



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

Estados eletrônicos de mais baixa energia da espécie
 SiF^+

Adalberto Santana Lima Junior
Dissertação de Mestrado

Salvador/BA
2019

Adalberto Santana Lima Junior

Dissertação de Mestrado

**Estados eletrônicos de mais baixa energia da espécie
 SiF^+**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Coorientador: Prof. Dr. Claudio Hanashiro Barbosa da Silva

Salvador/BA
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lima Junior, Adalberto Santana
Estados eletrônicos de mais baixa energia do SiF⁺ /
Adalberto Santana Lima Junior. -- Salvador, 2019.
71 f. : il

Orientador: Tiago Vinicius Alves.
Coorientador: Claudio Hanashiro Barbosa da Silva.
Dissertação (Mestrado - Pós-Graduação em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,
2019.

1. Espectroscopia. 2. Espécies diatômicas. 3.
Química computacional. I. Alves, Tiago Vinicius. II.
Silva, Claudio Hanashiro Barbosa da. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

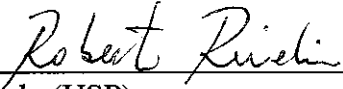
ADALBERTO SANTANA LIMA JUNIOR

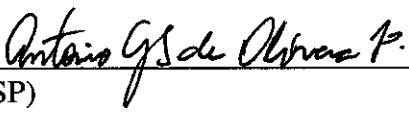
“ESTADOS ELETRÔNICOS DE MAIS BAIXA ENERGIA DA ESPÉCIE SiF^+ ”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves 
Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Claudio Hanashiro Barbosa Silva 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno 
Doutorado em Física, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Antonio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade de São Paulo

Salvador, 29 de novembro de 2019.

Para Ilza (mãe) e Ises (noiva), das quais eu
sou extensão.

Para a minha sobrinha, Isabelle Souza Lima
(*In Memoriam*)

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram neste estágio e que me fizeram refletir sobre o que eu sou e o que desejo ser. Dentre essas pessoas destaco:

À minha professora, meu maior exemplo de profissional e psicóloga nos meus momentos de estresse na UFBA, Adelaide, que me ajudou a desenvolver o pensamento crítico e que contribuiu fundamentalmente para o meu crescimento como profissional da área da Química. Por estar presente nos meus momentos de alegria e tristeza na UFBA, por todo o apoio e incentivo, por me indicar os melhores caminhos, por todo o carinho que demonstra por mim.

Aos meus iniciadores no âmbito científico, Carlos Daniel e Denise Sá, por acreditarem no meu potencial, por todas as provocações, estímulos e desafios propostos sempre com toda a orientação e suporte, tenho muito amor por vocês!

Aos professores Petronílio Cedraz, Martins Cerqueira, José Luis, Maria de Lourdes e Frederico Guaré, que ajudaram no meu crescimento profissional além da docência, por meio também do exemplo de profissional e pelos quais eu tenho grande admiração.

Aos colegas, Ives Túlio, Daniel Moura, Maiara Passos, Igor Lins, Bruna Oliveira, Leonardo Aguiar e Henrique Pereira, por me proporcionarem discussões, acadêmicas e não acadêmicas, proveitosas e por acreditarem e torcerem pelo meu sucesso.

Aos colegas Rose Mattos (tia) e Raimundo Francisco, por todo o apoio, incentivo, confiança e por me ajudarem nos momentos difíceis.

Às minhas irmãs, Anailza Santana e Sandra Lima, por cuidarem de mim, por se importarem e nunca esquecerem que sou o caçula.

Ao meu primo Manoel Oliveira e ao meu sobrinho Leandro Souza, que fazem parte da minha vida desde sempre.

Às duas mulheres da minha vida, Ilza Lima e Ises Cabral, por todo o amor, companheirismo, compreensão, paciência, dedicação e apoio!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves, pelos ensinamentos, motivações, pelas cobranças com o objetivo do meu crescimento profissional, por desenvolver pioneiramente um grupo de pesquisa em Química Teórica e Computacional na UFBA e me conceder a oportunidade de descobrir e iniciar minha formação na área!

Ao Prof. Dr. Claudio Hanashiro Barbosa Silva, pela coorientação neste trabalho.

À banca examinadora, pela disponibilidade, assim como pelas críticas fundamentais a este trabalho.

Ao corpo docente e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, por contribuírem na minha formação.

À CAPES, pela bolsa concedida neste período.

À CAPES e CNPq, pela infraestrutura disponível no laboratório.

A todos que aqui não foram citados, mas que fizeram parte da minha história e que, portanto, fazem parte desta conquista!

LIMA JUNIOR, A. S., **Estados eletrônicos de mais baixa energia da espécie SiF⁺**. 2019. 71 p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Resumo

Neste estudo, parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos para os estados eletrônicos ($A + S$), de mais baixa energia, que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do SiF⁺, [Si⁺(²P_u) + F(²P_u) e Si⁺(⁴P_g) + F(²P_u)], foram obtidos no nível de teoria MRCI+Q/aug-cc-pV5Z. Neste nível de cálculo, a diferença de energia entre os canais de dissociação (41 145 cm⁻¹), corresponde à excitação eletrônica Si⁺(²P_u) → Si⁺(⁴P_g). Dos doze estados que se correlacionam com o primeiro canal de dissociação, oito são estáveis, (X ¹Σ⁺, 1 ³Π, 1 ³Σ⁺, 1 ³Δ, 1 ¹Δ, 1 ¹Σ⁻, 1 ³Σ⁺, 2 ¹Σ⁺), enquanto que, para o segundo canal, apenas cinco deles apresentaram estabilidade bem definida, (3 ³Π, 1 ⁵Π, 2 ³Σ⁻, 4 ³Π, 3 ³Σ⁺). Para o estado eletrônico fundamental (X ¹Σ⁺), os valores para a distância internuclear de equilíbrio (R_e) e frequência vibracional (ω_e), no nível MRCI+Q/aug-cc-pV5Z, foram 2,891 a₀ e 1 043 cm⁻¹, respectivamente. Para o primeiro estado excitado, (1 ³Π), estes valores foram 2,929 a₀ e 981 cm⁻¹, respectivamente. Para ambos, os valores obtidos neste estudo estão em excelente concordância com estudos teóricos e experimentais realizados anteriormente. Com base na boa descrição destes estados, este trabalho descreve os parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos, pela primeira vez na literatura, para os estados eletrônicos correlacionados com o segundo canal de dissociação.

Palavras-chave: MRCI, Espectroscopia, Espécies Diatômicas.

LIMA JUNIOR, A. S., **Lower energy electronic states of the SiF⁺ specie.** 2019. 71 p. Master Dissertation - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Abstract

In this study, the structural, energetic and spectroscopic parameters of the low-lying electronic states ($A + S$), of the SiF⁺, correlating with the two lowest dissociation channels [Si⁺(²P_u) + F(²P_u) and Si⁺(⁴P_g) + F(²P_u)], were obtained at MRCI+Q/aug-cc-pV5Z theory level. At this level, the energy difference between these dissociation channels (41 145 cm⁻¹), corresponding to excitation Si⁺(²P_u) → Si⁺(⁴P_g). Of the twelve states that correlate with the first dissociation channel, eight of them are stable, (X ¹Σ⁺, 1 ³Π, 1 ³Σ⁺, 1 ³Δ, 1 ¹Δ, 1 ¹Σ⁻, 1 ³Σ⁺, 2 ¹Σ⁺), while for the second channel, only five states were show to be energetically stable, (3 ³Π, 1 ⁵Π, 2 ³Σ⁻, 4 ³Π, 3 ³Σ⁺). For the ground electronic state (X ¹Σ⁺), the internuclear distance (R_e) and vibrational frequency (ω_e), at MRCI+Q/aug-cc -pV5Z, were 2.891 a₀ and 1 043 cm⁻¹, respectively. For the first excited electronic state, (1 ³Π), these values were 2.929 a₀ and 981 cm⁻¹, respectively. The values obtained in this study are in excellent agreement with previous theoretical and experimental studies. Based on the accurate description of these states, this work provides the structural, energetic and spectroscopic parameters for the first time in the literature, for the electronic states correlated with the second dissociation channel.

Keywords: MRCI, spectroscopy, diatomics.

Lista de Abreviaturas

CASSCF – *Complete Active Space Self-Consistent Field* – Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo

CBS – *Complete Basis Set* – Conjunto de Base Completa

CCSD(T) – *Coupled-Cluster* com Excitações Simples, Duplas e Triplas Perturbativas

CEP – Curva de energia potencial

CGTF – *Contracted Gaussian-Type Functions* – Funções do Tipo Gaussiana Contraídas

CI – *Configuration Interaction* – Interação de Configuração

CISDTQ – *Configuration Interaction with Single, Double, Triple and Quadruple Excitations* – Interação de Configuração com Excitações Simples, Duplas, Triplas e Quádruplas

FCE – Funções de Configuração de Estado

CSF – *Configuration State Function* – Funções de Configuração de Estado

GTO – *Gaussian-type Orbitals* – Orbitais do Tipo Gaussianos

HF – Hartree-Fock

MCSCF – *Multi-Configurational Self-Consistent Field* – Teoria do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

MP4SDQ – *Fourth Order Møller–Plesset Perturbation Theory with Single, Double and Quadruple Substitutions* – Teoria de Perturbação Møller–Plesset de Quarta ordem com Substituições Simples, Duplas e Quadrúplas

MRCI – *Multi-Reference Configuration Interaction* – Interação de Configuração Multireferência

OM – Orbital Molecular

SEP – Superfície de energia potencial

SCF – *Self-Consistent Field* - Teoria do Campo Autoconsistente

STO – *Slater-type Orbitals* - Orbitais do Tipo Slater

UV-Vis – Ultravioleta-visível

Lista de Tabelas

2.1	Composição dos conjuntos de bases consistente na correlação, em termos de funções de bases contraídas e primitivas.	29
2.2	Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação.	29
2.3	Funções adicionais para correlação caroço-valência para as bases consistentes na correlação.	30
3.1	Estados eletrônicos moleculares do SiF^+ , canais de dissociação e energia no limite de dissociação, obtidas experimentalmente.	42
4.1	Energias de excitação eletrônica (T_e), em cm^{-1} , distâncias internuclear de equilíbrio (R_e), em a_0 , energias de dissociação (D_e) e constantes rotacionais e vibracionais, todas em cm^{-1}	47
4.2	Configuração eletrônica de valência predominante na região de equilíbrio, para os 13 estados eletrônicos ($\Lambda + S$) estáveis da espécie SiF^+	48
4.3	Convergência dos parâmetros R_e e ω_e (em a_0 e cm^{-1}) para as séries dos conjuntos de bases aug-cc-pVnZ ($n = \text{D, T, Q, 5}$) para a correlação dos elétrons de valência, obtidos pelo método CCSD(T). Os resultados extrapolados foram obtidos através da Equação 2.30.	49
4.4	Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ (em cm^{-1}) e energia de ponto zero (E_0), obtidos no nível MRCI/aug-cc-pV5Z, para os estados eletrônicos que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do SiF^+	55
4.5	Constantes rotacionais B_v (em cm^{-1}), obtidas no nível MRCI/aug-cc-pV5Z, para os estados eletrônicos que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do SiF^+	56

4.6	Convergência dos parâmetros R_e e ω_e (em a_0 e cm^{-1}) para as séries dos conjuntos de bases aug-cc-pwCV n Z ($n = \text{D, T, Q e 5}$) para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, obtidos pelo método CCSD(T). Os valores MRCI/aug-cc-pV5Z também estão listados. Os resultados extrapolados foram obtidos através da Equação (2.50).	58
4.7	Energias de excitação eletrônica (T_e), em cm^{-1} , distâncias internuclear de equilíbrio (R_e), em a_0 , energias de dissociação (D_e) e constantes rotacionais e vibracionais, todas em cm^{-1} , para os estados eletrônicos (Ω) fundamental e quatro primeiros excitados.	61

Lista de Figuras

4.1	Curvas de energia potencial (CEP's) para os estados eletrônicos singleto, tripleto e quinteto ($\Lambda + S$), de mais baixa energia, para a espécie SiF^+ . . .	46
4.2	Função de momento de dipolo para os estados eletrônicos singleto, tripleto e quinteto ($\Lambda + S$) da espécie SiF^+	54
4.3	Curvas de energia potencial (CEP's) para os estados eletrônicos singleto, tripleto e quinteto (Ω), de mais baixa energia, para a espécie SiF^+	60

Sumário

1	Introdução	14
2	Fundamentos Teóricos	19
2.1	Aproximação de Born–Oppenheimer	19
2.2	O método de Hartree–Fock	22
2.3	Bases Atômicas	26
2.3.1	Método de extrapolação CBS	30
2.4	Os métodos multiconfiguracionais	30
2.4.1	O método de interação de configurações	31
2.4.2	O método CASSCF - <i>Complete Active SCF</i>	33
2.4.3	O método de interação de configurações multireferências	35
2.5	O Método de <i>Coupled-Cluster</i>	36
2.6	Efeitos relativísticos	38
2.7	Vibração em Moléculas Diatômicas	39
3	Abordagem teórico-computacional	42
4	Resultados e Discussões	45
4.1	Caracterização estrutural e espectroscópica	45
4.2	Efeitos da inclusão do acoplamento Spin-Órbita	59
5	Conclusão	62
	Referências Bibliográficas	64

Capítulo 1

Introdução

O silício, descoberto em 1823 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius, é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, em menor quantidade apenas que o oxigênio, e o sétimo mais abundante no universo [1]. Devido a sua considerável abundância relativa na superfície do nosso planeta, sobretudo na forma de SiO_2 , bem como por sua aplicação na produção de chips e semicondutores, muitos trabalhos em que compostos contendo silício são utilizados no desenvolvimento tecnológico, encontram-se descritos na literatura [2–20].

Além dos estudos diretamente ligados à produção tecnológica, as espécies contendo silício mostraram-se importantes para entender a dinâmica de formação e desenvolvimento de corpos celestes [21]. Wilkinson [22], com base em observações espectroscópicas, identificou uma série de espécies diatômicas na composição de estrelas e cometas, dentre as quais pode-se destacar: SiO , SiO^+ , Si_2 e SiF^+ . Em um estudo mais recente, Archarrya e colaboradores [21], com o objetivo de reproduzir ambientes interestelares, concluíram que as espécies Cl_2 , ClO , CCl , CH_3Cl , CCl^+ , ClO^+ , HF^+ , SiF^+ , H_2 e F^+ , são constituintes fundamentais de aglomerados estelares.

Dentro desta perspectiva, o número de trabalhos teóricos e experimentais envolvendo espécies formadas por carbono e silício contendo halogênios tem aumentado significativamente na literatura [23–32]. Dentro desse contexto, o SiF^+ tem se destacado por demonstrar considerável relevância para o desenvolvimento tecnológico, mais especificamente, para a produção de semicondutores.

Nas últimas décadas, investigações teóricas e experimentais das propriedades estrutu-

rais, energéticas e espectroscópicas do SiF^+ foram realizadas. A formação deste cátion, a partir do bombardeamento de elétrons na espécie triatômica SiF_2 , foi estudada experimentalmente por Ehlert e colaboradores [33]. Neste trabalho, os autores determinaram a energética da dissociação do monofluoreto e difluoreto de silício e germânio, através da técnica de espectrometria de massas a altas temperaturas. Segundo os autores, a formação do SiF^+ , a 1450 K, se processa por dois caminhos distintos:



Em um dos primeiros estudos teóricos sobre o cátion SiF^+ , Robbe [34] determinou parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos para o estado fundamental ($X \ ^1\Sigma^+$), utilizando o método de interação de configurações, juntamente com o conjunto de base formado por orbitais do tipo Slater. Neste nível de teoria, a energia de ionização SiF , ($X \ ^2\Pi$) \rightarrow SiF^+ ($X \ ^1\Sigma^+$) + e^- obtida foi de 54 190 cm^{-1} . Para a distância internuclear de equilíbrio (R_e) e a frequência vibracional harmônica (ω_e), os valores encontrados para este estado eletrônico, foram de 1,553 Å e 1022 cm^{-1} , respectivamente.

Baseados na descrição de Robbe, Karna *et al.* [35] determinaram a estrutura, energética e espectroscopia para os dois primeiros estados eletrônicos que se correlacionam com primeiro canal de dissociação do SiF^+ , bem como a diferença energética entre os dois primeiros canais de dissociação do mesmo cátion, utilizando o método de interação de configurações e o conjunto de base 6-31G. Neste nível de cálculo, o valor para a diferença de energia entre os fragmentos atômicos, Si^+ (2P_u) + F (2P_u) e Si^+ (4P_g) + F (2P_u), foi de 43 636 cm^{-1} . A energia de excitação eletrônica (T_e) entre $X \ ^1\Sigma^+$ e $1 \ ^3\Pi$, foi de 38 716 cm^{-1} . Os valores para R_e e ω_e , para o estado fundamental foram de 1,543 Å e 1114 cm^{-1} , respectivamente. Para o primeiro estado excitado, $1 \ ^3\Pi$, estes parâmetros foram de 1,552 Å e 1056 cm^{-1} , respectivamente.

Motivados pelo interesse na produção de semicondutores, Garrison e colaboradores

[36], exploraram a energética da dissociação do estado fundamental de sistemas contendo silício, flúor e hidrogênio (SiF , SiF^+ , SiF^- , SiF_2 , SiF_2^+ , SiH_3F , SiF_4 , $\text{SiH}_3\text{-SiH}_3$ e $\text{SiH}_3\text{-SiF}_3$), utilizando o método de interação de configurações, juntamente com o conjunto de base consistente na correlação dupla-zeta de valência polarizada. Neste nível de teoria, para o estado fundamental do SiF^+ ($X^1\Sigma^+$), os autores obtiveram os valores de $56\,218\text{ cm}^{-1}$, $1,57\text{ \AA}$ e 977 cm^{-1} para a energia de dissociação (D_e), distância internuclear de equilíbrio (R_e) e frequência vibracional harmônica (ω_e), respectivamente.

Em uma descrição teórica posterior, Peterson *et al.* [37], utilizaram a teoria de perturbação Moller-Plesset de quarta ordem com substituições simples, duplas e quádruplas (MP4SDQ - *fourth order Moller-Plesset perturbation theory with single, double and quadruple substitutions*), para obter parâmetros espectroscópicos, estruturais e energéticos do estado fundamental dos cátions SiF^+ , PO^+ , NS^+ e CCl^+ , bem como para as diatômicas neutras AlF , SiO , PN , CS e BCl . Como conjuntos de bases, foram utilizadas 66 funções do tipo gaussianas-contraídas e, um segundo conjunto com adição de funções extras do tipo s e p para os átomos do segundo período e funções extras do tipo d polarizadas e f para os átomos do terceiro período, bem como a base 6-31G. Neste nível de cálculo, para o estado fundamental da espécie SiF^+ , os valores da distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação foram $1,537\text{ \AA}$ e 153 kcal/mol , respectivamente. Para o mesmo estado eletrônico, as constantes ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e foram de $1044,2\text{ cm}^{-1}$, $5,00\text{ cm}^{-1}$ e $0,0047\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O momento de dipolo CI, encontrado para a região de equilíbrio do estado fundamental da espécie SiF^+ , foi de $-3,43\text{ D}$.

Guiados pelo estudo teórico de Peterson e colaboradores, outros dois trabalhos envolvendo o cátion SiF^+ foram desenvolvidos em associação com esses pesquisadores. No primeiro, Petrmichl e colaboradores [2] estudaram experimentalmente a espectroscopia na região microondas desta espécie. Neste trabalho, para o estado fundamental, os autores encontraram valores de 1051 cm^{-1} para a frequência vibracional harmônica (ω_e), $5,03\text{ cm}^{-1}$ para a constante de anarmonicidade ($\omega_e x_e$) e $1,527\text{ \AA}$ para a distância internuclear de equilíbrio (R_e). Em um segundo trabalho sobre a mesma espécie, Peterson e colaboradores [38] realizaram cálculos de estrutura eletrônica altamente correlacionados, do tipo

CASSCF/MRCI, juntamente com os conjuntos de base de van Duijneveldt [39], para os átomos do segundo período e de Partridge [40], para os átomos do terceiro período, com o objetivo de descrever o estado fundamental ($X^1\Sigma^+$) e primeiro excitado ($1^3\Pi$), dos cátions, CF^+ , SiF^+ e CCl^+ . Para o cátion SiF^+ , no nível de teoria descrito, o valor de energia de excitação eletrônica entre os estados $X^1\Sigma^+$ e $1^3\Pi$ foi de $38\,554\text{ cm}^{-1}$. Para o estado eletrônico fundamental do SiF^+ ($X^1\Sigma^+$), os valores obtidos para a distância internuclear de equilíbrio (R_e) e a frequência vibracional harmônica (ω_e) foram de $1,533\text{ \AA}$ e 1048 cm^{-1} , respectivamente. Para o primeiro estado excitado do mesmo cátion ($1^3\Pi$), os valores destas propriedades foram de $1,547\text{ \AA}$ e 1000 cm^{-1} , respectivamente.

Baseados na importância dos cátions SiF^+ , PH^+ , NH^+ , e das moléculas CP, SiC e NbO no campo da astrofísica, Reddy *et al* [41], obtiveram uma função de energia potencial analítica e calcularam a energia de dissociação do estado fundamental destas espécies, a partir de medidas experimentais. Os resultados para o SiF^+ , encontrados pelas abordagens de Birge-Sponer e Hildenbrand-Murad, $66\,784\text{ cm}^{-1}$ e $43\,958\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, não apresentaram boa concordância com o encontrado por Wilkinson [22], $50\,814\text{ cm}^{-1}$.

Em um trabalho experimental, Bredohl e colaboradores [42], determinaram o espectro de absorção do SiF e do SiF^+ na região do UV-Vis. Com base na importância dessas espécies, analisaram e atribuíram as energias de ionização do SiF aos estados eletrônicos do cátion SiF^+ , determinando os potenciais de ionização, 58960 ± 90 , 121951 ± 900 e $139276 \pm 900\text{ cm}^{-1}$, aos estados eletrônicos singletos $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ e $B^1\Sigma^+$ do SiF^+ , respectivamente.

Em um estudo teórico mais recente, Liu e colaboradores [43] investigaram os estados de mais baixa energia que se correlacionam com o primeiro canal de dissociação do SiF^+ , no nível de teoria MRCI+Q/aug-cc-pV5Z. Neste nível de cálculo, a energia de excitação eletrônica entre os estados $X^1\Sigma^+$ e $1^3\Pi$, bem como entre $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Pi$, foram de $38\,568$ e $59\,442\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Para o estado eletrônico fundamental, os dados obtidos para a distância internuclear de equilíbrio, frequência vibracional harmônica e energia de dissociação foram de $1,534\text{ \AA}$, 1044 cm^{-1} e 55976 cm^{-1} , respectivamente. Para o primeiro estado excitado, ($1^3\Pi$), os valores para estes parâmetros foram de $1,547\text{ \AA}$, 1005 cm^{-1} e

17341 cm⁻¹, respectivamente.

Dentro deste contexto, este trabalho tem como principal objetivo, realizar uma descrição acurada dos estados eletrônicos de mais baixa energia que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do cátion SiF⁺. Mais especificamente, esta dissertação de mestrado busca investigar a estrutura, energética e a espectroscopia dos estados correlacionados com o segundo canal de dissociação [Si⁺(⁴P_g) + F(²P_u)], uma vez que nenhum estudo anterior tenha sido realizado. Além disso, utilizando metodologias altamente correlacionadas, este estudo buscou descrever os efeitos da correlação dos elétrons do caroço, na determinação de propriedades estruturais, espectroscópicas e energéticas deste cátion.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

A mecânica quântica consolidou-se como a área na ciência capaz de descrever o estado de sistemas em escala atômica e molecular. Nesta escala, os estados estacionários podem ser obtidos resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo descrita por (2.1):

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

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ a função de onda do estado estacionário, que permite-nos determinar várias propriedades do sistema.

A equação (2.1) apresenta solução exata apenas para sistemas atômicos e moleculares, de apenas um elétron. Assim, uma solução possível é o desenvolvimento de aproximações teóricas para a obtenção de soluções para sistemas mais complexos. Deste modo, neste capítulo, faremos uma breve apresentação dos modelos e métodos aproximados para a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (2.1), fundamentais para a discussão dos resultados desta dissertação.

2.1 Aproximação de Born–Oppenheimer

Uma primeira aproximação utilizada para simplificar a resolução de problemas moleculares na mecânica quântica é a separação dos movimentos eletrônico e nuclear. Tal

tratamento é possível uma vez que pode-se, por aproximação, considerar os núcleos atômicos como fixos, visto que, sua massa é consideravelmente maior quando comparada à massa dos elétrons. Embora tal separação despreze o acoplamento entre ambos os movimentos (nuclear e eletrônico), permite-nos a resolução de uma equação de onda apenas para o movimento eletrônico. O movimento nuclear é resolvido por meio da aplicação de diferentes arranjos nucleares na energia eletrônica resultante, que é uma função das coordenadas nucleares, gerando uma Superfície de Energia Potencial (SEP), na qual os núcleos se movem. O tratamento descrito, muito utilizado na Química Quântica, é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer [44, 45]. Para um sistema molecular, por exemplo, a equação de Schrödinger é escrita como:

$$\hat{H}_{total}\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{total}\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

em que \vec{r} e \vec{R} são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, e o operador Hamiltoniano total (\hat{H}_{total}):

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_N + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{N,N} + \hat{V}_{N,el} \quad (2.3)$$

composto pelos operadores de energia cinética referente ao movimento eletrônico (\hat{T}_{el}), de energia cinética referente ao movimento nuclear (\hat{T}_N), de energia potencial de repulsão eletrônica ($\hat{V}_{el,el}$), de energia potencial de repulsão nuclear ($\hat{V}_{N,N}$), e pelo operador de energia potencial de atração núcleos-elétrons ($\hat{V}_{N,el}$).

Um dos motivos para utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, deve-se a complexidade do operador Hamiltoniano descrito pela equação (2.3). A aproximação descrita acima, permite-nos a simplificar o Hamiltoniano em:

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{el} + \hat{T}_N \quad (2.4)$$

em que \hat{T}_N é o operador de energia cinética nuclear e \hat{H}_{el} o operador Hamiltoniano eletrônico, para um sistema de N -elétrons e M -núcleos, descrito por:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{N,N} + \hat{V}_{N,el} \quad (2.5)$$

Explicitamente, a equação (2.5) pode ser escrita, em unidade atômicas, como:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.6)$$

em que Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{iA} a distância do i -ésimo elétron ao núcleo A , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , e R_{AB} a distância entre os núcleos A e B .

Desse modo, podemos determinar a equação de Schrödinger eletrônica através da aplicação da função de onda eletrônica à direita do \hat{H}_{el} . A função de onda total, pode ser, então, escrita por:

$$\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

O Hamiltoniano eletrônico, quando aplicado à esquerda da função de onda eletrônica, gera como autovalor a energia eletrônica, em função das coordenadas nucleares, ou seja:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

Pode-se perceber pela equação (2.6), que o operador de energia eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares. Deste modo, a energia eletrônica terá uma dependência em relação às coordenadas nucleares $[E_{el}(\vec{R})]$. Sendo assim, um conjunto de energias obtidas para valores fixos de distância internuclear gera uma SEP, representando o potencial sobre o qual os núcleos se movem.

Conhecido o potencial no qual os núcleos se movem, podemos resolver a equação de Schrödinger para o movimento nuclear, e obter a energia total para o sistema, através da expressão:

$$[\hat{T}_{N,N} + E_{el}(\vec{R})] \Psi_N(\vec{R}) = E_{total} \Psi_N(\vec{R}) \quad (2.9)$$

Através da equação (2.9), é possível obter informações sobre os movimentos vibracional e rotacional do sistema em estudo e, conseqüentemente, definir suas propriedades espectroscópicas. Nas secções seguintes, apresentaremos de forma sucinta, os principais métodos de estrutura eletrônica, utilizados para a resolução da equação de Schrödinger eletrônica para sistemas atômicos e moleculares.

2.2 O método de Hartree–Fock

A aproximação de Hartree–Fock (HF), ou do Campo Autoconsistente (*self-consistent field* - SCF), é um método de estrutura eletrônica considerado como ponto de partida para formalismos mais acurados, capazes de recuperar de forma efetiva os efeitos de correlação eletrônica [45, 46], (discutidos mais adiante). Deste modo, faremos uma demonstração sucinta dos principais aspectos do método de HF, que servirá de base para a apresentação de outras abordagens.

Por se tratar de um método de estrutura eletrônica, o formalismo HF foi desenvolvido, considerando a aproximação de Born–Oppenheimer e, portanto, baseia-se na resolução da equação (2.8), com o objetivo de determinar as autofunções do Hamiltoniano eletrônico. Na apresentação deste texto, os efeitos relativísticos serão ignorados e o momento de spin intrínseco do elétron adicionado à função de onda eletrônica de maneira *ad hoc*. As funções para as duas orientações de spin do elétron são comumente simbolizadas por $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, em que ω simboliza a variável na função de spin, cujos autovalores do operador \hat{S}_z são $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente. Ambas as funções satisfazem a condição de ortonormalidade, descritas por:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.10)$$

e

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (2.11)$$

A função de onda eletrônica deverá ser uma função das variáveis espaciais e de spin,

portanto, a função resultante é um produto das partes espacial (x,y,z) e de spin (ω) . Deste modo, podemos escrever a função de onda de uma partícula, chamada de spin-orbital, como:

$$\phi(x, y, z, \omega) = \begin{cases} \psi(x, y, z)\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi(x, y, z)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.12)$$

A função de onda, como descrita na equação (2.12), para um sistema contendo mais de um elétron deve satisfazer o princípio da antissimetria [47]. Segundo esse princípio, n -partículas indistinguíveis, com momento angular de spin semi-inteiro, o elétron por exemplo, devem ser antissimétricas com relação à permutação das coordenadas espaciais e de spin. Matematicamente, isso significa dizer que, ao aplicar um operador de permutação das coordenadas espacial e de spin (\hat{P}_{12}) na função (2.12), a função de onda troca de sinal, ou seja:

$$\hat{P}_{12}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\Psi(x_2, x_1, \dots, x_N) \quad (2.13)$$

em que a Ψ é uma função de onda multieletrônica e x_N representa o conjunto de variáveis do n -ésimo elétron. Para que satisfaça o princípio de antissimetria, a função de onda pode ser escrita na forma de um determinante, uma vez que trocam de sinal devido à permutação de duas linhas ou colunas.

A função de onda, chamada de função de onda determinantal, foi proposta inicialmente pelo físico norte-americano John Clarke Slater, e pode ser representada por:

$$\Phi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

em que $1/(N!)^{1/2}$ é a constante de normalização e $\{\phi_i\}$ é uma base ortonormal de spin-

orbitais. É possível observar em (2.14) que permutar as coordenadas de dois elétrons significa trocar duas linhas do determinante de Slater e, conseqüentemente, mudar o sinal do determinante. De modo análogo, caso dois elétrons de mesmo componente de spin estejam associados ao mesmo spin-orbital, será equivalente a duas colunas deste determinante serem iguais e, assim sendo, igual a zero. Essa propriedade está de acordo com o que se conhece pelo Princípio de Exclusão de Pauli.

A primeira aproximação no método de Hartree-Fock é considerar a função de onda descrita por um único determinante de Slater. Deste modo, a essência da aproximação de HF é determinar variacionalmente o melhor conjunto de spin-orbitais para a descrição do sistema atômico/molecular. Mais especificamente, a energia eletrônica pode ser descrita por:

$$E_0[\{\Phi\}] = \langle \Phi_{el} | \hat{H}_{el} | \Phi_{el} \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \quad (2.15)$$

em que os termos $\langle ab | ab \rangle$ e $\langle ab | ba \rangle$ são as integrais de Coulomb e de troca, respectivamente, escritas explicitamente em unidades atômicas por:

$$\langle ab | ab \rangle = \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \right\rangle \quad (2.16)$$

e

$$\langle ab | ba \rangle = \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b(x_1) \phi_a(x_2) \right\rangle \quad (2.17)$$

O termo \hat{h} , da equação (2.15), é o operador hamiltoniano para um elétron, escrito por:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^n \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (2.18)$$

O objetivo então é minimizar a energia variacionalmente, restringindo a condição de ortonormalidade entre os spin-orbitais. Este procedimento é realizado utilizando a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [48], resultando em um conjunto de equações de autovalores, conhecidas por equações de Hartree-Fock (2.19), ou seja:

$$\hat{F}(x_i)\phi_a(x_i) = \varepsilon_a\phi_a(x_i) \quad (2.19)$$

em que \hat{F} é o operador de Fock de um elétron, definido por:

$$\hat{F}(x_i) = \hat{h}_i(x_i) + \sum_{b=1}^n [\hat{J}_b(x_i) - \hat{K}_b(x_i)] \quad (2.20)$$

Podemos perceber na equação (2.20) que \hat{F} é dependente dos operadores de Coulomb, $\hat{J}_b(x_i)$, e de Troca, $\hat{K}_b(x_i)$, representados de forma explícita, respectivamente, por:

$$\hat{J}_b(x_i)|\phi_a(x_i)\rangle = \left\langle \phi_b(x_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_b(x_j) \right\rangle |\phi_a(x_i)\rangle \quad (2.21)$$

$$\hat{K}_b(x_i)|\phi_a(x_i)\rangle = \left\langle \phi_b(x_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_a(x_j) \right\rangle |\phi_b(x_i)\rangle \quad (2.22)$$

Na equação de Hartree–Fock, nota-se que o operador de Fock é dependente da própria solução da equação, além de existir uma equação para cada orbital molecular dependente dos demais orbitais moleculares embutido em \hat{F} . Portanto, a equação (2.19) deve ser resolvida de forma iterativa autoconsistente.

Roothan [49] e Hall [50] propuseram uma formulação matricial da equação de Hartree–Fock, em que os orbitais moleculares (ϕ_i) são descritos por uma expansão de funções-base conhecidas. Os orbitais moleculares são então escritos como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.23)$$

em que μ é o número de funções do conjunto, χ_{μ} são as funções-base conhecidas e $c_{\mu i}$ os coeficientes a serem determinados. A substituição da expansão (2.23) nas várias etapas das equações de Hartree–Fock, levam à formulação matricial, conhecida como a equação de Hartree–Fock–Roothaan–Hall, escrita por:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.24)$$

em que \mathbf{F} é a representação dos elementos da matriz de Fock, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes $c_{\mu i}$, \mathbf{S} é a matriz de recobrimento e ϵ é a matriz diagonal das energias orbitais.

Uma limitação do método HF, se deve à suposição de que a função de onda pode ser representada por um único determinante de Slater. Em particular, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo que representa a interação desse elétron com um potencial médio dos demais elétrons do sistema, conseqüentemente, o HF não descreve as interações instantâneas entre os elétrons. Desse modo, a partir da energia obtida pela resolução exata da equação de Hartree–Fock–Roothan–Hall, define-se como energia de correlação eletrônica a diferença entre essa energia HF e o valor que seria obtido pela resolução exata da equação de Schrödinger não-relativística, como:

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{exata} \quad (2.25)$$

Os métodos de estrutura eletrônica pós-Hartree-Fock têm como principal objetivo a recuperação da energia de correlação eletrônica. Nas seções seguintes apresentaremos aproximações que recuperam de forma efetiva esta energia.

2.3 Bases Atômicas

Como descrito na seção anterior, comumente utiliza-se um conjunto de funções-base para a expansão dos orbitais moleculares, de modo que, quanto mais completa for a expansão dos orbitais em termos da função-base, mais próximo se estará da solução exata de Hartree–Fock–Roothan–Hall. Os orbitais do tipo Slater (*Slater-type Orbitals* – STO) e as funções do tipo gaussianas (*Gaussian-type Orbitals* – GTO), são comumente utilizados como funções de base nos cálculos de estrutura eletrônica.

Os orbitais STO, são comumente descritos por:

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

em que N é uma constante de normalização e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos reais. As funções GTO's, por sua vez, são escritas em coordenadas esféricas polares por:

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

ou em coordenadas cartesianas, por:

$$\chi_{l_x, l_y, l_z}^{GTO}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha r^2} \quad (2.28)$$

em que l_x , l_y e l_z são inteiros e positivos e sua soma indica o número quântico de momento angular da GTO. Pode-se observar na equação (2.27) que as funções do tipo gaussianas decaem mais rapidamente do que uma função exponencial pura, devido à dependência quadrática em relação a r . Estas deficiências das funções do tipo gaussianas são compensadas ao se agrupar as funções GTO's para representar as STO's. Embora este procedimento aumente o número de integrais de dois elétrons a serem calculadas, resulta em funções mais fáceis e rápidas de serem obtidas relativamente às STO's, quando posicionadas em diferentes centros atômicos.

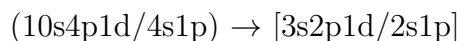
A base mínima representa o menor conjunto de base possível, com uma função para cada tipo de orbital atômico. Para o hidrogênio e o hélio, por exemplo, esta base contém apenas uma função do tipo s , para o nitrogênio, apresenta duas funções do tipo s e uma função do tipo p , com três componentes: p_x , p_y e p_z . A descrição do sistema pode ser melhorada, ampliando o número de funções por orbital atômico a ser descrito. Nestes casos, o número de funções da base mínima são dobrados, triplicados, e assim por diante, gerando as funções do tipo dupla-zeta (DZ), tripla-zeta(TZ) e etc.

Pode-se reduzir o número de parâmetros otimizados em um cálculo utilizando funções do tipo gaussianas, agrupando subconjuntos referentes a diferentes regiões espaciais. Desse modo, as funções gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals* - PGTO), são combinadas linearmente dentro de um conjunto menor de funções, gerando as funções do tipo gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-Type Orbitals* - CGTO), descritas por:

$$\chi_i(CGTO) = \sum_{\eta=1}^b d_{\eta} X_{\eta}(PGTO) \quad (2.29)$$

A contração de uma base é denotada em graus, que é o número de funções primitivas

combinadas na CGTO. Numa representação típica:



em que a representação da base entre parênteses é o número de funções primitivas que foram contraídas na combinação linear representada pelas funções entre colchetes. Nesta notação, os orbitais dos átomos não-hidrogenóides são representados antes da barra e os do hidrogênio após a barra.

Como o objetivo dos cálculos em química computacional é obter valores cada vez mais acurados, é importante que apresentem uma convergência sistemática para o que convencionou-se chamar de limite de base completa (*Complete Basis Set* – CBS), que será discutido numa subseção posterior. Dunning e colaboradores [51, 52] desenvolveram conjuntos de bases que recuperam de forma sistemática a energia de correlação dos elétrons de valência. Esses conjuntos de bases foram denominados consistentes na correlação (cc), e são representados pela sigla cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5, \dots$), em que n representa o conjunto do tipo dupla-zeta (D), tripla-zeta (T), quadrupla-zeta (Q), e assim por diante. A composição dessas bases em termos de funções primitivas e contraídas é mostrada na Tabela 2.1. Nas bases consistentes na correlação (cc), quando se incluem funções difusas, importantes para o tratamento mais acurado de regiões de dissociação, adiciona-se o prefixo “aug” (*augmented*) na nomenclatura do conjunto de base. A Tabela 2.2 lista a composição das funções difusas adicionais às descritas na Tabela 2.1.

As propriedades de átomos e moléculas são, geralmente, determinadas pelos elétrons de valência. Entretanto, quando se deseja obter parâmetros energéticos, estruturais e espectroscópicos mais acurados, deve-se considerar a correlação dos elétrons do caroço e da valência, utilizando conjuntos de base desenvolvidos para este propósito, como por exemplo as do tipo: cc-pCVnZ (*correlation consistent polarized core-valence n-zeta*), e, uma variação deste conjunto, cc-pwCVnZ (*correlation consistent polarized weighted core-valence n-zeta*). A diferença entre estes dois conjuntos, é que para a última a correlação do tipo caroço-valência tem um peso (*weight*), em seu procedimento de otimização dos expoentes das funções, maior em relação a correlação caroço-caroço. Isto leva a uma convergência mais rápida e suave das propriedades com o tamanho da base. A Tabela 2.3

mostra as funções que são adicionadas neste último conjunto de bases.

Tabela 2.1: Composição dos conjuntos de bases consistente na correlação, em termos de funções de bases contraídas e primitivas.

Base	Hidrogênio		1°Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p
cc-pV6Z	6s5p4d3f2g1h	10s	7s6p5d4f3g2h1i	16s10p
	2°Período		3°Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
cc-pVDZ	4s3p2d	12s8p	5s4p1d	14s11p5d
cc-pVTZ	5s4p3d1f	15s9p	6s5p1d	20s13p7d
cc-pVQZ	6s5p4d2f1g	16s11p	7s6p1d	21s16p9d
cc-pV5Z	7s6p5d3f2g1h	20s12p	8s7p1d	26s17p9d
cc-pV6Z	8s7p6d4f3g2h1i	21s14p		

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

Base	Hidrogênio	1°Período	2°Período	3°Período
aug-cc-pVDZ	1s1p	1s1p1d	1s1p1d	1s1p1d1f
aug-cc-pVTZ	1s1p1d	1s1p1d1f	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g
aug-cc-pVQZ	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h
aug-cc-pV5Z	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h1i
aug-cc-pV6Z	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h1i	1s1p1d1f1g1h1i	

Tabela 2.3: Funções adicionais para correlação caroço-valência para as bases consistentes na correlação.

Base	1°Período	2°Período	3°Período
cc-pwCVDZ	1s1p	1s1p1d	1s1p1d1f
cc-pwCVTZ	2s2p1d	2s2p2d1f	2s2p2d2f1g
cc-pwCVQZ	3s3p2d1d	3s3p3d2f1g	3s3p3d3f2g1h
cc-pwCV5Z	4s4p3d2f1g	4s4p4d3f2g1h	4s4p4d4f3g2h1i
cc-pwCV6Z	5s5p4d3f2g1h	5s5p5d4f3g2h1i	

2.3.1 Método de extrapolação CBS

Como já discutido, a implementação computacional inviabiliza o uso de um conjunto de bases completo, portanto, utiliza-se um número finito de funções de base nos cálculos de estrutura eletrônica. Nesta perspectiva, a convergência de propriedades atômicas e moleculares utilizando bases consistentes na correlação tem sido estudada em diversos trabalhos [53–63], surgindo diversos modos de estimar tais propriedades no limite de base completa (*Complete Basis Set* - CBS). Uma expressão muito utilizada, por possibilitar a extrapolação de quaisquer parâmetros, sejam energéticos, estruturais ou espectroscópicos, é a mista exponencial com gaussiana [64–67], matematicamente descrita por:

$$E(n) = E_{CBS} + Be^{-(n-1)} + Ce^{-(n-1)^2} \quad (2.30)$$

em que n representa o número da base (n), E_{CBS} é a estimativa para uma base completa, e C e B são parâmetros ajustáveis.

2.4 Os métodos multiconfiguracionais

Na aproximação HF, a interação entre os elétrons é tratada através de uma média, desprezando os aspectos dinâmicos (instantâneos) desta interação. Outra limitação dessa abordagem, decorrente de aproximar a função de onda em um único determinante de Sla-

ter, é não descrever corretamente regiões que apresentam configurações degeneradas, como o limite de dissociação, em que a separação dos fragmentos causa a aproximação energética de configurações que antes apresentavam caráter ligante ou antiligante. Esse tipo de efeito, também relacionado à correlação entre os elétrons, não embutida no formalismo HF, chama-se correlação estática ou degenerada. Deste modo, define-se a energia de correlação eletrônica (E_{corr}), na qual estão embutidas tanto a energia de correlação dinâmica quanto estática. O interesse em recuperar E_{corr} levou ao desenvolvimento de métodos de estrutura eletrônica com uma maior flexibilidade no tratamento das interações eletrônicas dos sistemas [45], dentre estes, estão os métodos pós-Hartree–Fock denominados multiconfiguracionais, tais como Interação de Configurações, Campo Auto-Consistente de Espaço Ativo Completo e Interação de Configurações Multireferência, discutidos nas seções a seguir.

2.4.1 O método de interação de configurações

Uma das formas de se recuperar efetivamente a correlação eletrônica, é através do formalismo CI (*Configuration Interaction*). Assim como no método Hartree-Fock, esta aproximação baseia-se no princípio variacional. Nesta abordagem, a função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de configuração de estado (FCE) (*Configuration State Function* - CSF), em que os coeficientes da expansão são determinados de modo que a energia seja a mínima possível. AS FCE's são combinações lineares de determinantes de Slater adaptadas à simetria, espacial e de spin. A função de onda CI é escrita como:

$$\Psi_{CI} = \sum_{i=0} c_i \Phi_i = c_0 \Phi_{HF} + \sum_S c_S \Phi_S + \sum_D c_D \Phi_D + \sum_T c_T \Phi_T + \dots \quad (2.31)$$

em que c_i são os coeficientes CI que indicam o peso de cada função de configuração, garantindo a normalização, e S, D, e T simbolizam os determinantes com excitações simples, duplas e triplas, respectivamente, em relação à função HF de referência.

A função (2.31) é utilizada como uma função de onda tentativa para a resolução variacional da equação de Schrödinger. Como o conjunto das funções $\{\Phi_i\}$ é ortonormal,

pode-se obter uma equação matricial,

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{1}\mathbf{c} \quad (2.32)$$

em que \mathbf{H} é a matriz hermitiana, $(n \times n)$, cujos elementos são definidos por $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$, \mathbf{c} é a matriz $(n \times n)$ dos coeficientes da expansão, e $\mathbf{1}$, é a matriz identidade $(n \times n)$.

Da resolução da equação (2.32) resultam E_n autovalores correspondentes a cada estado. Quanto mais extensa for a expansão na equação (2.31), mais exatos serão os autovalores correspondentes.

A função de onda em que todos os determinantes possíveis, ou seja, os resultantes das excitações dos elétrons de todas as maneiras possíveis para os orbitais virtuais, são incluídos, é chamada de full CI. Nessa situação, a base atômica torna-se um fator limitante para o cálculo, por determinar o número de orbitais virtuais gerados, restringindo o número de sistemas que podem ser tratados com essa metodologia. Desse modo, truncar a expansão CI é uma aproximação necessária no tratamento de muitos sistemas de interesse químico. A escolha de truncar a expansão CI (2.31) nos determinantes com excitações simples (CIS), não altera o resultado obtido pelo método HF, pois, os elementos de matriz entre esses determinantes e o de referência são iguais a zero. Já no caso de truncar a expansão nos determinantes com excitações simples e duplas (CISD), leva a uma melhora significativa em relação aos resultados HF, já que os elementos de matriz entre os determinantes com excitações duplas e o HF e entre os unicamente e duplamente excitados, não se anulam, conseqüentemente, acabam melhorando os valores de energia. De forma análoga, são definidos os modelos CISDT e CISDTQ, nos quais os determinantes com excitações triplas e quádruplas também são adicionadas. O custo computacional associado à inclusão de excitações de maior ordem, contribuem relativamente pouco para a energia, inviabilizando o uso do CISDTQ para grande parte dos sistemas químicos. Entretanto, como a energia resultante é dependente do tamanho da expansão, a extensão é fundamental para uma boa descrição. Portanto, o método truncado é extensivo no tamanho, de modo que, a consideração de excitações de maior ordem, a consideração de mais termos na expansão (2.31) no momento do cálculo, torna a resolução mais acurada.

Uma forma de incorporar as excitações quádruplas ou de ordem mais alta é através da correção de Davidson (+Q), que determina a energia de correlação considerando efeitos de excitações de ordens superiores (E_Q^{corr}), a partir da energia de correlação calculada considerando-se excitações simples e duplas (E_{SD}^{corr}):

$$E_Q^{corr} \approx (1 - c_0^2) E_{SD}^{corr} \quad (2.33)$$

em que c_0^2 é o coeficiente da configuração SCF na função de onda CISD normalizada. O formalismo descrito nesta seção pode ser ampliado utilizando uma função multiconfiguracional, do tipo CASSCF, como referência. Deste modo, um cálculo no modelo CISD envolve excitações simples e duplas em todos os determinantes da função de referência. Esta metodologia é conhecida como interação de configurações multireferências (*multireference configuration interaction* - MRCI), e será discutido na seção 2.4.3.

2.4.2 O método CASSCF - *Complete Active SCF*

O método de interação de configurações, apresentado na seção anterior, recupera parte dos efeitos de correlação não descritos pelo método de Hartree-Fock, por considerar diferentes configurações obtidas por meio de excitações simples ou múltiplas, de elétrons sobre o determinante. Portanto, torna-se intuitivo concluir que uma combinação linear de funções adequadas com respectivos coeficientes que indiquem o peso de cada configuração na função de onda eletrônica resultante, seja uma solução apropriada. Desse modo, é gerada uma função de onda multiconfiguracional (MC), que é otimizada, bem como os coeficientes (c_i) de cada configuração (Φ_i) na expansão, por meio de procedimento variacional semelhante ao método SCF.

A idéia central do método do campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF) [75, 76], tal como o CI, é escrever a função de onda como uma combinação linear de determinadas configurações:

$$\Psi_{el} = \sum_{i=1}^n c_i \Phi_i \quad (2.34)$$

em que c_i é um coeficiente que indica o peso da função de configuração de estado (FCE) (*Configuration State Function* - CSF) Φ_i , na função de onda. As FCE's são combinações lineares de determinantes de Slater que apresentam as mesmas simetrias, espacial e de spin, do estado estudado.

Basicamente, o MCSCF se distingue do formalismo CI por otimizar os coeficientes c_i e os orbitais moleculares utilizados para gerar as FCE's. O principal problema do MCSCF, é determinar as configurações que devem ser incluídas no cálculo da propriedade de interesse. A metodologia CASSCF (*complete active space self-consistent field*) gera automaticamente as melhores configurações a serem incluídas na expansão (2.34) [77, 78], tornando a função flexível para que configurações com energias próximas possam ser melhor descritas do que na abordagem HF, e conseqüentemente, definindo o limite de dissociação mais corretamente. Os orbitais (ϕ_i) utilizados para compor as FCE's são escritos como combinações lineares de funções de base (x_μ) (2.35)

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^b c_{\mu i} x_\mu \quad (2.35)$$

e são divididos em orbitais inativos, duplamente ocupados, orbitais ativos, cuja ocupação pode variar, e orbitais virtuais, desocupados. Esse conjunto de orbitais possibilita gerar as configurações que farão parte da expansão CASSCF, por meio da distribuição dos elétrons nos orbitais do espaço ativo, adaptados à simetria espacial e de spin do estado.

Na descrição de estados excitados utilizando o CASSCF, é comum ocorrer o problema de inversão de raízes, em que, por exemplo, o estado fundamental assume valor de energia mais alto do que o primeiro estado excitado para um mesmo ponto. Esse tipo de problema, que inviabiliza a convergência no cálculo CASSCF, pode ser corrigido por meio de uma metodologia conhecida por *state averaged* CASSCF (SA-CASSCF) [79, 80]. O SA-CASSCF utiliza um mesmo conjunto de orbitais para todos os estados durante a otimização, sendo definido um valor de energia média (2.36) com base no peso (ω_I) da energia de cada estado (E_I).

$$E_{média} = \sum_{I=1}^m \omega_I E_I \quad (2.36)$$

Usualmente os cálculos SA-CASSCF são utilizados como uma descrição inicial do sistema, devido às vantagens associadas ao método, como a possibilidade de descrever vários estados simultaneamente, a ortogonalidade entre os estados (o que facilita o cálculo de propriedades de transição), apresentando poucos problemas de convergência. A deficiência do método SA-CASSCF está em descrever os orbitais moleculares de uma forma média. Tal aproximação, geralmente não fornece uma solução tão boa ao problema, pois, os orbitais dos vários estados podem ser bem diferentes entre si. Desse modo, a abordagem não descreve os efeitos de correlação dinâmica. Entretanto, a descrição SA-CASSCF é utilizada nos estudos iniciais de sistemas com vários estados eletrônicos, servindo de referência para métodos que recuperem a correlação dinâmica, como é o caso do MRCI, discutido na próxima seção.

2.4.3 O método de interação de configurações multireferências

O método de interação de configurações multireferências (*multireference configuration interaction* – MRCI), é amplamente utilizado para a inclusão da correlação estática e dinâmica combinando conjuntamente a metodologia MCSCF e o CI convencional [81,82]. Nesta abordagem, utiliza-se como referência uma função de onda SA-CASSCF com os orbitais otimizados e promove-se os elétrons (excitações simples e duplas), das funções de referência ($\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$) para orbitais virtuais, produzindo assim, FCE's adicionais ($\Phi_{n+1}, \dots, \Phi_m$). As funções de referência irão conter todos determinantes resultantes de excitações de todos os elétrons deste espaço nos correspondentes orbitais ativos. Essa combinação de função de referência (correlação estática) com configurações formadas pelas excitações de elétrons (correlação dinâmica) eleva o tempo computacional de forma significativa, porém é capaz de descrever de forma acurada curvas e superfícies de energia potencial (CEP's e SEP's).

2.5 O Método de *Coupled-Cluster*

O objetivo principal dos métodos pós-Hartree-Fock é recuperar a energia de correlação eletrônica. Dentre as aproximações existentes, a aproximação *Coupled-Cluster* (CC), proposta por Coester e Kümmel [68, 69], desenvolvida por Čížek [70], destaca-se por recuperar mais de 99% da energia de correlação, embora a alto custo. A idéia central do CC envolve a expansão da função de onda de vários elétrons nos denominados operadores de *cluster*. Inicialmente, são calculadas as interações dos elétrons de cada *cluster*, em seguida, as interações entre os elétrons de diferentes *clusters*. Matematicamente, a função de onda CC pode ser escrita:

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (2.37)$$

em que Ψ_0 é a função de onda Hartree–Fock, \hat{T} é o operador de *cluster*, ou operador de excitação, gerador dos determinantes excitados através da promoção dos elétrons da função de onda HF. Este operador pode ser escrito através da soma dos n operadores \hat{T}_n , ou seja:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.38)$$

em que cada operador é escrito por:

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_a^i \hat{a}^a \hat{a}_i \quad (2.39)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} \hat{a}^a \hat{a}^b \hat{a}_i \hat{a}_j \quad (2.40)$$

Generalizando, os operadores de *cluster* de n -ordem podem ser escritos por:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i,j,k,\dots} \sum_{a,b,c,\dots} t_{a,b,c,\dots}^{i,j,k,\dots} \hat{a}^a \hat{a}^b \hat{a}^c \dots \hat{a}_k \hat{a}_j \hat{a}_i \quad (2.41)$$

em que a e b são os orbitais ocupados, i e j os orbitais virtuais, os coeficientes t_a^i e t_{ab}^{ij}

são denominados amplitudes do *cluster*. \hat{T}_1 é o operador responsável por gerar todos os determinantes unicamente substituídos, \hat{T}_2 dos duplamente substituídos, e assim por diante.

As amplitudes de *cluster* devem ser tais, que a função de onda Ψ_0 seja uma solução da equação de Schödinger, ou seja, que satisfaça a seguinte relação:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Psi_0 = Ee^{\hat{T}}\Psi_0 \quad (2.42)$$

Multiplicando-se (2.42) à esquerda por $e^{-\hat{T}}$, chega-se a:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{-\hat{T}}\Psi_0 = Ee^{-\hat{T}}\Psi_0 \quad (2.43)$$

que após a integração as coordenadas dos elétrons, permite-nos escrever:

$$E = \frac{\langle \Psi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle} \quad (2.44)$$

A expansão da equação (2.44) leva a uma série infinita, portanto, devemos truncar a série em algum ponto. Dessa forma, para o método *Coupled-Cluster* com excitações duplas (CCD), o operador de *cluster* é dado por $\hat{T} = \hat{T}_2$, enquanto que para o método *Coupled-Cluster* com excitações simples e duplas (CCSD), utilizando como operador de *cluster* $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$. Sua função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_0 \quad (2.45)$$

Expandindo a exponencial na equação (2.45) em uma série de Taylor e, rearranjando os diferentes tipos de excitação, obtém-se:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = \left[1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 \right) + \dots \right] \Psi_0 \quad (2.46)$$

em que o primeiro termo retorna à função de referência, o segundo gera todos os estados unicamente excitados, os termos no primeiro parênteses geram os termos duplamente excitados e assim por diante. De modo geral, os termos formados pelo operador de *clus-*

ter da ordem da excitação, são chamados de conectados e, os formados por produtos de operadores são chamados de desconectados. Por exemplo, um termo conectado do tipo T_4 corresponde a quatro elétrons interagindo simultaneamente, enquanto que, um termo desconectado do tipo T_2^2 corresponde a dois pares de elétrons que não interagem, mas que em cada um dos pares os elétrons interagem. Também é possível contabilizar excitações triplas no método, como por exemplo no método de *Coupled-Cluster* com excitações simples, duplas e triplas, CCSDT, embora aumente consideravelmente o custo computacional. Uma alternativa encontrada é adicionar as excitações triplas através de um tratamento perturbativo, resultando no método de *Coupled-Cluster* com excitações simples e duplas seguido de um tratamento perturbativo das triplas conectadas, CCSD(T), esta aproximação é amplamente empregada na literatura [71–74], e também será utilizada nesta dissertação.

2.6 Efeitos relativísticos

Embora a descrição não-relativística da equação de Schrödinger forneça resultados bastante satisfatórios que explicam muitas medidas experimentais, à medida que o número atômico aumenta e se deseja uma acurácia maior nos resultados, algumas considerações relativísticas sobre o elétron devem ser feitas. Uma delas é a interação entre o momento angular orbital e o intrínscio (spin), e a outra é conhecida como relação massa-velocidade. A primeira é chamada de acoplamento spin-órbita e a segunda de efeito escalar. De forma geral, são consideradas como correções no tratamento de estrutura eletrônica. Apresentaremos, de forma breve, algumas considerações sobre esses efeitos, encontradas em bibliografias específicas da área [45, 46, 48, 49].

A teoria quântica relativística tem como expressão fundamental a equação de Dirac resolvida para um sistema de um único elétron [83]. Esta equação pode ser estendida para sistemas multieletrônicos, entretanto, devido à sua complexidade, apresenta pouca utilidade prática. Uma alternativa é realizar correções de origem relativística no operador hamiltoniano como na forma de Breit-Pauli ou do potencial de caroço efetivo (*Effective Core Potential* - ECP).

O operador hamiltoniano de Breit-Pauli, \hat{H}_{BP} , para um sistema de um elétron, sob

ação coulombiana de um núcleo Z , é escrito como:

$$\hat{H}_{BP} = \hat{H}_0 - \frac{p^4}{8c^2} + \frac{Z\delta(r)}{8c^2} + \frac{Z(l.s)}{2c^2r^3} \quad (2.47)$$

em que \hat{H}_0 é o operador hamiltoniano não-relativístico. O segundo termo do lado direito da equação é a correção massa-velocidade, devido à dependência da massa do elétron na velocidade. O terceiro termo, envolvendo a função delta, é o operador de Darwin que corresponde à correção que pode ser interpretada como o elétron executando uma oscilação de alta frequência ao redor de sua posição média. O último termo é o operador spin-órbita, que corresponde à interação do momento angular intrínscico com o momento angular do movimento do elétron. A extensão destes operadores para sistemas multieletrônicos obviamente se torna mais complexa com um aumento no número de termos.

2.7 Vibração em Moléculas Diatômicas

Os métodos de estrutura eletrônica apresentados até aqui, ilustram os mais avançados modelos teóricos para a resolução da equação de Schrödinger eletrônica, levando em conta a aproximação de Born–Oppenheimer. Mais especificamente, a energia resultante refere-se ao movimento eletrônico em função das coordenadas nucleares $E(R)$. Considerando diferentes arranjos nucleares para um sistema diatômico, nos quais as distâncias internucleares são fixas, obtém-se uma função conhecida como curva de energia potencial (CEP). Utilizando o sistema de coordenadas esféricas polares, com origem no centro de massa, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear é descrita por:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \varphi) + E(R)\Psi(r, \theta, \varphi) = E_{\nu,J}\Psi(r, \theta, \varphi) \quad (2.48)$$

em que ∇^2 representa o operador laplaciano em coordenadas esféricas, explicitamente representado como:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.49)$$

Através da técnica de separação de variáveis, podemos escrever a função de onda pelo produto:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2.50)$$

em que $R(r)$ é a função de onda radial e $Y(\theta, \varphi)$ os harmônicos esféricos. Substituindo (2.50) em (2.48), chega-se à equação radial, para o movimento nuclear, descrita por:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} R(r) + \left(U(r) + \frac{J(J+1) - \Lambda^2}{2\mu r^2} \right) R(r) = E_{v,J} R(r) \quad (2.51)$$

em que v é o número quântico vibracional, J representa o número quântico rotacional, Λ a projeção do momento angular orbital eletrônico no eixo internuclear e μ , a massa reduzida do sistema. Os autovalores $E_{v,J}$, são usualmente descritos por:

$$E_{v,J} = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (2.52)$$

em que T_e é a energia de excitação eletrônica, e $G(v)$ e $F(v)$, termos vibracionais e rotacionais, respectivamente, descritos por:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.53)$$

em que ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são constantes vibracionais, e:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.54)$$

em que B_v e D_v são as constantes rotacionais e de distorção centrífuga, respectivamente.

As curvas de energia potencial desviam-se das equações harmônicas, logo, as diferenças entre os níveis de energia vibracionais decrescem com o aumento de v . Usualmente, as diferenças entre os termos $G(v)$ adjacentes são:

$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = G_{v+1} - G_v \quad (2.55)$$

Na forma expandida, a equação (2.55) é escrita como:

$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = \omega_e - 2\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \omega_e y_e [1 + 3\left(v + \frac{1}{2}\right)^2] + \dots \quad (2.56)$$

A definição dos níveis vibracionais, e conseqüentemente a diferença de energia entre eles, fornecerá informações pertinentes ao estudo espectroscópico do sistema de interesse. No entanto, o acoplamento entre os movimentos vibracional e rotacional não deve ser desprezado em detrimento da alteração significativa no tratamento dos sistemas. Desse modo, a definição das constantes rotacionais torna-se importante para as constantes deste acoplamento.

A constante rotacional, B_v , é comumente calculada por:

$$B_v = \left\langle v \left| \frac{16,8576}{\mu r^2} \right| v \right\rangle \quad (2.57)$$

em que $|v\rangle$ representa um estado vibracional v , com μ em unidades atômicas e r em ångström. A partir da equação (2.57), podem-se encontrar as constantes de acoplamento vibração-rotação, ou seja:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.58)$$

em que B_e é a constante rotacional de equilíbrio e α_e e γ_e são as constantes de acoplamento entre os movimentos rotacional e vibracional, respectivamente.

Capítulo 3

Abordagem teórico-computacional

O objetivo central deste trabalho é construir as curvas de energia potencial (CEP), identificando os estados eletrônicos de mais baixa energia que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do SiF^+ . Inicialmente determinamos os estados eletrônicos $\Lambda + S$ a serem considerados nos cálculos de estrutura eletrônica. Para isso, utilizamos as regras de Wigner–Witmer [84], para obter os estados moleculares gerados a partir dos fragmentos atômicos. Resumidamente, as regras de Wigner–Witmer baseiam-se na combinação dos momentos angulares (L_A e L_B) e de spin (S_A e S_B) de cada átomo (A e B), em um determinado canal de dissociação. A Tabela 3.1 lista os estados $\Lambda + S$ que se correlacionam com os canais, de acordo com a regra de Wigner–Witmer, para os fragmentos F e Si^+ .

Tabela 3.1: Estados eletrônicos moleculares do SiF^+ , canais de dissociação e energia no limite de dissociação, obtidas experimentalmente.

Átomos Separados	Estados Moleculares ($\Lambda + S$)	$(\Delta E/\text{cm}^{-1})^{a,b}$
$\text{Si}^+(^2P_u) + \text{F}(^2P_u)$	$1,3\Sigma^+(2), 1,3\Sigma^-, 1,3\Pi(2), 1,3\Delta$	0
$\text{Si}^+(^4P_g) + \text{F}(^2P_u)$	$3,5\Sigma^+, 3,5\Sigma^-(2), 3,5\Pi(2), 3,5\Delta$	42 824

^a Ref. [85]

^b Média sobre os multipletos.

Como descrito no capítulo de Fundamentos Teóricos, para uma descrição adequada dos estados fundamental e excitados, em um intervalo de distâncias internucleares, as

funções de onda devem ser construídas de modo a incluir efeitos de correlação estática e dinâmica. Neste trabalho, a correlação estática foi introduzida por meio da aproximação SA-CASSCF. Posteriormente, utilizando a função de onda CASSCF como referência, permitindo todas as possíveis excitações simples e duplas, uma descrição multireferência foi obtida (MRCI), a qual inclui o efeito de correlação dinâmica para cada simetria do sistema. A versão internamente contraída (icMRCI) [81, 82], implementada no pacote de programas MOLPRO 2010 [86], foi utilizada.

As funções de base atômicas utilizadas no estudo, para ambos os átomos (Si e F), foram do tipo aug-cc-pV5Z, desenvolvidas por Kendall e colaboradores [87] e aperfeiçoadas por Yousaf e colaboradores [88]. Devido a restrições do código computacional, utiliza-se apenas grupos de ponto Abelianos, deste modo, o subgrupo C_{2v} foi utilizado como grupo de simetria para o cátion SiF^+ , em todas as distâncias internucleares. Foram calculados 66 estados na etapa CASSCF: $A_1(7)$, $B_1(6)$, $B_2(6)$ e $A_2(5)$ singletos, $A_1(9)$, $B_1(8)$, $B_2(8)$ e $A_2(8)$ tripletos e $A_1(2)$, $B_1(2)$, $B_2(2)$ e $A_2(3)$ quintetos. Nesta etapa, para uma descrição adequada dos estados eletrônicos, foram incluídos todos os estados que se correlacionam com os três primeiros canais de dissociação da espécie SiF^+ [$\text{Si}^+(^2P_u) + \text{F}(^2P_u)$; $\text{Si}^+(^4P_g) + \text{F}(^2P_u)$ e $\text{Si}^+(^2D_g) + \text{F}(^2P_u)$]. Neste grupo de pontos, os termos espectroscópicos Σ^+ e $\Delta_{x^2-y^2}$ são transformados de acordo com a representação irredutível A_1 ; Π_x e Π_y de acordo com B_1 e B_2 , e por fim, Σ^- e Δ_{xy} de acordo com A_2 .

Como apresentado no capítulo anterior, uma etapa importante no cálculo CASSCF é a definição dos orbitais que irão compor o espaço ativo. Foram distribuídos 8 elétrons ($3s^2$, $3p^1$ do silício e $2p^5$ do flúor) no espaço ativo (3,3,3,0), que apresenta 3 orbitais de simetria a_1 , 3 orbitais de simetria b_1 , 3 orbitais de simetria b_2 e nenhum orbital de simetria a_2 , respectivamente. Esse espaço ativo foi gerado pela inclusão dos orbitais de valência do silício (3s, 3p), dos orbitais 2p do flúor e 2 orbitais extras, correlacionados às simetrias b_1 e b_2 . O orbital mais interno 2s do flúor foi mantido inativo na etapa CASSCF, entretanto, correlacionado na etapa MRCI. O número de FCE's geradas para os estados singletos foram de 3588 para a simetria A_1 , 3440 para as B_1 e B_2 , e 3392 para a A_2 , para os tripletos foram de 5154 para a simetria A_1 , 5220 para as B_1 e B_2 , e 5196 para a A_2 , e para os

quintetos foram de 2070 para a simetria A_1 , 2060 para as B_1 e B_2 , e 2069 para a A_2 , na etapa CASSCF. As dimensões do espaço MRCI estendem-se de 3 a 7 milhões de FCE's, dependendo da simetria espacial e de spin.

Na etapa MRCI, com o objetivo de reduzir o custo computacional, realizamos a inclusão apenas dos estados que se correlacionam com os dois primeiros canais, utilizando como referência os 66 estados descritos na etapa CASSCF. As energias com correção de Davidson (MRCI+Q) obtidas para 56 distâncias internucleares, de $2,0 a_0$ a $50 a_0$, foram interpoladas e utilizadas como potencial numérico na resolução da equação de Schrödinger radial. As funções de onda e energias vibracionais foram obtidas através da solução da equação radial para o movimento nuclear. Utilizando o programa LEVEL16 [89]. Os parâmetros espectroscópicos foram obtidos de procedimentos de ajustes, conforme descrito em estudos anteriores [23, 90–92].

Os efeitos de correlação caroço-valência também foram analisados neste estudo. A abordagem utilizada para avaliar esse efeito foram RCCSD(T) e RHF. O conjunto de funções de base utilizado foi a série aug-cc-pVnZ para o silício e o flúor [88], com $n = D, T, Q$ e 5 para o cálculo envolvendo apenas elétrons de valência, e aug-cc-pwCVnZ para o silício e o flúor [93], com $n = D, T, Q$ e 5 para o cálculo envolvendo a correlação de elétrons caroço-valência. Os valores encontrados foram extrapolados para o limite de base completa (*Complete Basis Set* - CBS), utilizando a equação mista exponencial gaussiana, conforme descrito pela equação (2.30).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos para os estados de mais baixa energia que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do cátion SiF^+ [$\text{Si}^+(^2P_u) + \text{F}(^2P_u)$ e $\text{Si}^+(^4P_g) + \text{F}(^2P_u)$]. Mais especificamente, discutiremos os parâmetros energéticos, estruturais e espectroscópicos associados a estes estados, principalmente dos descritos pela primeira vez na literatura. Além disso, apresentaremos uma discussão dos efeitos da correlação dos elétrons do caroço na determinação de parâmetros estruturais e espectroscópicos para o estado fundamental do SiF^+ . Por fim, faremos uma estimativa da energia de ionização, comparando-a a resultados experimentais anteriores.

4.1 Caracterização estrutural e espectroscópica

As curvas de energia potencial para os estados de mais baixa energia ($\Lambda + S$), obtidas no nível de teoria MRCI+Q/aug-cc-pV5Z estão ilustradas na Figura 4.1. Como podemos observar, dos 28 estados eletrônicos descritos neste estudo, apenas 13 deles mostram ser energeticamente estáveis. Nesta dissertação, faremos uma discussão detalhada das propriedades energéticas, estruturais e espectroscópicas para grande parte destes estados, em especial, dos associados ao segundo canal de dissociação, que representam a sua primeira descrição até o presente.

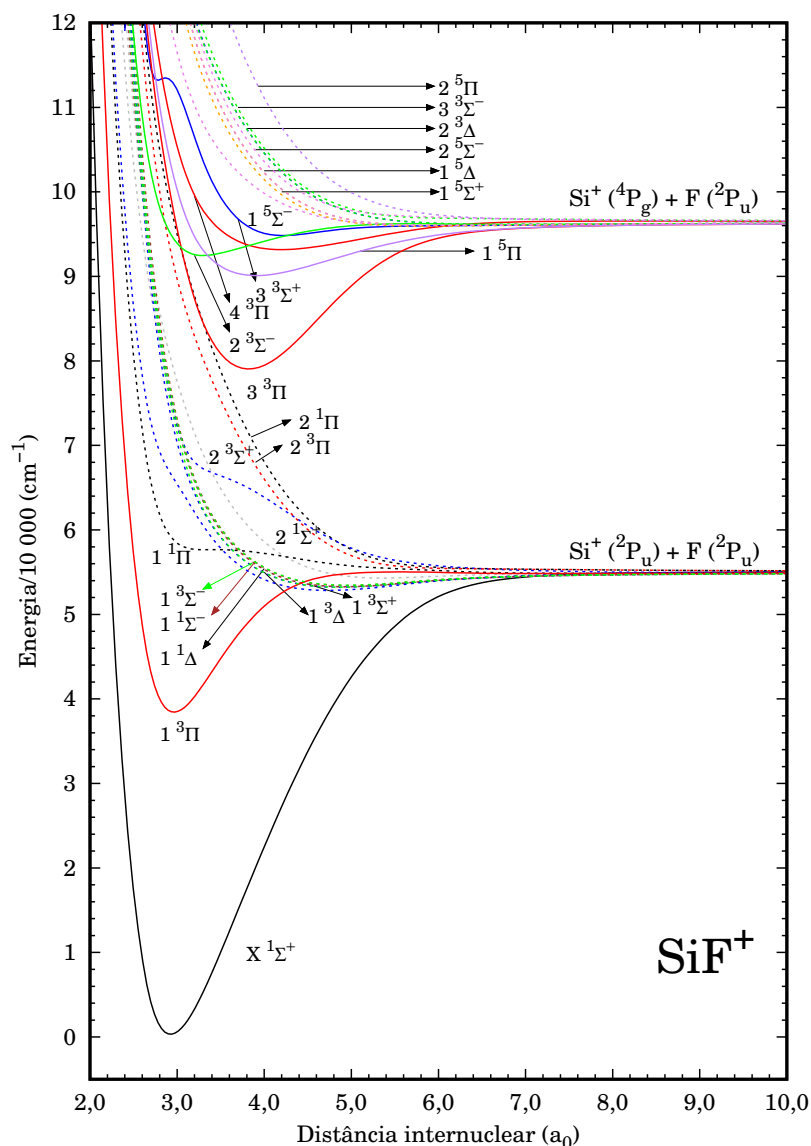


Figura 4.1: Curvas de energia potencial (CEP's) para os estados eletrônicos singleto, tripleto e quinteto ($\Lambda + S$), de mais baixa energia, para a espécie SiF^+ .

Uma análise detalhada dos resultados obtidos na primeira etapa deste estudo, mostram que a diferença energética entre os fragmentos atômicos no limite assintótico define a energia de excitação do cátion silício, $\text{Si}^+ ({}^2P_u) \rightarrow \text{Si}^+ ({}^4P_g)$. No nível de cálculo MRCI+Q/aug-cc-pV5Z, o valor para esta diferença energética foi de 41145 cm^{-1} , subestimando em apenas 4% a determinação experimental [85].

A Tabela 4.1 apresenta uma coleção de parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos para os estados eletrônicos do cátion SiF^+ caracterizados nesta dissertação de mestrado, juntamente com resultados teóricos e experimentais, descritos anteriormente.

A Tabela 4.2 lista as configurações eletrônicas dominantes para os estados investigados neste estudo e, listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Energias de excitação eletrônica (T_e), em cm^{-1} , distâncias internuclear de equilíbrio (R_e), em a_0 , energias de dissociação (D_e) e constantes rotacionais e vibracionais, todas em cm^{-1} .

Estado	T_e	R_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	$\alpha_e 10^2$
X $^1\Sigma^+$	0	2,891	56 200	1 043	4,88	0,01	0,6356	0,4701
Teo ^a		2,899	55 976	1 044	4,67		0,6334	
Exp. ^b		2,886		1 050	4,95		0,6394	
Exp. ^c			56 218 ^g					
1 $^3\Pi$	38 253	2,929	17 947	981	5,84	-0,12	0,6194	0,5184
Teo ^a	38 535	2,923	17 341	1 005	7,86		0,6223	
Teo ^d	38 716							
Exp. ^e	37 908 ^f							
1 $^3\Sigma^+$	53 990	4,543	2 611					
1 $^3\Delta$	53 998	4,704	2 202					
2 $^1\Sigma^+$	54 041	4,777	2 160					
1 $^1\Sigma^-$	54 203	4,817	1 997					
1 $^3\Sigma^-$	54 250	4,830	1 950					
1 $^1\Delta$	55 011	5,359	1 189					
3 $^3\Pi$	77 578	3,776	19 766	1 032	4,83	-0,11	0,3743	0,1390
1 $^5\Pi$	90 249	3,785	7 096	389	4,87	-0,02	0,3712	0,5452
2 $^3\Sigma^-$	93 041	3,769	4 304	498	13,16	0,02	0,5026	1,2700
4 $^3\Pi$	93 662	4,012	4 239	289	5,14	0,03	0,3305	0,6524
3 $^3\Sigma^+$	94 693	3,934	2 652					

^a Nível de teoria icMRCI/aug-cc-pV5Z Ref. [43]

^b Ref. [2]

^c Ref. [94]

^d Ref. [35]

^e Ref. [95]

^f Erro da estimativa exp. ± 1613

^g Erro da estimativa exp. ± 484

Para efeitos comparativos, a Tabela 4.3 apresenta os valores de distância internuclear de equilíbrio e frequência vibracional harmônica para o estado fundamental do SiF^+ , obtidos no nível de teoria CCSD(T), em que somente os elétrons da valência foram correlacionados.

Tabela 4.2: Configuração eletrônica de valência predominante na região de equilíbrio, para os 13 estados eletrônicos ($\Lambda + S$) estáveis da espécie SiF^+ .

Estado	Configuração Eletrônica	Coefficiente (c_0)
X $^1\Sigma^+$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^2$	0,90
1 $^3\Pi$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^1, 3\pi^1$	0,89
1 $^3\Sigma^+$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 6\pi^1$	0,87
1 $^3\Delta$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^1, 6\pi^1$	0,87
2 $^1\Sigma^+$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^2$	0,90
1 $^1\Sigma^-$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 6\pi^1$ e $\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 3\pi^1$	0,67 e 0,33
1 $^3\Sigma^-$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 6\pi^1$ e $\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 3\pi^1$	0,67 e 0,33
1 $^1\Delta$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^1, 6\pi^1$	0,90
3 $^3\Pi$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^1, 3\pi^1$	0,89
1 $^5\Pi$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^1, 3\pi^2$	0,98
2 $^3\Sigma^-$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 6\pi^1$ e $\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 3\pi^1$	0,67 e 0,33
4 $^3\Pi$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^1, 3\pi^1$	0,89
3 $^3\Sigma^+$	$\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^1, 8\sigma^1$	0,87

Para o estado eletrônico fundamental, X $^1\Sigma^+$, a distância internuclear de equilíbrio (R_e) obtida foi de $2,891 a_0$ ($1,530 \text{ \AA}$), valor que está consistente com o encontrado no mesmo nível de teoria por Liu e colaboradores [43], $2,899 a_0$ ($1,534 \text{ \AA}$). Ambos os valores superestimam ligeiramente o resultado experimental de $2,886 a_0$ ($1,527 \text{ \AA}$) [2], entretanto, o determinado em nosso trabalho aproxima-se mais do valor empírico. Nossa estimativa para este parâmetro, utilizando o método CCSD(T)/CBS $_{T-5}$ foi de $2,908 a_0$ ($1,538 \text{ \AA}$), quando somente elétrons da valência estão correlacionados. A diferença entre o va-

lor encontrado em nosso estudo e o valor teórico encontrado na literatura, resulta de diferenças no procedimento do cálculo de estrutura eletrônica. É importante destacar que, no trabalho de Liu *et al.*, apenas os estados eletrônicos que se correlacionam com o primeiro canal de dissociação foram considerados nos cálculos CASSCF/MRCI, enquanto que nesta dissertação, além destes, os estados eletrônicos que se correlacionam ao segundo canal também foram considerados, nesta etapa do cálculo.

Tabela 4.3: Convergência dos parâmetros R_e e ω_e (em a_0 e cm^{-1}) para as séries dos conjuntos de bases aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5$) para a correlação dos elétrons de valência, obtidos pelo método CCSD(T). Os resultados extrapolados foram obtidos através da Equação 2.30.

Método/Base	ω_e	R_e
aug-cc-pVDZ	964	3,005
aug-cc-pVTZ	1 022	2,925
aug-cc-pVQZ	1 041	2,906
aug-cc-pV5Z	1 046	2,906
CBS _{D-Q}	1 047	2,900
CBS _{T-5}	1 049	2,902

Comparando a distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental do SiF^+ com os dados para o mesmo estado de seus análogos isoeletrônicos, temos $3,674 a_0$ ($1,944 \text{ \AA}$) para o SiCl^+ , determinado experimentalmente [25], e $3,950 a_0$ ($2,090 \text{ \AA}$) para o SiBr^+ , obtido no nível de teoria MRCI+Q/aug-cc-pV5Z [24]. Observamos que a distância internuclear de equilíbrio aumenta à medida que descemos na série dos halogênios, tendência facilmente explicada pelo aumento do raio atômico.

A configuração eletrônica dominante para o estado fundamental do SiF^+ , na distância internuclear de equilíbrio, é descrita por $\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^2$ ($c_0 \approx 0,90$). Em termos de uma interpretação simplista de orbital molecular, os orbitais $2\pi_{x,y}$ são compostos essencialmente pelos orbitais atômicos $2p_{x,y}$ do átomo de flúor, polarizados na direção do cátion Si^+ , enquanto que os orbitais ligantes 6σ e 7σ são combinações de um híbrido sp do flúor

e do cátion Si^+ , respectivamente.

As constantes ω_e e $\omega_e x_e$ obtidas neste trabalho foram 1043 cm^{-1} e $4,88 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, para o estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$ do SiF^+ . Liu e colaboradores obtiveram para os mesmos parâmetros os valores de 1044 cm^{-1} e $4,67 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, mostrando excelente concordância com os valores deste estudo. Experimentalmente, são conhecidos os valores de 1050 cm^{-1} e $4,95 \text{ cm}^{-1}$ [2], que superestimam os valores encontrados em nosso estudo em 7 cm^{-1} e $0,07 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Nossa estimativa para ω_e , utilizando o método $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}_{T-5}$ foi de 1048 cm^{-1} , valor que se aproxima mais do resultado experimental de Petrmichl e colaboradores [2]. Comparativamente aos seus análogos isoeletrônicos, o valor da frequência vibracional harmônica para o estado fundamental do SiCl^+ foi de 678 cm^{-1} [25], e de 538 cm^{-1} para o SiBr^+ [24]. Essa tendência pode ser explicada pelo aumento da massa reduzida do sistema, à medida que o halogênio nos monocátions halogenados de silício apresenta uma maior massa.

A energia de dissociação (D_e) determinada experimentalmente por Fisher e colaboradores [94], para o estado fundamental do cátion SiF^+ , foi de $56\,218 \pm 484 \text{ cm}^{-1}$. Observamos que o valor deste parâmetro energético encontrado em nossa descrição ($56\,200 \text{ cm}^{-1}$) encontra-se dentro da faixa de erro obtida empiricamente, e superestima em 224 cm^{-1} o valor encontrado por Liu *et al.* ($55\,976 \text{ cm}^{-1}$). Notamos ainda que a substituição por um halogênio de maior número atômico provoca uma diminuição na estabilidade dos monocátions halogenados de silício, uma vez que, os valores de D_e encontrados para o estado fundamental das espécies SiCl^+ e SiBr^+ foram $49\,362 \text{ cm}^{-1}$ [25] e $39\,199 \text{ cm}^{-1}$ [24], respectivamente.

A energia de excitação eletrônica (T_e) para $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^3\Pi$ também diminui de $38\,253 \text{ cm}^{-1}$ no SiF^+ para $29\,227 \text{ cm}^{-1}$ no SiBr^+ . As configurações eletrônicas dominantes para a região de equilíbrio dos estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $1^3\Pi$ do SiF^+ , são: $\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^2$ ($c_0 \approx 0,90$) e $\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^1, 3\pi^1$ ($c_0 \approx 0,89$), respectivamente, e para os mesmos estados eletrônicos do SiBr^+ são: $\dots 10\sigma^2, 11\sigma^2, 5\pi^4, 12\sigma^2$ ($c_0 \approx 0,85$) e $\dots 10\sigma^2, 11\sigma^2, 5\pi^4, 12\sigma^1, 6\pi^1$ ($c_0 \approx 0,88$). Podemos observar claramente que o estado $1^3\Pi$ do SiF^+ é resultante da excitação de um elétron do orbital ligante 7σ para outro orbital ligante 3π , enquanto que

no SiBr^+ é resultante da excitação de um elétron do orbital ligante 12σ para o orbital ligante 6π . Como o elétron promovido no SiF^+ é proveniente de um orbital mais interno, justificamos a sua energia de excitação eletrônica ser maior para a transição eletrônica $X\ ^1\Sigma^+ \rightarrow 1\ ^3\Pi$ comparativamente ao SiBr^+ . O valor para este parâmetro energético, obtido no nível de teoria MRCI+Q/aug-cc-pV5Z, encontra-se dentro da faixa de erro obtida experimentalmente ($37\ 908 \pm 1613\ \text{cm}^{-1}$) [95], subestimando em $282\ \text{cm}^{-1}$ o valor encontrado por Liu e colaboradores ($38\ 535\ \text{cm}^{-1}$) [43], e em $463\ \text{cm}^{-1}$ o obtido por Karna *et al.* ($38\ 716\ \text{cm}^{-1}$) [35].

Para o primeiro estado eletrônico excitado, $1\ ^3\Pi$, a distância internuclear de equilíbrio (R_e) obtida foi de $2,929\ a_0$ ($1,550\ \text{Å}$), valor que superestima em $0,006\ a_0$ ($0,003\ \text{Å}$) o encontrado no mesmo nível de teoria por Liu e *et al.*; $2,923\ a_0$ ($1,547\ \text{Å}$). Em comparação, o valor da distância internuclear de equilíbrio do estado $1\ ^3\Pi$ para o SiBr^+ foi de $3,950\ a_0$ ($2,090\ \text{Å}$) [24], como já discutido, a variação de R_e é facilmente explicada pelo aumento do raio atômico.

As constantes ω_e e $\omega_e x_e$, obtidas para o estado $1\ ^3\Pi$ do SiF^+ , foram $981\ \text{cm}^{-1}$ e $5,84\ \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Liu e colaboradores obtiveram para os mesmos parâmetros $1005\ \text{cm}^{-1}$ e $7,56\ \text{cm}^{-1}$, valores que superestimam os encontrados em nosso estudo em $24\ \text{cm}^{-1}$ e $1,72\ \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Comparativamente, a frequência vibracional harmônica para o primeiro estado excitado do SiBr^+ foi de $426\ \text{cm}^{-1}$ [24]. Esta diminuição no valor da frequência vibracional harmônica, também está de acordo com o aumento da massa reduzida do sistema, à medida que o halogênio nos monocátions halogenados de silício apresenta uma maior massa.

A energia de dissociação (D_e) encontrada para o primeiro estado excitado do SiF^+ foi de $17\ 947\ \text{cm}^{-1}$, valor que superestima em $606\ \text{cm}^{-1}$ o valor encontrado por Liu *et al.* ($17\ 341\ \text{cm}^{-1}$). Observamos ainda, que o valor de D_e para o estado $1\ ^3\Pi$ da espécie SiBr^+ foi de $9\ 276\ \text{cm}^{-1}$ [24], corroborando a diminuição da estabilidade dos estados eletrônicos nos monocátions halogenados de silício à medida que descemos na série dos halogênios. Os dados comparados para o primeiro estado excitado, seguem as mesmas características que os do estado fundamental para as espécies isoeletrônicas, já discutidos nesta dissertação.

A energia de excitação eletrônica (T_e) para a transição $X\ ^1\Sigma^+ \rightarrow 1\ ^3\Sigma^+$ também diminui de $53\ 990\ \text{cm}^{-1}$ no SiF^+ para $30\ 440\ \text{cm}^{-1}$ no SiBr^+ . As configurações eletrônicas dominantes para a região de equilíbrio dos estados eletrônicos $X\ ^1\Sigma^+$ e $1\ ^3\Sigma^+$ do SiF^+ , são: $\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^2$ ($c_0 \approx 0,90$) e $\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 3\pi^1$ ($c_0 \approx 0,87$), respectivamente, e para os mesmos estados eletrônicos do SiBr^+ são: $\dots 10\sigma^2, 11\sigma^2, 5\pi^4, 12\sigma^2$ ($c_0 \approx 0,85$) e $\dots 10\sigma^2, 11\sigma^2, 5\pi^3, 12\sigma^2, 6\pi^1$ ($c_0 \approx 0,94$). Observamos que o estado eletrônico excitado $1\ ^3\Sigma^+$, no SiF^+ , é resultante da excitação de um elétron do orbital ligante 2π para o orbital antiligante 6π , enquanto que no SiBr^+ é resultante da excitação de um elétron do orbital ligante 5π , mais externo, para o orbital antiligante 6π .

A distância internuclear de equilíbrio obtida para o estado eletrônico $1\ ^3\Sigma^+$ foi de $4,543\ a_0$ ($2,404\ \text{Å}$), valor muito maior que o para o estado fundamental e primeiro excitado, $2,891\ a_0$ ($1,530\ \text{Å}$) e $2,929\ a_0$ ($1,550\ \text{Å}$), respectivamente. Atribuímos o aumento da distância internuclear de equilíbrio à configuração eletrônica dominante da região de equilíbrio do estado $1\ ^3\Sigma^+$ ser composta pelo orbital antiligante 8σ .

Como podemos observar na Figura 4.1, os demais estados ligados correlacionados ao primeiro canal de dissociação apresentam baixa estabilidade ($1\ ^3\Sigma^+, 1\ ^3\Delta, 2\ ^1\Sigma^+, 1\ ^1\Sigma^-, 1\ ^3\Sigma^-,$ e $1\ ^1\Delta$). O número de níveis vibracionais encontrados para estes estados, não foi suficiente para a resolução da equação (2.50), obtenção dos níveis $E_{v,J}$, e, consequentemente, determinação dos parâmetros espectroscópicos. No aspecto estrutural, o valor de distância internuclear de equilíbrio para estes estados eletrônicos foram de $4,704\ a_0$ ($2,489\ \text{Å}$), $4,777\ a_0$ ($2,528\ \text{Å}$), $4,817\ a_0$ ($2,549\ \text{Å}$), $4,830\ a_0$ ($2,556\ \text{Å}$) e $5,359\ a_0$ ($2,836\ \text{Å}$), respectivamente. Observamos uma tendência ao aumento da distância internuclear de equilíbrio, sobretudo para o estado $1\ ^1\Delta$, atribuindo este fato à característica antiligante que os orbitais 8σ , 6π , e 7σ passam a assumir. De acordo com as configurações listadas na Tabela 4.2, nota-se claramente que estes estados apresentam estes orbitais em suas configurações eletrônicas predominantes. Como parâmetro energético, os valores de T_e obtidos para os estados $1\ ^3\Delta, 2\ ^1\Sigma^+, 1\ ^1\Sigma^-, 1\ ^3\Sigma^-,$ e $1\ ^1\Delta$ foram $53\ 998\ \text{cm}^{-1}$, $54\ 041\ \text{cm}^{-1}$, $54\ 203\ \text{cm}^{-1}$, $54\ 250\ \text{cm}^{-1}$ e $55\ 011\ \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Com base na boa descrição dos estados que se correlacionam ao primeiro canal de dis-

sociação do SiF^+ , confirmada pela excelente concordância entre os dados desta dissertação de mestrado e dos obtidos em estudos experimentais e teóricos anteriores, discutiremos agora os dados obtidos, pela primeira vez na literatura, para os cinco estados ligados, $3^3\Pi$, $1^5\Pi$, $2^3\Sigma^-$, $4^3\Pi$ e $3^3\Sigma^+$, que se correlacionam com o segundo canal de dissociação deste cátion [$\text{Si}^+(^4P_g) + \text{F}(^2P_u)$].

O estado $3^3\Pi$, encontra-se a $77\,578\text{ cm}^{-1}$, relativamente ao estado fundamental e apresenta-se como o mais estável dos associados a este canal, como pode ser observado pela Figura 4.1. Para a energia de dissociação, o valor obtido neste estudo foi de $19\,766\text{ cm}^{-1}$. Para a distância internuclear de equilíbrio, a descrição MRCI+Q/aug-cc-pV5Z prevê um valor de $3,776\ a_0$ ($1,998\ \text{Å}$), a segunda menor entre os estados eletrônicos que se correlacionam ao segundo canal de dissociação. A configuração eletrônica dominante para a região de equilíbrio é composta por $\dots 6\sigma^2, 2\pi^4, 7\sigma^1, 3\pi^1$ ($c_0 \approx 0,89$), semelhante à do primeiro estado excitado, $1^3\Pi$. Ao analisarmos as distâncias internucleares de equilíbrio e a configuração eletrônica dominante, podemos observar que o orbital 7σ assume característica antiligante à medida que os estados eletrônicos do SiF^+ apresentam energia mais alta. Com base nessa consideração, conseguimos explicar o aumento gradativo de R_e , mesmo para os estados em que os orbitais antiligantes 8σ e 6π não participam da configuração eletrônica dominante, a exemplo do $4^3\Pi$, cujo valor encontrado para R_e foi de $4,012\ a_0$ ($2,123\ \text{Å}$).

A menor distância internuclear de equilíbrio encontrada para os estados que se correlacionam com o segundo canal foi de $3,769\ a_0$ ($1,994\ \text{Å}$), relativo ao estado eletrônico $2^3\Sigma^-$. A configuração eletrônica dominante da região de equilíbrio é descrita por $\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 6\pi^1$ ($c_0 \approx 0,67$) e $\dots 6\sigma^2, 2\pi^3, 7\sigma^2, 3\pi^1$ ($0,33$). A frequência vibracional harmônica para o estado $3^3\Pi$ foi de $1\,032\text{ cm}^{-1}$ e com uma constante anarmônica ($\omega_e x_e$) de $4,83\text{ cm}^{-1}$. Para os demais estados ligados que se correlacionam com o segundo canal, $1^5\Pi$, $2^3\Sigma^-$ e $4^3\Pi$, nossa descrição MRCI+Q/aug-cc-pV5Z prevê os valores para a frequência vibracional harmônica de 389 cm^{-1} , 498 cm^{-1} e 289 cm^{-1} , respectivamente.

As energias de excitação eletrônica (T_e) para os estados $1^5\Pi$, $2^3\Sigma^-$, $4^3\Pi$ e $3^3\Sigma^+$ foram de $90\,249\text{ cm}^{-1}$, $93\,041\text{ cm}^{-1}$, $93\,662\text{ cm}^{-1}$ e $94\,693\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. As energias

de dissociação (D_e) para os mesmos estados eletrônicos foram de $7\,096\text{ cm}^{-1}$, $4\,304\text{ cm}^{-1}$, $4\,239\text{ cm}^{-1}$ e $2\,652\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, indicando que, embora os estados ligados que se correlacionam com segundo canal estejam num nível energético comparativamente alto, são relativamente estáveis, sobretudo o estado eletrônico $3\ ^3\Pi$ ($D_e = 19\,766\text{ cm}^{-1}$). É importante ressaltar ainda, que o estado eletrônico $1\ ^5\Pi$ é o único estado quinteto energeticamente estável.

Os espaçamentos vibracionais obtidos nesta descrição são apresentados na Tabela 4.4. Estes valores foram utilizados para a obtenção das constantes espectroscópicas, a partir da equação (2.55). As constantes rotacionais B_v , calculadas a partir da equação (2.56), são apresentadas na Tabela 4.5.

A Figura 4.2 apresenta a função do momento de dipolo $[\mu(R)]$ em termos da distância internuclear para alguns estados eletrônicos ($\Lambda + S$) selecionados do SiF^+ .

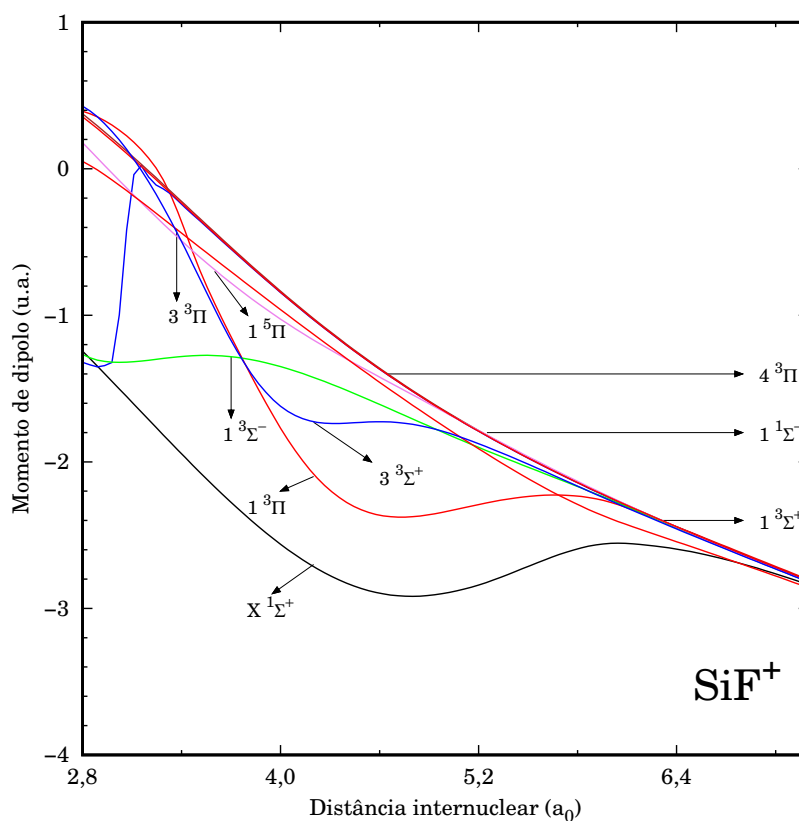


Figura 4.2: Função de momento de dipolo para os estados eletrônicos singleto, tripleto e quinteto ($\Lambda + S$) da espécie SiF^+ .

Tabela 4.4: Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ (em cm^{-1}) e energia de ponto zero (E_0), obtidos no nível MRCI/aug-cc-pV5Z, para os estados eletrônicos que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do SiF^+ .

v	Estado $\Lambda + S$												
	X $1\Sigma^+$	$1^3\Pi$	$1^3\Sigma^+$	$1^3\Delta$	$2^1\Sigma^+$	$1^1\Sigma^-$	$1^3\Sigma^-$	$1^1\Delta$	$3^3\Pi$	$1^5\Pi$	$2^3\Sigma^-$	$4^3\Pi$	$3^3\Sigma^+$
0	1 034	969	479	146	143	135	132	221	657	379	473	278	479
1	1 024	956	440	141	131				655	369	445	269	440
2	1 014	942	394						653	359	420	259	
3	1 005	928							650	349	394	249	
4	995	913							647	338	369	239	
5	986	898							643	328	343		
6	976	882							638	317	318		
7	967	865							632	306	291		
8	958	848							624	295	264		
9	949	829							616	284	236		
10	940	810							608	273	204		
E_0	518	473	237	76	74	71	68	123	317	192	247	142	237

Tabela 4.5: Constantes rotacionais B_v (em cm^{-1}), obtidas no nível MRCI/aug-cc-pV5Z, para os estados eletrônicos que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do SiF^+ .

v	Estado $\Lambda + S$												
	X $^1\Sigma^+$	1 $^3\Pi$	1 $^3\Sigma^+$	1 $^3\Delta$	2 $^1\Sigma^+$	1 $^1\Sigma^-$	1 $^3\Sigma^-$	1 $^1\Delta$	3 $^3\Pi$	1 $^5\Pi$	2 $^3\Sigma^-$	4 $^3\Pi$	3 $^3\Sigma^+$
0	0,6332	0,6168	0,3407	0,2370	0,2302	0,2258	0,2244	0,2031	0,3729	0,3685	0,4962	0,3272	0,3407
1	0,6286	0,6114	0,3335	0,2305	0,2232	0,2181	0,2174	0,1959	0,3720	0,3629	0,4833	0,3207	0,3335
2	0,6239	0,6060	0,3248	0,2249	0,2129				0,3708	0,3571	0,4702	0,3140	0,3248
3	0,6193	0,6005	0,3135						0,3693	0,3513	0,4569	0,3073	
4	0,6147	0,5949							0,3676	0,3453	0,4432	0,3005	
5	0,6101	0,5892							0,3656	0,3392	0,4290	0,2936	
6	0,6010	0,5833							0,3634	0,3330	0,4144		
7	0,5966	0,5773							0,3613	0,3267	0,3989		
8	0,5921	0,5711							0,3592	0,3202	0,3825		
9	0,5877	0,5646							0,3569	0,3136	0,3650		
10	0,5833	0,5578							0,3547	0,3068	0,3453		

A origem para o sistema foi definida como sendo o centro de massas. Observamos que, o padrão apresentado é comum às espécies catiônicas, tendendo a um valor diferente de zero a distâncias internucleares maiores que a de equilíbrio. Este comportamento também pode ser observado em outros sistemas catiônicos conforme descrito na literatura [92]. Para o estado fundamental é possível observar um comportamento linear em função da distância internuclear até aproximadamente $4,0 a_0$. Na região de equilíbrio foi encontrado um valor de $-1,20$ u.a. ($-3,05$ D) com polaridade negativa no átomo de flúor, $\text{Si}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$. Este resultado apresenta-se em boa concordância com os obtidos por Peterson e colaboradores [37], no nível de cálculo CISD/6-31G ($-3,43$ D). Para os estados excitados $1^3\Pi$ e $3^3\Sigma^+$ é observada a mesma polaridade, $\text{Si}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$, entre $2,8 a_0$ e $4,0 a_0$. Observamos suaves inflexões nas curvas para os estados $X^1\Sigma$, $1^3\Pi$ e $3^3\Sigma^+$, entre $4,0 a_0$ e $5,2 a_0$, indicando que o silício passa a concentrar os elétrons da ligação em torno de si, invertendo a polaridade da espécie, $\text{Si}^{\delta-}\text{F}^{\delta+}$. Na região após $5,2 a_0$, as curvas para estes mesmo estados apresentam outra inflexão, indicando uma nova inversão no sentido do vetor momento de dipolo, devido ao deslocamento da densidade eletrônica para o átomo de flúor e, portanto, o silício passa a assumir, novamente, uma deficiência eletrônica, $\text{Si}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$, tal como esperado para justificar a dissociação, em ambos os canais, nos fragmentos Si^+ e F .

A função do momento de dipolo para o estado $1^3\Sigma^-$, apresenta uma inflexão em torno de $3,4 a_0$, indicando uma alteração no sentido do vetor momento de dipolo. A mudança brusca observada para a curva do estado $1^3\Sigma^+$, se deve ao cruzamento evitado observado entre as curvas $1^3\Sigma^+$ e $2^3\Sigma^+$, (Figura 4.1). Após o valor de $3,4 a_0$, a curva para o estado $1^3\Sigma^-$ apresenta comportamento linear e seguem a mesma tendência que os demais estados, mostrando que a densidade eletrônica passa a ser concentrada no átomo de flúor, $\text{Si}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$. As curvas dos demais estados ligados apresentam um comportamento linear do momento de dipolo em função da distância internuclear.

Para distâncias internucleares maiores que a de equilíbrio, as curvas de momento de dipolo em função da distância internuclear dos estados que se correlacionam tanto com o primeiro quanto com o segundo canal de dissociação, tendem para um mesmo valor. Esta observação corrobora a validade dos dados, uma vez que, para ambos os canais, o SiF^+ é

dissociado nos fragmentos Si^+ e F .

Com o objetivo de complementar a descrição da espécie SiF^+ , neste estudo, uma análise dos parâmetros estruturais e espectroscópicos foi realizada considerando efeitos de correlação dos elétrons do caroço e da valência para o estado fundamental, utilizando a aproximação CCSD(T), juntamente com o conjunto de bases consistentes na correlação do tipo aug-cc-pwCV n Z, em que $n = \text{D, T, Q e 5}$, seguido de uma extrapolação para o limite de base completa (CBS), de acordo com a equação (2.50). Estes dados estão listados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Convergência dos parâmetros R_e e ω_e (em a_0 e cm^{-1}) para as séries dos conjuntos de bases aug-cc-pwCV n Z ($n = \text{D, T, Q e 5}$) para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, obtidos pelo método CCSD(T). Os valores MRCI/aug-cc-pV5Z também estão listados. Os resultados extrapolados foram obtidos através da Equação (2.50).

Método/Base	ω_e	R_e
aug-cc-pwCVDZ	958	2,971
aug-cc-pwCVTZ	1 041	2,952
aug-cc-pwCVQZ	1 049	2,935
aug-cc-pwCV5Z	1 049	2,895
CBS $_{D-Q}$	1 051	2,897
CBS $_{T-5}$	1 050	2,893
MRCI/aug-cc-pV5Z	1 043	2,891

Nossa descrição CCSD(T), correlacionando todos os elétrons do sistema, indicam uma convergência para os valores de distância internuclear de equilíbrio de $2,895 a_0$, e $1\,047 \text{ cm}^{-1}$ para a frequência vibracional harmônica. Comparativamente, o valor para a distância internuclear de equilíbrio obtida no nível CCSD(T)/aug-cc-pwCV5Z superestima em $0,004 a_0$ o nosso resultado MRCI/aug-cc-pV5Z. De forma análoga, a frequência vibracional harmônica obtida pela metodologia CCSD(T)/aug-cc-pwCV5Z é apenas 4 cm^{-1} maior do que o resultado que encontramos no nível de cálculo MRCI/aug-cc-pV5Z. Observamos

que, o efeito da correlação dos elétrons de valência com os do caroço, diminui o valor da distância internuclear de equilíbrio em relação ao obtido no cálculo considerando apenas a correlação dos elétrons da valência ($2,906 a_0$) e, aumenta a frequência vibracional harmônica em apenas 1 cm^{-1} . Notamos ainda que, a frequência vibracional harmônica obtida no nível CCSD(T)/CBS $_{T-5}$ superestima em apenas 3 cm^{-1} o valor experimental de $1\ 050 \text{ cm}^{-1}$.

4.2 Efeitos da inclusão do acoplamento Spin-Órbita

As curvas de energia potencial para os estados eletrônicos Ω , que resultam da inclusão do efeito de acoplamento spin-órbita, obtidas no nível de teoria MRCI+Q/aug-cc-pV5Z, estão ilustradas na Figura 4.3. Obtivemos os parâmetros energéticos, estruturais e espectroscópicos dos estados fundamental e dos quatro primeiros excitados, estes últimos que são desdobrados do estado não relativístico $1\ ^3\Pi$. Estes dados são apresentados na Tabela 4.7. Os demais estados foram plotados em segundo plano.

A distância internuclear de equilíbrio obtida para o estado fundamental, $X\ ^1\Sigma_{0+}^+$, quando é considerado o efeito de acoplamento spin-órbita, foi de $2,895 a_0$ ($1,532 \text{ \AA}$), não apresentando diferença significativa da obtida para o estado fundamental não relativístico [$2,891 a_0$ ($1,530 \text{ \AA}$)]. De modo análogo, o valor da frequência vibracional harmônica para o estado fundamental foi de $1\ 045 \text{ cm}^{-1}$, valor semelhante ao obtido para o estado não relativístico $X\ ^1\Sigma^+$. A frequência vibracional harmônica obtida nesta dissertação para o estado $X\ ^1\Sigma_{0+}^+$, subestima em apenas 5 cm^{-1} o valor experimental de $1\ 050 \text{ cm}^{-1}$, aproximando-se ainda mais do resultado empírico, comparativamente ao obtido por Liu e colaboradores.

Pela análise da Figura 4.3 e da Tabela 4.7, podemos notar claramente que o estado eletrônico excitado $1\ ^3\Pi$ é desdobrado em $1_1\ ^3\Pi_{0+}$, $1_2\ ^3\Pi_{0-}$, $1_3\ ^3\Pi_2$ e $1_4\ ^3\Pi_1$. Para estes quatro estados relativísticos os valores das distâncias internucleares de equilíbrio foram de $2,928 a_0$ ($1,549 \text{ \AA}$), aproximadamente a mesma que a do estado não relativístico $1\ ^3\Pi$ [$2,929 a_0$ ($1,550 \text{ \AA}$)]. A frequência vibracional harmônica obtida foi de 993 cm^{-1} , um pouco maior do que a obtida para o estado não relativístico, 981 cm^{-1} . Todos os valores

apresentam boa concordância com os do estudo de Liu e colaboradores e com dados obtidos experimentalmente.

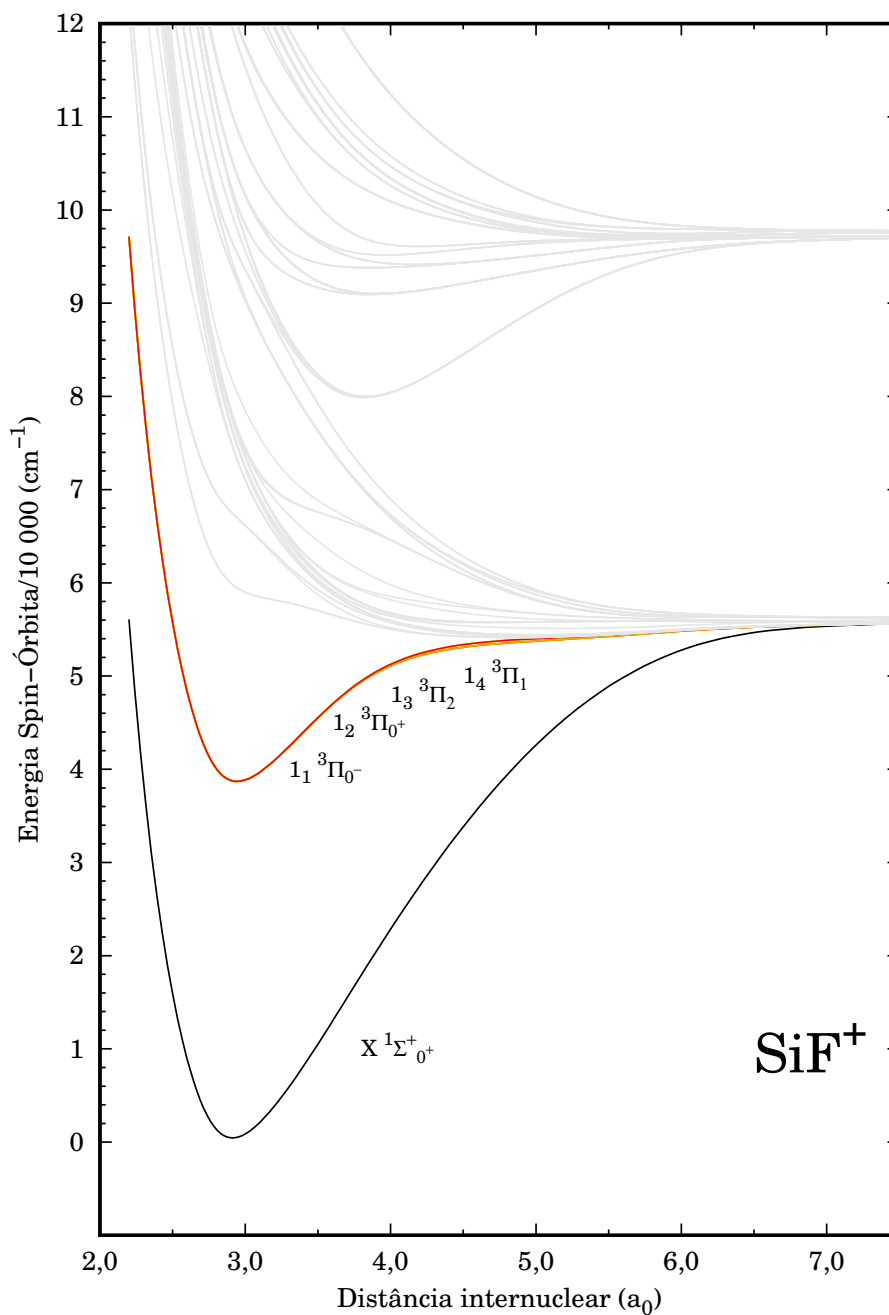


Figura 4.3: Curvas de energia potencial (CEP's) para os estados eletrônicos singleto, tripleto e quinteto (Ω), de mais baixa energia, para a espécie SiF⁺.

Tabela 4.7: Energias de excitação eletrônica (T_e), em cm^{-1} , distâncias internuclear de equilíbrio (R_e), em a_0 , energias de dissociação (D_e) e constantes rotacionais e vibracionais, todas em cm^{-1} , para os estados eletrônicos (Ω) fundamental e quatro primeiros excitados.

Estado	T_e	R_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	$\alpha_e 10^2$
X $^1\Sigma_{0+}^+$	0	2,895	56 068	1 045	4,84	0,02	0,6349	0,4630
Teo ^a		2,916	56 137	1 043	4,72		0,6330	
Exp. ^b		2,885		1050	4,95		0,6394	
Exp. ^c			56 218 ^d					
1_1 $^3\Pi_{0-}$	38 330	2,928	17 847	993	6,43	-0,06	0,6206	0,5070
Teo ^a	38 797	2,924	17 341	1 006	8,01		0,6222	
1_2 $^3\Pi_{0+}$	38 330	2,928	17 847	993	6,43	-0,06	0,6206	0,5070
Teo ^a	38 798	2,924	17 583	1 006	8,01		0,6222	
1_3 $^3\Pi_2$	38 330	2,928	17 847	993	6,43	-0,06	0,6206	0,5070
Teo ^a	38 997	2,924	17 180	1 005	8,03		0,6221	
1_4 $^3\Pi_1$	38 330	2,928	17 847	993	6,43	-0,06	0,6206	0,5070
Teo ^a	38 897	2,924	17 261	1 005	8,02		0,6221	

^a Nível de teoria icMRCI/aug-cc-pV5Z Ref. [43]

^b Ref. [2]

^c Ref. [94]

^d Erro da estimativa exp. ± 484

De modo geral, uma análise comparativa entre os dados para os estados eletrônicos ($\Lambda + S$) fundamental e primeiro excitado e os estados Ω desdobrados destes, demonstrou que a inclusão dos efeitos de acoplamento spin-órbita não causou diferenças significativas nos valores dos parâmetros avaliados para os dois primeiros estados eletrônicos. Entretanto, é importante ressaltar que a inclusão deste efeito é fundamental para a descrição das transições eletrônicas nesta espécie, principalmente envolvendo os estados energéticos mais perturbados, associados ao segundo canal.

Capítulo 5

Conclusão

Neste estudo, uma descrição teórica dos estados eletrônicos de mais baixa energia da espécie SiF^+ , que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação, foram investigados no nível de teoria MRCI/aug-cc-pV5Z. Mais especificamente, foi realizada a construção das curvas de energia potencial e determinação dos parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos para estes estados eletrônicos. Uma análise comparativa dos aspectos estrutural, energético e espectroscópico dos análogos isoeletrônicos SiCl^+ e SiBr^+ , também foi realizada. Para os estados eletrônicos que se correlacionam com o segundo canal de dissociação do SiF^+ , este trabalho realizou pela primeira vez na literatura uma descrição acurada de suas propriedades. Com o objetivo de complementar a descrição, cálculos *Coupled-cluster* com excitações simples, duplas e triplas perturbativas [CCSD(T)] foram realizados para a avaliação dos efeitos de correlação de todos os elétrons do cátion SiF^+ . Neste nível de teoria, determinamos a frequência vibracional harmônica (ω_e) e a distância internuclear de equilíbrio (R_e), extrapolados para o limite de base completa, os quais foram comparados aos calculados no nível MRCI/aug-cc-pV5Z, bem como aos obtidos teórico e experimentalmente.

Por fim, realizamos a inclusão do efeito de acoplamento spin-órbita e, a determinação dos parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos dos estados $X^1\Sigma_{0+}^+$, $1_1^3\Pi_{0+}$, $1_2^3\Pi_{0-}$, $1_3^3\Pi_2$ e $1_4^3\Pi_1$. Como perspectiva futura, realizamos a exploração dos momentos de transição e determinação dos fatores de Franck–Condon e dos coeficientes de Einstein para os estados Ω , a serem incluídos neste estudo. Esperamos também que a descrição

deste estudo sirva de guia para futuras caracterizações experimentais, principalmente dos estados associados ao segundo canal de dissociação.

Referências Bibliográficas

- [1] G. GAMOW, *Physical Review* **70**, 572 (1946).
- [2] R. PETRMICHL, K. PETERSON e R. C. WOODS, *ChemInform* **20** (1989).
- [3] J. CHENG, M. A. SHOFFNER, G. E. HVICHIA, L. J. KRICKA e P. WILDING, *Nucleic Acids Research* **24**, 380 (1996).
- [4] R. PANTOJA, D. SIGG, R. BLUNCK, F. BEZANILLA e J. R. HEATH, *Biophysical Journal* **81**, 2389 (2001).
- [5] M. A. SHOFFNER, J. CHENG, G. E. HVICHIA, L. J. KRICKA e P. WILDING, *Nucleic Acids Research* **24**, 375 (1996).
- [6] D. K. SCHRODER e J. A. BABCOCK, *Journal of Applied Physics* **94**, 1 (2003).
- [7] A. M. PORTIS, A. F. KIP, C. KITTEL e W. H. BRATTAIN, *Physical Review* **90**, 988 (1953).
- [8] S. A. DAYEH, J. WANG, N. LI, J. Y. HUANG, A. V. GIN e S. T. PICRAUX, *Nano Letters* **11**, 4200 (2011).
- [9] K. E. BEAN e P. S. GLEIM, *Proceedings of the IEEE* **57**, 1469 (1969).
- [10] M. P. STEWART e J. M. BURIK, *Advanced Materials* **12**, 859 (2000).
- [11] H. McCONNELL, J. OWICKI, J. PARCE, D. MILLER, G. BAXTER, H. WADA e S. PITCHFORD, *Science* **257**, 1906 (1992).

- [12] T. IKEDA, Y. SHIONOIRI, T. ATSUMI, A. ISHIKAWA, H. MIYAKE, Y. KUROKAWA, K. KATO, J. KOYAMA, S. YAMAZAKI, K. MIYATA, T. MATSUO, T. NAGAI, Y. HIRAYAMA, Y. KUBOTA, T. MURAMATSU e M. KATAYAMA, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **35**, 860 (2004).
- [13] A. ISTRATOV, H. HIESLMAIR e E. WEBER, *Applied Physics A* **70**, 489 (2000).
- [14] R. ROSENBERG, D. C. EDELSTEIN, C.-K. HU e K. P. RODBELL, *Annual Review of Materials Science* **30**, 229 (2000).
- [15] R. W. KEYES, *Proceedings of the IEEE* **89**, 227 (2001).
- [16] J. N. BURGHARTZ, M. SOYUER e K. A. JENKINS, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **44**, 100 (1996).
- [17] L. CANHAM, T. COX, A. LONI e A. SIMONS, *Applied Surface Science* **102**, 436 (1996), Proceedings of the International Symposium on Si Heterostructures: From Physics to Devices.
- [18] M. SOUBRA, J. CYGLER e G. MACKAY, *Medical Physics* **21**, 567 (1994).
- [19] M. WITTMER, *Applied Physics Letters* **37**, 540 (1980).
- [20] R. N. DOMINEY, N. S. LEWIS, J. A. BRUCE, D. C. BOOKBINDER e M. S. WRIGHTON, *Journal of the American Chemical Society* **104**, 467 (1982).
- [21] K. ACHARYYA e E. HERBST, Fluorine and Chlorine Chemistry in the Interstellar Medium, in *42nd COSPAR Scientific Assembly*, volume 42 of *COSPAR Meeting*, pp. 5–18, 2018.
- [22] W. P. G., *NASA Astrophysics Data System* **138**, 778 (1963).
- [23] I. A. LINS, A. R. BELINASSI, F. R. ORNELLAS e T. V. ALVES, *Chemical Physics Letters* **682**, 108 (2017).
- [24] D.-H. SHI, Q. LIU, W. YU, J. SUN e Z. ZHU, *The European Physical Journal D* **68**, 131 (2014).

- [25] W. FAN, Z. LIU e P. DAVIES, *Journal of Molecular Spectroscopy* **191**, 98 (1998).
- [26] N. KALTSOYANNIS e S. D. PRICE, *Chemical Physics Letters* **313**, 679 (1999).
- [27] P. CHAMPKIN, N. KALTSOYANNIS e S. D. PRICE, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **172**, 57 (1998).
- [28] J. HRUŠÁK, Z. HERMAN e S. IWATA, *International Journal of Mass Spectrometry* **192**, 165 (1999).
- [29] E. P. LEE, J. M. DYKE e T. G. WRIGHT, *Chemical Physics Letters* **326**, 143 (2000).
- [30] Y.-J. WU, H.-F. CHEN, S.-L. CHOU, M.-Y. LIN e B.-M. CHENG, *Chemical Physics Letters* **497**, 12 (2010).
- [31] J. DYKE, N. HOOPER e A. MORRIS, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **119**, 49 (2001).
- [32] N. INOSTROZA, J. LETELIER, M. SENENT e P. FUENTEALBA, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **71**, 798 (2008).
- [33] T. C. EHLERT e J. L. MARGRAVE, *The Journal of Chemical Physics* **41**, 1066 (1964).
- [34] J. ROBBE, *Journal of Molecular Spectroscopy* **112**, 223 (1985).
- [35] S. KARNA e F. GREIN, *Journal of Molecular Spectroscopy* **122**, 28 (1987).
- [36] B. GARRISON e W. GODDARD, *Chemical Physics* **87**, 1307 (1987).
- [37] K. A. PETERSON e R. C. WOODS, *The Journal of Chemical Physics* **89**, 4929 (1988).
- [38] K. A. PETERSON, R. C. WOODS, P. ROSMUS e H. WERNER, *The Journal of Chemical Physics* **93**, 1889 (1990).
- [39] F. B. VAN DUIJNEVELDT, *IBM Reserch Report* , 945 (1971).

- [40] H. R. PARTRIDGE, *NASA Technical Memorandum*, 89449 (1989).
- [41] R. R. REDDY, T. V. R. RAO e R. VISWANATH, *Astrophysics and Space Science* **189**, 29 (1992).
- [42] H. BREDOHL, J. BRETON, I. DUBOIS, J. ESTEVA, D. MACAU-HERCOT e F. REMY, *Journal of Molecular Spectroscopy* **195**, 281 (1999).
- [43] K. LIU e W. BIAN, *Journal of computational chemistry* **29**, 256 (2008).
- [44] B. SUTCLIFFE, The Nuclear Motion Problem in Molecular Physics, volume 28 of *Advances in Quantum Chemistry*, pp. 65–80, Academic Press, 1997.
- [45] N. H. MORGON e K. R. COUTINHO, *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, Editora Livraria da Física, 2007.
- [46] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley; Sons, Inc., USA, 2006.
- [47] W. PAULI, *Physical Review* **58**, 716 (1940).
- [48] A. SZABO e N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, first edição, 1996.
- [49] C. C. J. ROOTHAAN, *Reviews of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [50] G. G. HALL e J. E. LENNARD-JONES, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **205**, 357 (1951).
- [51] T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007 (1989).
- [52] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING e R. J. HARRISON, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, 1992.
- [53] O. V. GRITSENKO, R. VAN MEER e K. PERNAL, *Chemical Physics Letters* **716**, 227 (2019).

- [54] M. C. BOWMAN, B. ZHANG, W. J. MORGAN e H. F. S. III, *Molecular Physics* **117**, 1069 (2019).
- [55] A. J. C. VARANDAS, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 22084 (2018).
- [56] J. A. MONTGOMERY, M. J. FRISCH, J. W. OCHTERSKI e G. A. PETERSSON, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 2822 (1999).
- [57] G. A. PETERSSON e M. A. AL-LAHAM, *The Journal of Chemical Physics* **94**, 6081 (1991).
- [58] G. A. PETERSSON, T. G. TENSFELDT e J. A. MONTGOMERY, *The Journal of Chemical Physics* **94**, 6091 (1991).
- [59] M. REMKO, K. R. LIEDL e B. M. RODE, *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 771 (1998).
- [60] J. A. MONTGOMERY, J. W. OCHTERSKI e G. A. PETERSSON, *The Journal of Chemical Physics* **101**, 5900 (1994).
- [61] J. A. MONTGOMERY, M. J. FRISCH, J. W. OCHTERSKI e G. A. PETERSSON, *The Journal of Chemical Physics* **112**, 6532 (2000).
- [62] T. KUPKA, M. STACHÓW, M. NIERADKA, J. KAMINSKY, T. PLUTA e S. P. A. SAUER, *Magnetic Resonance in Chemistry* **49**, 231 (2011).
- [63] G. A. PETERSSON, D. K. MALICK, W. G. WILSON, J. W. OCHTERSKI, J. A. MONTGOMERY e M. J. FRISCH, *The Journal of Chemical Physics* **109**, 10570 (1998).
- [64] K. A. PETERSON, D. E. WOON e T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 7410 (1994).
- [65] K. A. PETERSON, R. A. KENDALL e T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **99**, 9790 (1993).
- [66] D. E. WOON e T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **99**, 1914 (1993).

- [67] K. A. PETERSON, R. A. KENDALL e T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **99**, 1930 (1993).
- [68] F. COESTER, *Nuclear Physics* **7**, 421 (1958).
- [69] F. COESTER e H. KÜMMEL, *Nuclear Physics* **9**, 225 (1958).
- [70] J. ČÍŽEK, *The Journal of Chemical Physics* **45**, 4256 (1966).
- [71] L. CHENG, J. GAUSS, B. RUSCIC, P. B. ARMENTROUT e J. F. STANTON, *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 1044 (2017), PMID: 28080054.
- [72] M. E. HARDING, T. METZROTH, J. GAUSS e A. A. AUER, *Journal of Chemical Theory and Computation* **4**, 64 (2008), PMID: 26619980.
- [73] J. GAUSS e J. F. STANTON, *Chemical Physics Letters* **276**, 70 (1997).
- [74] P. HOBZA, H. L. SELZLE e E. W. SCHLAG, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 18790 (1996).
- [75] D. R. HARTREE, W. HARTREE e B. SWIRLES, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **238**, 229 (1939).
- [76] G. DAS e A. C. WAHL, *The Journal of Chemical Physics* **44**, 87 (1966).
- [77] H. WERNER e P. J. KNOWLES, *The Journal of Chemical Physics* **82**, 5053 (1985).
- [78] P. J. KNOWLES e H.-J. WERNER, *Chemical Physics Letters* **115**, 259 (1985).
- [79] H. WERNER e W. MEYER, *The Journal of Chemical Physics* **73**, 2342 (1980).
- [80] H. WERNER e W. MEYER, *The Journal of Chemical Physics* **74**, 5794 (1981).
- [81] P. J. KNOWLES e H.-J. WERNER, *Chemical Physics Letters* **145**, 514 (1988).
- [82] H. WERNER e P. J. KNOWLES, *The Journal of Chemical Physics* **89**, 5803 (1988).

- [83] P. A. M. DIRAC e R. H. FOWLER, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **117**, 610 (1928).
- [84] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure - I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. VAN NOSTRAND COMPANY, Inc.
- [85] W. C. MARTIN e R. ZALUBAS, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **12**, 323 (1983).
- [86] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, W. GYÖRFFY, D. KATS, T. KORONA, R. LINDH, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, K. R. SHAMASUNDAR, T. B. ADLER, R. D. AMOS, S. J. BENNIE, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPEL, A. HESSELMANN, G. HETZER, T. HRENAR, G. JANSEN, C. KÖPPL, S. J. R. LEE, Y. LIU, A. W. LLOYD, Q. MA, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. MCNICHOLAS, W. MEYER, T. F. MILLER III, M. E. MURA, A. NICKLASS, D. P. O'NEILL, P. PALMIERI, D. PENG, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, T. SHIOZAKI, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON, M. WANG e M. WELBORN, MOLPRO, versão 2010.1, um pacote de programas ab initio, 2010, veja <https://www.molpro.net/info/2010.1/doc/manual.pdf>.
- [87] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING e R. J. HARRISON, *The Journal of Chemical Physics* **96**, 6796 (1992).
- [88] K. E. YOUSAF e K. A. PETERSON, *Chemical Physics Letters* **476**, 303 (2009).
- [89] R. J. L. ROY, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **186**, 167 (2017).
- [90] J. C. B. DE LIMA, T. V. ALVES, A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO e F. R. ORNELLAS, *Chemical Physics Letters* **623**, 22 (2015).

- [91] A. P. DE LIMA BATISTA, A. G. DE OLIVEIRA-FILHO e F. R. ORNELLAS, *Computational and Theoretical Chemistry* **1064**, 56 (2015).
- [92] L. GONÇALVES DOS SANTOS, A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO e F. R. ORNELLAS, *The Journal of Chemical Physics* **142**, 024316 (2015).
- [93] K. A. PETERSON e T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **117**, 10548 (2002).
- [94] E. R. FISHER, B. L. KICKEL e P. B. ARMENTROUT, *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 10204 (1993).
- [95] C. REID, *Chemical Physics* **210**, 501 (1996).