar um função de onda multiconfiguracional, dando origem ao método interação de configurações multiconfiguracional (MRCI; *multireference configuration interaction*). Como já visto anteriormente, o método CASSCF gera uma função de onda mais flexível e capaz de descrever corretamente o comportamento de qualquer sistema.

Portanto, ao invés de usar como função de onda de ordem-zero uma única configuração, passaremos a usar como espaço de referência uma função de onda multiconfiguracional obtida pelo método CASSCF. A partir desse conjunto de ordem-zero multiconfiguracional, a função de onda CI será obtida incluindo na expansão final todas as configurações contidas no espaço de referência, além daquelas geradas a partir de excitações simples e duplas do conjunto de referência. A função de onda final é conhecida com MRSDCI (*multireference single and doubles CI*) [61].

O ponto chave do método MRSDCI é a escolha das configurações que serão empregadas na construção do espaço de referência, que deve conter todas as configurações necessárias para descrever toda a superfície de energia potencial e estados eletrônicos envolvidos. Portanto, os mesmos cuidados observados para a construção de uma função de onda CASSCF são válidos para construir uma função de onda de referência para ser empregada no método MRCI.

O método MRCI é provavelmente o mais preciso para moléculas pequenas, é capaz de descrever balanceadamente o estado fundamental e diversos estados excitados e sua precisão pode ser melhorada adicionando-se mais configurações no espaço de referência, no caso de uma função de referência CASSCF equivale a aumentar o espaço ativo.

Como vimos anteriormente, o método CASSCF é muito bom para recuperar os efeitos da correlação eletrônica não dinâmica, enquanto o CI descreve melhor os efeitos de correlação eletrônica dinâmica. Portanto a combinação dos dois, na forma do método MRCI é uma das formas mais eficientes para se recuperar grande parte da energia de correlação dos sistemas, pois inclui na função de onda os efeitos de correlação dinâmica e não dinâmica, de uma forma automática. Dessa forma, ele pode ser empregado para descrever estados eletrônicos de diversas naturezas.

3.6 Teoria da Perturbação de Segunda Ordem Multiconfiguracional (CASPT2)

O método Interação de Configurações (CI) é um procedimento sistemático para ir além da aproximação Hartree–Fock. Um procedimento alternativo para encontrar a energia de correlação é a teoria da perturbação [26].

Para que a teoria de perturbação possa ser utilizada, é necessário que o problema que estamos tentando resolver difira pouco de um outro, que tenha sido previamente resolvido (exata ou aproximadamente) [27]. Nesta aproximação, o Hamiltoniano, H , é dividido em duas partes: uma parte de ordem zero, H_0 , cujos autovalores e autofunções sejam conhecidos (representa o problema que deve ter sido resolvido anteriormente) e uma perturbação, H' ,

$$H = H_0 + H'$$

A energia exata é expressa como um somatório infinito de termos de complexidade crescente. As expressões para essas contribuições contém os autovalores de H_0 e os elementos de matriz da perturbação (H') entre as autofunções de H_0 .

Com o intuito de se calcular a energia de correlação do sistema, devemos definir o Hamiltoniano de ordem zero e a perturbação. A escolha mais comum para o Hamiltoniano de ordem zero é considerá-lo como uma soma dos operadores de Fock, levando à teoria de perturbação de *Moller–Plesset* [26]. A perturbação pode ser representada por:

$$H' = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF},$$

sendo descrita como a diferença entre o operador de repulsão eletrostática exato e a interação elétron–elétron média obtida pelo método Hartree–Fock.

A teoria da perturbação de *Moller–Plesset* de segunda ordem é um método razoável para sistemas atômicos e moleculares cuja descrição eletrônica possa ser feita com um único determinante de Slater. Essa restrição exclui estados atômicos e moleculares, em particular os estados excitados, que não podem ser representados como um único determinante de Slater [62].

A solução para a restrição colocada acima foi proposta por Roos, através do método hoje conhecido como CASPT2 [62–65]. O método CASPT2 é um tratamento perturbativo de segunda ordem no qual a função de onda de ordem zero é gerada a partir de cálculos CASSCF, possibilitando assim o estudo de estados eletrônicos que apresentam um acentuado caráter multiconfiguracional.

O cálculo CASPT2, utilizado para calcular a energia de correlação dinâmica do sistema, começa com um cálculo CASSCF incluindo todos os estados eletrônicos de interesse. Cada função de onda CASSCF é então usada como espaço de referência para o cálculo CASPT2. A função de onda de primeira ordem é gerada através do somatório de todas as excitações simples e duplas em relação ao espaço de referência. Os coeficientes, C_μ , determinados em primeira ordem e as energias determinadas em segunda ordem, são calculados pela equação

$$\sum_{\mu} \left[H_{\mu\nu}^{(0)} - E_0 S_{\mu\nu} \right] C_{\mu} = -V_{0\mu}$$

onde $H_{\mu\nu}^{(0)}$ são os elementos de matrizes de um Hamiltoniano de ordem zero, que é escolhido de modo a ser um operador de um elétron similar ao do MP2, $S_{\mu\nu}$ é a matriz de *overlap*, uma vez que as funções excitadas não são ortogonais entre si, e $V_{0\mu}$ representa a interação entre a função excitada e o espaço de referência CAS.

Sendo um método perturbativo, o CASPT2 é apropriado em situações nas quais a perturbação for pequena. Para isso, devemos incluir na função de onda de ordem zero todas as configurações cujos coeficientes são grandes, ou seja, quando o peso da função de onda de ordem zero for pequeno, o espaço ativo deve ser ampliado para incorporar as configurações mais importantes.

No entanto, se identificarmos a presença de configurações não pertencentes à função de onda de ordem zero, com coeficientes grandes mas interagindo fracamente com a função de onda de referência (os chamados estados intrusos), deve-se, idealmente identificar o orbital que está originando tal estado e incluí-lo no espaço ativo [61].

O método CASPT2 se baseia em uma função de onda de referência CASSCF e supõem-se que não será fortemente afetada pela adição da energia de correlação. Normalmente esse modelo é satisfatório, mas em casos mais complexos, como por exemplo a existência de estados de mesma simetria que possuam energias próximas, pode acontecer uma interação entre eles que causará grandes mudanças na função de referência [49, 66]. Para isso contornar esse problema, foi desenvolvida uma técnica chamada de *Multi-State-CASPT2* [64] que permite tratar vários estados de mesma simetria ao mesmo tempo.

Resumindo, todo o sucesso do método CASPT2 está baseado em nossa habilidade de obter uma boa função de onda de ordem zero através do método CASSCF. Portanto, todos os cuidados exigidos no método CASSCF também são necessários para o método CASPT2.

Para finalizar, ressaltaremos alguns aspectos positivos e negativos do método CASPT2 [61, 66]. Entre as vantagens, estão:

1. O uso de uma função de onda do tipo CASSCF como função de referência, tornando-o uma ferramenta prática para descrever diversos estados eletrônicos, ou seja, podemos usá-lo para descrever a superfície de energia potencial do estado fundamental e de diversos estados excitados, envolvendo estados excitados de valência e de Rydberg, por exemplo. Pode também ser empregado para estudar sistemas iônicos e bi-radicalares.
2. É computacionalmente eficiente, podendo ser empregado em sistemas maiores.
3. O formalismo é quase *size-extensive*, podendo ocorrer pequenos desvios, mas em geral são desprezíveis.

Dentre as desvantagens destacamos:

1. Espaço ativo limitado.
2. Problema dos estados intrusos.
3. O método CASPT2 tem alguns erros sistemáticos pequenos que fazem com que os estados de camada fechada sejam favorecidos em relação aos estados de camada aberta.

3.7 Programas e Equipamentos Utilizados

Nesta dissertação, os seguintes *softwares* e equipamentos foram empregados:

- MOLPRO 2000.1 [67]. O MOLPRO é especialmente desenvolvido para cálculos *ab initio* em sistemas moleculares de pequeno e médio portes. Dentre os diversos métodos implementados, podemos mencionar o CASSCF, o MRCI, o CASPT2, a teoria de perturbação de Moller–Plesset (MP2, MP3 e MP4), tratamentos envolvendo *coupled cluster* (CCSD, por exemplo), dentre outros. Existe, ainda, códigos específicos para o cálculo analítico de gradientes de energia e otimização de geometrias, inclusive de estados excitados. Maiores informações podem ser encontradas em *www.molpro.net*.
- MOLCAS 6.2 [68]. O MOLCAS é desenvolvido visando descrever com precisão os estados fundamental e excitados de sistemas moleculares, que variam desde moléculas diatômicas até substâncias mais complexas como porfirinas. O ponto central do MOLCAS é a aplicação de métodos multiconfiguracionais, como o CASSCF, o CASPT2 e o MS–CASPT2, além do MRCI. Com o MOLCAS também é possível fazer otimizações de geometrias, tanto do estado fundamental como de estados excitados. Maiores informações podem ser obtidas em *www.teokem.lu.se*.
- LEVEL 7.5 [69], para resolver a equação nuclear de Schrödinger, desenvolvido pelo Prof. R. J. Le Roy, University of Waterloo, CP 655, 2002.
- Todos os cálculos foram realizados em computadores pessoais (PC), com a seguinte configuração básica: processores AMD Athlon XP 2400+ (ou 2600+), placa mãe Asus modelo A7V333 (ou A7V8X-X), 1,0 GB de memória RAM (DDR 400 MHz ou DDR 333 MHz), disco rígido IDE Ultra DMA 7200 RPM, com capacidade de armazenamento de 60GB. Sistema operacional Red Hat Linux 8.03.2 – 7 e compiladores GCC (version 3.2 20020903).

Parte II

Resultados e Discussões

Capítulo 4

Monocarbeto de Manganês

O átomo de Mn apresenta as configurações eletrônicas de valência $3d^54s^2(^6S)$, para o estado fundamental, e $3d^64s(^6D)$ para o excitado, que está localizado aproximadamente 2 eV acima do fundamental. Essa alta energia de excitação pode ser explicada pela grande quantidade de energia necessária para acoplar mais um elétron à camada $3d$, que contém cinco elétrons com acoplamento de spin máximo. Apesar da estabilização da camada $3d$ em relação à $4s$, favorecendo a configuração $d^{m+1}s$, aumentar conforme o número atômico cresce ao longo de um período da tabela periódica, o ganho energético com essa estabilização não é superior ao gasto energético necessário para adicionar mais um elétron à camada $3d$ do átomo de Mn. Por essa razão, é esperado que os estados moleculares correlacionados com o canal de dissociação contendo os átomos no estado fundamental estejam abaixo dos demais.

Quando iniciamos o nosso trabalho, o único estudo existente sobre o MnC era o de Bauschlicher *et al.* [70], que realizaram cálculos empregando Teoria do Funcional Densidade (DFT) com funcionais híbridos (BPW91 [71, 72], BLYP [71, 73] e B3LYP [74, 75]), com o conjunto de bases atômicas de Watchers, Hay e Raghavachari ($15s11p6d1f$)/[$10s7p4d1f$] [76] para os metais de transição e o conjunto base 6 – 311+G* [77]. O estado fundamental do MnC, caracterizado por Bauschlicher *et al.* [70], possui simetria $^4\Sigma^-$ ($\dots 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2$) e as constantes espectroscópicas para o estado fundamental do MnC, obtidas com os funcionais BPW91, BLYP e B3LYP, são, respectivamente: $R_e = 1,606 \text{ \AA}$, $1,608 \text{ \AA}$ e $1,699 \text{ \AA}$; $\omega_e = 831 \text{ cm}^{-1}$, 839 cm^{-1} e 542 cm^{-1} ; $D_0 = 4,65 \text{ eV}$, $4,38 \text{ eV}$ e $3,07 \text{ eV}$. Além disso, não havia nenhuma informação disponível na literatura sobre os estados excitados do MnC.

4.1 Metodologia

4.1.1 Metodologia para cálculos empregando o método MRCI

O átomo de Mn foi descrito utilizando-se uma base atômica do tipo tripla-zeta com polarização, desenvolvida por Roos e colaboradores [32], retirando-se a função g mais difusa do conjunto contraído, mantendo-se assim a função de onda em um tamanho compatível com os recursos computacionais disponíveis em nosso grupo de pesquisa. Esquemáticamente, a base atômica empregada no átomo de manganês pode ser representada por ($21s15p10d6f4g$)/[$8s7p5d3f1g$]. O átomo de carbono foi descrito utilizando funções s , p , d e f do conjunto de bases atômicas do tipo aug-cc-pVQZ, desenvolvida por

Dunning e colaboradores [37, 43], podendo ser representada por $(13s7p4d3f)/(6s5p4d3f)$. No total, 146 funções esféricas gaussianas foram utilizadas. Os mesmos conjuntos de bases atômicas foram empregados por Mavridis *et al.* [78] na descrição do ZnC, que é um sistema semelhante ao que estamos estudando.

Conforme mencionado anteriormente, para se obter resultados precisos em trabalhos sobre compostos contendo metais de transição, é necessário considerar os efeitos de correlação eletrônica devidos, basicamente, à formação de ligações químicas envolvendo os orbitais d e p sem recobrimento ótimo e ao denso empacotamento de elétrons dos orbitais d [79]. Para que esses fatores possam ser considerados de uma maneira adequada, o espaço de n -partículas foi tratado empregando-se duas etapas consecutivas, conforme procedimento padrão adotado em trabalhos anteriores [13, 14].

Antes de detalharmos os passos seguidos nesse trabalho, é válido comentar alguns aspectos sobre a simetria da molécula. Uma molécula diatômica heteronuclear, como o MnC, pertence ao grupo pontual $C_{\infty v}$. Porém, a máxima simetria implementada nos códigos computacionais empregados em nosso trabalho é a D_{2h} . Por isso, somos obrigados a empregar um subgrupo do grupo pontual D_{2h} , para descrever moléculas diatômicas. No caso de diatômicas heteronucleares, a simetria máxima que pode ser empregada é a C_{2v} e para diatômicas homonucleares a D_{2h} . Como estamos trabalhando com uma espécie diatômica heteronuclear, é necessário, então, correlacionar as representações irredutíveis do grupo pontual $C_{\infty v}$ com aquelas do grupo pontual C_{2v} . Abaixo estão representadas as Tabelas para os grupos pontuais $C_{\infty v}$ e C_{2v} , respectivamente:

Tabela 4.1: Tabela de caracteres do grupo pontual $C_{\infty v}$.

| $C_{\infty v}$ | E | $2C_{\infty}^{\phi}$ | ... | $\infty\sigma_v$ | | |
|-----------------------|-----|----------------------|-----|------------------|--------------------|-------------------|
| $A_1 \equiv \Sigma^+$ | 1 | 1 | ... | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| $A_2 \equiv \Sigma^-$ | 1 | 1 | ... | -1 | R_z | |
| $E_1 \equiv \Pi$ | 2 | $2\cos \Phi$ | ... | 0 | $(x,y); (R_x,R_y)$ | (xz,yz) |
| $E_2 \equiv \Delta$ | 2 | $2\cos 2\Phi$ | ... | 0 | | $(x^2 + y^2, xy)$ |
| ... | ... | ... | ... | ... | | |

Tabela 4.2: Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} .

| C_{2v} | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma'_v(yz)$ | | |
|----------|---|-------|----------------|-----------------|----------|-----------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | x^2, y^2, z^2 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | xy |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, R_y | xz |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R_x | yz |

Fazendo o eixo internuclear coincidente com o eixo z , podemos notar a partir das Tabelas anteriores que os harmônicos esféricos que correspondem à simetria σ (z e z^2) são representados no grupo C_{2v} por A_1 . Os harmônicos esféricos que correspondem a simetria δ ($x^2 + y^2$ e xy) aparecem em duas

representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , A_1 e A_2 . O mesmo pode ser feito em relação aos orbitais de simetria π e ϕ , que aparecerão nas representações B_1 e B_2 .

Na primeira etapa, o método SA-CASSCF [80,81] foi utilizado para otimizar os orbitais que serão empregados como espaço de uma partícula no tratamento MRCI. Nesse passo, os orbitais atômicos $2s$ (a_1) e $2p$ ($2p_z$ (a_1), $2p_x$ (b_1) e $2p_y$ (b_2)) do carbono e os orbitais atômicos $3d$ ($3d_{x^2+y^2}$ (a_1), $3d_{z^2}$ (a_1), $3d_{xy}$ (a_2), $3d_{xz}$ (b_1) e $3d_{yz}$ (b_2)) e $4s$ (a_1) do manganês foram incluídos no espaço ativo, totalizando 5 orbitais na simetria a_1 , 2 orbitais nas simetrias B_1 e B_2 e 1 orbital na simetria a_2 ($a_1b_1b_2a_2 = 5221$), mantendo-se os orbitais $1s$ do C e $2s$, $2p$, $3s$ e $3p$ do Mn duplamente ocupados no espaço inativo; todas as configurações possíveis geradas excitando-se os 11 elétrons de valência no espaço ativo descrito acima foram empregadas no cálculo, gerando 5008 (A_2), 4872 (A_1) e 4960 ($B_{1,2}$) funções de configurações adaptadas à simetria de spin e espacial (CSFs) no caso dos quartetos, 1227 (A_2), 1263 (A_1) e 1230 ($B_{1,2}$) CSFs para os estados sextetos e 112 (A_2), 104 (A_1) e 112 ($B_{1,2}$) CSFs para os estados octetos. Para os estados eletrônicos de simetria de spin quartetos foram calculados 7 estados de simetria espacial A_2 , 4 estados de simetria A_1 e 5 estados de simetria $B_{1,2}$; para os estados de simetria de spin sextetos foram calculados 7 estados de simetria A_2 , 6 de simetria A_1 e 8 $B_{1,2}$; para os octetos foram calculados 6 estados na simetria espacial A_2 , 4 A_1 e 6 $B_{1,2}$. Devido à problemas computacionais, os estados eletrônicos referentes às diferentes representações irredutíveis foram calculados independentemente, significando que não são ortogonais entre si.

No segundo passo, a técnica MRCI com contração interna (IC-MRCI) [82–85] foi utilizada para incluir os efeitos de correlação dinâmica nas funções de onda. As CSFs obtidas anteriormente foram utilizadas como funções de onda de referência. A função de onda MRCI final inclui todas as excitações simples e duplas possíveis de serem obtidas com espaço ativo do CASSCF, gerando um total de 143.557.965 configurações 4A_2 , 143.620.724 4A_1 , 143.669.483 ${}^4B_{1,2}$, 58.160.313 6A_2 , 58.358.901 6A_1 , 57.816.878 ${}^6B_{1,2}$, 8.894.598 8A_2 , 9.662.356 8A_1 e 9.571.928 ${}^8B_{1,2}$ que foram contraídas, respectivamente, para 2.755.606 4A_2 , 2.139.952 4A_1 , 2.346.215 ${}^4B_{1,2}$, 1.874.721 6A_2 , 1.670.043 6A_1 , 2.077.074 ${}^6B_{1,2}$, 1.236.988 8A_2 , 869.536 8A_1 e 1.236.852 ${}^8B_{1,2}$. As correções relativísticas foram introduzidas através dos termos de contato de Darwin e de massa-velocidade [86,87]. Todos esses passos foram realizados utilizando-se o programa MOLPRO-2001.1 [67]. No caso da simetria $B_{1,2}$, por serem degeneradas, calculamos apenas os estados pertencentes à representação irredutível B_1 .

Após essas etapas, as curvas de energia potencial foram obtidas ajustando-se *cubic splines* às energias computadas. Então com o programa Vibrot, implementado no MOLCAS-6.2 [68], as curvas de energia potencial foram usadas para se obter funções de onda e energias vibracionais, resolvendo-se numericamente a equação nuclear de Schrödinger. As constantes espectroscópicas foram determinadas por ajuste de mínimos quadrados dos níveis rovibracionais calculados.

As energias de dissociação, D_e e D_0 , foram obtidas através da diferença de energia entre os mínimos dos estados eletrônicos moleculares e a somatória da energia dos átomos isolados nos estados eletrônicos pertencentes ao seu canal de dissociação.

4.1.2 Metodologia para cálculos empregando o método MS-CASPT2

Como a simetria de spin do estado fundamental do MnC é quarteto, calcularemos, no método CASPT2, só os estados dessa simetria. Esse estudo é feito com o intuito de se estimar a importância de

se correlacionar os elétrons $3s3p$ e também o emprego de bases otimizadas em ambientes relativísticos.

É importante observar que os conjuntos de bases atômicas empregados nos cálculos com o método MRCI não foram desenvolvidos para correlacionar os elétrons mais internos dos átomos de metais de transição ($3s3p$ do átomo de Mn, por exemplo), além disso não ser factível com o método MRCI. No entanto, quando utilizamos o método *Multistate Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory* [63–65, 88], é possível incluir no espaço ativo os orbitais $3s3p$ do Mn. Por isso, optamos pelos conjuntos de bases atômicas ANO–RCC [40, 89, 90], que permitem correlacionar esses elétrons.

O átomo de Mn foi descrito utilizando-se a base atômica do tipo ANO–RCC desenvolvida por Roos e colaboradores, contraída para se obter um conjunto de bases atômicas com qualidade quadrupla-zeta. Esquemáticamente, a base atômica empregada para descrever o átomo de manganês pode ser representada por $(21s15p10d6f4g)/[7s6p4d3f2g]$. O átomo de carbono foi descrito utilizando-se uma base atômica do tipo ANO, desenvolvida por Roos e colaboradores [40, 89, 90], contraída para se obter uma base com qualidade quadrupla-zeta. Esquemáticamente, pode ser representada por $(11s9p4d3f)/[5s4p3d2f]$.

Os cálculos MS–CASPT2 foram feitos na simetria C_2 . A tabela de caracteres para o grupo pontual C_2 é apresentada a seguir. A correlação entre as representações irredutíveis dos grupos pontuais $C_{\infty v}$ e C_2 pode ser feita de maneira análoga à que empregamos anteriormente. No entanto, cabe ressaltar que no caso do grupo pontual C_2 , todos os estados Δ aparecerão na representação irredutível A (os Π e Φ na representação irredutível B), ao contrário do que acontece quando empregamos o grupo pontual C_{2v} , no qual os estados Δ aparecem nas representações irredutíveis A_1 e A_2 . O fato de termos todos os componentes em uma mesma representação irredutível é vantajosa para se calcular acoplamentos spin-órbita, por exemplo, pois através de uma única etapa obtemos todos os estados envolvidos. Se o cálculo fosse realizado empregando o grupo pontual C_{2v} , seria necessário realizar um cálculo para a simetria A_1 e outro para a simetria A_2 para se obter os dois componentes de um estado eletrônico Δ . Apesar de não termos realizado cálculos spin-órbita para a espécie MnC, optamos por empregar o grupo pontual C_2 durante os cálculos envolvendo o método MS–CASPT2 porque, como veremos na próxima seção, esse tipo de acoplamento é importante para descrever a espécie CoC.

Tabela 4.3: Tabela de caracteres do grupo pontual C_2 .

| C_2 | E | C_2 | | |
|-------|---|-------|------------------|---------------------|
| A | 1 | 1 | z, R_z | x^2, y^2, z^2, xy |
| B | 1 | -1 | x, y, R_x, R_y | yz, xz |

Assim como no procedimento adotado com o método MRCI, os cálculos empregando o método MS–CASPT2 também foram realizados em duas etapas consecutivas. Na primeira etapa, o método SA–CASSCF [80, 81] foi utilizado para otimizar os orbitais, que serão empregados como espaço de uma partícula no tratamento MS–CASPT2. Nesse passo, os orbitais $2s$ e $2p$ do carbono e os orbitais $3d$ e $4s$ do manganês foram incluídos no espaço ativo, mantendo-se os orbitais $1s$ do C e $2s, 2p, 3s$ e $3p$ do Mn duplamente ocupados no espaço inativo. Os cálculos feitos na simetria C_2 (AB), têm o conjunto de orbitais no espaço ativo representado por (64); todas as configurações possíveis geradas

excitando-se os 11 elétrons de valência no espaço ativo descrito acima foram empregadas no cálculo, gerando 9.880 (A_1) e 9.920 (A_2) funções de configurações adaptadas à simetria de spin e espacial (CSFs) no caso dos quartetos.

Numa segunda etapa, a técnica MS-CASPT2 foi utilizada para introduzir a energia de correlação dinâmica no sistema. As funções de onda obtidas anteriormente, no método SA-CASSCF, foram utilizadas como funções de referência nesse tratamento. Os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do Mn e $1s$ do C foram mantidos congelados, sendo que os orbitais atômicos restantes ($3s$, $3p$, $3d$ e $4s$ do Mn e $2s$ e $2p$ do C) foram incluídos no tratamento MS-CASPT2. Devido à problemas na descrição dos estados mais altos, foi necessário selecionar cuidadosamente os estados que foram incluídos no cálculo. Essas dificuldades poderiam ser contornadas aumentando-se o espaço ativo, como sugerido por Roos *et al.* [91] em um estudo para descrever melhor os estados eletrônicos do CrH. Neste trabalho, a importância do espaço ativo ser ampliado para se descrever melhor o átomo de Cr foi cuidadosamente estudada. Foram incluídos no espaço ativo os orbitais $4s$, $5s$, $4p$, $3d$ e $3d'$, sendo que os orbitais $5s$ e $4p$ foram incluídos para evitar estados intrusos no cálculo MS-CASPT2, e o conjunto extra de orbitais do tipo d , $3d'$, foi adicionado para descrever mais precisamente as diferenças nas formas dos orbitais entre os estados eletrônicos $3d^5 4s^1$ e $3d^4 4s^2$. Todavia, no caso do MnC, o espaço ativo do metal não pode ser aumentado dessa maneira, pois tornaria o cálculo inviável. Efeitos relativísticos foram incluídos através da aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) de segunda-ordem [42]. Todos esses cálculos foram realizados com o MOLCAS-6.2 [68].

Após essas etapas, as curvas de energia potencial e os níveis vibracionais foram obtidos como realizado anteriormente.

4.2 Resultados e Discussões para o método MRCI

Devido à falta de informações teóricas e experimentais sobre a natureza dos estados eletrônicos do MnC, utilizamos as regras de Wigner-Witmer [21] para sabermos quais seriam os possíveis estados eletrônicos formados a partir dos três primeiros canais de dissociação atômicos desta espécie. Os resultados, apresentados na Tabela 4.4, indicam a existência de 36 estados eletrônicos, sendo 11 quartetos, 14 sextetos e 11 octetos. Nesta mesma Tabela, podem ser encontrados os valores experimentais e os calculados neste trabalho, com inclusão dos efeitos relativísticos, para as diferenças de energia entre os canais de dissociação.

As diferenças de energias calculadas para os canais de dissociação estão em boa concordância com os resultados experimentais. Por exemplo, para o primeiro canal de dissociação, a diferença de energia calculada é de 1,29 eV, enquanto que o valor teórico é de 1,26 eV. Para o segundo canal de dissociação, a diferença de energia é sobrestimada em 0,30 eV.

4.2.1 Os Estados Eletrônicos Quartetos

As curvas de energia potencial para os estados eletrônicos quartetos, incluindo as correções relativísticas como descrito anteriormente, são apresentadas na Figura 4.1; constantes espectroscópicas, tais como energias de excitação adiabáticas (T_e), comprimentos de ligação (R_e), frequências vibracionais (ω_e), energias de dissociação (D_e), e os correspondentes valores incluindo as correções do ponto

Tabela 4.4: Estados eletrônicos mais baixos do MnC, seus canais atômicos e suas energias de dissociação.

| Estados dos átomos separados | Estados Moleculares ^a | ΔE (eV) ^b | |
|--|--|------------------------------|---------|
| | | Experimental | Teórico |
| Mn(⁶ S) + C(³ P) | ^{8,6,4} Σ^- , ^{8,6,4} Π | 0.00 | 0.00 |
| Mn(⁶ S) + C(¹ D) | ⁶ Σ^+ , ⁶ Π , ⁶ Δ | 1.26 | 1.29 |
| Mn(⁶ D) + C(³ P) | ^{8,6,4} Σ^+ , ^{8,6,4} $\Sigma^-(2)$, ^{8,6,4} $\Pi(3)$, ^{8,6,4} $\Delta(2)$, ^{8,6,4} Φ | 2.11 | 2.41 |

^a Números de estados em parênteses.^b Veja Ref. [92].

zero, estão coletadas na Tabela 4.5. A análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos quartetos mais baixos estão mostrados na Tabela 4.6. Os espaçamentos vibracionais são apresentados na Tabela 4.7 e os orbitais moleculares de valência mais importantes (VMO) estão na Figura 4.2. A função momento de transição de dipolo (TDM) para a transição eletrônica $X^4\Sigma^- \leftrightarrow A^4\Sigma^-$ é apresentada na Figura 4.3.

Tabela 4.5: Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos quartetos mais baixos do MnC.

| Estado | T_e (cm ⁻¹) | T_0 (cm ⁻¹) | R_e (Å) | R_0 (Å) | ω_e (cm ⁻¹) | D_e (eV) | D_0 (eV) |
|---------------|---------------------------|---------------------------|-----------|-----------|--------------------------------|------------|------------|
| $X^4\Sigma^-$ | | | 1.691 | 1.702 | 575 | 2.67 | 2.64 |
| $A^4\Sigma^-$ | 11.627 | 11.641 | 1.846 | 1.851 | 612 | 3.65 | 3.61 |
| $B^4\Pi$ | 18.924 | 18.875 | 1.883 | 1.896 | 481 | 0.33 | 0.30 |
| $C^4\Pi$ | 22.935 | 23.612 | 1.644 | 1.653 | 1753 | 2.25 | 2.13 |
| $D^4\Sigma^-$ | 23.515 | 23.517 | 1.802 | 1.811 | 587 | 2.17 | 2.14 |
| $E^4\Delta$ | 25.780 | 25.929 | 1.655 | 1.659 | 914 | 1.89 | 1.84 |
| $F^4\Phi$ | 26.034 | 26.153 | 1.715 | 1.719 | 826 | 1.86 | 1.81 |
| $G^4\Pi$ | 26.808 | 26.909 | 1.723 | 1.727 | 796 | 1.77 | 1.72 |
| $H^4\Delta$ | 27.711 | 28.057 | 1.786 | 1.780 | 1300 | 1.65 | 1.57 |
| $I^4\Pi$ | 30.904 | 30.951 | 1.744 | 1.752 | 710 | 1.26 | 1.22 |
| $J^4\Sigma^+$ | 32.646 | 32.650 | 1.839 | 1.848 | 588 | 1.04 | 1.01 |

Em concordância com os resultados publicados por Gutsev, Andrews e Bauschlicher [70], nossos cálculos indicam que o estado fundamental do MnC é $X^4\Sigma^-$, com uma distância internuclear de equilíbrio de 1,691 Å (ver Tabela 4.5). Este valor se compara bem com aquele calculado por Gutsev *et al.* com o funcional híbrido B3LYP, que de acordo com a ref. [93] é um dos melhores funcionais para se descrever metais de transição, sendo aproximadamente 0,09 Å maior que os valores obtidos com outros funcionais. A Tabela 4.5 também mostra nossos valores de ω_e (575 cm⁻¹) e energia de dissociação (D_e) igual a 2,67 eV ($D_0 = 2,64$ eV). Novamente, esses valores estão de acordo com aqueles obtidos por Gutsev *et al.* com o funcional híbrido B3LYP.

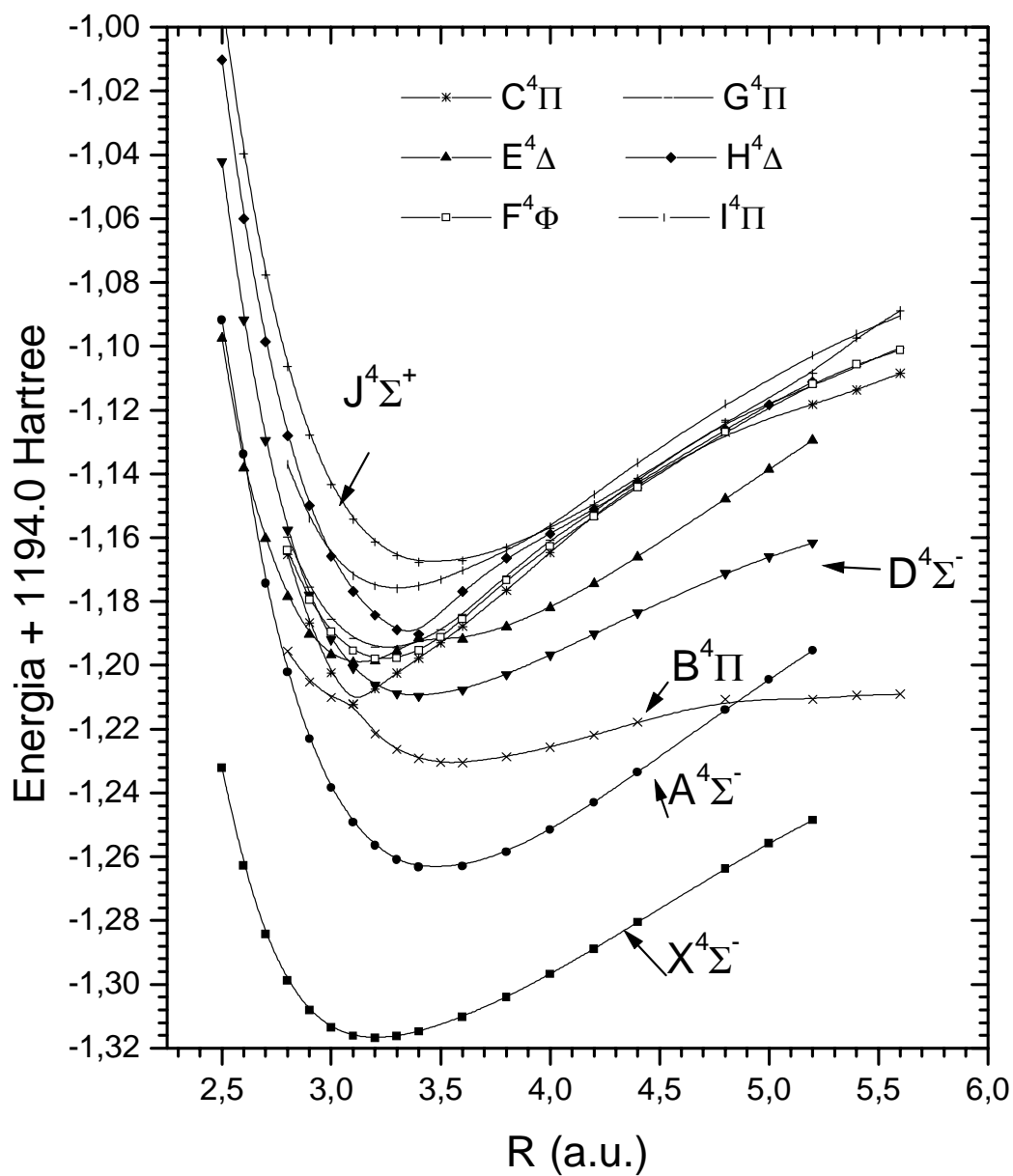


Figura 4.1: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos quartetos do MnC.

O estado eletrônico $X^4\Sigma^-$ do MnC pode ser descrito pela configuração eletrônica:

$$\Psi_{X^4\Sigma^-} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 \rangle \quad (46\%).$$

Os orbitais moleculares de valência mais importantes são: $7\sigma, 8\sigma, 9\sigma, 10\sigma, 3\pi_x, 3\pi_y$ e 1δ , (ver Figura 4.2) sendo descritos a seguir. Ao redor da distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental (1,7 Å), o orbital molecular de valência 7σ é, basicamente, um orbital não-ligante, composto do orbital $2s$ do átomo de carbono. Na mesma região internuclear, o orbital molecular de valência 1δ pode ser descrito como um orbital atômico centrado no Mn, correspondendo aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ ($3d_{\delta+}$) e $3d_{xy}$ ($3d_{\delta-}$), nas representações irredutíveis A_1 e A_2 , respectivamente, significando que é também um orbital não-ligante. O orbital 8σ caracteriza-se como um orbital ligante, formado pelo orbital atômico $3d_{z^2}$ ($3d_{\sigma}$) do Mn e o orbital $2p_z$ ($2p_{\sigma}$) do C, correspondendo a uma típica ligação σ ; o orbital 9σ é um orbital molecular não-ligante oriundo do orbital atômico $4s$ do Mn. O orbital molecular 3π é uma combinação ligante entre o $3d_{\pi}$ do Mn ($3d_{xz}$ e $3d_{yz}$), correspondendo às representações irredutíveis B_1 e B_2 , respectivamente, e os orbitais atômicos $2p_{\pi}$ do C ($2p_x$ e $2p_y$, dentro das representações irredutíveis B_1 e B_2 , respectivamente). A combinação antiligante desses mesmos orbitais atômicos formam o VMO 4π , que é distorcido em direção ao átomo de carbono. O VMO 10σ é outro importante orbital molecular para descrever os estados eletrônicos quartetos, sendo composto por uma combinação antiligante do orbital atômico $2p_z$ do C com um orbital híbrido no Mn formado pelos orbitais atômicos $3d_{z^2}$ ($3d_{\sigma}$) e $4p_z$ ($4p_{\sigma}$). Baseados nessas descrições dos VMOs, propomos que a ligação química entre os átomos de Mn e C no estado fundamental do MnC pode ser descrita através de três ligações de pares de elétrons normais (VMOs 8σ e 3π) e cinco elétrons localizados ($7\sigma, 9\sigma$ e 1δ).

Outra informação interessante que pode ser usada para interpretar a natureza da ligação química, vem da análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos quartetos mais baixos (veja Tabela 4.6). A análise populacional para a função de onda do estado $X^4\Sigma^-$ resulta na seguinte distribuição eletrônica (Mn/C):

$$X^4\Sigma^- : 4s^{1,00} 4p_{\sigma}^{0,30} 3d_{\sigma}^{1,13} 3d_{\delta+}^{0,99} 3d_{\delta-}^{0,99} 3d_{\pi_x}^{1,13} 3d_{\pi_y}^{1,13} / 2s^{1,84} 2p_{\sigma}^{0,94} 2p_{\pi_x}^{0,78} 2p_{\pi_y}^{0,78}$$

Dessa forma, pode-se dizer que a camada $3d$ do Mn é ocupada por 5,37 elétrons, o que é maior do que a ocupação encontrada no estado atômico fundamental ($3d^5 4s^2$); outro aspecto interessante é o número de ocupação do orbital $4p_{\sigma}$, 0,30 elétrons, maior do que aquela encontrada no estado fundamental do Mn; além disso, pode-se perceber que o orbital atômico $4s$ é ocupado por apenas um elétron, contra dois na espécie atômica correspondente. De uma maneira geral, há uma transferência de carga do átomo de Mn para o átomo de C, resultando em um estado fundamental com ionicidade $Mn^{+0,14}C^{-0,14}$, com momento de dipolo de 1,96 D. Outro aspecto interessante está relacionado com o número de ocupação dos orbitais $2p_{\pi}$ do C, que é maior do que no estado fundamental atômico, indicando que o caráter π da interação Mn-C não é desprezível.

Uma comparação sistemática das multiplicidades de spin do estado fundamental, ligação química, comprimentos de ligação e frequências harmônicas dos monocarbeto neutros de metais de transição $3d$ foi feita por Gutsev *et al.* [70] e por Kalemios, Mavridis e Harrison [3] e não irá ser reproduzida

Figura 4.2: Orbitais moleculares de valência mais importantes para o MnC. O átomo de Mn encontra-se a esquerda.

Tabela 4.6: Análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos quartetos mais baixos do MnC.

| Orbitais | | | | | | | | | | | | |
|----------|---|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| Atômicos | | X ⁴ Σ ⁻ | A ⁴ Σ ⁻ | B ⁴ Π | C ⁴ Π | D ⁴ Σ ⁻ | E ⁴ Δ | F ⁴ Φ | G ⁴ Π | H ⁴ Δ | I ⁴ Π | J ⁴ Σ ⁺ |
| Mn | 4s | 1,00 | 1,06 | 1,40 | 0,82 | 1,12 | 0,97 | 0,63 | 0,98 | 0,98 | 0,97 | 0,94 |
| | 4p _z | 0,30 | 0,29 | 0,20 | 0,13 | 0,26 | 0,22 | 0,12 | 0,20 | 0,28 | 0,22 | 0,27 |
| | 4p _x | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 4p _y | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 3d _σ | 1,13 | 1,07 | 1,20 | 1,20 | 1,10 | 0,75 | 1,03 | 1,11 | 1,11 | 0,75 | 1,15 |
| | 3d _{xz} | 1,13 | 1,05 | 1,05 | 1,14 | 1,07 | 1,00 | 1,16 | 0,85 | 1,11 | 1,14 | 1,06 |
| | 3d _{yz} | 1,13 | 1,05 | 0,90 | 1,22 | 1,07 | 1,00 | 1,41 | 0,81 | 1,11 | 1,53 | 1,06 |
| | 3d _{x²-y²} | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,88 | 0,99 | 1,42 | 0,99 | 0,98 | 0,99 |
| | 3d _{xy} | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 1,35 | 0,99 | 0,98 | 0,99 |
| C | 2s | 1,84 | 1,79 | 1,88 | 1,77 | 1,84 | 1,82 | 1,75 | 1,86 | 1,81 | 1,79 | 1,81 |
| | 2p _z | 0,94 | 0,86 | 1,31 | 0,88 | 0,81 | 0,63 | 0,75 | 1,02 | 0,96 | 0,57 | 0,89 |
| | 2p _x | 0,78 | 0,83 | 0,85 | 0,78 | 0,82 | 0,94 | 0,74 | 0,72 | 0,77 | 0,78 | 0,80 |
| | 2p _y | 0,78 | 0,83 | 0,17 | 0,99 | 0,82 | 0,94 | 1,24 | 0,67 | 0,77 | 1,18 | 0,80 |

aqui. Entretanto, é válido comentar um pouco sobre a energia de dissociação do MnC. Os cálculos empregando o funcional BPW91, feitos por Gutsev *et al.*, levaram a um valor maior de D_0 para o MnC do que para o CrC, mesmo embora a polarização de spin para o MnC seja maior do que para o do CrC. Os autores sugeriram que isto poderia ser um artefato da aproximação BPW91. Comparando o nosso valor de energia de dissociação ($D_0 = 2,64$ eV) com o valor MRCI para o CrC reportado por Gutsev *et al.* ($D_0 = 3,86$ eV), a ordem correta é obtida. Isto é, o valor de energia de dissociação para o MnC é menor do que para o CrC. Portanto, o valor de energia de dissociação do MnC calculado pelo método BPW91 não está correto.

A nossa análise sobre a ligação química do estado fundamental do MnC concorda com aquela apresentado por [94] para a espécie isoeletrônica CrN. Andrews [94] mostra que o estado fundamental do CrN tem simetria $^4\Sigma^-$, sendo a ligação química descrita por uma ligação tripla, com um caráter de ligação tripla maior do que a dos nitretos de metais de transição anteriores ao Cr. Isso se deve, como explicado também na introdução dessa seção, à sobreposição mais efetiva entre os orbitais $3d$ (Cr) e $2p$ (N), quando comparada com a que ocorre nos outros metais. Essa análise concorda, também, com aquelas realizadas por Gutsev *et al.* [70] e Harrison [1] para a espécie isoeletrônica VO, cujo estado fundamental possui simetria $^4\Sigma^-$, tendo uma ligação química tripla formada pelos mesmos orbitais moleculares de valência citados anteriormente.

Como pode ser visto na Figura 4.1, o primeiro estado eletrônico excitado de simetria de spin quarteto do MnC é o estado $A^4\Sigma^-$ (veja Tabela 4.5), localizado adiabaticamente (T_e) 11.627 cm^{-1} ($T_0 = 11.641$ cm^{-1}) acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio (R_e) igual a $1,846$ Å ($R_0 = 1,851$ Å), $\omega_e = 612$ cm^{-1} e uma energia de dissociação (D_e) igual a $3,65$ eV ($D_0 = 3,61$ eV). O estado $A^4\Sigma^-$ está correlacionado adiabaticamente com os fragmentos $\text{Mn}(^6D) +$

Tabela 4.7: Espaçamento dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos quartetos mais baixos do MnC.

| $\Delta G_{\nu+1/2}$ | $X^4\Sigma^-$ | $A^4\Sigma^-$ | $B^4\Pi$ | $C^4\Pi$ | $D^4\Sigma^-$ | $E^4\Delta$ | $F^4\Phi$ | $G^4\Pi$ | $H^4\Delta$ | $I^4\Pi$ | $J^4\Sigma^+$ |
|----------------------|---------------|---------------|----------|----------|---------------|-------------|-----------|----------|-------------|----------|---------------|
| 0 | 567 | 605 | 467 | 1505 | 576 | 779 | 812 | 776 | 1155 | 667 | 578 |
| 1 | 557 | 597 | 443 | 1063 | 568 | 302 | 807 | 772 | 1050 | 646 | 567 |
| 2 | 551 | 589 | 427 | 961 | 556 | 451 | 801 | 767 | 974 | 611 | 560 |
| 3 | 548 | 583 | 416 | 879 | 545 | 442 | 790 | 762 | 872 | 587 | 552 |
| 4 | 541 | 577 | 409 | 842 | 534 | 468 | 774 | 752 | 769 | 580 | 546 |
| 5 | 535 | 570 | 405 | 811 | 523 | 470 | 753 | 741 | 699 | 579 | 540 |
| 6 | 527 | 565 | 400 | 765 | 512 | 476 | 732 | 724 | 655 | 578 | 533 |
| 7 | 522 | 560 | 389 | 746 | 503 | 480 | 708 | 706 | 623 | 580 | 527 |
| 8 | 516 | 553 | 370 | 726 | 493 | 481 | 681 | 684 | 600 | 579 | 523 |
| 9 | 511 | 548 | 331 | 713 | 483 | 483 | 659 | 657 | 582 | 577 | 517 |
| $\nu = 0$ | 289 | 305 | 241 | 967 | 291 | 438 | 409 | 391 | 635 | 337 | 294 |

$C(^3P)$, o que corresponde ao terceiro canal de dissociação atômico (veja Tabela 4.4). Ao redor da distância internuclear de equilíbrio, sua função de onda MRCI é dominada pela configuração:

$$\begin{aligned}
|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^2 > & \quad (10\%) \\
|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 > & \quad (12\%) \\
|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 > & \quad (5\%) \\
|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 > & \quad (4\%).
\end{aligned}$$

Com base nessa informação, podemos concluir que o estado eletrônico excitado $A^4\Sigma^-$ é derivado, principalmente, a partir de uma excitação dupla ($8\sigma \rightarrow 9\sigma$; $3\pi \rightarrow 4\pi$) do estado $X^4\Sigma^-$. Como os elétrons são transferidos de VMOs ligantes (8σ e 3π) para não-ligantes (9σ) e antiligantes (10σ), a distância internuclear de equilíbrio do estado $A^4\Sigma^-$ é maior do que aquela do estado fundamental. Devido ao forte caráter multiconfiguracional do estado $A^4\Sigma^-$, bem como de outros estados excitados do MnC, é difícil obter uma interpretação simples da ligação química existente nesse estado. É válido destacar que, apesar de ser correlacionado com o terceiro canal de dissociação atômico, localizado a aproximadamente 2 eV acima do canal atômico fundamental, o estado $A^4\Sigma^-$ é o primeiro estado excitado devido a seu caráter fortemente ligado.

18.924 cm^{-1} acima do estado fundamental ($T_0 = 18.875 \text{ cm}^{-1}$), encontra-se o segundo estado quarteto excitado, o estado $B^4\Pi$, que está correlacionado adiabaticamente ao primeiro canal de dissociação atômico (veja Tabela 4.4), cujos fragmentos são $\text{Mn}(^6S) + C(^3P)$, com $D_e = 0,33 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,30 \text{ eV}$. Sua distância internuclear de equilíbrio e sua frequência harmônica de vibração foram computadas como 1,883 Å ($R_0 = 1,869 \text{ Å}$) e 481 cm^{-1} , respectivamente. A função de onda MRCI do estado $B^4\Pi$ é dominada por uma única configuração eletrônica,

$$\Psi_{B^4\Pi} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^3 1\delta^2 > \quad (35\%),$$

originada do estado fundamental por uma excitação simples ($3\pi \rightarrow 9\sigma$), com um elétron movendo-se de um orbital ligante (3π) para um não-ligante (9σ). Uma possível racionalização para o seu

poço raso é que a excitação de elétrons ocorre de um orbital ligante (3π) para um não-ligante (9σ) caracterizado pelo orbital atômico $4s$. O orbital atômico $4s$ é muito mais difuso que os demais e sua dupla ocupação blinda o átomo de Mn em relação à aproximação da nuvem eletrônica do átomo de C.

Um aspecto interessante encontrado no estado $B^4\Pi$ é um cruzamento evitado com o estado $C^4\Pi$, ao redor de $1,6 \text{ \AA}$ (veja Figura 4.1). O estado $C^4\Pi$ é encontrado em 22.935 cm^{-1} ($T_0 = 23.612 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, correlacionando-se adiabaticamente com o terceiro canal de dissociação atômico ($\text{Mn}(^6D) + \text{C}(^3P)$). Com uma distância de equilíbrio de $1,644 \text{ \AA}$ ($R_0 = 1,653 \text{ \AA}$) e $\omega_e = 1.573 \text{ cm}^{-1}$, o estado $C^4\Pi$ tem uma energia de dissociação de $2,25 \text{ eV}$ ($D_0 = 2,13 \text{ eV}$) e é melhor representado pelas configurações:

$$\Psi_{C^4\Pi} = (41\%)|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^3 1\delta^2 \rangle + (10\%)|...7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 4\pi^1 1\delta^2 \rangle,$$

ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio, conferindo-lhe um caráter duplamente excitado em relação ao estado fundamental, com uma maior contribuição da excitação $3\pi \rightarrow 9\sigma$ e outra menor da $9\sigma \rightarrow 4\pi$.

O próximo estado quarteto é o $D^4\Sigma^-$, 23.515 cm^{-1} acima do fundamental ($T_0 = 23.517 \text{ cm}^{-1}$). Sua distância internuclear de equilíbrio é de $1,802 \text{ \AA}$, $\omega_e = 587 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 2,17 \text{ eV}$ ($D_0 = 2,14 \text{ eV}$). Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio, a função de onda MRCI do estado $D^4\Sigma^-$ pode ser representada por:

$$\begin{aligned} |...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^2 \rangle & \quad (18\%) \\ |...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle & \quad (16\%) \\ |...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 \rangle & \quad (5\%). \end{aligned}$$

Devido à sua forte natureza multiconfiguracional, não é fácil classificar o estado $D^4\Sigma^-$ como um estado única, dupla ou triplamente excitado. Entretanto, pode-se dizer que, em comparação com o estado fundamental, o estado $D^4\Sigma^-$ é derivado de uma excitação simples ($8\sigma \rightarrow 9\sigma$) a partir de um orbital ligante (8σ) para um não-ligante (9σ), com contribuições menores das excitações $3\pi \rightarrow 4\pi$ e $8\sigma \rightarrow 10\sigma$, em ambos os casos de orbitais ligantes (8σ e 3π) para antiligantes (4π e 10σ), que se reflete em uma distância internuclear de equilíbrio maior em comparação com a do estado fundamental.

O próximo estado quarteto excitado é o $E^4\Delta$, localizado 25.780 cm^{-1} acima do estado fundamental. Com uma distância internuclear de equilíbrio de $1,655 \text{ \AA}$ ($R_0 = 1,659 \text{ \AA}$), $\omega_e = 914 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 1,89 \text{ eV}$ ($D_0 = 1,84 \text{ eV}$), ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio, a função de onda do estado $E^4\Delta$ pode ser descrita como:

$$\Psi_{E^4\Delta} = |...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^3 \rangle \quad (62\%),$$

indicando que ele é derivado do estado fundamental por uma excitação simples do tipo ($8\sigma \rightarrow 1\delta$). A análise populacional de Mulliken mostra bem a diminuição da quantidade de elétrons no orbital ligante (8σ) e o aumento da quantidade de elétrons nos orbitais δ que está muito próximo de 3 elétrons. A ligação química, obtida através da análise da função de onda, é uma ligação σ de um elétron além de 2 ligações π normais. É também importante mencionar que, ao redor de $1,7 \text{ \AA}$, encontra-se um cruzamento evitado com o estado eletrônico $H^4\Delta$ (veja Figura 4.1).

O estado $F^4\Phi$ encontra-se 26.034 cm^{-1} ($T_0 = 26.153 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, com $R_e = 1,715 \text{ \AA}$ ($R_0 = 1,719 \text{ \AA}$), $\omega_e = 826 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,86 \text{ eV}$ ($D_0 = 1,81 \text{ eV}$). Ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio, sua função de onda MRCI é dominada por:

$$\Psi_{F^4\Phi} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 1\delta^3 \rangle \quad (62\%).$$

Em comparação com o estado fundamental, o estado $F^4\Phi$ pode ser obtido a partir de uma única excitação simples do orbital 3π para o orbital 1δ ($3\pi \rightarrow 1\delta$), o que envolve a transferência de carga de um elétron de um orbital ligante para um não-ligante, resultando em um pequeno acréscimo na distância internuclear de equilíbrio em relação ao estado fundamental. A ligação química pode ser descrita por uma ligação σ normal além de 1 ligação π normal e 1 ligação π de um elétron.

O próximo estado quarteto excitado é o $G^4\Pi$, localizado (T_e) 26.808 cm^{-1} ($T_0 = 26.909 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, $R_e = 1,723 \text{ \AA}$, $\omega_e = 796 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,77 \text{ eV}$ ($D_0 = 1,72 \text{ eV}$). Ao redor de sua distância de equilíbrio, a função de onda do estado $G^4\Pi$ pode ser descrita como:

$$\Psi_{G^4\Pi} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 1\delta^3 \rangle \quad (56\%).$$

O estado $G^4\Pi$ pode ser obtido através de uma excitação simples do estado fundamental $3\pi \rightarrow 1\delta$, e as mesmas observações feitas para o estado $F^4\Phi$ são válidas aqui. O orbital molecular de valência 9σ é um híbrido composto principalmente dos orbitais atômicos $3d_\sigma$ e $4s$ do Mn.

O estado $H^4\Delta$ localizado em 27.711 cm^{-1} ($T_0 = 28.057 \text{ cm}^{-1}$) acima do estado fundamental, com $R_e = 1,786 \text{ \AA}$, $\omega_e = 1.300 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 1,65 \text{ eV}$ ($D_0 = 1,57 \text{ eV}$), sendo caracterizado pela seguinte configuração eletrônica

$$\Psi_{H^4\Delta} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^3 \rangle \quad (42\%),$$

indicando que ele é derivado do estado fundamental por uma excitação simples do tipo $8\sigma \rightarrow 1\delta$. É válido mencionar que a configuração eletrônica para os dois estados quartetos de simetria Δ são iguais e as observações são válidas em ambos os estados.

Os últimos dois estados eletrônicos quartetos incluídos em nosso trabalho são o $I^4\Pi$ e o $J^4\Sigma^+$ localizados em 30.904 cm^{-1} ($T_0 = 30.951 \text{ cm}^{-1}$) e 32.646 cm^{-1} ($T_0 = 32.650 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente, acima do fundamental. Para o estado $I^4\Pi$, a distância internuclear de equilíbrio é computada como $1,744 \text{ \AA}$, $\omega_e = 710 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 1,26 \text{ eV}$ ($D_0 = 1,22 \text{ eV}$). Os valores correspondentes para o estado $J^4\Sigma^+$ são: $R_e = 1,839 \text{ \AA}$, $\omega_e = 588 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 1,04 \text{ eV}$ ($D_0 = 1,01 \text{ eV}$). Ambos exibem um forte caráter multiconfiguracional, cujas configurações diferem no acoplamento de spin e no arranjo de elétrons em orbitais degenerados. Reunindo as configurações mais importantes, chegamos a uma função de onda para o estado $I^4\Pi$ que pode ser descrita por:

$$\Psi_{I^4\Pi} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^4 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (52\%),$$

correspondendo a uma excitação simples do tipo $8\sigma \rightarrow 4\pi$.

Para o estado $J^4\Sigma^+$, a função de onda ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio pode ser representada como:

$$\Psi_{J^4\Sigma^+} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (45\%),$$

que sugere que seja derivado do estado fundamental por uma excitação simples do tipo $3\pi \rightarrow 4\pi$.

4.2.2 A Transição Eletrônica $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$

As posições das linhas (LP), fatores de Franck–Condon ($q_{v',v''}$), coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$), coeficientes de Einstein totais ($A_{v'}$) e tempos de vida radiativa ($t_{v'}$) para vários níveis vibracionais do estado eletrônico $A^4\Sigma^-$ do MnC são apresentados na Tabela 4.8. Como do ponto de vista experimental a região de Franck–Condon é a mais relevante, focaremos nossa atenção a essa região, que está compreendida entre $1,6 \text{ \AA} < R < 2,0 \text{ \AA}$; cabe lembrar que a distância internuclear de equilíbrio para os estados $X^4\Sigma^-$ e $A^4\Sigma^-$ são, respectivamente, $1,691 \text{ \AA}$ e $1,846 \text{ \AA}$ (veja Tabela 4.5). Como pode ser visto na Figura 4.3, a função de momento de dipolo de transição (TDM) tem uma pequena magnitude nesta região, na qual o estado fundamental é descrito por uma única configuração ($(46\%)|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 \rangle$), enquanto que o primeiro estado excitado necessita de pelo menos 4, a saber:

$$\begin{aligned} |...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^2 \rangle &> & (10\%) \\ |...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle &> & (12\%) \\ |...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle &> & (5\%) \\ |...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 \rangle &> & (4\%). \end{aligned}$$

Portanto, podemos concluir que na região de Franck–Condon, a TDM é governada, principalmente, por uma excitação dupla, envolvendo uma excitação simples do orbital ligante 8σ , derivado da combinação ligante entre os orbitais $3d_\sigma$ do Mn e $2p_\sigma$ do C, para o não–ligante 9σ , localizado no orbital $4s$ do átomo de Mn; outra contribuição vem da excitação simples do orbital molecular de valência 3π , que surge da combinação entre os orbitais $3d_\pi$ do Mn e $2p_\pi$ do C, para o VMO antiligante 4π , que é a combinação antiligante dos orbitais que o formam; as outras contribuições vem de excitações de VMOs ligantes (8σ e 3π) para os VMOs 9σ e 4π . Em resumo, na região de Franck–Condon, os elétrons são transferidos de VMOs ligantes (8σ e 3π) para o 9σ (não–ligante) e 4π (antiligante), resultando em uma transferência de carga do átomo de C para o de Mn, refletindo não apenas na mudança de sinal da TDM nesta região, mas também nos seus pequenos valores.

Das posições da linhas para a transição $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$ apresentadas na Tabela 4.8, as transições eletrônicas ocorrem na região do ultravioleta. Devido à diferença entre as distâncias internucleares de equilíbrio ($R_{A^4\Sigma^-} - R_{X^4\Sigma^-}$) de $0,155 \text{ \AA}$, a banda eletrônica correspondente à transição A–X para o MnC deve ser alargado, fato que é confirmado pelos resultados da Tabela 4.8. Para uma melhor visualização do espectro eletrônico correspondente, os dados dessa Tabela estão representados na Figura 4.4.

Ainda baseado nos fatores de Franck–Condon, outra conclusão geral tirada da análise desses dados é que vários níveis vibracionais do estado $A^4\Sigma^-$ podem ser populados a partir de excitações provenientes do nível vibracional $v'' = 0$ do estado X, com ênfase especial em $v' = 0$ ($q_{0,0} = 0,1486, 11.640 \text{ cm}^{-1}$), $v' = 1$ ($q_{1,0} = 0,2129, 12.245 \text{ cm}^{-1}$), $v' = 2$ ($q_{2,0} = 0,2006, 12.842 \text{ cm}^{-1}$), $v' = 3$ ($q_{3,0} = 0,1561, 13.431 \text{ cm}^{-1}$) e $v' = 4$ ($q_{4,0} = 0,1088, 14.014 \text{ cm}^{-1}$), os quais devem ser os níveis vibracionais mais populados do estado $A^4\Sigma^-$ e, portanto, adequados para observação experimental. Em resumo, as transições mais intensas originadas de $v'' = 0$ do estado $X^4\Sigma^-$ são ($q_{v',v''}$): $q_{1,0} > q_{2,0} > q_{3,0} > q_{0,0}$; independente do nível vibracional inicial, a seguinte seqüência pode

Tabela 4.8: Posições das linhas (LP, em cm^{-1}), Fatores de Franck-Condon $q_{v',v''}$, Coeficientes de Einstein $A_{v',v''}$ (em s^{-1}), Coeficientes de Einstein total $A_{v'}$ (em s^{-1}) e tempos de vida radioativa ($t_{v'}$, em ms) de vários níveis vibracionais v' do estado $A^4\Sigma^-$ do MnC.

| $v'' \setminus v'$ | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 0 | LP | 11640 | 12245 | 12842 | 13431 | 14014 | 14591 | 15161 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.1486 | 0.2129 | 0.2006 | 0.1561 | 0.1088 | 0.0705 | 0.0434 |
| | $A_{v',v''}$ | 3.68 | 92.2 | 246.9 | 358.7 | 387.2 | 349.2 | 278.4 |
| 1 | LP | 11073 | 11678 | 12275 | 12864 | 13447 | 14024 | 14594 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.3990 | 0.1052 | 0.0009 | 0.0270 | 0.0707 | 0.0906 | 0.0868 |
| | $A_{v',v''}$ | 25.0 | 20.0 | 9.0 | 16.3 | 131.9 | 288.4 | 398.8 |
| 2 | LP | 10517 | 11121 | 11718 | 12308 | 12891 | 13467 | 14038 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.3371 | 0.0572 | 0.1480 | 0.0689 | 0.0064 | 0.0058 | 0.0360 |
| | $A_{v',v''}$ | 163.3 | 16.7 | 9.1 | 60.5 | 26.6 | 2.58 | 81.7 |
| 3 | LP | 9965 | 10570 | 11167 | 11757 | 12339 | 12916 | 13486 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.1050 | 0.3582 | 0.0046 | 0.0607 | 0.0923 | 0.0464 | 0.0065 |
| | $A_{v',v''}$ | 153.9 | 185.1 | 5.2 | 0.0 | 5.2 | 90.3 | 36.9 |
| 4 | LP | 9418 | 10023 | 10620 | 11209 | 11792 | 12368 | 12939 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.0102 | 0.2316 | 0.2443 | 0.0593 | 0.0054 | 0.0583 | 0.0650 |
| | $A_{v',v''}$ | 35.4 | 310.7 | 134.3 | 0.1 | 7.4 | 18.6 | 98.1 |
| 5 | LP | 8876 | 9481 | 10078 | 10668 | 11250 | 11827 | 12398 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.0000 | 0.0034 | 0.3302 | 0.0153 | 0.0989 | 0.0050 | 0.0193 |
| | $A_{v',v''}$ | 0.7 | 101.0 | 399.2 | 72.8 | 2.0 | 18.3 | 0.7 |
| 6 | LP | 8342 | 8946 | 9543 | 10133 | 10716 | 11292 | 11863 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.0000 | 0.0003 | 0.0705 | 0.3865 | 0.0473 | 0.0999 | 0.0284 |
| | $A_{v',v''}$ | 0.3 | 1.5 | 174.9 | 408.5 | 27.1 | 8.9 | 23.2 |
| 7 | LP | 7814 | 8419 | 9016 | 9606 | 10188 | 10765 | 11335 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.0000 | 0.0001 | 0.0007 | 0.1140 | 0.4057 | 0.0102 | 0.0776 |
| | $A_{v',v''}$ | 0.0 | 1.4 | 2.6 | 239.6 | 357.2 | 3.6 | 17.9 |
| 8 | LP | 7293 | 7897 | 8494 | 9084 | 9667 | 10243 | 10814 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0012 | 0.1609 | 0.3991 | 0.0000 |
| | $A_{v',v''}$ | 0.0 | 0.1 | 4.5 | 2.2 | 262.3 | 273.8 | 1.6 |
| 9 | LP | 6776 | 7381 | 7978 | 8568 | 9150 | 9727 | 10298 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0019 | 0.021 | 0.3767 |
| | $A_{v',v''}$ | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 10.8 | 0.9 | 257.8 | 180.0 |
| 10 | LP | 6265 | 6870 | 7467 | 8057 | 8639 | 9216 | 9786 |
| | $q_{v',v''}$ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0017 | 0.0027 | 0.2555 |
| | $A_{v',v''}$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | 21.6 | 0.0 | 230.3 |
| | $Q_{v'}^a$ | 0.9999 | 0.9689 | 0.9999 | 0.8890 | 1.0000 | 0.8095 | 0.7652 |
| | $A_{v'}$ | 381.98 | 726.9 | 985.6 | 1167.8 | 1233.9 | 1311.28 | 1351.1 |
| | $t_{v'}$ | 2.6 | 1.4 | 1.01 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.7 |

$${}^a Q_{v'} = \sum_{v''} q_{v',v''}, \text{ incluindo até } v'' = 10.$$

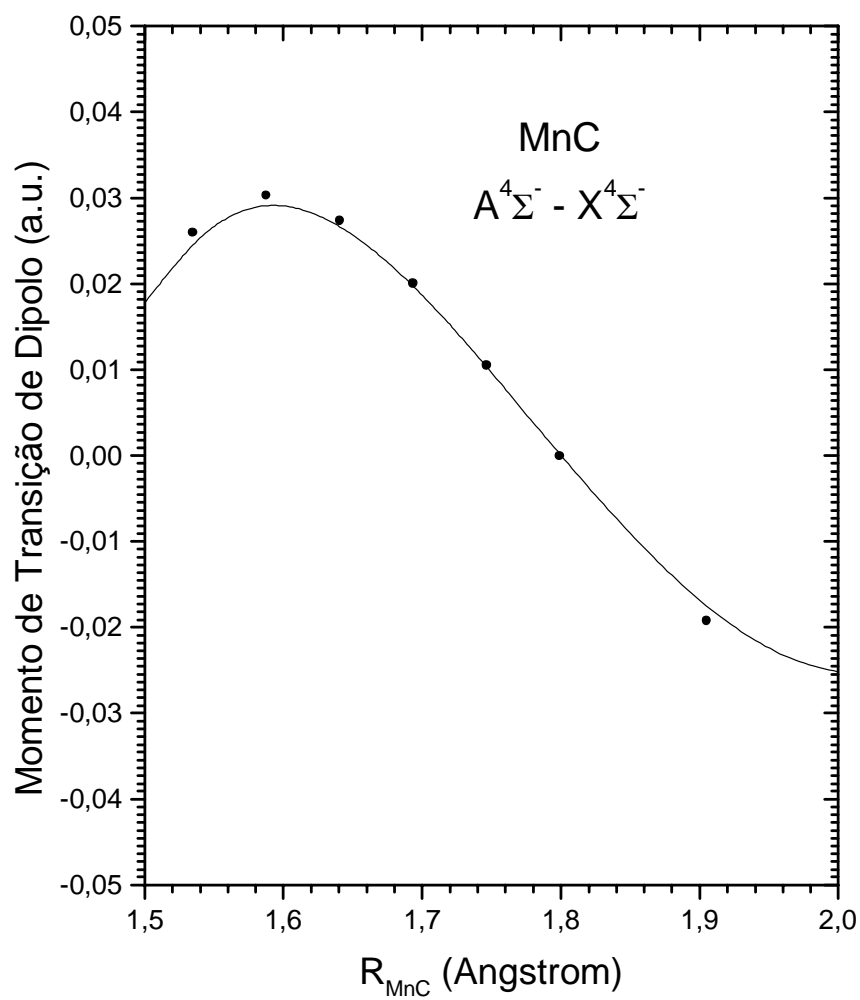


Figura 4.3: Função momento de transição de dipolo eletrônico para a transição $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$ do MnC

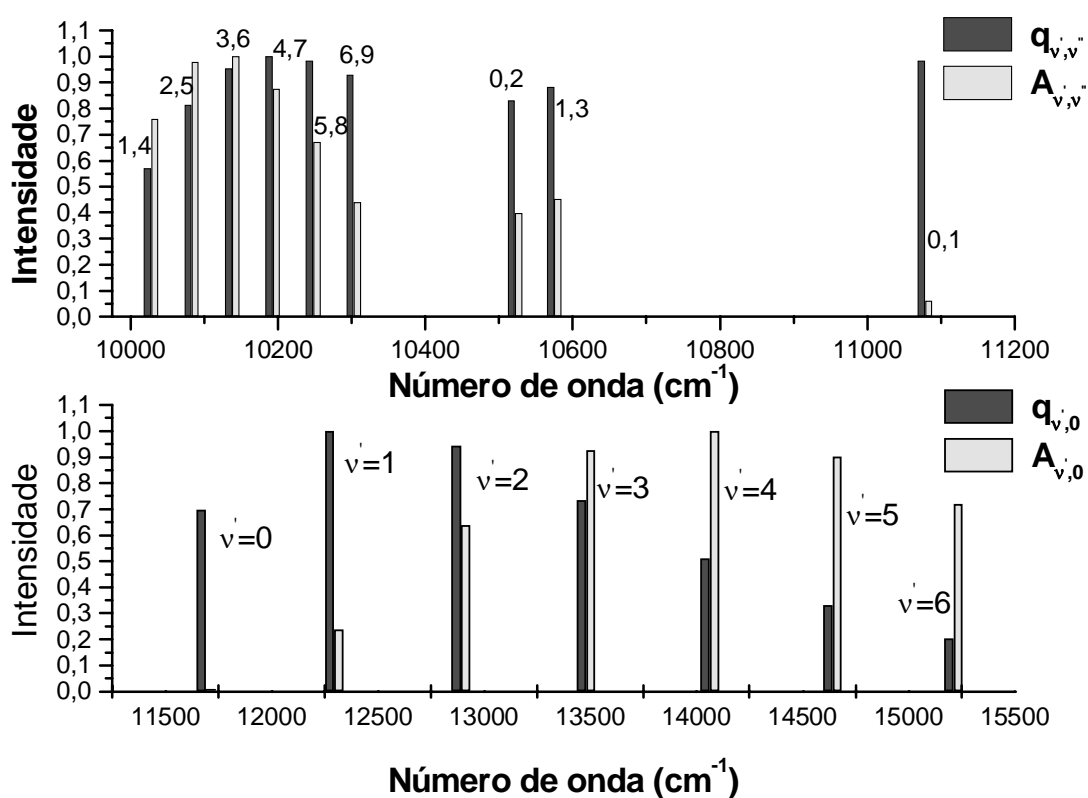


Figura 4.4: Fatores de Franck–Condon ($q_{v',v''}$) e Coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$) para a emissão $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$. No primeiro espectro estão mostradas as transições mais intensas; no segundo a emissão para o estado vibrônico fundamental.

ser prevista: $q_{4,7}(10.188 \text{ cm}^{-1}) > q_{5,8}(10.243 \text{ cm}^{-1}) > q_{0,1}(11.073 \text{ cm}^{-1}) > q_{3,6}(10.133 \text{ cm}^{-1}) > q_{6,9}(10.298 \text{ cm}^{-1}) > q_{1,3}(10.570 \text{ cm}^{-1}) > q_{0,2}(10.517 \text{ cm}^{-1}) > q_{2,5}(10.078 \text{ cm}^{-1}) > q_{6,10}(9.786 \text{ cm}^{-1}) > q_{2,4}(10.620 \text{ cm}^{-1}) > q_{1,4}(10.023 \text{ cm}^{-1})$. Seguindo esse mesmo raciocínio semi-quantitativo baseado nos fatores de Franck–Condon, nós percebemos que, durante o processo de emissão, o nível vibracional $v'' = 0$ do estado $X^4\Sigma^-$ pode ser populado a partir do $v' = 0 - 4$, na ordem apresentada acima. Outros níveis vibracionais do estado $X^4\Sigma^-$ também estão acessíveis: $v'' = 1$ ($q_{0,1} = 0,3990, 11.073 \text{ cm}^{-1}$), $v'' = 2$ ($q_{0,2} = 0,3371, 10.517 \text{ cm}^{-1}$), $v'' = 3$ ($q_{1,3} = 0,3582, 10.570 \text{ cm}^{-1}$), $v'' = 4$ ($q_{2,4} = 0,2443, 10.620 \text{ cm}^{-1}$), $v'' = 4$ ($q_{1,4} = 0,2316, 10.023 \text{ cm}^{-1}$).

Os coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$) mostrados na Tabela 4.8 podem ser usados para analisar quantitativamente a transição eletrônica $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$. Primeiro, como observado em outras oportunidades, as intensidades previstas pelos coeficientes de Einstein ($A_{v',v''}$) e pelos fatores de Franck–Condon não prevêm a mesma seqüência. Por exemplo, de acordo com as intensidades relativas previstas pelos valores dos coeficientes de Einstein, o nível vibrônico $v'' = 0$ pode ser populado de $v' = 0 - 6$, com intensidades associadas iguais a: 3,68, 92,2, 246,9, 358,7, 387,2, 349,2 e $278,4 \text{ s}^{-1}$; isto é, a seguinte ordem de intensidades é prevista: $A_{4,0} > A_{3,0} > A_{5,0} > A_{6,0} > A_{2,0} > A_{1,0}$, a qual diferem daquela prevista através dos fatores de Franck–Condon indicadas no parágrafo anterior. Para o nível vibracional $v' = 1$, os $A_{v',v''}$ sugerem a seguinte ordem para o processo de emissão $A_{6,1} (398,8 \text{ s}^{-1}) > A_{5,1} (288,4 \text{ s}^{-1})$. O tempo de vida radioativa ($\tau_{v'}$) total para o nível vibrônico $v' = 0$ é computado como 2,6 ms, tornando-se menor conforme v' aumenta (1,4, 1,0, 0,9 e 0,8 ms, para $v' = 1 - 4$, respectivamente).

4.2.3 Os Estados Eletrônicos Sextetos

Na Figura 4.5, apresentamos as curvas de energia potencial para os quatorze estados eletrônicos de simetria de spin sexteto do MnC, que são aqui descritos pela primeira vez. De acordo com as regras de Wigner–Witmer, dois estados sextetos estão correlacionados com o primeiro canal de dissociação (${}^6\Sigma^-$ e ${}^6\Pi$), três com o segundo (${}^6\Sigma^+$, ${}^6\Pi$ e ${}^6\Delta$) e nove com o terceiro (${}^6\Sigma^+$, ${}^6\Sigma^-(2)$, ${}^6\Pi(3)$, ${}^6\Delta(2)$ e ${}^6\Phi$) (ver Tabela 4.4).

Nas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11 apresentamos, respectivamente, as constantes espectroscópicas, as populações de Mulliken e os espaçamentos vibracionais dos estados sextetos mencionados acima.

O primeiro estado excitado sexteto é o ${}^6\Sigma^-$, que se correlaciona adiabaticamente com o primeiro canal de dissociação ($\text{Mn}({}^6\text{S}) + \text{C}({}^3\text{P})$). Localizado (T_e) 5.924 cm^{-1} acima do estado fundamental, o estado eletrônico ${}^6\Sigma^-$ apresenta uma distância internuclear de equilíbrio (R_e) igual a $1,966 \text{ \AA}$, $\omega_e = 518 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,94 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,91 \text{ eV}$. Sua configuração eletrônica pode ser descrita como:

$$\begin{aligned} |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 > & \quad (30\%) \\ |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 > & \quad (6\%) \\ |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 > & \quad (4\%) \\ |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^1 4\pi^3 1\delta^2 > & \quad (8\%), \end{aligned}$$

representada majoritariamente por uma excitação $3\pi \rightarrow 4\pi$ e por uma $9\sigma \rightarrow 10\sigma$. Cabe ressaltar que as duas excitações são de orbitais ligantes (9σ e 3π) para antiligantes (4π e 10σ), sendo o 10σ descrito como uma combinação antiligante do $2p_\sigma$ do C e um orbital híbrido composto pelos orbitais

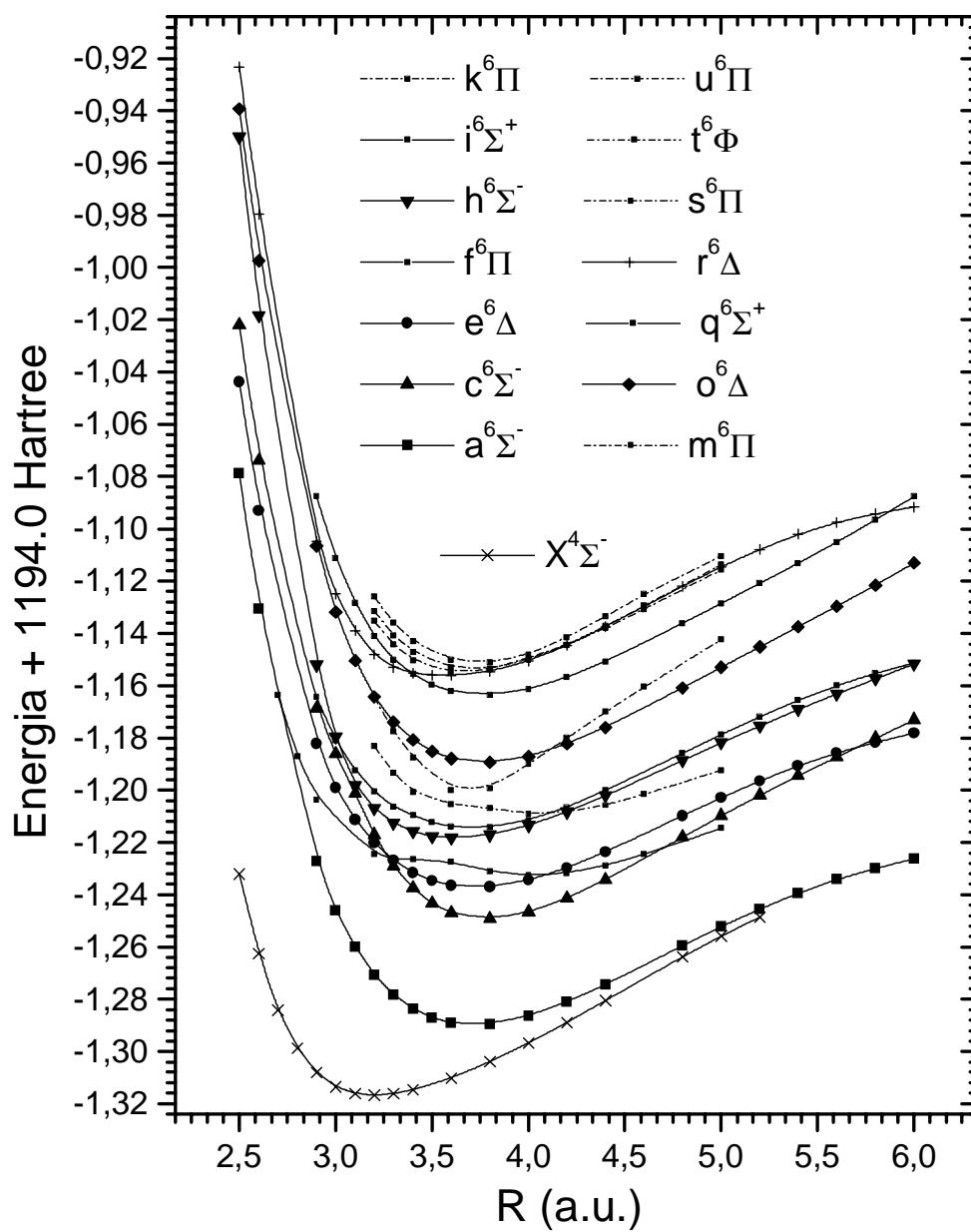


Figura 4.5: Curvas de energia potencial para os estados sextetos mais baixos do MnC.

Tabela 4.9: Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos sextetos mais baixos do MnC.

| Estado | T_e (cm ⁻¹) | T_0 (cm ⁻¹) | R_e (Å) | ω_e (cm ⁻¹) | D_e (eV) | D_0 (eV) |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|--------------------------------|------------|------------|
| a ⁶ Σ ⁻ | 5.924 | 5.893 | 1,966 | 518 | 1,94 | 1,91 |
| c ⁶ Σ ⁻ | 14.828 | 14.821 | 2,000 | 566 | 3,25 | 2,22 |
| e ⁶ Δ | 17.265 | 17.216 | 1,977 | 488 | 1,82 | 1,79 |
| f ⁶ Π | 18.461 | 18.375 | 2,129 | 470 | 0,39 | 0,36 |
| h ⁶ Σ ⁻ | 21.621 | 21.568 | 1,915 | 475 | 2,1 | 2,38 |
| i ⁶ Σ ⁺ | 22.442 | 22.391 | 1,964 | 486 | 1,18 | 1,15 |
| k ⁶ Π | 23.621 | 23.557 | 2,143 | 411 | 1,03 | 1,01 |
| m ⁶ Π | 25.373 | 25.540 | 1,951 | 945 | 1,94 | 1,89 |
| o ⁶ Δ | 27.948 | 27.916 | 1,996 | 511 | 1,62 | 1,59 |
| q ⁶ Σ ⁺ | 33.610 | 33.569 | 1,994 | 501 | 0,92 | 0,89 |
| r ⁶ Δ | 35.268 | 35.167 | 1,880 | 336 | 0,72 | 0,69 |
| s ⁶ Π | 35.475 | 35.472 | 1,929 | 604 | 0,69 | 0,66 |
| t ⁶ Φ | 35.750 | 35.733 | 1,963 | 548 | 0,66 | 0,62 |
| u ⁶ Π | 36.313 | 36.283 | 1,980 | 522 | 0,59 | 0,55 |

Tabela 4.10: Análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos sextetos mais baixos do MnC.

| Orbitais | a ⁶ Σ ⁻ | c ⁶ Σ ⁻ | e ⁶ Δ | f ⁶ Π | h ⁶ Σ ⁻ | i ⁶ Σ ⁺ | k ⁶ Π | m ⁶ Π | o ⁶ Δ | q ⁶ Σ ⁺ | r ⁶ Δ | s ⁶ Π | t ⁶ Φ | u ⁶ Π | |
|-----------------|---|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|
| Atômicos | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 4s | 1,01 | 1,07 | 1,04 | 1,05 | 0,93 | 1,06 | 1,23 | 1,27 | 1,05 | 1,04 | 0,96 | 0,91 | 1,00 | 0,96 |
| | 4p _z | 0,32 | 0,31 | 0,25 | 0,41 | 0,40 | 0,22 | 0,29 | 0,27 | 0,31 | 0,22 | 0,29 | 0,25 | 0,31 | 0,28 |
| | 3d _σ | 1,05 | 1,01 | 1,05 | 1,02 | 1,04 | 1,03 | 1,08 | 1,17 | 1,01 | 1,03 | 0,78 | 0,91 | 1,03 | 0,56 |
| | 3d _{xz} | 1,04 | 1,02 | 1,04 | 1,03 | 1,06 | 1,03 | 0,98 | 0,98 | 1,02 | 0,99 | 1,42 | 1,00 | 0,88 | 1,03 |
| | 3d _{yz} | 1,04 | 1,02 | 1,04 | 0,99 | 1,06 | 1,03 | 0,96 | 0,91 | 1,02 | 1,03 | 1,02 | 0,98 | 0,86 | 1,59 |
| | 3d _{x²-y²} | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,03 | 1,02 | 1,25 | 1,20 | 0,98 |
| | 3d _{xy} | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 1,17 | 0,98 |
| | C | 2s | 1,82 | 1,79 | 1,85 | 1,86 | 1,82 | 1,85 | 1,87 | 1,83 | 1,82 | 1,85 | 1,85 | 1,81 | 1,82 |
| 2p _z | | 0,89 | 0,84 | 0,98 | 1,39 | 0,89 | 0,88 | 1,35 | 1,31 | 0,83 | 0,88 | 0,91 | 0,44 | 0,88 | 0,73 |
| 2p _x | | 0,82 | 0,84 | 0,79 | 0,83 | 0,80 | 0,79 | 0,88 | 0,86 | 0,81 | 0,79 | 0,79 | 0,86 | 0,80 | 0,83 |
| 2p _y | | 0,82 | 0,84 | 0,79 | 0,19 | 0,80 | 0,79 | 0,12 | 0,21 | 0,81 | 0,79 | 0,79 | 1,23 | 0,80 | 0,97 |

Tabela 4.11: Espaçamento dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos sextetos mais baixos do MnC.

| $\Delta G_{\nu+1/2}$ | $a^6\Sigma^-$ | $c^6\Sigma^-$ | $e^6\Delta$ | $f^6\Pi$ | $h^6\Sigma^-$ | $i^6\Sigma^+$ | $k^6\Pi$ | $m^6\Pi$ | $o^6\Delta$ | $q^6\Sigma^+$ | $r^6\Delta$ | $s^6\Pi$ | $t^6\Phi$ | $u^6\Pi$ |
|----------------------|---------------|---------------|-------------|----------|---------------|---------------|----------|----------|-------------|---------------|-------------|----------|-----------|----------|
| 0 | 514 | 560 | 481 | 402 | 474 | 478 | 402 | 896 | 512 | 495 | 435 | 573 | 541 | 532 |
| 1 | 509 | 555 | 478 | 386 | 474 | 474 | 309 | 855 | 508 | 492 | 463 | 559 | 534 | 556 |
| 2 | 505 | 548 | 474 | 337 | 473 | 462 | 293 | 804 | 504 | 488 | 479 | 529 | 528 | 564 |
| 3 | 500 | 542 | 469 | 232 | 471 | 451 | 328 | 756 | 501 | 483 | 487 | 504 | 523 | 561 |
| 4 | 495 | 536 | 465 | 242 | 468 | 451 | 344 | 715 | 497 | 477 | 491 | 491 | 516 | 552 |
| 5 | 490 | 530 | 461 | 282 | 464 | 456 | 352 | 684 | 493 | 472 | 492 | 481 | 505 | 540 |
| 6 | 485 | 524 | 457 | 291 | 459 | 457 | 357 | 655 | 488 | 469 | 492 | 476 | 493 | 526 |
| 7 | 480 | 518 | 452 | 301 | 456 | 453 | 359 | 627 | 484 | 468 | 490 | 482 | 486 | 513 |
| 8 | 474 | 512 | 448 | 308 | 453 | 448 | 366 | 602 | 480 | 466 | 488 | 495 | 490 | 506 |
| $\nu = 0$ | 259 | 282 | 242 | 203 | 238 | 239 | 226 | 456 | 257 | 249 | 209 | 286 | 272 | 259 |

atômicos $4p_\sigma$, $4s$ e $3d_\sigma$ do Mn. A grande distância de ligação é um reflexo das excitações para orbitais antiligantes.

Na região entre 14.000 e 19.000 cm^{-1} estão localizados três outros estados eletrônicos. O primeiro deles, $c^6\Sigma^-$, situado em 14.828 cm^{-1} , com uma distância internuclear de equilíbrio de 2,000 Å, $\omega_e = 566 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 3,25 \text{ eV}$ e $D_0 = 3,22 \text{ eV}$, indicando um estado fortemente ligado. O segundo deles é o estado $e^6\Delta$, situado a 17.265 cm^{-1} acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio de 1,977 Å, $\omega_e = 488 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,82 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,79 \text{ eV}$. O terceiro estado eletrônico sexteto é o $f^6\Pi$, situado 18.461 cm^{-1} acima do fundamental, com $R_e = 2,129 \text{ Å}$, $\omega_e = 470 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,39 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,36 \text{ eV}$. A função de onda MRCI para o estado $c^6\Sigma^-$ é descrita por:

$$\begin{aligned} &|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle && (18\%) \\ &|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle && (6\%) \\ &|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 \rangle && (5\%). \end{aligned}$$

Este estado é obtido, principalmente, através de excitações do tipo $8\sigma \rightarrow 9\sigma$, $8\sigma \rightarrow 10\sigma$ e também $3\pi \rightarrow 4\pi$. O motivo da grande distância de ligação já foi discutido anteriormente.

A configuração eletrônica do $e^6\Delta$ pode ser descrita como:

$$\Psi_{e^6\Delta} = (35\%)|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle + (10\%)|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle,$$

O estado eletrônico $e^6\Delta$ pode ser gerado através de excitações do tipo $3\pi \rightarrow 4\pi$.

A função de onda para o estado $f^6\Pi$ é expressa por:

$$\begin{aligned} &|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 1\delta^2 \rangle && (20\%) \\ &|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 \rangle && (11\%) \\ &|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^1 4\pi^2 1\delta^2 \rangle && (7\%) \\ &|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 \rangle && (7\%) \\ &|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 4\pi^3 1\delta^2 \rangle && (5\%). \end{aligned}$$

O estado $f^6\Pi$ pode ser obtido através de excitações do tipo $3\pi \rightarrow 10\sigma$ e $3\pi \rightarrow 4\pi$. O estado $f^6\Pi$ tem um forte caráter multiconfiguracional, e devido às excitações eletrônicas a partir de orbitais ligantes (3π) para antiligantes (10σ e 4π), a distância internuclear de equilíbrio é grande.

Entre 20.000 a 30.000 cm^{-1} , existem cinco estados eletrônicos, que serão descritos a seguir. O $h^6\Sigma^-$, 21.621 cm^{-1} acima do estado fundamental (T_e), apresenta uma distância internuclear de equilíbrio de 1,915 Å, $\omega_e = 475 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 2,41 \text{ eV}$ e $D_0 = 2,38 \text{ eV}$; em seguida, localizamos o estado eletrônico $i^6\Sigma^+$, $T_e = 22.442 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 1,964 \text{ Å}$, $\omega_e = 486 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,18 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,15 \text{ eV}$; o $k^6\Pi$ em 23.621 cm^{-1} com $R_e = 2,143 \text{ Å}$, $\omega_e = 411 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,03 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,01 \text{ eV}$; o $m^6\Pi$, localizado 25.373 cm^{-1} acima do fundamental, com $R_e = 1,951 \text{ Å}$, $\omega_e = 945 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,94 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,89 \text{ eV}$, além de apresentar um cruzamento evitado com estado $k^6\Pi$ (veja Figura 4.5) ao redor de 3,6 a_0 . Finalmente, o estado $o^6\Delta$ em que está 27.992 cm^{-1} acima do fundamental, com $R_e = 1,996 \text{ Å}$, $\omega_e = 511 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,62 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,59 \text{ eV}$.

O estado $h^6\Sigma^-$ pode ser descrito como:

$$\begin{aligned} |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^4 1\delta^2 > & \quad (25\%) \\ |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 > & \quad (21\%) \\ |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 > & \quad (9\%), \end{aligned}$$

que apresenta, principalmente, excitações do tipo $8\sigma \rightarrow 10\sigma$ e $3\pi \rightarrow 4\pi$.

O estado $i^6\Sigma^+$ é caracterizado como:

$$\Psi_{i^6\Sigma^+} = (35\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 > + (14\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 > ,$$

e é obtido do estado fundamental através de excitações $3\pi \rightarrow 4\pi$.

O estado $k^6\Pi$, que conforme mencionado anteriormente apresenta um cruzamento evitado na região de 3,6 a_0 com o estado $m^6\Pi$, pode ser descrito como:

$$\Psi_{k^6\Pi} = (29\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 > + (9\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^1 4\pi^2 1\delta^2 > ,$$

ou seja, através de, principalmente, uma excitação dupla $3\pi \rightarrow 4\pi$ e $3\pi \rightarrow 9\sigma$, com contribuições de uma configuração gerada por uma excitação tripla em relação ao estado fundamental, sendo 2 excitações do tipo $3\pi \rightarrow 4\pi$ e a outra $3\pi \rightarrow 9\sigma$.

O estado $m^6\Pi$ pode ser descrito como:

$$\begin{aligned} |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^4 4\pi^1 1\delta^2 > & \quad (34\%) \\ |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^3 1\delta^2 > & \quad (6\%) \\ |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^2 1\delta^2 > & \quad (5\%), \end{aligned}$$

e pode ser derivado a partir do seguinte conjunto de excitações: da simples $8\sigma \rightarrow 4\pi$, da dupla $8\sigma \rightarrow 4\pi$ e $3\pi \rightarrow 4\pi$ e da tripla formada pela transferência de um elétron do VMO 8σ para o 4π ($8\sigma \rightarrow 4\pi$) e outra envolvendo a transferência de dois elétrons a partir do VMO 3π para o 4π ($3\pi \rightarrow 4\pi$).

Finalmente, o último estado da região citada anteriormente é o $o^6\Delta$, cuja função de onda MRCI é:

$$\Psi_{o^6\Delta} = (22\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 > + (4\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 > ,$$

correspondendo às excitações $8\sigma \rightarrow 9\sigma$ e $3\pi \rightarrow 4\pi$ em relação ao estado fundamental, com contribuições de excitações triplas sendo uma excitação de um elétron do $8\sigma \rightarrow 9\sigma$ e uma excitação de 2 elétrons do $3\pi \rightarrow 4\pi$.

Acima de 30.000 cm^{-1} existem outros cinco estados sextetos, sendo eles o $q^6\Sigma^+$ localizado em 33.610 cm^{-1} , com $R_e = 1,994 \text{ \AA}$, $\omega_e = 501 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,92 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,89 \text{ eV}$; o $r^6\Delta$ em 35.238 cm^{-1} , $R_e = 1,880 \text{ \AA}$, $\omega_e = 336 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,72 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,69 \text{ eV}$; o $s^6\Pi$ em 35.475 cm^{-1} , $R_e = 1,929 \text{ \AA}$, $\omega_e = 604 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,69 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,66 \text{ eV}$; o $t^6\Phi$ em 35.750 cm^{-1} com $R_e = 1,963 \text{ \AA}$, $\omega_e = 548 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,66 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,62 \text{ eV}$ e o $u^6\Pi$ em 36.613 cm^{-1} com $R_e = 1,980 \text{ \AA}$, $\omega_e = 522 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,59 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,55 \text{ eV}$.

Os estados $q^6\Sigma^+$ e $r^6\Delta$ apresentam um acentuado caráter multiconfiguracional, cujas contribuições principais são:

$$\Psi_{q^6\Sigma^+} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (20\%),$$

e

$$\Psi_{r^6\Delta} = (29\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^3 \rangle + (4\%)|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle .$$

Devido à acentuada natureza multiconfiguracional desses estados, é muito difícil racionalizar como eles são gerados a partir do estado fundamental.

A configuração eletrônica do $s^6\Pi$ é:

$$\Psi_{s^6\Pi} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (52\%),$$

que também apresenta um forte caráter multiconfiguracional.

O estado $t^6\Phi$ pode ser descrito como:

$$\Psi_{t^6\Phi} = |\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^3 \rangle \quad (25\%)$$

e, finalmente, o estado sexteto mais alto é o $u^6\Pi$, cuja configuração eletrônica é:

$$\begin{aligned} &|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^3 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (29\%) \\ &|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^4 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (6\%) \end{aligned}$$

4.2.4 Os Estados Eletrônicos Octetos

Na Figura 4.6, apresentamos as curvas de energia potencial para os estados eletrônicos de multiplicidade de spin igual a oito (octetos) do MnC. Assim como no caso dos quartetos e sextetos, vale ressaltar que somos os primeiros a descrever estes estados eletrônicos. De acordo com as regras de Wigner–Witmer (ver Tabela 4.4), dois estados octetos ($^8\Sigma^-$ e $^8\Pi$) estão correlacionados com o primeiro canal de dissociação ($\text{Mn}(^6\text{S}) + \text{C}(^3\text{P})$) e nove ($^8\Sigma^+$, $^8\Sigma^-(2)$, $^8\Pi(3)$, $^8\Delta(2)$ e $^8\Phi$) com o terceiro ($\text{Mn}(^6\text{D}) + \text{C}(^3\text{P})$).

Nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 encontramos, respectivamente, as constantes espectroscópicas, as análises populacionais de Mulliken e os espaçamentos vibracionais de todos os estados octetos descritos nesse trabalho.

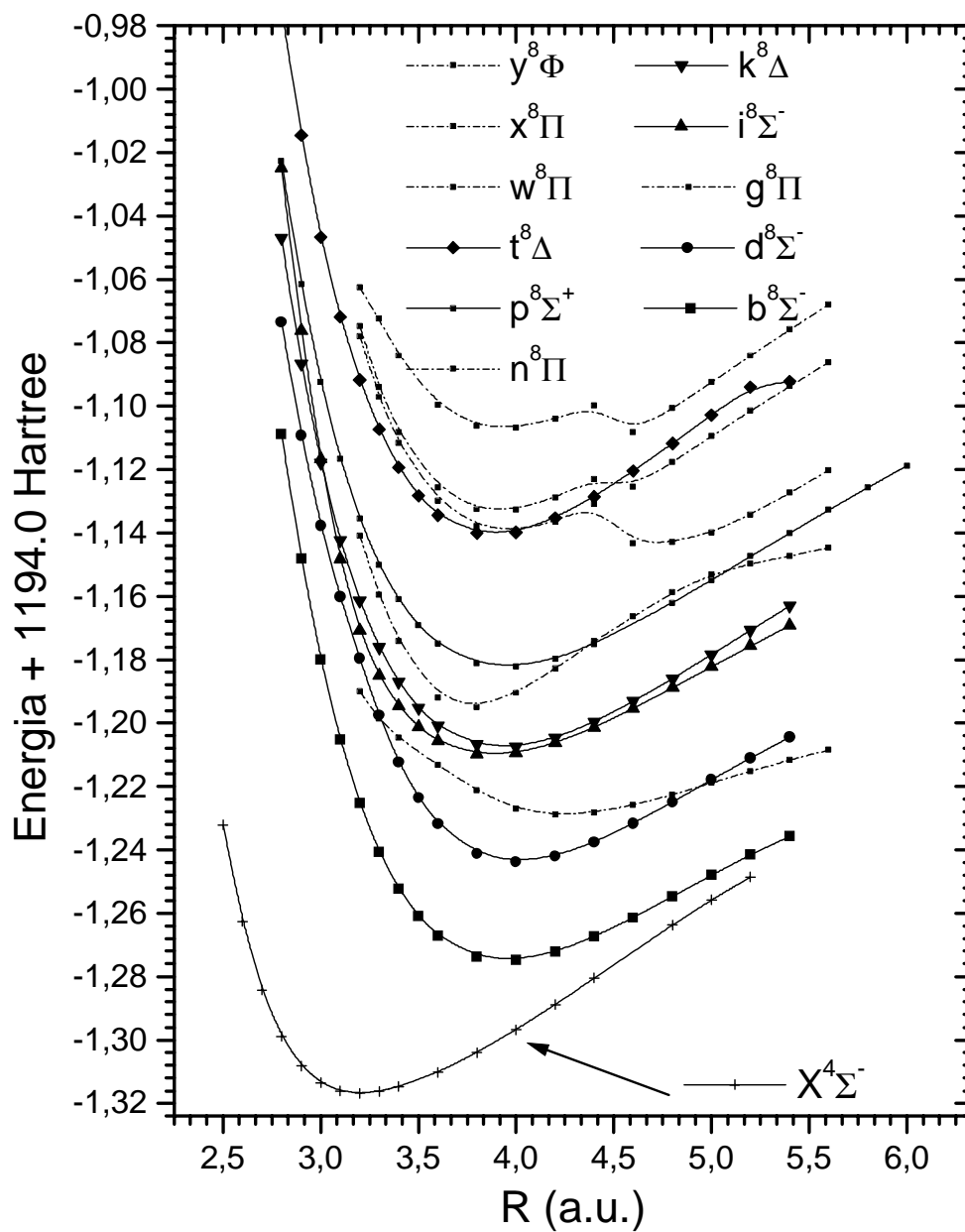


Figura 4.6: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC.

Tabela 4.12: Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC.

| Estado | T_e (cm ⁻¹) | T_0 (cm ⁻¹) | R_e (Å) | ω_e (cm ⁻¹) | D_e (eV) | D_0 (eV) |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|--------------------------------|------------|------------|
| b ⁸ Σ ⁻ | 9.183 | 9.152 | 2,088 | 517 | 1,54 | 1,50 |
| d ⁸ Σ ⁻ | 16.021 | 15.997 | 2,119 | 533 | 3,10 | 3,07 |
| g ⁸ Π | 19.260 | 19.177 | 2,239 | 417 | 0,29 | 0,26 |
| j ⁸ Σ ⁻ | 23.395 | 23.353 | 2,053 | 496 | 2,19 | 2,16 |
| l ⁸ Δ | 23.927 | 23.895 | 2,078 | 518 | 2,12 | 2,09 |
| n ⁸ Π | 26.668 | 26.763 | 1,985 | 768 | 1,78 | 1,73 |
| p ⁸ Σ ⁺ | 29.506 | 29.469 | 2,088 | 506 | 1,43 | 1,40 |
| v ⁸ Δ | 38.675 | 38.678 | 2,053 | 588 | 0,29 | 0,26 |
| w ⁸ Π | 38.945 | 39.110 | 2,473 | 781 | 0,26 | 0,20 |
| x ⁸ Π | 40.295 | 40.279 | 2,063 | 668 | 0,09 | 0,06 |
| y ⁸ Φ | 40.565 | 40.558 | 2,081 | 555 | 0,06 | 0,02 |

Tabela 4.13: Análise populacional de Mulliken dos estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC.

| Orbitais | | b ⁸ Σ ⁻ | d ⁸ Σ ⁻ | g ⁸ Π | j ⁸ Σ ⁻ | l ⁸ Δ | n ⁸ Π | p ⁸ Σ ⁺ | v ⁸ Δ | w ⁸ Π | x ⁸ Π | y ⁸ Φ |
|-----------------|---|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Atômicos | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 4s | 1,01 | 1,11 | 1,07 | 0,93 | 0,92 | 0,94 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 1,02 | 0,93 |
| | 4p _z | 0,32 | 0,29 | 0,38 | 0,33 | 0,40 | 0,20 | 0,40 | 0,31 | 0,27 | 0,39 | 0,40 |
| | 3d _σ | 1,02 | 0,99 | 1,02 | 1,10 | 0,99 | 0,92 | 0,99 | 0,77 | 0,65 | 1,34 | 1,00 |
| | 3d _{xz} | 1,00 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,02 | 0,98 | 1,02 | 0,99 | 1,00 | 0,82 | 0,83 |
| | 3d _{yz} | 1,00 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,02 | 1,27 | 1,02 | 0,99 | 1,49 | 0,51 | 0,89 |
| | 3d _{x²-y²} | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,43 | 0,98 | 1,21 | 1,13 |
| | 3d _{xy} | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 1,18 | 1,19 |
| | C | 2s | 1,80 | 1,80 | 1,78 | 1,81 | 1,82 | 1,80 | 1,80 | 1,78 | 1,78 | 1,80 |
| 2p _z | | 0,84 | 0,80 | 0,87 | 0,85 | 0,87 | 0,67 | 0,87 | 0,83 | 0,67 | 0,88 | 0,87 |
| 2p _x | | 0,84 | 0,58 | 0,82 | 0,83 | 0,81 | 0,85 | 0,80 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,82 |
| 2p _y | | 0,84 | 0,85 | 0,82 | 0,83 | 0,81 | 1,01 | 0,80 | 0,85 | 1,00 | 0,74 | 0,82 |

Tabela 4.14: Espaçamento dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos octetos mais baixos do MnC.

| $\Delta G_{\nu+1/2}$ | $b^8\Sigma^-$ | $d^8\Sigma^-$ | $g^8\Pi$ | $j^8\Sigma^-$ | $l^8\Delta$ | $n^8\Pi$ | $p^8\Sigma^+$ | $v^8\Delta$ | $w^8\Pi$ | $x^8\Pi$ | $y^8\Phi$ |
|----------------------|---------------|---------------|----------|---------------|-------------|----------|---------------|-------------|----------|----------|-----------|
| 0 | 511 | 526 | 404 | 491 | 513 | 748 | 501 | 581 | 688 | 556 | 559 |
| 1 | 505 | 519 | 389 | 486 | 507 | 722 | 496 | 574 | 303 | 587 | 547 |
| 2 | 499 | 512 | 376 | 480 | 502 | 698 | 491 | 567 | 306 | 562 | 544 |
| 3 | 492 | 505 | 365 | 475 | 497 | 680 | 485 | 560 | 242 | 183 | 549 |
| 4 | 486 | 498 | 356 | 470 | 492 | 661 | 480 | 554 | 367 | 425 | 553 |
| 5 | 479 | 491 | 346 | 464 | 487 | 640 | 475 | 547 | 249 | 418 | 553 |
| 6 | 473 | 484 | 336 | 459 | 481 | 615 | 470 | 540 | 319 | 421 | 546 |
| 7 | 466 | 477 | 325 | 454 | 476 | 589 | 465 | 534 | 292 | 458 | 536 |
| 8 | 459 | 470 | 314 | 447 | 471 | 568 | 460 | 528 | 276 | 450 | 524 |
| $\nu = 0$ | 258 | 266 | 208 | 247 | 258 | 385 | 252 | 293 | 455 | 273 | 284 |

O primeiro estado octeto excitado é o $b^8\Sigma^-$, que se correlaciona adiabaticamente com o primeiro canal atômico de dissociação. O estado $b^8\Sigma^-$ encontra-se localizado 9.183 cm^{-1} acima do estado fundamental, com distância internuclear de equilíbrio igual a $2,088 \text{ \AA}$, $\omega_e = 517 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,54 \text{ eV}$.

As configurações eletrônicas mais importantes são:

$$\begin{aligned}
|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (29\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 &> & (23\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^2 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (6\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (4\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^1 4\pi^2 1\delta^2 &> & (10\%) \\
|...7\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (5\%).
\end{aligned}$$

Na região de 15.000 a 25.000 cm^{-1} localizam-se outros 4 estados excitados, sendo eles o $d^8\Sigma^-$ $T_e = 16.021 \text{ cm}^{-1}$ ($R_e = 2,119 \text{ \AA}$, $\omega_e = 533 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 3,10 \text{ eV}$), o estado $g^8\Pi$, $T_e = 19.260 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,239 \text{ \AA}$, $\omega_e = 417 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 0,29 \text{ eV}$; o $j^8\Sigma^-$ $T_e = 23.395 \text{ cm}^{-1}$ ($R_e = 2,059 \text{ \AA}$, $\omega_e = 496 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 2,19 \text{ eV}$); e o $l^8\Delta$, $T_e = 23.927 \text{ cm}^{-1}$ ($R_e = 2,078 \text{ \AA}$, $\omega_e = 518 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 2,12 \text{ eV}$).

O estado $d^8\Sigma^-$ pode ser descrito como:

$$\begin{aligned}
|...7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (26\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (13\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^2 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (10\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 &> & (12\%) \\
|...7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 &> & (15\%).
\end{aligned}$$

Em comparação com o estado $X^4\Sigma^-$, o estado $d^8\Sigma^-$ é obtido através de diversas excitações dos orbitais ligantes 3π e 8σ para o não-ligante 9σ e antiligantes 10σ e 4π .

Para o estado $g^8\Pi$, a função de onda MRCI pode ser resumida pelas seguintes contribuições:

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (37\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^1 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (35\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^2 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (6\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^2 3\pi^1 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (4\%),$$

ou seja, o estado $g^8\Pi$ é obtido, a partir do estado fundamental, através de excitações de elétrons a partir do orbital ligante 3π para os antiligantes 4π e 10σ .

A configuração eletrônica para o estado $j^8\Sigma^-$ é:

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (25\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (25\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 10\sigma^2 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (4\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (12\%).$$

A grande quantidade de configurações necessárias para se obter uma descrição correta do estado nos indica a importância de se utilizar métodos multiconfiguracionais. O estado $j^8\Sigma^-$ é obtido principalmente de excitações do tipo $3\pi \rightarrow 4\pi$ e $8\sigma \rightarrow 9\sigma$.

O estado $l^8\Delta$ é derivado das mesmas combinações de excitações do estado acima, mas com diferentes orientações espaciais e arranjos de spin. Sua função de onda eletrônica é:

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle \quad (46\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle \quad (21\%)$$

$$|\dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^1 4\pi^3 1\delta^2 \rangle \quad (13\%).$$

Os próximos 6 estados são o $n^8\Pi$, localizado a 26.668 cm^{-1} com $R_e = 1,985 \text{ \AA}$, $\omega_e = 768 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,78 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,73 \text{ eV}$; o $p^8\Sigma^+$ com $T_e = 29.506 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,088 \text{ \AA}$, $\omega_e = 506 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1,43 \text{ eV}$ e $D_0 = 1,40 \text{ eV}$; o $v^8\Delta$ com $T_e = 38.675 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,053 \text{ \AA}$, $\omega_e = 588 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,29 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,26 \text{ eV}$; o $w^8\Pi$ com $T_e = 38.945 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,473 \text{ \AA}$, $\omega_e = 781 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,26 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,20 \text{ eV}$, o $x^8\Pi$ com $T_e = 40.295 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,063 \text{ \AA}$, $\omega_e = 668 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,09 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,06 \text{ eV}$ e finalmente o $y^8\Phi$ com $T_e = 40.594 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 2,081 \text{ \AA}$, $\omega_e = 555 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0,06 \text{ eV}$ e $D_0 = 0,02 \text{ eV}$.

Os estados mais altos apresentam uma baixa energia de dissociação ($D_e \leq 0,1 \text{ eV}$), dando a falsa impressão de que sejam quase repulsivos. Entretanto, como pode ser visto pela Figura 4.6, o mínimo desses estados estão próximos da energia do canal de dissociação atômico e a energia de dissociação foi obtida através da diferença desses valores citados. É importante mencionar que existe uma barreira de potencial, que faz com que esses estados sejam ligantes.

As funções de onda MRCI estão mostradas na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Funções de onda MRCI para os estados eletrônicos octetos mais altos.

| Estado | Função de onda | Peso |
|---------------|--|-------|
| $n^8\Pi$ | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle$ | (58%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 \rangle$ | (12%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^1 4\pi^2 1\delta^2 \rangle$ | (8%) |
| $p^8\Sigma^+$ | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^1 1\delta^2 \rangle$ | (44%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^2 \rangle$ | (34%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^1 4\pi^3 1\delta^2 \rangle$ | (12%) |
| $v^8\Delta$ | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^2 1\delta^3 \rangle$ | (38%) |
| $w^8\Pi$ | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 3\pi^2 4\pi^3 1\delta^2 \rangle$ | (45%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 \rangle$ | (7%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^2 1\delta^2 \rangle$ | (24%) |
| $x^8\Pi$ | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^2 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^2 \rangle$ | (36%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi_x^1 3\pi_y^1 4\pi_y^1 1\delta^3 \rangle$ | (34%) |
| $y^8\Phi$ | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^1 1\delta^3 \rangle$ | (52%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^3 4\pi^2 1\delta^1 \rangle$ | (16%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^2 4\pi^3 1\delta^1 \rangle$ | (14%) |
| | $ \dots 7\sigma^2 8\sigma^1 9\sigma^1 10\sigma^1 3\pi^1 4\pi^2 1\delta^3 \rangle$ | (9%) |

4.3 Resultados Obtidos com o Método MS–CASPT2

Os resultados obtidos com o método MS–CASPT2 estão resumidos na Tabela 4.16 e as curvas de energia potencial apresentadas na Figura 4.7.

Tabela 4.16: Distância internuclear de equilíbrio, energias de dissociação (em eV), frequência harmônica de vibração (em cm^{-1}) e energias de excitação adiabática (em cm^{-1}) obtidos para alguns estados quartetos pelos métodos CASPT2 e MRCI.

| Estado | CASPT2 | | | | | | MRCI | | | | | |
|---------------|--------|-------|-------|------------|--------|--------|-------|-------|-------|------------|--------|--------|
| | R_e | D_e | D_0 | ω_e | T_0 | T_e | R_e | D_e | D_0 | ω_e | T_0 | T_e |
| $X^4\Sigma^-$ | 1,669 | 4,25 | 4,20 | 763 | | | 1,691 | 2,67 | 2,64 | 575 | | |
| $A^4\Sigma^-$ | 1,736 | 4,72 | 4,68 | 719 | 14.166 | 14.134 | 1,846 | 3,65 | 3,61 | 612 | 11.641 | 11.627 |
| $B^4\Pi$ | 1,781 | 1,84 | 1,79 | 820 | 19.179 | 19.436 | 1,883 | 0,33 | 0,30 | 481 | 18.875 | 18.924 |
| $C^4\Pi$ | 1,618 | 3,67 | 3,53 | 2084 | 22.643 | 23.367 | 1,644 | 2,25 | 2,13 | 1753 | 23.612 | 22.935 |
| $D^4\Sigma^-$ | 1,734 | 3,31 | 3,26 | 804 | 25.554 | 25.571 | 1,802 | 2,17 | 2,14 | 587 | 23.517 | 23.515 |
| $F^4\Phi$ | 1,705 | 3,05 | 2,99 | 891 | 27.690 | 27.707 | 1,715 | 1,86 | 1,81 | 826 | 26.530 | 26.034 |

Conforme mencionado na seção Metodologia, os cálculos MS–CASPT2 foram realizados empregando-se o grupo pontual C_2 , um conjunto de bases atômicas do tipo ANO–RCC ($21s15p10d6f4g$)/[$7s6p4d3f2g$] para descrever o átomo de Mn e ($11s9p4d3f$)/[$5s4p3d2f$] para o átomo de carbono, ambas quadrupla-zeta. Além disso, ao contrário dos cálculos em nível MRCI, os orbitais $3s3p$ do átomo de Mn foram correlacionados durante o cálculo MS–CASPT2 e os efeitos relativísticos incluídos através do Hamiltoniano Douglas–Kroll–Hess. Portanto, os resultados obtidos com essas duas metodologias não devem ser comparados diretamente, mas podem ser úteis como validação dos mesmos.

Como podemos observar na Tabela 4.16, os resultados obtidos com o método CASPT2 diferem ligeiramente dos MRCI. Distâncias internucleares de equilíbrio diferem, em média, $0,06 \text{ \AA}$, sendo as obtidas com o método MS–CASPT2 sistematicamente menores; a maior diferença ($0,1 \text{ \AA}$) foi encontrada para os estados $A^4\Sigma^-$ e o $B^4\Pi$. No caso das frequências harmônicas de vibração, o método MS–CASPT2 prevê valores sistematicamente maiores que os obtidos pelo MRCI. A ordem energética dos estados eletrônicos é igual, embora as energias de excitação vertical variem de $300 - 2.500 \text{ cm}^{-1}$ em relação aos valores MRCI, sendo os resultados MS–CASPT2 maiores. A discrepância maior entre os resultados MS–CASPT2 e MRCI está na energia de dissociação.

Quanto aos valores das constantes espectroscópicas, comparações diretas com os resultados obtidos com o método MRCI também tornam-se difíceis, uma vez que esses valores, principalmente as energias de excitações verticais, são muito sensíveis ao tratamento de correlação eletrônica, ao espaço ativo e aos conjuntos de bases atômicas [95].

Bauschlicher e Ricca [95] relatam resultados para diversas propriedades da molécula Fe_2 , obtidos com o método CASPT2 e diferentes espaços ativos. Conforme mencionamos anteriormente, os resultados apresentados na Ref. [95] ilustram a dependência dos valores com o espaço ativo empregado, além da dificuldade de tratar todos os estados igualmente, *i.e.*, encontrar um espaço ativo que não torne o cálculo inviável e torne a porcentagem da função de referência para todos os estados pareci-

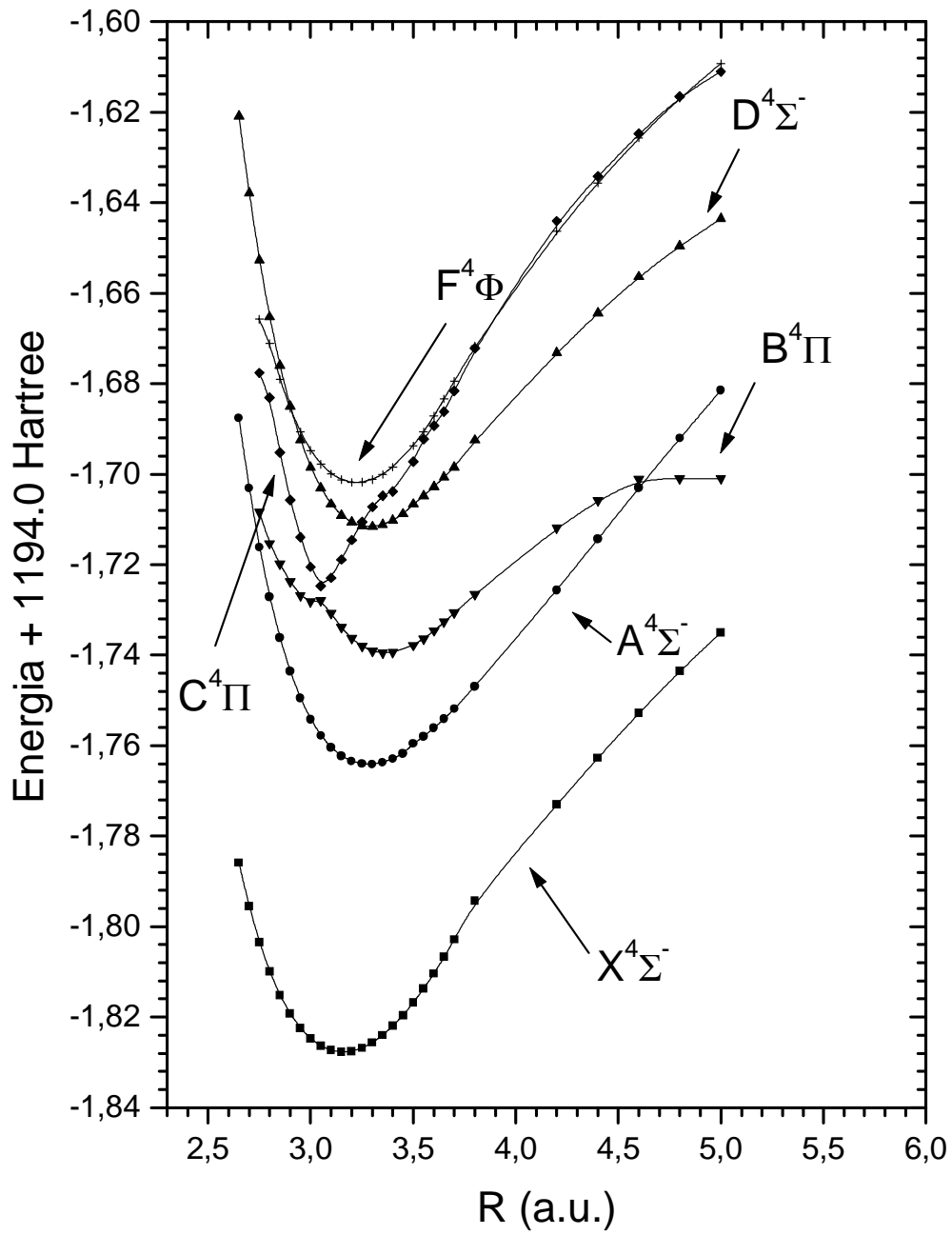


Figura 4.7: Curvas de energia potencial para os estados quartetos obtidos pelo método CASPT2

das. O espaço ativo utilizado por nós, no caso do MnC, é capaz de descrever os estados eletrônicos de maneira balanceada, *i.e.*, não favorecendo nenhum deles, conforme indica os coeficientes das funções de referência obtidos em nosso trabalho que são sempre maiores ou iguais a 0,85 para todos os estados envolvidos.

Em um artigo recente, Raab e Roos [93] estudaram as energias de excitações dos átomos de transição do primeiro, do segundo e do terceiro períodos de transição com as metodologias CASPT2 e CCSCD(T). Neste artigo, eles enfatizam a necessidade de se utilizar um espaço ativo estendido com uma camada d extra, conforme descrito no parágrafo acima, e afirmam que o método CASPT2 superestima a contribuição da correlação caroço–caroço e caroço–valência na energia de ligação, o que afetaria também a energia de excitação. Esses efeitos, em conjunto com os efeitos que surgem devido à diferença das bases entre os dois métodos, pode explicar parcialmente as discrepâncias para as energias de dissociação.

Capítulo 5

Monocarbeto de Cobalto

Existem poucas informações disponíveis na literatura sobre o monocarbeto de cobalto (CoC), além de ainda existirem várias questões que precisam ser respondidas. Como os experimentos são muito difíceis de serem realizados, os métodos *ab initio* tornam-se uma importante ferramenta para compreender melhor as características desse composto. Em 1986, Van Zee *et al.* [96], realizaram experimentos para investigar a molécula de CoC por meio de espectroscopia ESR, dos quais concluíram que a simetria do estado fundamental deveria ser $^2\Sigma^+$. Além disso, eles alertaram para a provável existência de um estado excitado $^2\Pi_i$ que interagiria fortemente com o estado fundamental.

Recentemente, Barnes *et al.* [97] e Adam e Peers [98] divulgaram resultados experimentais sobre a estrutura hiperfina e rotacional do CoC, tendo sido identificado como estado fundamental o $^2\Sigma^+$, com um grande parâmetro de interação de contato de Fermi. Barnes *et al.* [97] também identificaram um estado $^2\Delta$ com componentes $\Omega = 5/2$ e $\Omega = 3/2$ localizados 221 e 1.173 cm^{-1} , respectivamente, acima do fundamental. Além do estado $^2\Delta$, um outro estado eletrônico de simetria $^2\Pi$ foi observado na região entre 13.000 e 14.500 cm^{-1} . Ao mesmo tempo, Adam e Peers [98] publicaram evidências experimentais para um estado eletrônico localizado ao redor de 14.000 cm^{-1} , tendo sido atribuído a uma transição $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$. Entretanto, devido a uma forte perturbação, provocada provavelmente pelo estado $^2\Pi$ reportado por Barnes *et al.* [97], a configuração eletrônica e a natureza desse novo estado $^2\Sigma^+$ não puderam ser determinadas de modo conclusivo. Por isso, Adam e Peers [98] decidiram identificá-lo com o estado $[14.0]^2\Sigma^+$, sugerindo que cálculos *ab initio* seriam importantes para ajudar na interpretação dos resultados experimentais. Além disso, outras evidências experimentais, reportadas por Zee *et al.* [96], apontavam para um outro estado excitado $^2\Pi$, que estaria localizado ao redor de 23.000 cm^{-1} .

Neste trabalho, usamos a metodologia CASSCF/MS-CASPT2 para resolver algumas das ambiguidades do espectro eletrônico do CoC e fornecer interpretações mais conclusivas sobre a natureza dos estados excitados mais baixos. Os estados eletrônicos dubletos do CoC, oriundos do acoplamento adiabático dos átomos de cobalto (4F) e carbono (3P), serão caracterizados por meio de curvas de energia potencial, energias de dissociação, parâmetros espectroscópicos e de análises sobre a natureza dos orbitais moleculares de valência.

5.1 Metodologia

Os estados eletrônicos mais baixos do CoC foram investigados usando a aproximação MS-CASPT2 [63–65, 88]. Primeiro, uma função de onda CASSCF de ordem-zero foi obtida incluindo os orbitais $3d$ e $4s$ do Co e os orbitais $2s$ e $2p$ do C no espaço ativo, resultando em uma funções de onda CASSCF construídas com 10 orbitais e 13 elétrons no espaço ativo. Em seguida, efeitos de correlação dinâmica foram adicionados usando a metodologia MS-CASPT2. Nesse estágio, efeitos de correlação dos elétrons $3s$ e $3p$ do Co também foram incluídos, enquanto os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do Co e o orbital $1s$ do C foram mantidos congelados. Problemas de estados intrusos foram tratados usando um *imaginary shift* de 0,1 Hartree durante os cálculos MS-CASPT2. Efeitos relativísticos escalares foram incluídos usando a aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) [41, 42]. Como mencionado anteriormente na seção Metodologia, é necessário empregar conjuntos bases que incluam os efeitos de correlação dos elétrons do semi-carço ($3s3p$), como as bases ANO-RCC [40]. Para o átomo de Co, o conjunto de funções primitivas $21s15p10d6f4g2h$ foi contraído para $7s6p4d3f2g$; para o átomo de C, o conjunto primitivo $14s9p4d3f$ foi contraído para $5s4p3d2f$ [35]. Todos os cálculos foram feitos no grupo pontual de simetria C_2 .

Na simetria C_2 , os estados Σ^+ e ambos os componentes dos estados Δ aparecem na representação irredutível A , enquanto os estados Π e Φ aparecem na representação irredutível B . Cálculos SA-CASCCF foram feitos para quatro estados eletrônicos de simetria A (dois estados $^2\Sigma^+$ e um Δ) e oito estados B (dois $^2\Pi$ e dois $^2\Phi$). Todos os estados foram incluídos no tratamento MS-CASPT2 com o auxílio do programa MOLCAS-6.2 [68].

Curvas de energia potencial e as funções de onda vibracionais, com seus respectivos autovalores, foram determinadas como descrito anteriormente, empregando os programas VIBROT [68] e LEVEL 7.5 [69]. As energias de dissociação foram obtidas através da diferença das energias totais na distância internuclear de equilíbrio e no limite de dissociação de $R_\infty = 100.0$ a.u. para cada estado eletrônico.

5.2 Resultados e Discussões

As curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dubletos mais baixos do CoC são apresentadas na Figura 5.1 e as constantes espectroscópicas na Tabela 5.1, onde também podem ser encontrados os valores experimentais conhecidos. Todos os estados eletrônicos estudados dissociam-se no estado fundamental dos átomos de Co e C (Co (4F) + C (3P)).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.1 e na Figura 5.1, a proximidade dos estados $X^2\Sigma^+$ e $A^2\Delta$ é clara. Se tomarmos a média dos valores experimentais para os dois níveis Ω do estado $A^2\Delta$, concluiremos que ele estaria localizado 602 cm^{-1} ($0,075\text{ eV}$) acima do estado $^2\Sigma^+$, que é reconhecido como sendo o estado fundamental do CoC. Como observado na Tabela 5.1, o comprimento da ligação computado para o estado $X^2\Sigma^+$ é $R_0 = 1,586\text{ \AA}$, enquanto o valor experimental reportado por Barnes *et al.* é $1,561\text{ \AA}$. Para o estado $A^2\Delta$, obtivemos $R_0 = 1,638\text{ \AA}$, $0,004\text{ \AA}$ menor que o experimental. Os cálculos, entretanto, prevêem que o estado $A^2\Delta$ está localizado 509 cm^{-1} abaixo do estado $^2\Sigma^+$. O erro da energia relativa dos dois estados é então $0,14\text{ eV}$, que é em parte reduzido

Tabela 5.1: Constantes espectroscópicas teóricas e experimentais para os estados eletrônicos dubletos mais baixos do CoC.

| Estado | Referência | $R_e(\text{Å})$ | $R_0(\text{Å})$ | $T_e(\text{cm}^{-1})^a$ | $T_0(\text{cm}^{-1})^a$ | $\omega_e(\text{cm}^{-1})$ | $D_e(\text{eV})$ | $D_0(\text{eV})$ |
|--------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| $X^2\Sigma^+$ | Este Trabalho | 1,579 | 1,586 | | | 868 | 4,80 | 4,75 |
| | [97] | | 1,561 | | | 934 | | |
| | [98] | | 1,560 | | | | | |
| $A^2\Delta$ | Este Trabalho | 1,637 | 1,638 | -602^b | -509 | 1.078 | 4,88 | 4,81 |
| | [97] | | 1,642 | | 221.2 | | | |
| $B^2\Phi$ | Este Trabalho | 1,632 | 1,632 | 8.909 | 8.950 | 993 | 3,70 | 3,64 |
| $C^2\Phi$ | Este Trabalho | 1,622 | 1,617 | 10.331 | 10.455 | 1.159 | 3,52 | 3,45 |
| $D^2\Pi$ | Este Trabalho | 1,622 | 1,618 | 10.659 | 10.767 | 1.105 | 3,48 | 3,41 |
| $E^2\Pi$ | Este Trabalho | 1,642 | 1,639 | 12.384 | 12.421 | 949 | 3.27 | 3.21 |
| | [97] | | 1,644 | | 13.079 | | | |
| $F^2\Sigma^+$ | | | | | | | | |
| $[14.0]^2\Sigma^+$ | Este Trabalho | 1,676 | 1,676 | 13.175 | 13.342 | 1.252 | 3.17 | 3.09 |
| | [98] | | 1,747 | | 14.243 | 617 | | |

^{a)} As energias de excitação foram calculadas assumindo que o estado $X^2\Sigma^+$ seja o estado eletrônico fundamental do CoC.

^{b)} O desdobramento $^2\Delta_{5/2} - ^2\Delta_{3/2}$ computado é de 0,119 eV.

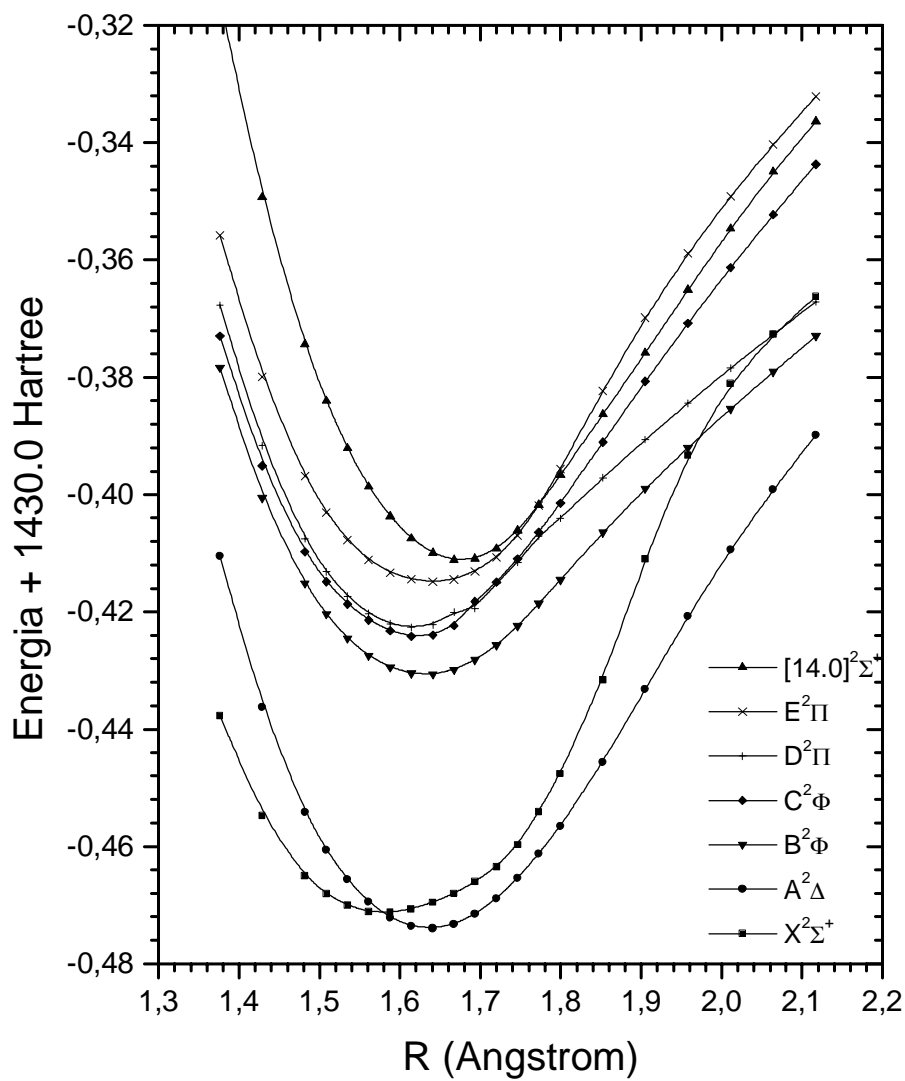


Figura 5.1: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dubletos mais baixos do CoC.

quando o acoplamento spin-órbita é adicionado (veja abaixo). Essa diferença de energia está dentro dos limites de erro dos métodos teóricos empregados. Como as outras separações de energia são muito grandes ($\geq 9.000 \text{ cm}^{-1}$), espera-se que a ordem energética dos outros estados excitados esteja correta e possa ser útil para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais. Todas as energias de excitação mostradas na Tabela 5.1 são relativas ao estado $X^2\Sigma^+$, que é reconhecidamente o estado fundamental do CoC. A energia de dissociação (D_e) do estado $X^2\Sigma^+$ é calculada como 4,80 eV ($D_0 = 4,75 \text{ eV}$); os valores correspondentes para o estado $A^2\Delta$ são $D_e = 4,88 \text{ eV}$ e $D_0 = 4,81 \text{ eV}$. É importante mencionar que, até onde sabemos, não há resultado experimental para a energia de dissociação do estado $A^2\Delta$.

Com o objetivo de verificar se o acoplamento spin-órbita iria afetar os resultados mostrados acima, fizemos cálculos na distância de equilíbrio (1,579 Å), usando a aproximação RASSI-SO [99,100], determinando a seguinte ordem energética para os três níveis mais baixos de Ω : 0,000 ($^2\Delta_{5/2}$), 0,061 ($^2\Sigma_{1/2}^+$), e 0,119 ($^2\Delta_{3/2}$) eV. Esses valores podem ser comparados com os valores experimentais, 0,027, 0,000 e 0,145 eV, respectivamente. O desdobramento dos componentes do estado $^2\Delta$ é, portanto, calculado como sendo igual a 0,119 eV, em excelente concordância com o valor experimental, que é de 0,118 eV.

Para efeitos de comparação, é válido mencionar as constantes espectroscópicas obtidas por Gutsev *et al.* [70] para o estado fundamental do CoC, empregando três diferentes funcionais: BPW91, BLYP e B3LYP. Os valores obtidos para a distância internuclear de equilíbrio são próximos entre si (1,542 Å, 1,552 Å e 1,527 Å, respectivamente), mas sistematicamente menores do que o valor experimental. A constante vibracional ($\omega_e = 868 \text{ cm}^{-1}$) do estado $X^2\Sigma^+$, obtida em nosso estudo, está muito mais próxima do valor experimental (934 cm^{-1}) [97], do que as obtidas por Gutsev *et al.*: 1.050, 1.027 e 700 cm^{-1} , respectivamente. Para o estado $A^2\Delta$ obtivemos $\omega_e = 1.078 \text{ cm}^{-1}$. Até onde sabemos, não há nenhum valor experimental para comparação.

As ligações químicas entre os átomos de Co e C nos estados eletrônicos $X^2\Sigma^+$ e $A^2\Delta$ serão discutidas em termos dos orbitais moleculares de valência (VMO) (Figura 5.2) mais importantes e de suas respectivas ocupações. O orbital molecular 7σ é não-ligante, sendo localizado no átomo de carbono. O VMO 8σ é ligante e formado pela combinação linear entre os orbitais atômicos $3d_\sigma$ do Co e o $2p_z$ do carbono, enquanto o VMO 9σ pode ser descrito como um orbital localizado no Co com um grande caráter $4s$. A combinação dos orbitais atômicos $3d_\pi$ do Co e $2p_\pi$ do C dão origem aos VMOs 3π (ligante) e 4π (antiligante). Finalmente, o orbital 1δ é, basicamente, o orbital atômico $3d_\delta$ do Co e é, portanto, não-ligante.

A função de onda para o estado $X^2\Sigma^+$ ao redor da distância internuclear de equilíbrio tem uma grande contribuição da seguinte configuração eletrônica (66%):

$$\Psi_{X^2\Sigma^+} = (7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^4)(9\sigma^1)(1\delta^4),$$

indicando que no estado fundamental o CoC tem três ligações normais de elétrons emparelhados (8σ e 3π), um elétron em um orbital fracamente antiligante (9σ), e quatro elétrons em um par de orbitais não-ligantes (1δ), localizados no átomo de Co.

Informações adicionais para a análise da ligação química podem ser obtidas da análise popula-

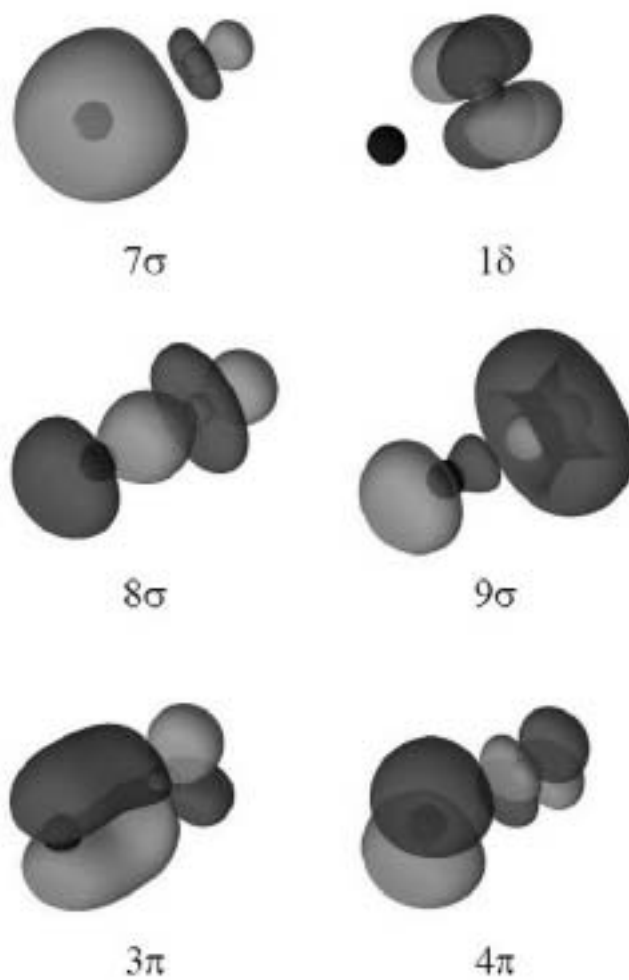


Figura 5.2: Orbitais moleculares de valência mais importantes envolvidos na ligação química entre o Co e o C. O átomo de Co está na parte superior de cada VMO.

cional de Mulliken. Para o estado fundamental $X^2\Sigma^+$, o resultado é (Co/C):

$$X^2\Sigma^+ : 4s^{0,73}3d_{\delta}^{3,96}3d_{\sigma}^{1,32}3d_{\pi}^{2,38}/2s^{1,88}2p_{\sigma}^{0,95}2p_{\pi}^{1,58},$$

indicando uma distribuição da seguinte forma: $4s^{0,73}3d^{7,66}$ para o átomo de Co e $2s^{1,88}2p^{2,53}$ para o de C. A carga atômica no Co é +0,39.

A análise feita acima pode ser comparada com as informações experimentais disponíveis. Baseados em experimentos ESR, Van Zee *et al.* [96] concluíram que o estado fundamental do CoC deveria ter simetria $^2\Sigma^+$, sendo a principal contribuição para a função de onda eletrônica de camada aberta proveniente dos orbitais atômicos $3d_{\sigma}$ e/ou $4p_{\sigma}$ do Co e $2p_{\sigma}$ do C. Eles sugeriram a seguinte configuração eletrônica: $\sigma_1^2\sigma_2^{*2}\delta_1^4\pi_1^4\sigma_3^1$, na qual o orbital δ_1 acomoda os pares de elétrons isolados $3d_{\delta}$, o π_1 representa o orbital π ligante, e o σ_3 seria uma combinação linear de um híbrido sd do Co com um híbrido sp do C. Quase 10 anos depois, Barnes *et al.* [97] e Adam e Peers [98] baseados nas constantes hiperfinas, propuseram que a configuração eletrônica do estado fundamental seria representada por $\dots(7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^4)(9\sigma^1)(1\delta^4)$, com o VMO 9σ descrito como sendo o orbital atômico $4s$ do Co. Entretanto, e, mais recentemente Brewster e Ziurys [101], encontraram um pequeno valor positivo para a constante hiperfina ($c = 187$ MHz), o que sugeriria que a configuração eletrônica do estado fundamental deveria ter alguma contribuição de um elétron não emparelhado localizado no orbital $3d_{\sigma}$. Como demonstramos acima, baseados na nossa discussão sobre a natureza dos orbitais moleculares de valência do CoC, nossos resultados corroboram a interpretação experimental de Barnes *et al.* [97] e Brewster e Ziurys [101]. As densidades de spin computadas são (Co/C): $4s^{0,73}3d^{0,10}4p^{0,09}/2s^{0,02}2p^{0,05}$.

O próximo estado eletrônico identificado experimentalmente é o estado $A^2\Delta$, que foi observado pela primeira vez por Barnes *et al.* [97] em 1995. De acordo com eles, o estado $A^2\Delta$ deveria ser derivado da configuração eletrônica $\dots(7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^4)(9\sigma^2)(1\delta^3)$; isto é, de uma excitação ($1\delta \rightarrow 9\sigma$) em relação ao estado fundamental $X^2\Sigma^+$. De acordo com os nossos resultados, a função de onda para o estado $A^2\Delta$ ao redor de sua distância internuclear de equilíbrio é dominada por (69%):

$$\Psi_{A^2\Delta} = (7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^4)(9\sigma^2)(1\delta^3),$$

que também confirma as análises feitas por Barnes *et al.* [97]. Como um elétron é transferido de um orbital não-ligante (1δ) para o orbital essencialmente não-ligante 9σ , a população $4s$ na ligação aumenta e isso faz o comprimento da ligação nesse estado ($R_e = 1,637$ Å) ser maior do que no estado fundamental ($R_e = 1,579$ Å). Poderia se esperar que levasse também a uma diminuição na energia de ligação. Entretanto, observamos o oposto, o que poderia ser devido a um erro inerente ao método usado, mas também poderia ser explicado pela reorganização da densidade eletrônica; porém, como sabemos, não há uma correspondência direta entre o comprimento de ligação e a energia da ligação nos compostos contendo metais de transição. A análise populacional de Mulliken para o estado $A^2\Delta$ é dada por (Co/C):

$$A^2\Delta : 4s^{1,01}3d_{\delta}^{3,00}3d_{\sigma}^{1,64}3d_{\pi}^{2,66}/2s^{1,88}2p_{\sigma}^{1,20}2p_{\pi}^{1,28},$$

que leva as seguintes distribuições atômicas: Co, $4s^{1,01}3d^{7,30}$ / C, $2s^{1,88}2p^{2,48}$ e uma carga no Co de +0,40 elétrons.

Os próximos quatro estados eletrônicos dubletos têm sua origem na configuração eletrônica $(7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^4)(9\sigma^1)(1\delta^3)(4\pi^1)$, isto é, uma excitação simples do VMO 1δ para o orbital π antiligante 4π . A camada aberta $(1\delta^3)(4\pi^1)$ gera quatro estados ${}^3\Phi$, ${}^1\Phi$, ${}^3\Pi$ e ${}^1\Pi$, que pelo acoplamento com o orbital 9σ unicamente ocupado dá origem a dois estados ${}^2\Phi$ e dois ${}^2\Pi$ (e um adicional ${}^4\Phi$ e outro ${}^4\Pi$ não estudados aqui).

O primeiro desses estados é o $B^2\Phi$, ainda não observado experimentalmente. Este está localizado 8.909 cm^{-1} acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio de $1,632\text{ \AA}$. A função de onda descrita acima tem um peso de 61%. A análise da densidade de spin mostra uma complexa distribuição eletrônica, com a densidade negativa localizada no átomo de carbono $(-0,27e)$. Próximo ao estado $B^2\Phi$, em 10.331 cm^{-1} , localiza-se o estado $C^2\Phi$, também não observado experimentalmente, tendo uma distância internuclear de equilíbrio de $1,622\text{ \AA}$. A função de onda é novamente fortemente multiconfiguracional, com um peso de 62% para a configuração dominante, sendo que grande parte da densidade de spin está localizada no átomo de Co ($1,13e$ em $3d$, $-0,16e$ em $4s$ and $-0,04e$ em $4p$).

O estado $D^2\Pi$, quase degenerado com o $C^2\Phi$, localiza-se 10.659 cm^{-1} acima do estado fundamental $X^2\Sigma^+$, com uma distância internuclear de equilíbrio de $1,622\text{ \AA}$. Nenhum desses estados foi identificado anteriormente por estudos teóricos ou experimentais. O estado se origina da distribuição eletrônica $(1\delta^3)(4\pi^1)\ {}^3\Pi$, e espera-se que a transição eletrônica para este estado seja fraca. O estado $D^2\Pi$ apresenta um menor caráter multiconfiguracional do que o do estado ${}^2\Phi$, com 71% de peso para a configuração eletrônica dominante. A densidade de spin é igualmente distribuída sobre os átomos de Co ($0,55e$ em $3d$, $-0,17e$ em $4s$ e $-0,04e$ em $4p$) e C ($-0,01e$ em $2s$ e $0,66e$ em $2p$). Finalmente, é válido mencionar que, como a separação de energia entre os estados $C^2\Phi$ e $D^2\Pi$ ($0,04\text{ eV}$) está dentro dos limites de erro do método MS-CASPT2, a ordem relativa de energia não pode ser considerada definitiva.

O próximo estado dubleto excitado é o estado $E^2\Pi$, que está 12.384 cm^{-1} acima do estado fundamental, tendo $R_0 = 1,642\text{ \AA}$, $\omega_e = 949\text{ cm}^{-1}$ e $D_e = 3,27\text{ eV}$. Barnes *et al.* [97] descreveram um sistema de bandas próximo a 13.000 cm^{-1} , que eles atribuíram a transições eletrônicas provenientes de um estado ${}^2\Pi$ superior, com as componentes $\Omega = 3/2$ ($R_0 = 1,644\text{ \AA}$) e $\Omega = 1/2$ ($R_0 = 1.720\text{ \AA}$) situadas 13.079 cm^{-1} e 13.343 cm^{-1} , respectivamente, acima do estado fundamental. Dessa forma, o estado $E^2\Pi$ encontrado por nós é um ótimo candidato para explicar o espectro eletrônico experimental, apresentado por Barnes *et al.* A origem do estado eletrônico $E^2\Pi$ pode ser interpretada pelo acoplamento dos elétrons $(1\delta^3)(4\pi^1)$, que se acoplam formando um termo espectroscópico ${}^1\Pi$, com o elétron que ocupa o VMO 9σ . Espera-se que a transição para este estado seja permitida e a força do oscilador calculada em nosso trabalho, 0.89×10^{-3} , é aproximadamente 10 vezes maior do que o valor correspondente ao estado $D^2\Pi$ (0.54×10^{-4}). Isso justifica porque é mais fácil detectar experimentalmente o estado $E^2\Pi$, do que o $D^2\Pi$. A função de onda é novamente multiconfiguracional com um peso 64% para a configuração eletrônica principal. A análise populacional é:

$$E^2\Pi : 4s^{0,79}3d_{\delta}^{2,98}3d_{\sigma}^{1,32}3d_{\pi}^{3,01}/2s^{1,87}2p_{\sigma}^{0,82}2p_{\pi}^{1,80},$$

O estado $E^2\Pi$ apresenta a maior parte da densidade de spin no orbital $4s$ do Co: Co ($-0,09e$ em $3d$, $0,58e$ em $4s$ e $0,18e$ em $4p$), sendo que para o átomo de carbono encontramos: C ($0,05e$ em $2s$ e

0, 29e em $2p$). Como descrito acima, o estado $E^2\Pi$ é derivado do estado fundamental $X^2\Sigma^+$ por uma única excitação eletrônica ($1\delta \rightarrow 9\sigma$). Esta análise difere daquela feita por Barnes *et al.*, que sugerem que a função de onda para o estado $E^2\Pi$ seria descrita por: $\Psi_{E^2\Pi} = (7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^3)(9\sigma^2)(1\delta^4)$.

O último estado eletrônico dubleto incluído em nosso trabalho é o $F^2\Sigma^+$, que está localizado 13.175 cm^{-1} acima do estado fundamental, com $R_e = 1,642 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 1.252 \text{ cm}^{-1}$. Este estado pode ser descrito pelas seguintes distribuições eletrônicas:

$$\Psi_{F^2\Sigma^+} = (44\%)(7\sigma^2)(8\sigma^1)(3\pi^4)(9\sigma^2)(1\delta^4) + (17\%)(7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^3)(9\sigma^1)(1\delta^4)(4\pi^1).$$

Dessa forma, o estado $F^2\Sigma^+$ é derivado a partir do estado fundamental por uma excitação simples ($8\sigma \rightarrow 9\sigma$), transferindo um elétron de um VMO ligante (8σ) para um antiligante (9σ), com uma contribuição menor de uma outra excitação simples a partir do VMO 3π (ligante) para o VMO 4π , que representa o correspondente antiligante. Essa transferência de elétrons para orbitais antiligantes explica a maior distância internuclear de equilíbrio do estado $F^2\Sigma^+$ em comparação com o observado para o estado fundamental. A análise populacional de Mulliken pode ser resumida como:

$$F^2\Sigma^+ : 4s^{0,90}3d_s^{3,80}3d_\sigma^{1,19}3d_\pi^{2,44}/2s^{1,80}2p_\sigma^{0,97}2p_\pi^{1,68}.$$

É oportuno relembrar aqui o sistema de bandas $[14.0]^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ observado experimentalmente por Adam e Peers [98], entre 500 nm (20.000 cm^{-1}) e 720 nm (13.889 cm^{-1}). De acordo com Adam e Peers [98], o estado mais alto dessa longa progressão tem simetria $^2\Sigma^+$, sendo o estado eletrônico excitado localizado (T_0) 14.243 cm^{-1} acima do estado fundamental, com uma distância internuclear de equilíbrio (R_0) de $1,747 \text{ \AA}$ e função de onda representada pela seguinte configuração eletrônica:

$$\Psi_{[14.0]^2\Sigma^+} = (7\sigma^2)(8\sigma^1)(9\sigma^2)(3\pi^4)(1\delta^4)$$

Nossos resultados para o estado $F^2\Sigma^+$ estão em boa concordância com os publicados por Adam e Peers [98], para o que eles chamaram de estado $[14.0]^2\Sigma^+$ do CoC, mesmo embora a estrutura eletrônica computada seja mais complexa. A distância internuclear de equilíbrio obtida em nosso trabalho ($R_0 = 1,676 \text{ \AA}$) e a energia de excitação ($T_0 = 13.342 \text{ cm}^{-1}$) estão muito próximas dos valores obtidos experimentalmente ($R_0 = 1,747 \text{ \AA}$, $T_0 = 14.243 \text{ cm}^{-1}$).

Além das constantes espectroscópicas, as posições das principais transições vibracionais ($v', 0$) para o sistema de bandas $[14.0]^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ reportadas por Barnes *et al.* e Adam e Peers podem também ser comparadas aos valores teóricos obtidos em nosso trabalho. De acordo com os resultados experimentais (veja Refs. [97] e [98]), as linhas (0,0) e (1,0) caem em 716 nm e 684 nm , respectivamente. Neste trabalho, os valores correspondentes são 749 nm e 687 nm , em boa concordância com os experimentais. Nota-se, entretanto, que o valor experimental de $\Delta G_{1/2}$ (654 cm^{-1}) não concorda com o valor por nós obtido (1205 cm^{-1}). No entanto, como afirmado por Adam e Peers [98], os níveis vibracionais do estado $F^2\Sigma^+$ ($[14.0]^2\Sigma^+$) são perturbados por outros estados, que se reflete nos parâmetros de spin-rotação dos níveis vibracionais vizinhos, nos parâmetros de interação dipolar hiperfina e também nos parâmetros de contato de Fermi e de quadrupolo elétrico. Adam e Peers derivaram as constantes para o estado $[14.0]^2\Sigma^+$ das bandas ($v', 0$), onde $v' = 4, 5$ e 7 ; quase ao mesmo tempo, Barnes *et al.* [97] observaram as bandas (0,0) e (1,0). Com o objetivo de verificar se haveria mais estados excitados $^2\Sigma^+$ próximo ao estado computado $F^2\Sigma^+$, fizemos alguns

testes incluindo mais estados excitados, e determinamos que o próximo estado excitado seria um ${}^2\Delta$, em torno de 16.000 cm^{-1} acima do fundamental. Dessa forma, baseados nas energias computadas ($T_0 = 13342\text{ cm}^{-1}$) e nas forças dos osciladores ($f = 0.13 \times 10^{-2}$), podemos concluir que o estado $F^2\Sigma^+$ descrito aqui corresponde ao estado $[14.0]^2\Sigma^+$, observado experimentalmente por Barnes *et al.* [97] e Adam e Peers [98]. Entretanto, como nosso modelo teórico não considera as perturbações, uma comparação direta entre nossas constantes espectroscópicas e as derivadas experimentalmente deve ser feita com ressalvas. As densidades de spin mostram uma distribuição equivalente entre o Co e o C: Co (0,47e em $3d$, -0,14e em $4s$ e -0,01e in $4p$), C (0,08e em $2s$ e 0,60e em $2p$).

Capítulo 6

Conclusão

Os estados eletrônicos do MnC que estão correlacionado aos três primeiros canais atômicos de dissociação, foram estudados com extensos conjuntos bases através dos métodos MRCI e MS-CASPT2. Os resultados obtidos com o método MRCI indicam a seguinte ordem energética para os estados eletrônicos de multiplicidade de spin quarteto: $X^4\Sigma^-$, $A^4\Sigma^-$ ($T_e = 11.627 \text{ cm}^{-1}$), $B^4\Pi$ ($T_e = 18.924 \text{ cm}^{-1}$), $C^4\Pi$ ($T_e = 22.935 \text{ cm}^{-1}$), $D^4\Sigma^-$ ($T_e = 23.515 \text{ cm}^{-1}$), $E^4\Delta$ ($T_e = 25.780 \text{ cm}^{-1}$), $F^4\Phi$ ($T_e = 26.034 \text{ cm}^{-1}$), $G^4\Pi$ ($T_e = 26.808 \text{ cm}^{-1}$), $H^4\Delta$ ($T_e = 27.711 \text{ cm}^{-1}$), $I^4\Pi$ ($T_e = 30.904 \text{ cm}^{-1}$), e $J^4\Sigma^+$ ($T_e = 32.646 \text{ cm}^{-1}$). Os nossos cálculos corroboram os resultados de Gutsev [70] sobre a natureza e a simetria do estado fundamental do MnC.

Com o auxílio da análise populacional de Mulliken, a ligação química no MnC é descrita como sendo uma ligação tripla, além de apresentar três elétrons desemparelhados no átomo de Mn, indicando que a espécie é ferromagnética, e um par de elétrons isolado localizado no orbital $2s$ no átomo de C. Devido a forte natureza multiconfiguracional dos estados excitados, é difícil propor uma interpretação simples para a ligação química nesses estados. O nosso valor de D_0 (2,64 eV) para o estado fundamental está de acordo com a análise de polarização de spin feita por Gutsev na Ref. [70], indicando que o cálculo para esse tipo composto feito com o funcional BPW91 pode levar a conclusões erradas.

As espécies isoeletrônicas CrN [1] e VO [70] têm a mesma simetria espacial e de spin para o estado fundamental que o MnC. Os cálculos MRCI [1] mostram que existe uma ligação tripla entre os átomos de Cr e N, como no MnC, e que o valor de algumas constantes espectroscópicas, como o D_e e o momento de dipolo (μ), são muito similares nos dois sistemas ($D_e = 2,75$ e $\mu = 2,00$ D para o CrN e $D_e = 2,67$ e $\mu = 1,96$ D para o MnC).

A transição eletrônica $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$ foi investigada através da análise dos fatores de Franck-Condon, coeficientes de Einstein e dos tempos de vida radioativa. Os coeficientes de Einstein indicam que a intensidade relativa das bandas de emissão para o estado vibrônico ($v'' = 0$) são: $A_{4,0} > A_{3,0} > A_{5,0} > A_{6,0} > A_{2,0} > A_{1,0}$. Os tempos de vida radioativa para os primeiros níveis vibrônicos ($v' = 0 - 4$) do estado eletrônico $A^4\Sigma^-$ são: 2,6, 1,4, 1,0, 0,9 e 0,8 ms, respectivamente. Não encontramos nenhum dado disponível na literatura para comparação.

Os cálculos MS-CASPT2, em geral, apresentam resultados que concordam com os dados obtidos pelo método MRCI, principalmente em relação a ordem energética dos estados que pode ser atribuída sem qualquer margem de dúvidas.

Em relação ao monocarbeto de cobalto, foram estudados, através da técnica de MS-CASPT2 com extensos conjuntos bases do tipo ANO-RCC, sete estados eletrônicos dubletos ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Delta$, $B^2\Phi$, $C^2\Phi$, $D^2\Pi$, $E^2\Pi$ e $F^2\Sigma^+$). Além dos estados $X^2\Sigma^+$ e $A^2\Delta$ já observado experimentalmente, três estados eletrônicos dubletos foram descritos pela primeira vez: $B^2\Phi$, $C^2\Phi$ e $D^2\Pi$. Além disso, nossos cálculos corroboram a interpretação de que a banda em $13.000 - 14.500 \text{ cm}^{-1}$ esteja relacionada com o estado $E^2\Pi$, mas ao contrário do que foi sugerido, nós identificamos a configuração eletrônica $(7\sigma^2)(8\sigma^2)(3\pi^4)(9\sigma^1)(1\delta^3)(4\pi^1)$ como a mais relevante para descrevê-lo. Quanto ao outro estado observado experimentalmente, o estado $[14.0]^2\Sigma^+$, nossos resultados confirmam sua natureza, identificando-o como o estado eletrônico $F^2\Sigma^+$.

Bibliografia

- [1] Harrison, J. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 679.
- [2] Barden, C. J.; Rienstra-Kiracofe, J. C.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 690.
- [3] Kalemios, A.; Mavridis, A.; Harrison, J. F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 755.
- [4] Kalemios, A.; Dunning Jr., T. H.; Mavridis, A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 014302.
- [5] Borin, A. C.; Ornellas, F. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8761.
- [6] Borin, A. C.; Ornellas, F. R. *Chem. Phys.* **1995**, *190*, 43.
- [7] Borin, A. C.; Ornellas, F. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *335*, 107.
- [8] Borin, A. C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 80.
- [9] Ornellas, F. R.; Borin, A. C. *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 139.
- [10] Ornellas, F. R.; Borin, A. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2202.
- [11] Singh, P. D.; Sanzovo, G. C.; Borin, A. C.; Ornellas, F. R. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **1999**, *303*, 235.
- [12] Borin, A. C.; Rodrigues, L. G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 698.
- [13] Borin, A. C. *Chem. Phys.* **2001**, *274*, 99.
- [14] Borin, A. C.; de Macedo, L. G. M. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 53.
- [15] Brion, H. L.; Field, R. W. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*; Elsevier: Amsterdam, 2004.
- [16] Bunker, P. R. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *28*, 422.
- [17] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. d. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [18] Kutzelnigg, W. *Mol. Phys.* **1997**, *6*, 909.
- [19] Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*; Oxford University Press: Londres, 1956.
- [20] Wigner, E.; Witmer, E. E. *Z. Physik* **1928**, *51*, 859.

- [21] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules Van Nostrand Reinhold: Nova York, 1950.
- [22] Borin, A. C.; Gobbo, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 334.
- [23] Borin, A. C.; Gobbo, J. P.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 311.
- [24] Hirst, D. M. *A Computational Approach to Chemistry*; Blackewll Scientific Publication: Oxford, 1990.
- [25] Larsson, M. *Astron. Astrophys.* **1983**, *128*, 291.
- [26] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; primeira edição revisada. McGraw–Hill: Nova York, 1989.
- [27] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: Inglaterra, 1999.
- [28] Almlöf, J. SCF Method, em *Lecture Notes in Chemistry – Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Vol. 58, Roos, B. O. (Ed.), Springer–Verlag, Berlim, 1992.
- [29] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [30] Almlöf, J.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4070.
- [31] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [32] Pou–Amerigo, R.; Merchán, M.; Nebot–Gil, I.; Widmark, P. O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 149.
- [33] Almlöf, J.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 551.
- [34] Almlöf, J.; Taylor, P. R., Atomic natural orbital basis set for quantum–chemical calculations, em *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 22, Per–Olov Löwdin (Ed.), Academic Press, Califórnia, **1991**, p. 301.
- [35] Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291.
- [36] Widmark, P.-O.; Persson, B. J.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1991**, *79*, 419.
- [37] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [38] Wilson, A. K.; van Mourik, T.; Dunning Jr., T. H. *J. Mol. Struct.* **1996**, *388*, 339.
- [39] Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4572.
- [40] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575.
- [41] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89.
- [42] Hess, B. A. *Phys. Rev.* **1986**, *33*, 3742.

- [43] Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [44] Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [45] Roos, B. The Configuration Interaction Method, em *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics – NATO ASI. Series C: Mathematical and Physical Sciences*, Diercksen, G. H. F.; Sutcliffe, B. T. (Eds.), D. Reidel Publishing Company – Dordrecht–Holland, Boston, 1974.
- [46] Löwdin, P. O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1509.
- [47] Löwdin, P. O. Correlation Problem in Many–Electron Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas, em *Advances in Chemical Physics*, Vol. 2, I. Prigogine (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1959.
- [48] Fröman, A. *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 870.
- [49] Roos, B. O. Multiconfigurational Quantum Chemistry, em *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years. A Volume of Technical and Historical Perspectives*; Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [50] Frenkel, J. *Wave Mechanics, Advanced General Theory*; Oxford Univ. Press: Oxford, 1934.
- [51] Hartree, D. R.; Hartree, W.; Swirles, B. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1939**, *238*, 229.
- [52] Roos, B. O. The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and Its Applications in Electronic Structure Calculations, em *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry – II*, Vol. 69; Lawley, K. P. (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1987.
- [53] Pauncz, R. *The Symmetric Group in Quantum Chemistry*; CRC: Boca Raton, FL, 1995.
- [54] Malmqvist, P. Å.; Rendel, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477.
- [55] Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 417.
- [56] Olsen, J.; Jørgensen, P.; Simons, J. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 463.
- [57] Froese Fischer, C. *Comput. Phys. Commun.* **1972**, *4*, 107.
- [58] Baushlicher, C. W.; Siegbahn, P.; Pettersson, L. G. M. *Theor. Chim. Acta* **1988**, *74*, 479.
- [59] Werner, H. J.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2342.
- [60] Werner, H. J.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5794.
- [61] Borin, A. C. Métodos Multiconfiguracionais Para O Estudo de Estrutura Eletrônica, em *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*; Santos, H. F.; Coura, P. Z.; Dantas, S. O.; Barone, P. M. V. B. (Eds.), Livraria da Física, São Paulo, SP, 2003.

- [62] Andersson, K.; Roos, B. O. Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory, em *Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 2*; Yarkony, D. R. (Ed.), World Scientific, Cingapura, 1995.
- [63] Andersson, K.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- [64] Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299.
- [65] Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülcher, M. P.; Malmqvist, P.-Å.; Serrano-Andrés, L.; Pierloot, K.; Merchán, M. Multiconfigurational Perturbation Theory: Applications in Electronic Spectroscopy, em *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics*, Vol. 93; Prigogine, I.; Rice, S. A. (Eds.), Wiley, Nova York, 1996.
- [66] Roos, B. O. Perspectives in Calculations on Excited State in Molecular Systems, em: *Computational Photochemistry*, Vol. 16, Olivucci, M. (Ed.), Elsevier: Amsterdam, 2005.
- [67] MOLPRO é um conjunto de programas *ab initio* escrito por H.-J. Werner e P. J. Knowles, com contribuições de J. Almlöf e outros. (University of Birmingham (2001)).
- [68] MOLCAS Version 6. K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülcher, C. De Graff, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, B. Schimmelpfennig, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov e P.-O. Widmark. (University of Lund, Chemical Center, Dept. of Theoretical Chemistry, Lund, Sweden (2004)).
- [69] Le Roy, R. J. "Level 7.5 – A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels", University of Waterloo, CP 655, 2002.
- [70] Gutsev, G. L.; Andrews, L.; Bauschlicher Jr., C. W. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 298.
- [71] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [72] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1991**, *45*, 13244.
- [73] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [74] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [75] Stevens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [76] O conjunto Wachters+f foi obtido do *Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database*, Version 1.0, desenvolvido e distribuído pelo *Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory*, parte do *Pacific Northwest Laboratory, P.O.Box 999, Richland, WA 99352* e financiado pelo *U.S.Department of Energy*. O

Pacific Northwest Laboratory é um programa conduzido pelo *Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy* através do contrato DE-AC06-76RLO 1830. Os contatos devem ser feitos através de David Feller, Karen Schuchardt ou Don Jones. Informações adicionais podem ser obtidas no endereço <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.htm/>.

- [77] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [78] Tsouloucha, A.; Kerkines, I. S. K.; Mavridis, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6062.
- [79] Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S. R.; Partridge, H. The Application of *Ab Initio* Electronic Structure Calculations to Molecules Containing Transition Metal Atoms, em *Modern Electronic Structure Theory*; Yarkony, D. R. (Ed.), World Scientific, Londres, 1995.
- [80] Knowles, P. J.; Werner, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 259.
- [81] Werner, H. J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5053.
- [82] Werner, H. J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803.
- [83] Knowles, P. J.; Werner, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 514.
- [84] Werner, H. J. Matrix-Formulated Direct Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multiconfiguration Reference Configuration Interaction Methods, em *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry – II*, Vol. 69; Lawley, K. P. (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1987.
- [85] Werner, H. J.; Reinsch, E. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3144.
- [86] Cowan, R. D.; Griffin, D. C. *J. Opt. Soc. Am.* **1976**, *66*, 1010.
- [87] Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *87*, 750.
- [88] Andersson, K.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- [89] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.; Veryasov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851.
- [90] Roos, B. O.; Veryasov, V.; Widmark, P. O. *Theor. Chim. Acta* **2004**, *111*, 345.
- [91] Ghigo, G.; Roos, B. O.; Stancil, P. C.; Weck, P. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8194.
- [92] National Institute of Standards and Technology (NIST). Referência em constantes, unidades e incertezas. Centro de Dados para as constantes fundamentais do laboratório de física NIST. Este site foi contruído por Barry N. Taylor do Centro de Dados com colaboração de Peter J. Mohr da Divisão de Física Atômica do Laboratório de Física. <http://www.nist.gov/>, 2005.
- [93] Raab, J.; Roos, B. O. Excitation Energies for Transition Metal Atoms – A Comparison Between Coupled Cluster Methods and Second-Order Perturbation Theory, em *Advances in Quantum Chemistry*; Brändas, E. J.; Sabin, J. R. (Eds.), Elsevier Academic Press, San Diego, 2005.

- [94] Andrews, L. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenomena* **1998**, *97*, 63.
- [95] Bauschlicher Jr., C. W.; Ricca, A. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 93.
- [96] Van Zee, R. J.; Bianchini, J. J.; Jr., W. W. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 314.
- [97] Barnes, M.; Merer, A. J.; Metha, G. F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8360.
- [98] Adam, A. G.; Peers, J. R. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *181*, 24.
- [99] Roos, B. O.; Malmqvist, P. Å. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2919.
- [100] Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfenning, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230.
- [101] Brewster, M. A.; Ziurys, L. M. *Astron. J.* **2001**, *559*, L163.

Parte III

Apêndice

Apêndice A

Curriculum Vitae

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

A.1 Formação Acadêmica

1. Segundo Grau

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

2. Graduação

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

3. Pós-Graduação

- (a) Mestrado em Química, Físico-Química, Instituto de Química – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, Início: 03/2004.

A.2 Bolsas e Auxílios Recebidos

1. Iniciação Científica

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

2. Mestrado

- (a) FAPESP (2004 – 2006), Estrutura Eletrônica e Espectroscopia de Carbetos de Metais de Transição. Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Borin.

A.3 Comunicações em Congressos

1. D. L. A. Faria, J. R. Martinelli e J. P. Gobbo (2002). Vitriificação de Resíduos Químicos. XI Simpósio Internacional de Iniciação Científica, São Carlos, São Paulo.
2. D. L. A. Faria, J. R. Martinelli e J. P. Gobbo (2003). Vitriificação de Resíduos Químicos. 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais.
3. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2005). *The Lowest Quartet Electronic States of MnC*. XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, São Pedro, São Paulo.

A.4 Artigos Publicados

1. A. C. Borin, J. P. Gobbo e B. O. Roos (2006). *The Lowest-Lying Doublet Electronic States of CoC – A Theoretical Study*. Chem. Phys. Lett. **418**, 311–316.
2. A. C. Borin e J. P. Gobbo (2006). *The Lowest Quartet Electronic States of MnC*. Chem. Phys. Lett. **417**, 334–340.
3. A. C. Borin, J. P. Gobbo, R. de S. Batista e L. G. M. de Macedo (2005). *The Lowest Singlet, Triplet, and Quintuplet Electronic States of SiC*. Chem. Phys. **312**, 213–222.