

**ESTUDO TEÓRICO DAS ESPÉCIES
HETEROBIMETÁLICAS LaGa, CeGa,
EuGa E YbGa EM FASE GASOSA**

Maicon Pierre Lourenço

Maicon Pierre Lourenço

**ESTUDO TEÓRICO DAS ESPÉCIES
HETEROBIMETÁLICAS LaGa, CeGa, EuGa E YbGa
EM FASE GASOSA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2009

*Este trabalho é dedicado ao meu pai
Pedro Donizete e ao meu irmão Bruno Jeferson.*

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Amary Cesar pela orientação, conhecimento compartilhado, discussões e, além de tudo, pela amizade.
- Sou completamente grato ao professor Ricardo José Alves pelo apoio e compreensão.
- Ao meu pai Pedro Donizete Aladim Lourenço e irmão Bruno Jeferson Lourenço, pelo carinho, apoio e incentivo.
- Aos amigos do departamento de química da UFMG: Jarbas, Freddy, Daniel, Priscila, Luan, Marcos pela amizade, companheirismo e discussões sobre ciência e assuntos afins.
- A todos os meus amigos e familiares que conviveram comigo nesse tempo de estudo e que compartilharam comigo algumas experiências.
- Agradeço a todos que de algum modo contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.
- Ao CNPq pela bolsa de mestrado.*

*O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ACRÔNIMOS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 Introdução	1
2 Base teórica	4
2.1 Métodos Teóricos de Cálculo de Estruturas Eletrônicas	4
2.1.1 A aproximação de Born–Oppenheimer	4
2.1.2 Método Hartree-Fock	6
2.2 Métodos de Correlação Eletrônica	10
2.2.1 Método de Interação de Configurações CI	11
2.2.2 Método Multiconfiguracional SCF	11
2.2.3 Método Multi-referencial MRCI	12
2.2.4 Método NEVPT2	13
2.3 Métodos Relativísticos	14
2.3.1 Equação Quântica Relativística em Quatro Componentes	14
2.3.2 O Hamiltoniano Relativístico Multi-eletrônico	16
2.3.3 A Equação de Pauli	19
2.3.4 Pseudopotencial	21
2.3.5 Pseudopotencial Relativístico	24
2.4 Cálculo das Propriedades Espectroscópicas e Elétricas Moleculares	26
2.4.1 Propriedades Espectroscópicas	26
2.4.2 Propriedades Elétricas	27

3	Cálculos Hartree-Fock das Espécies Heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb)	30
3.1	Detalhes Computacionais	30
3.2	Resultados	33
3.2.1	Resultados LaGa	33
3.2.2	Resultados CeGa	34
3.2.3	Resultados EuGa	39
3.2.4	Resultados YbGa	44
3.3	Discussão	47
4	Cálculos Correlacionados das Espécies Heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb)	53
4.1	Detalhes Computacionais	53
4.2	Resultados	54
4.2.1	Resultados LaGa	54
4.2.2	Resultados CeGa	58
4.2.3	Resultados EuGa	63
4.2.4	Resultados YbGa	68
4.3	Comparação com Resultados Experimentais Úteis	72
4.4	Discussão	74
5	Correções Relativísticas Massa-velocidade e Darwin nas Espécies Heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb)	79
5.1	Detalhes Computacionais	79
5.2	Resultados	80
5.3	Discussão	81
6	Conclusões e Perspectivas	87
A	Uso de Simetria	88
A.1	Uso de Simetria	88
A.1.1	Notação Referente a Simetria C_{2v} Utilizada para Construir o Espaço de Orbitais	90
B	Função de Onda Multiconfiguracional	92
	Referências Bibliográficas	105

LISTA DE FIGURAS

2.1	Desenho ilustrando as propriedades espectroscópicas: energia de excitação T_e para os estados S_n ($n=0, 1, 2$), distância internuclear de equilíbrio R_0 , energia de dissociação de equilíbrio D_e e a energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero D_0	28
3.1	Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie LaGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1	35
3.2	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie LaGa. Cálculo Hartree-Fock.	37
3.3	Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie CeGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1	38
3.4	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie CeGa. Cálculo Hartree-Fock.	41
3.5	Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie EuGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1	42
3.6	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie EuGa. Cálculo Hartree-Fock.	43
3.7	Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie YbGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1	49
3.8	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie YbGa. Cálculo Hartree-Fock.	50
4.1	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie LaGa. Cálculo MCSCF	56
4.2	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie LaGa. Cálculo NEVPT2	59
4.3	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie CeGa. Cálculo MCSCF.	61

4.4	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie CeGa. Cálculo NEVPT2	63
4.5	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie EuGa. Cálculo MCSCF.	65
4.6	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie EuGa. Cálculo NEVPT2	67
4.7	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie YbGa. Cálculo MCSCF.	70
4.8	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie YbGa. Cálculo NEVPT2	72
5.1	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie LaGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.	81
5.2	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie CeGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.	82
5.3	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie EuGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.	83
5.4	Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie YbGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.	84

LISTA DE TABELAS

3.1	Funções de bases atômicas primitivas e contraídas e pseudopotenciais. Q é o número de elétrons no caroço.	31
3.2	Espaço de orbitais inativos (parêntese) e ativos (colchete) e o número de elétrons no espaço ativo dos estados eletrônicos das espécies LnGa(Ln= La, Ce, Eu, Yb) utilizados nos cálculos Hartree-Fock. Estado de referência X^5A_2 , configuração: $(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$. . .	32
3.3	Número atômico e configuração eletrônica dos lantanídeos.	33
3.4	Configuração eletrônica dos elementos La, Ce, Eu, Yb e Ga escrita na forma da simetria $C_{\infty v}$ e C_{2v}	33
3.5	Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em 3,0 Å (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie LaGa.	36
3.6	Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å ³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos Hartree-Fock da espécie LaGa.	39
3.7	Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em 3,0 Å (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie CeGa.	40
3.8	Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å ³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos Hartree-Fock da espécie CeGa.	44

3.9	Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie EuGa.	45
3.10	Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos Hartree-Fock da espécie EuGa.	46
3.11	Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie YbGa.	48
3.12	Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculo Hartree-Fock da espécie YbGa.	51
3.13	Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos Hartree-Fock das espécies heterobimetálicas LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb).	52
4.1	Espaço de orbitais inativos (parêntese) e ativos (colchete), número de elétrons (NE) no espaço ativo dos estados eletrônicos das espécies LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb) utilizados nos cálculos MCSCF e NEVPT2. Estado de referência X^5A_2 , configuração: $(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	55
4.2	Estado eletrônico, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie LaGa.	57
4.3	Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie LaGa.	60

- 4.4 Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie CeGa. . . . 62
- 4.5 Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D), polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie CeGa. . . . 64
- 4.6 Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie EuGa. . . . 66
- 4.7 Estados eletrônicos, espaço ativo, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie EuGa. . . . 68
- 4.8 Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio T_e (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie YbGa. . 71
- 4.9 Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie YbGa. . . 73
- 4.10 Energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero D_o (eV) e a constante vibracional harmônica ω_e (cm⁻¹) e não harmônica $\omega_e x_e$ (cm⁻¹) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos NEVPT2 das espécies heterobimetálicas LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb). 75

4.11	Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å ³) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos Hartree-Fock das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb).	77
4.12	Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å ³) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos MCSCF das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb).	78
4.13	Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D), polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å ³) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos NEVPT2 das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb).	78
5.1	Estado eletrônico, autovalor do operador Darwin (eV), autovalor do operador massa-velocidade MV (eV), valor da Energia Total Corrigida ETC (eV) e o percentual da contribuição massa-velocidade e Darwin %MVD em 3,0 Å.	85
5.2	Estado eletrônico, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculo MCSCF das espécies LnGa. Os efeitos relativísticos (correção de massa-velocidade e Darwin) são comparados com os resultados dos cálculos não relativísticos.	86
A.1	Tabela de multiplicação do grupo C_{2v}	89
A.2	Tabela de caracteres do grupo C_{2v}	89
A.3	Tabela do produto direto do grupo C_{2v}	89
A.4	Orbitais formados por simetria do grupo C_{2v} . Relação entre a combinação dos orbitais atômicos OA e os tipos de simetria do grupo $C_{\infty v}$ e C_{2v}	90
B.1	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos simpletos e tripletos da espécie LaGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	93

B.2	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie LaGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	94
B.3	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie LaGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	95
B.4	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos simpletos e tripletos da espécie CeGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	96
B.5	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie CeGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	97
B.6	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie CeGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	98
B.7	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos simpletos e tripletos da espécie EuGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	99
B.8	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie EuGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	100
B.9	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie EuGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	101
B.10	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos simpletos e tripletos da espécie YbGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	102
B.11	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie YbGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	103
B.12	Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie YbGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.	104

LISTA DE ACRÔNIMOS

ROHF	Hartree-Fock restrito de camada aberta	2
MCSCF	Cálculo multiconfiguracional de alta consistência	2
NEVPT2	Teoria de perturbação de n elétrons de valência	2
RHF	Hartree-Fock restrito	8
CI	Interação de configurações	10
CC	Coupled-cluster	11
QED	Eletrodinâmica quântica	17
DHF	Dirac-Hartree-Fock	18
ECP	Pseudopotencial efetivo	21
RECP	Pseudopotencial relativístico	24
MVD	Correção massa-velocidade e Darwin	79

RESUMO

Essa dissertação trata da elucidação da estrutura eletrônica das espécies heterobimetálicas LnGa ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$) neutras e em fase gasosa usando pseudopotencial relativísticos. Os lantanídeos são de grande interesse em diferentes áreas da química: em química de coordenação, em química de organometálicos e, também, em catálise. Há uma expectativa que as espécies LnGa ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$) ativem a ligação C-H do metano com resultados melhores que aqueles apresentados pelos elementos lantanídicos individuais.

Esse trabalho foi inspirado pelos resultados da síntese dos complexos contendo um centro heterobimetálico, onde um metal é um lantanídeo e o outro é um metal de transição. Inicialmente, os cálculos foram feitos utilizando o método ROHF e MCSCF. O método NEVPT2 foi usado com o objetivo de melhorar a descrição do efeito da correlação eletrônica dos sistemas sobre investigação. As curvas de energia potencial foram obtidas, assim como as propriedades espectroscópicas e elétricas moleculares, pelos três métodos teóricos.

Os efeitos relativísticos são preponderantes para os elementos pesados, então, com o objetivo de investigar esses efeitos nas espécies heterobimetálicas LnGa , os operadores massa-velocidade e Darwin foram incluídos pelo método MCSCF. A curva de energia potencial e as propriedades espectroscópicas foram obtidas e comparadas com os resultados não relativísticos.

ABSTRACT

The current dissertation deals with the elucidation of electronic structure of gas phase neutral heterobimetallic species LnGa ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$) using relativistic effective core potentials. Lanthanides are of a great interest in different areas of chemistry: coordination chemistry, organometallic chemistry and catalysis. An expectation is that Ln-Ga species may find catalysis application as hydrocarbons CH bond activation with performance expected better than the individual lanthanide elements.

This work was inspired by results from recent synthesis of complexes containing a heterobimetallic center, where one metal is a lanthanide and the other is a transition metal. Initially, calculations were performed at ROHF and MCSCF levels for the ground state and a few excited states. The NEVPT2 correlated method was performed with the purpose of increasing the amount of dynamic correlation included in the system under investigation. Potential energy surfaces were obtained as well as some spectroscopic and electric molecular properties from these three computational methods.

The relativistic effects are important in dealing with heavy elements. In order to investigate this effects in the heterobimetallic species LnGa , the mass-velocity and Darwin operator were individually calculated at MCSCF method. The potential surfaces and the spectroscopic properties were then obtained and compared with the non-relativistic results.

CAPÍTULO 1

Introdução

Os lantanídeos são de grande interesse em diferentes áreas da química. Eles podem ser estudados na química de coordenação, na química de compostos organometálicos,¹ em catálise para investigar a ativação da ligação C–H do metano.¹⁻³ Sistemas moleculares contendo lantanídeos têm sido alvo de estudo na química teórica onde aplica-se e desenvolve-se métodos teóricos e algoritmos computacionais para resolver, aproximadamente, as equações da mecânica quântica para diferentes sistemas.^{2,4-6} Estes métodos teóricos podem ser utilizados para se investigar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas,⁵ propriedades físicas e químicas⁶ de lantanídeos. Além disso, os metais pesados (a partir do 4^o período da tabela periódica) sofrem efeitos relativísticos preponderantes devido a grande carga nuclear que atua, eletrostaticamente, sobre os elétrons mais internos. O tratamento teórico correto destes efeitos é descrito pela equação de Dirac⁷⁻⁹ (uma equação quântica relativisticamente correta). A aplicação da equação de Dirac para sistemas multieletrônicos e o desenvolvimento de métodos aproximativos (teorias) e algoritmos computacionais para resolvê-la gera um novo campo da química teórica conhecido como química quântica relativística.^{9,10}

Pouco se sabe sobre as ligações químicas envolvendo lantanídeos e outros metais de transição, porém existe na literatura informações consolidadas de ligações, simples ou múltiplas, entre metais de transição. Ligações metálicas em complexos de terras raras são pouco conhecidas devido ao fato de os orbitais 4f se encontrarem no interior do íon e serem protegidos ou blindados¹¹ pelos orbitais 5s e 5p.

O primeiro complexo heterobimetálico sintetizado apresentando uma ligação entre lantanídeo e um metal de transição foi $[(C_4H_8O)(\eta^5-C_5H_5)_2Lu-Ru(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]$.¹² Nesse composto, a ligação Lu-Ru é covalente e polarizada. A reação entre $[(\eta^5-C_5Me_5)Al]_4$ e $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ln](Ln=Eu, Yb)$, em condições específicas, produz cristais de composição $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ln(II)-Al(I)(\eta^5-C_5Me_5)](Ln=Eu, Yb)$. Esse último foi o primeiro complexo

mostrando uma ligação entre Al e um metal 4f. Cálculos DFT de estrutura eletrônica mostram que a interação entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}](\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb})$ com $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}]$ é predominantemente eletrostática com uma transferência de carga mínima ou contribuição covalente.¹³ Estudos teóricos mostraram que os orbitais HOMO do ligante $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}]$ tem um par de elétrons isolado que age como uma base de Lewis.¹¹ A coordenação desse fragmento $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}]$ com um complexo de lantanídeo pode resultar em um complexo com o centro heterobimetálico composto de um átomo de alumínio e um átomo lantanídeo.¹³

Compostos contendo ligações do tipo Ln-Ga, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu(II)}-\{\text{Ga(I)}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2]$ e $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})\text{Yb(II)}-\text{Ga(I)}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$, foram sintetizados pela reação entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ga}]$ e metallocenos divalentes de európio $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu}]$ e itérbio $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})_{1-n}]$ ¹⁴ em condições específicas. Este trabalho demonstrou pela primeira vez a coordenação de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ga}]$ com metais lantanídeos e a primeira ligação gálio(I)-lantanídeo(II). Os complexos contendo centros heterobimetálicos Ln-Ga e Ln-Al são análogos, porém, com o Al, somente complexos de composição $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln-Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb})$ foram obtidos sendo que ligantes adicionais são coordenados com complexos de Ga. Os sítios de coordenação adicionais dos complexos de Ln-Ga podem ser um resultado do maior volume atômico do Ga e, conseqüentemente, maior distância de ligação Ln-Ga.

A ligação Nd-Ga foi investigada com a síntese do complexo heterobimetálico $[\text{Nd}(\text{L}')(\text{N}'')(\mu\text{-I})_2][\text{L}'=\text{Bu}^t\text{NCH}_2\text{CH}_2\{\text{C}(\text{NCSiMe}_3\text{CHNBu}^t)\}_2; \text{N}''=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$.¹⁵ Esse estudo apresentou a primeira ligação Nd-Ga e a estrutura de um complexo que é estável tanto em solução quanto em estado sólido, em contraste com o $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln-Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb})$ que imediatamente dissocia em solução.¹⁵ A ligação Nd-Ga envolve transferência de carga de um centro mais polarizável Ga(I) para o centro Nd(III) gerando uma ligação de caráter covalente, isto faz da ligação Nd-Ga uma ligação relativamente forte.

Tendo como motivação os resultados experimentais dos complexos contendo centros heterobimetálicos, cálculos *ab initio* Hartree-Fock restrito de camada aberta (ROHF)¹⁶ e cálculos correlacionados: multiconfiguracional (MCSCF)^{10,16} e NEVPT2¹⁷⁻¹⁹ foram utilizados para elucidar as configurações eletrônicas das espécies heterobimetálicas LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb). Foram investigados as configurações eletrônicas de menor energia das espécies heterobimetálicas neutras e isoladas e de vários estados excitados. Foram obtidas as curvas de energia potencial referentes a cada estado eletrônico estudado e suas respectivas propriedades espectroscópicas: energia de excitação, distância internuclear de equilíbrio, energia de dissociação. Foram calculadas as constantes vibracionais

harmônicas e não harmônicas e a energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero para os três primeiros estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas obtidos pelo método NEVPT2. As propriedades elétricas, momento de dipolo e a polarizabilidade foram também calculadas. Finalmente as contribuições dos efeitos relativísticos, correção massa-velocidade e o efeito Darwin, foram detalhados. Todos os cálculos foram feitos utilizando pseudopotencial relativístico.^{20,21}

Os objetivos desse trabalho foram: elucidar as estruturas eletrônicas das espécies heterobimetálicas LnGa ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Eu, Yb}$) neutras e em fase gasosa utilizando o método Hartree-Fock, o método multiconfiguracional e NEVPT2; calcular as propriedades espectroscópicas e elétricas moleculares pelos diferentes métodos teóricos; investigar os efeitos das correções relativísticas massa-velocidade e Darwin nesses sistemas.

A justificativa em estudar a possível coordenação do La ($[\text{Xe}]5d^16s^2$) e do Yb ($[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$) ao Ga ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$) foi o fato de eles serem os elementos extremos da série dos lantanídeos sendo que o La não tem orbital f disponível e o Yb tem orbital f totalmente preenchido. O interesse no Ce ($[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$) foi o fato de ele ser o primeiro lantanídeo da série com orbital f. A motivação em estudar a ligação Eu–Ga foi o fato de o Ga poder doar um elétron para preencher o orbital f do Eu ($[\text{Xe}]4f^76s^2/[\text{Xe}]4f^65d^16s^2$) e assim formar uma ligação covalente. Alternativamente o Ga também poderia receber dois elétrons do Eu para estabilizar a sua configuração eletrônica semi-preenchida $4s^24p^1$.

CAPÍTULO 2

Base teórica

2.1 Métodos Teóricos de Cálculo de Estruturas Eletrônicas

2.1.1 A aproximação de Born–Oppenheimer

O Hamiltoniano molecular é descrito da seguinte forma

$$\hat{H}_{mol} = \sum_{i=1}^{N_e} T_i + \sum_{A=1}^{N_A} T_A + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_A} V_{iA} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} V_{ij} + \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{B>A}^{N_B} V_{AB}, \quad (2.1)$$

o primeiro termo é a energia cinética dos N_e elétrons, o segundo é a energia cinética dos N_N núcleos atômico, o terceiro é o potencial de atração dos N_e elétrons com os N_N núcleos, o quarto é o potencial de repulsão do(s) elétron(s) i com o(s) elétron(s) j , o quinto é o termo de repulsão do(s) núcleo(s) A e B . V é o potencial Coulombiano. O Hamiltoniano molecular atua sobre a função de onda

$$\hat{H}_{mol}\Phi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_{mol}\Phi(\vec{r}_i, \vec{R}_A), \quad (2.2)$$

em que \vec{r}_i representa a coordenada dos N_e elétrons e \vec{R}_A a coordenada dos N_A núcleos.

Sabe-se que os elétrons movimentam-se numa velocidade muito mais elevada que os núcleos em um sistema molecular. A aproximação de Born–Oppenheimer consiste em separar as coordenadas que representam o movimento eletrônico das que representam o movimento nuclear do Hamiltoniano \hat{H}_{mol} . Para isso, assume-se que a velocidade dos elétrons é muito maior que a velocidade dos núcleos. Assim, considera-se que a energia cinética dos núcleos na aproximação é nula e, conseqüentemente, o potencial

de repulsão núcleo-núcleo é parametrizado. Com essa aproximação a equação 2.2 torna

$$(\mathcal{H}_{ele} + \mathcal{H}_{nucl})\Phi_{elet}\Phi_{nucl} = (E_{ele} + E_{nucl})\Phi_{elet}\Phi_{nucl}, \quad (2.3)$$

onde

$$\Phi_{elet} = \Phi_{elet}(\vec{r}_i; \vec{R}_A), \quad \Phi_{nucl} = \Phi_{elet}(\vec{R}_A), \quad (2.4)$$

são as funções de onda que descrevem o movimento dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Φ_{elet} depende explicitamente das coordenadas eletrônicas mas depende parametricamente das coordenadas nucleares¹⁶ assim como a energia

$$E_{elet} = E_{elet}(\vec{R}_A). \quad (2.5)$$

O Hamiltoniano eletrônico é

$$\hat{H}_{elet} = \sum_{i=1}^{N_e} T_i + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_A} V_{iA} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} V_{ij}. \quad (2.6)$$

A energia total para um núcleo fixo deve também incluir a repulsão nuclear

$$E_{tot} = E_{elet} + \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{B=1}^{N_B} V_{AB}. \quad (2.7)$$

Resolvendo o problema eletrônico é possível resolver o movimento nuclear, para isso, como os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, é razoável aproximar a equação 2.6 para representar as coordenadas eletrônicas pelo valor esperado da parte eletrônica do Hamiltoniano 2.6. Então, obtém-se o Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo dos elétrons é

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{nucl} &= \sum_{A=1}^{N_A} T_A + \left\langle \sum_{i=1}^{N_e} T_i + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_A} V_{iA} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} V_{ij} \right\rangle + \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{B>A}^{N_B} V_{AB} \\ &= \sum_{A=1}^{N_A} T_A + E_{ele}(\vec{R}_A) + \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{B>A}^{N_B} V_{AB} \\ &= \sum_{A=1}^{N_A} T_A + E_{tot}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

A energia total $E_{tot}(R_A)$ provê um potencial para o movimento nuclear. A função $E_{tot}(R_A)$ constitui a curva de energia potencial. Essa função é obtida resolvendo a equação de Schroedinger eletrônica para diferentes geometrias moleculares obtendo, em cada geometria, o auto-valor. Os autovalores e as distâncias internucleares são colocadas num gráfico de modo a obter a curva de energia potencial.

Finalmente, a solução da equação de Schroedinger nuclear

$$\mathcal{H}_{nucl}\Phi_{nucl} = E\Phi_{nucl} \quad (2.9)$$

descreve a vibração, rotação e translação da molécula.

2.1.2 Método Hartree-Fock

Para sistemas atômicos contendo mais de um elétron e sistemas moleculares multieletrônicos, a equação de Schroedinger não tem solução exata e, diversos estudos foram feitos para se obter soluções aproximadas desta equação.^{10,16}

O Hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas (u.a.), para um sistema multieletrônico é:

$$\mathcal{H}_{elet} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_r^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.10)$$

A equação de Schroedinger, para um sistema multieletrônico, independente do tempo é

$$\mathcal{H}_{elet}\Phi_{elet} = E_{elet}\Phi_{elet}. \quad (2.11)$$

Φ_{elet} é a autofunção que é a solução exata da equação de Schroedinger, E é o seu autovalor (energia) exato. Como não existe solução exata para sistemas multieletrônicos, iremos considerar um sistema de partículas independentes. O hamiltoniano total para um sistema de N elétrons é igual a soma dos hamiltonianos $h(i)$ de um elétron

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i). \quad (2.12)$$

A ação do operador Hamiltoniano de uma partícula sobre a função de onda de um elétron gera a seguinte equação de autovalor

$$\hat{h}(i)\psi_j(\mathbf{x}_i) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{x}_i), \quad (2.13)$$

onde ϵ_j é a energia orbital, $\psi(\mathbf{x})$ é um spin-orbital que é representado pelo produto do orbital espacial $\phi(\mathbf{r})$ e da função de spin $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$ (dependendo das orientações do spin), \mathbf{r} e ω são as coordenadas espaciais e de spin, respectivamente, estas duas coordenadas são escritas em função de \mathbf{x} , $\mathbf{x}=(\mathbf{r},\omega)$.

A solução da equação integro-diferencial para um sistema de N partículas independentes será igual ao produto das funções de onda de um elétron (orbital). Este método é conhecido como aproximação orbital. Este consiste em escrever a função de onda de N elétrons exata Φ_{elet} como uma função de onda aproximada Ψ^{HF} . Esta função tem a forma

$$\Psi^{HF} = \psi_i(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{x}_2)\dots\psi_N(\mathbf{x}_k), \quad (2.14)$$

Ψ^{HF} é autofunção de \mathcal{H}

$$\mathcal{H}\Psi^{HF} = E\Psi^{HF}, \quad (2.15)$$

onde autovalor E é a soma das energias orbitais

$$E = \epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k. \quad (2.16)$$

O modelo de partículas independentes não descreve corretamente a natureza da distribuição eletrônica e seus estados pois não considera a repulsão entre os elétrons. Pelo princípio da exclusão de Pauli,¹⁶ a função de onda que descreve um certo estado quântico tem que ser antissimétrica. Nesse caso a melhor função de onda que descreve um sistema de N elétrons é a função de onda escrita na forma de um determinante de Slater¹⁶

$$\Psi_0 = \begin{bmatrix} \psi_i(\mathbf{x}_1) & \psi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_1) \\ \psi_i(\mathbf{x}_2) & \psi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(\mathbf{x}_N) & \psi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}.$$

A energia total E_0 para a função Ψ_0 do estado fundamental é determinada pelo valor esperado do Hamiltoniano eletrônico H^{16}

$$E_0 = \frac{\int d\mathbf{x} \Psi_0^* H \Psi_0}{\int d\mathbf{x} \Psi_0^* \Psi_0}, \quad (2.17)$$

escrevendo essas integrais na notação de Dirac temos:

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (2.18)$$

Aplicando-se a função de onda na forma de um determinante de Slater, manipulando adequadamente, obtém-se a expressão para a energia total eletrônica em função dos spin-orbitais.

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | H(1)^{core} | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle + \sum_i^N \sum_{j>i}^N [\langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle - \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_1) \rangle]. \quad (2.19)$$

Eliminando a função de spin do spin-orbital, considerando que os spins α 's e β 's podem ser representados pelo mesmo orbital espacial, obtém-se a expressão para a energia total eletrônica dependente apenas da parte radial $\phi(\mathbf{r})$. Essa aproximação é conhecida como Hartree-Fock restrito (RHF)^{10,16} e é ideal para estudar sistemas de camada fechada. A expressão para a energia total eletrônica, nesta aproximação, é

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.20)$$

onde

$$H_{ii}^{core} = \langle \phi_i(1) | H(1)^{core} | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi(1) | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} | \phi(1) \rangle$$

e

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle, K_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle,$$

H_i^{core} é o Hamiltoniano de um elétron que omite a interação do elétron descrito por ϕ_i

com outro elétron descrito por ϕ_j . O método HF é usado para obter os orbitais, iniciando com uma função base, que minimiza a integral variacional HF.

Utilizando o método variacional para minimizar a energia E_0 , obtem-se uma equação de alto valor onde o operador é não linear. Esta equação é conhecida como equação de Hartree-Fock (HF). A solução desta equação gera os orbitais ϕ_i 's ótimos que reproduz a energia total eletrônica mínima. Estes orbitais otimizados são usados para construir a função de onda Ψ_0 . A equação de HF é

$$\hat{F}\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1), \quad (2.21)$$

onde \hat{F} é o operador de Fock e $\phi_i(1)$ é o orbital espacial do elétron 1, $\phi_i(1) \equiv \phi_i(\mathbf{r}_1)$. A equação de HF é uma equação integro-diferencial, o operador \hat{F} têm a seguinte forma

$$\hat{F}(1) = \hat{H}(1)^{core} + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)], \quad (2.22)$$

\hat{J} e o operador de Coulomb

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.23)$$

e \hat{K} é o operador de troca

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2. \quad (2.24)$$

Com as devidas operações¹⁶ pode-se obter a expressão para a energia orbital

$$\epsilon_i = \hat{H}_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.25)$$

e, conseqüentemente, a expressão para a energia de HF total

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (2.26)$$

onde o último termo é a coordenada nuclear que é tratada como um parâmetro.

Ao expandir os orbitais ϕ_i 's em uma base

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b C_{si} \chi_s, \quad (2.27)$$

e substituí-los adequadamente na equação de HF, com as devidas operações algébricas,

transformamos o problema integro-diferencial, inerente à equação de HF, em um problema algébrico. A nova equação decorrente dessa expansão é conhecida como a equação de HF-Roothan:^{10,16}

$$\sum_{s=1}^b C_{si}(F_{rs} - \epsilon S_{rs}) = 0, r = 1, 2, 3, \dots, b, \quad (2.28)$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r | F | \chi_s \rangle, S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle, \quad (2.29)$$

$$\det(F_{rs} - \epsilon S_{rs}) = 0. \quad (2.30)$$

onde 2.28 é a equação secular e a equação 2.30 é a condição para a solução não trivial da equação secular.

A equação de HF-Roothaan é resolvida por um processo iterativo. Inicialmente, é dada a função espacial ϕ_i expandida em uma base χ_s . Esse conjunto inicial de orbitais é usado para obter o operador de Fock 2.22. Os elementos de matriz (2.29) são calculados e, em seguida, a equação secular (2.30) é resolvida para gerar um conjunto inicial de ϵ_i 's; esses ϵ_i 's são usados para resolver 2.28 para um certo conjunto de coeficientes C_{si} 's. Esses coeficientes são utilizados para gerar um novo conjunto de orbitais ϕ_i 's que são usados para calcular um novo operador \hat{F} e assim o processo se repete. O processo se repete até que o valor dos coeficientes C_{si} 's obtidos por uma iteração seja o mesmo, ou o mais próximo possível, do valor dos coeficientes obtidos por uma iteração anterior.

2.2 Métodos de Correlação Eletrônica

O método de Hartree-Fock trata a repulsão entre os elétrons como uma média, isso implica que um elétron não irá sentir a repulsão dos outros elétrons, que compõem o sistema atômico ou molecular, individualmente.^{10,16} Isso pode ser visto pelas integrais J e K. Devido a essa limitação, surgem os métodos pós-Hartree-Fock. Métodos teóricos diferentes foram propostos para corrigir as deficiências decorrentes do método Hartree-Fock; esses métodos são conhecidos como métodos de correlação eletrônica.^{10,16}

Os métodos correlacionados que mantêm o princípio variacional são:^{10,16} interação de configurações (do inglês "Configuration Interaction" CI), o campo de alta consistência multiconfiguracional (do inglês "Multiconfiguration Self-Consistent Field" MCSCF), o método de muitas referências (do inglês "multireference configuration interaction" MRCI)

e a teoria do funcional densidade (do inglês "density functional theory" DFT). Uma outra classe de métodos, porém, não variacionais, são os métodos perturbativos.^{10,16} Esses métodos são conhecidos como teoria de perturbação de muitos corpos (do inglês "many body perturbation theory"). Dentre eles um em especial foi utilizado em nosso estudo, este é conhecido como teoria de perturbação de valência de n-elétrons (do inglês "n-electron valence state perturbation theory" NEVPT2).¹⁷⁻¹⁹ Outro método que não é variacional é o método "coupled-cluster"^{10,16} CC. A seguir, brevemente, serão tratados os métodos CI, MCSCF e NEVPT2.¹⁷⁻¹⁹

2.2.1 Método de Interação de Configurações CI

O método CI consiste em combinar as configurações eletrônicas de modo a obter uma função de onda com diversas possibilidades de interações.^{10,16} A função de onda é expandida como uma combinação linear de determinantes Φ_i com os coeficientes da expansão determinados para se obter o mínimo de energia. Os orbitais moleculares usados para construir os determinantes de Slater excitados são obtidos pela função de onda HF. A função de onda CI Ψ_{CI} é escrita como

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_{HF} + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_i a_i\Phi_i. \quad (2.31)$$

Essa expansão contém somas ponderadas nos respectivos coeficientes de determinantes que são formados por excitações eletrônicas simples (S) duplas (D), triplas (T), etc. É obtido o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico com a função de onda Ψ_{CI} , em seguida, é introduzido os multiplicadores de Lagrange para se obter o funcional que minimiza a energia variacional. O procedimento variacional consiste em derivar a função de Lagrange em função dos coeficientes a_i 's. Através do método variacional é obtido uma equação secular, que é um sistema de equações lineares representado por uma matriz cujo a diagonalização gera os autovalores e os autovetores do problema. O primeiro autovalor corresponde ao estado fundamental e o segundo corresponde ao primeiro estado excitado e assim sucessivamente. O método CI explora a correlação eletrônica dinâmica por apresentar apenas uma única configuração eletrônica como referência.

2.2.2 Método Multiconfiguracional SCF

O método multiconfiguracional MCSCF pode ser considerado como um método CI onde não somente os coeficientes lineares são otimizados mas, também, os orbitais moleculares

usados para construir vários determinantes de Slater.¹⁰ O fato de os orbitais dos determinantes de Slater serem reotimizados faz com que esse método descreva com maior eficiência a correlação estática do que a correlação dinâmica. Ao considerar apenas uma configuração, o método MCSCF coincide com o método Hartree-Fock.

Um dos problemas do método MCSCF é selecionar quais são as configurações de referência necessária para obter as propriedades de interesse. Um modo de selecionar as configurações eletrônicas é conhecido como espaço ativo completo (do inglês "complete active space" CAS).¹⁰ Neste método as configurações são obtidas particionando os orbitais moleculares em um espaço ativo e um espaço inativo. Os orbitais inativos tem 2 ou 0 elétrons, ou seja, são duplamente ocupados ou vazios. Os orbitais moleculares ativos podem ter ocupações simples, duplas ou zero, e estas diversas possibilidades de configurações são exploradas para se obter a interação de configurações. Para representar este método CAS utilizamos uma notação comum [n,m]-CASSCF, onde n indica o número de elétrons distribuídos em todos os m possíveis orbitais moleculares.

Um modo de controlar a quantidade de configurações no método CAS é restringir o espaço CAS, este método é conhecido como RASSCF (do inglês restricted active space self-consistent field).²² Neste método os orbitais moleculares são distribuídos em três regiões, RAS1, RAS2, RAS3, cada uma tendo restrições no número de ocupações (excitações) permitidas. O espaço RAS1 pode fazer excitações simples ou duplas para o RAS3. O RAS2 é similar ao CAS, ele pode fazer qualquer tipo de excitações internas, além disso, ele pode fazer excitações simples ou duplas para o RAS3.

2.2.3 Método Multi-referencial MRCI

O método CI considera apenas a formação das diferentes configurações eletrônicas (diferentes determinantes de Slater) a partir de excitações eletrônicas provenientes de um único determinante.¹⁰ Isso significa ter como referência, para tais excitações eletrônicas, apenas a função de onda Hartree-Fock.

Uma função de onda MCSCF, com poucas configurações, pode ser usada como referência para gerar outras configurações eletrônicas. Essas novas configurações são somadas (expandidas) juntamente com as configurações base (que são referências) e apenas os seus coeficientes são otimizados. Nesse caso, os orbitais dos determinantes formados pelas várias referências não são reotimizados, ou seja, a expansão multi-referencial explora uma correlação dinâmica, equivalente ao CI. Porém, como essa expansão é feita com determinantes provenientes de determinantes com os seus orbitais otimizados, o método é eficiente e pode gerar resultados tão bons quanto aqueles gerados pelo método MCSCF

com muitas configurações. O método MRCI, assim como o método MCSCF, descreve melhor a correlação estática do que a correlação dinâmica.

Esse método é conhecido como interação de configurações de muitas referências, MRCI (do inglês "Multi-reference Configuration Interaction"). A função de onda MRCI numa larga escala (muitas configurações no MCSCF) pode gerar funções de onda acuradas, que é equivalente a função de onda multiconfiguracional envolvendo muitas configurações. O método MRCI é um método que exige um alto custo computacional.

2.2.4 Método NEVPT2

O método NEVPT2^{18,19} faz uso do método multiconfiguracional^{10,16} (correlação estática) e do método de perturbação de segunda ordem MP2^{10,16} (correlação dinâmica) para elucidar a configuração eletrônica de sistemas multieletrônicos e explorar a correlação tanto estática quanto dinâmica com eficiência e menor custo computacional, uma vez que o método multiconfiguracional pode gerar um alto custo computacional quando se deseja um certo resultado dependente de um número muito grande de configurações.

Para efetuar cálculos NEVPT2 são utilizados poucas configurações eletrônicas que são geradas no espaço ativo (CAS) e tratadas pelo método MCSCF, as outras possibilidades de configurações são geradas pelas configurações otimizadas (função de onda com os devidos orbitais e coeficientes otimizados) que são tratadas por teoria de perturbação. Embora o método perturbativo envolva correlação dinâmica, o fato de as configurações eletrônicas serem geradas por muitas referências (muitas configurações) pelo qual os orbitais que compõem os determinantes de Slater são otimizados, o tratamento perturbativo é feito e o resultado é de melhor qualidade do que o método perturbativo baseado em uma única referência. O híbrido de correlação estática mais dinâmica, que é a idéia do método NEVPT2, é melhor que o método multiconfiguracional com poucas configurações eletrônicas.

O objetivo do método NEVPT2 é apresentar uma teoria de perturbação baseada na função de onda CAS-CI de ordem zero em que a interação entre os elétrons no espaço ativo é considerada também em um outro espaço com as devidas propriedades.^{10,16} A função de onda CAS-CI é escrita como um produto antisimetrizado de elétrons de caroço (n_c) e de valência (n_v),

$$|\Psi_m^0\rangle = |\Phi_c \Psi_m^v\rangle, \quad (2.32)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{CAS} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_{CAS} |\Psi_m^0\rangle = E_m^0 |\Psi_m^0\rangle, \quad (2.33)$$

onde $\hat{\mathcal{P}}_{CAS}$ é o projetor do espaço CAS-CI.

A função de onda perturbada terá a forma $|\Phi_l^{-k}\Psi_\mu^{v+k}\rangle$, onde Φ_l^{-k} é um produto de orbitais com $n_c - k$ elétrons inativos (de caroço ou virtual) e Ψ_μ^{v+k} é a função de onda multiconfiguracional de valência com $n_v + k$ elétrons. O número k representa o número de elétrons promovidos do espaço inativo para o espaço ativo: de ordem $-2 \leq k \leq 2$. É requerido que $|\Phi_l^{-k}\Psi_\mu^{v+k}\rangle$ não interaja via os elétrons ativos com uma função de onda de outro espaço que tem a mesma ordem de perturbação, então é tirado o valor esperado do operador Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ na condição,

$$\langle \Phi_l^{-k}\Psi_\mu^{v+k} | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_l^{-k}\Psi_\nu^{v+k} \rangle = 0, \text{ para } \mu \neq \nu \quad (2.34)$$

A função de onda $|\Phi_l^{-k}\Psi_\mu^{v+k}\rangle$ pode ser escrita como uma combinação de determinantes com a parte de caroço igual a Φ_l^{-k} e todas as possíveis distribuição de $n_v + k$ elétrons no espaço ativo, os determinantes surgem do espaço CAS-CI com $n_v + k$ elétrons.

2.3 Métodos Relativísticos

2.3.1 Equação Quântica Relativística em Quatro Componentes

Quando um corpo macroscópico possui uma velocidade próxima à velocidade da luz, a mecânica Newtoniana não é mais aplicada a esse fenômeno. Nessas condições o corpo tem que ser descrito por equações que sejam invariantes com relação as transformadas de Lorentz²³ e, com isso, um novo conjunto de equações dinâmicas é formulado: essa nova teoria é conhecida como a teoria da relatividade especial.²³ O mesmo fenômeno é observado quando um corpo microscópico se move a uma velocidade próxima à velocidade da luz, para isso a equação de Schroedinger, que descreve partículas microscópicas, não é mais aplicada, e uma nova teoria tem que ser formulada, pelo qual a equação quântica seja relativisticamente correta. Daí surge a mecânica quântica relativística.⁷⁻¹⁰

A equação quântica relativisticamente correta é conhecida como a equação de Dirac.^{7,8} Essa equação é uma equação relativisticamente correta e é invariante às transformações de Lorentz.

Partindo da dinâmica relativística, temos a energia total relativística

$$E = \pm c \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0 c^2}, \quad (2.35)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, p_x, p_y e p_z são os componentes do momento linear e m_0 é a massa de repouso. Em mecânica quântica essa equação é reescrita introduzindo o operador Hamiltoniano $H = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ para a energia total E e, usando as regras de quantizações canônicas, os operadores $p_\xi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi}$ ($\xi = x, y, z$) para as componentes cartesianas do momento linear. Podemos escrever a igualdade de operadores

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \pm c \sqrt{-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + m_0^2 c^2 \right)}. \quad (2.36)$$

As dificuldades inerentes à presença da raiz quadrada da soma dos quadrados dos operadores diferenciais momento linear torna a equação 2.36 desinteressante para aplicações práticas. Para eliminar essa raiz, Dirac⁷ propôs um método que lineariza a equação 2.36 pela construção de um produto notável para a soma dos termos quadráticos que formam o argumento da raiz quadrada escrita no lado direito dessa equação.

A linearização do argumento do lado direito da raiz quadrada presente no lado direito da equação 2.35 pode ser realizada, com a preservação da simetria entre os termos p_x, p_y, p_z e $m_0 c^2$, se a igualdade

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2 = \left(\alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \beta m_0 c^2 \right)^2, \quad (2.37)$$

for satisfeita para um conjunto de coeficientes $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ e β . Se os coeficientes tiverem as propriedades.

$$\begin{aligned} [\alpha_x, \alpha_y]_+ &= \alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x = 0 & [\alpha_x, \beta]_+ &= \alpha_x \beta + \beta \alpha_x = 0 \\ [\alpha_y, \alpha_z]_+ &= \alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y = 0 & [\alpha_y, \beta]_+ &= \alpha_y \beta + \beta \alpha_y = 0 \\ [\alpha_z, \alpha_x]_+ &= \alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z = 0 & [\alpha_z, \beta]_+ &= \alpha_z \beta + \beta \alpha_z = 0 \end{aligned} \quad (2.38)$$

e

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1. \quad (2.39)$$

Substituindo a equação 2.37 (na forma de operadores) no termo dentro da raiz quadrada da equação 2.36 e ainda aplicando a igualdade de operadores resultante sobre a função de onda $\Psi(r, t)$ temos a equação de Dirac^{7,8} dependente do tempo

$$\left[-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} + \beta m_0 c^2 + V(r) \right] \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) \quad (2.40)$$

e, se o potencial V for independente do tempo, temos a equação de Dirac independente do tempo⁸

$$[-i\hbar c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} + \beta m_0 c^2 + V(r)]\Psi(r) = E\Psi(r). \quad (2.41)$$

Ambas equações (dependente e independente do tempo) são próprias para uma partícula de spin 1/2. A função de onda relativística $\Psi(r, t)$ é uma função de onda em quatro componentes e pode ser escrita da seguinte maneira

$$\Psi(r, t) = \begin{pmatrix} \Psi_L(r, t) \\ \Psi_S(r, t) \end{pmatrix} \quad \text{onde} \quad \Psi_L(r, t) = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha}(r, t) \\ \Psi_{L\beta}(r, t) \end{pmatrix}, \quad \Psi_S(r, t) = \begin{pmatrix} \Psi_{S\alpha}(r, t) \\ \Psi_{S\beta}(r, t) \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

Os índices L e S são provenientes do inglês "large" e "small", respectivamente. Essa notação referencia a componente eletrônica (componente grande "large") da função de onda e a componente que descreve a parte positrônica (componente pequena "small") da função de onda relativística.⁸⁻¹⁰

A álgebra definida pelas relações 2.39 e 2.38 não é satisfeita por nenhum conjunto de números complexos em geral. Uma solução pode se encontrada, entretanto, para α_x , α_y , α_z e β formando um conjunto de quatro matrizes quadradas, de dimensão 4×4 , linearmente independentes

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix}, \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix}, \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

onde I é uma matriz unidade e as matrizes σ 's são as matrizes de Pauli⁸⁻¹⁰

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

Com esse procedimento a linearização do Hamiltoniano é satisfeita. As matrizes α 's e β são conhecidas como as matrizes de Dirac.⁸⁻¹⁰

2.3.2 O Hamiltoniano Relativístico Multi-eletrônico

Se as interações elétron-núcleo ou elétron-elétron não são alteradas significativamente pela introdução da relatividade espacial, então o operador de Coulomb pode ser utilizado

para descrever o sistema multieletrônico ou molecular relativístico. O Hamiltoniano de Dirac para um sistema multi-eletrônico²⁴ é

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^n \hat{h}_D^i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^n (c\hat{\alpha}^i \cdot \hat{p}^i + \beta mc^2 + V(r_i)) + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}},\end{aligned}\quad (2.45)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do elétron i , $V(r_i)$ é potencial de atração do elétron i com o núcleo e o último termo é o potencial de atração elétron-elétron. Esse Hamiltoniano é conhecido como o Hamiltoniano Dirac-Coulomb,²⁴ \hat{H}_{DC} . Esse Hamiltoniano não é invariante com relação as transformadas de Lorentz, devido ao fato do potencial não estar representado por uma forma relativisticamente correta. Para sanar esse restrição, é necessário recorrer a um outra teoria, conhecida com eletrodinâmica quântica ("Quantum Electrodynamics" QED)^{10,24}.

O operador de Coulomb mostra a dependência da interação eletrostática apenas com a distância, não com o tempo. Isso não é correto quando a relatividade é considerada,¹⁰ implica que a interação de repulsão entre duas partículas ocorrem instantaneamente. Isso viola um dos princípios fundamentais da relatividade que é "nada pode se mover mais rapidamente que a velocidade da luz". A interação relativística requer uma descrição, eletrôdinâmica quântica, que envolve troca de fótons entre duas partículas de carga. Os fótons viajam na velocidade da luz e carregam a informação equivalente ao operador de interação clássico, Coulomb. Para atender a eletrodinâmica quântica, é necessário expandir o termo de atração/repulsão em ordem da constante de estrutura fina, $\alpha \approx \frac{1}{c}$. Retendo termos que contribuem até a ordem $\frac{1}{c^2}$, gera o operador de Coulomb mais o termo de interação de Breit^{10,24}

$$\hat{g}_{ij}^B = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij}} \left(\alpha_i \cdot \alpha_j + \frac{(\alpha_i \times r_{ij})(\alpha_j \times r_{ij})}{r_{ij}^2} \right), \quad (2.46)$$

o termo fora do parêntese é o operador Coulombiano, o primeiro termo dentro do parêntese é o operador de Gaunt e o terceiro é o operador de Breit. α 's são as matrizes de Dirac em quatro componentes (ver equação 2.43).

Soluções Atômicas

A equação de Dirac para sistemas atômicos multieletrônico não tem solução exata. Para isso, essa equação é resolvida aproximadamente utilizando o método conhecido como Dirac-Hartree-Fock (DHF). Como no caso não relativístico, a solução da equação DHF é feita considerando-se que a função de onda de n elétrons, Ψ^{Rel} , pode ser representada por um produto anti-simetrizado (determinante de Slater²⁴) de n funções de um elétron ψ (spin-orbital) dependente das coordenadas e do spin, formando assim a função de onda relativística

$$\Psi_0^{Rel} = \begin{bmatrix} \psi_i(\mathbf{x}_1) & \psi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_1) \\ \psi_i(\mathbf{x}_2) & \psi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(\mathbf{x}_N) & \psi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}.$$

No entanto, de acordo com a teoria quântica relativística, a função de onda de um elétron ψ contém quatro componentes

$$\psi_{\mathbf{k}} = \begin{bmatrix} \psi_{\mathbf{k}}^L \\ i\psi_{\mathbf{k}}^S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_{\mathbf{k}}^{L\alpha} \\ \psi_{\mathbf{k}}^{L\beta} \\ i\psi_{\mathbf{k}}^{S\alpha} \\ i\psi_{\mathbf{k}}^{S\beta} \end{bmatrix}. \quad (2.47)$$

Aplicando-se a função de onda na forma de um determinante de Slater, manipulando adequadamente, obtém-se a expressão para a energia total eletrônica em função dos spin-orbitais.

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | h_D | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle + \sum_i^N \sum_{j>i}^N [\langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle - \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_1) \rangle]. \quad (2.48)$$

Os orbitais ψ 's são de quatro componentes como mostrado pela equação 2.47. De modo análogo ao método Hartree-Fock não relativístico,¹⁶ é utilizado o método variacional para encontrar os valores ótimos dos spin-orbitais, assim é deduzido a equação de Dirac-Hartree-Fock.²⁴

2.3.3 A Equação de Pauli

A equação de Dirac pode ser fatorizada em duas equações,⁹ uma contendo a parte que descreve o elétron e outra que descreve o pósitron. A equação de Dirac, independente do tempo, pode ser particionada da seguinte forma

$$\begin{pmatrix} I(mc^2 + V(r)) & c(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) \\ c(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) & -I(mc^2 - V(r)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_L(r) \\ \Psi_S(r) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_L(r) \\ \Psi_S(r) \end{pmatrix}, \quad (2.49)$$

A realização da possibilidade acima discutida é facilitada se, primeiro, introduzirmos um deslocamento nos estados de energias^{10,25,26} positiva e negativa, $\tilde{E}^{(+)} \equiv E^{(+)} - m_0 c^2$ e $\tilde{E}^{(-)} \equiv E^{(-)} - m_0 c^2$, respectivamente. Essa mudança do nível zero de energia é introduzido na equação de Dirac pela substituição da matriz β por $\tilde{\beta}$, com $\tilde{\beta} = \beta - I$, ou

$$\tilde{\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -2I \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

A equação de Dirac independente do tempo,^{10,25} torna-se

$$\left[c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \cdot \vec{p} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2I \end{pmatrix} m_0 c^2 + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} V(r) \right] \begin{pmatrix} \Psi_L(r) \\ \Psi_S(r) \end{pmatrix} = \tilde{E} \begin{pmatrix} \Psi_L(r) \\ \Psi_S(r) \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

A equação 2.51 pode ser particionada em dois conjuntos de equações nas matrizes 2×2 de Pauli,

$$\begin{cases} c(\sigma \cdot \vec{p})\Psi_S(r) + V(r)\Psi_L(r) = \tilde{E}\Psi_L(r) \\ c(\sigma \cdot \vec{p})\Psi_L(r) + (-2m_0 c^2 + V(r))\Psi_S(r) = \tilde{E}\Psi_S(r), \end{cases} \quad (2.52)$$

A segunda das equações em 2.52 pode ser resolvida para Ψ_S em função de Ψ_L ,

$$\Psi_S = (\tilde{E} + 2m_0 c^2 - V(r))^{-1} c(\sigma \cdot \vec{p})\Psi_L(r), \quad (2.53)$$

ou

$$\Psi_S = K(\kappa) \frac{(\sigma \cdot \vec{p})}{2m_0 c^2} \Psi_L(r). \quad (2.54)$$

Nesse momento podemos observar o porquê do nome componente pequena (S). Analisando a equação 2.54 nota-se, pelo denominador ($2m_0c^2$) que a componente Ψ_S é numericamente menor comparado com a componente maior Ψ_L . O parâmetro κ e a matriz $K(\kappa)$ de dimensão 2×2 acima introduzidos são definidos como,

$$\kappa = \frac{\tilde{E} - V(r)}{2m_0c^2}, \quad (2.55)$$

e

$$[\tilde{E} + 2m_0c^2 - V(r)]^{-1} = (2m_0c^2)K(\kappa) = (2m_0c^2)^{-1}[1 + \kappa]^{-1}. \quad (2.56)$$

Inserindo 2.55 na primeira das equações de 2.52, temos

$$\left(\frac{1}{2m_0}(\sigma \cdot p)K(\kappa)(\sigma \cdot p) + (V(r) - \tilde{E}) \right) \Psi_L(r) = 0, \quad (2.57)$$

que é uma equação diferencial para uma função $\Psi_L(r)$ em apenas duas componentes.

Para um potencial escalar $V(r)$ bem comportado no domínio de validade da variável espacial r e tal que $\|\kappa\| \ll 1$, $K(\kappa)$ pode ser expandido em série de potências em função de κ ,

$$K(\kappa) = (1 + \kappa)^{-1} = 1 - \kappa + \kappa^2 + \dots \quad (2.58)$$

e a equação 2.57 pode ser reescrita como,

$$\left[\frac{1}{2m_0}((\sigma \cdot p)(\sigma \cdot p) - (\sigma \cdot p)\kappa(\sigma \cdot p) + (\sigma \cdot p)\kappa^2(\sigma \cdot p) + \dots) + V(r) - \tilde{E} \right] \Psi_L(r) = 0, \quad (2.59)$$

A equação 2.59 é uma equação quântica relativística eletrônica em duas componentes. Ao aplicarmos essa equação sob um potencial radial $V(r)$ e considermos apenas a expansão de 2.59 até segunda ordem, de uma forma adequada,^{25,26} obtemos a equação de Pauli:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_0} \nabla^2 + V(r) - \frac{\vec{p}^4}{8m_0^3c^2} + \frac{1}{2m_0^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\pi\hbar^2}{2m_0^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(r) \right] \Psi_L(r) = \tilde{E} \Psi_L(r). \quad (2.60)$$

A equação 2.60 é conhecida como a equação de Pauli.⁸⁻¹⁰ Os dois primeiros termos são os operadores energia cinética e potencial, respectivamente. O terceiro termo é a correção

massa-velocidade, pois depende da massa e da velocidade do elétron.⁹ O quarto termo é a interação spin-órbita¹⁰ (em que \vec{S} é o momento angular de spin do elétron e \vec{L} é o momento angular orbital) que corresponde à interação do campo magnético intrínseco (spin) do elétron com o campo magnético gerado pelo seu movimento orbital (momento angular orbital) ao redor do núcleo. O último termo é conhecido como efeito Darwin,⁹ e pode ser interpretado como uma oscilação de alta frequência do elétron em torno de sua própria posição.

De todos os termos de correção relativística presentes na equação 2.60, o que teria maior efeito no sistema heterobimetálico estudado provavelmente seria o termo spin-órbita. O efeito spin-órbita é muito maior em sistemas que contém átomos pesados que os efeitos massa-velocidade e Darwin.

2.3.4 Pseudopotencial

As ligações químicas são formadas pelos elétrons de valência. Os elétrons internos não afetam, diretamente, estas ligações. Além disso, as propriedades químicas mais importantes são determinadas pela interação dos elétrons de camada de valência.²⁰

O objetivo do método pseudopotencial efetivo (ECP, do inglês "Effective Core Potential")^{20,21} é construir potenciais que são dependentes apenas das coordenadas dos elétrons de valência. Esses elétrons são incluídos explicitamente nos cálculos e os os elétrons mais internos (elétrons de caroço) e alguns de seus efeitos são parametrizados. Os elétrons que não participam explicitamente dos cálculos são ditos estarem no caroço (do inglês "core").

Além de toda a implicação química que este método apresenta, ele é vantajoso por proporcionar um baixo custo computacional comparado com cálculos envolvendo todos elétrons. Este método é muito utilizado para tratar sistemas que contém muitos elétrons, como os metais por exemplo. Ao se tratar apenas os elétrons mais externos nos cálculos há uma redução considerável no tempo computacional. Além disso, pode-se fazer cálculos *ab initio* correlacionados utilizando o método pseudopotencial, os resultados são compatíveis com cálculos envolvendo todos os elétrons explícitos e também compatíveis com os resultados experimentais.^{?,20,21}

O modelo Hartree-Fock para um sistema de n-elétrons é descrito por um função de onda anti-simetrizada

$$\Psi_{HF} = \mathcal{A}(\phi_1\phi_2, \dots, \phi_n), \quad (2.61)$$

onde \mathcal{A} é o operador de antissimetria e ϕ_i é uma autofunção do operador de Fock de uma

partícula

$$\hat{F} = -\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (2.62)$$

onde a ação do operador \hat{J}_j e \hat{K}_j é definido por

$$\hat{J}_j \phi_i(\mathbf{r}_1) = \left(\int d\mathbf{r}_2 \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_2) \right) \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.63)$$

$$\hat{K}_j \phi_i(\mathbf{r}_1) = \left(\int d\mathbf{r}_2 \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \right) \phi_j(\mathbf{r}_1), \quad (2.64)$$

respectivamente. Se dividirmos os orbitais em um grupo de orbitais internos N_c e um grupo de orbitais de valência N_v , podemos expressar o operador de Fock como

$$\hat{F} = -\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}^{core} + \hat{V}^{val}, \quad (2.65)$$

onde

$$\hat{V}^{core} = \sum_a^{N_c} (\hat{J}_a - \hat{K}_a) \text{ e } \hat{V}^{val} = \sum_i^{N_v} (\hat{J}_i - \hat{K}_i). \quad (2.66)$$

Com o objetivo de diminuir o custo computacional ao resolver a equação de Fock para moléculas, é utilizada uma equação análoga à equação de Fock que não depende dos orbitais que estão no caroço. Esta equação tem a seguinte forma

$$\left(-\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{Z_{eff}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}^{val} + \hat{V}^{eff} \right) \phi_i = \epsilon_l \phi_i. \quad (2.67)$$

As integrais de Coulomb \hat{J}_i e de troca \hat{K}_i dos orbitais internos (caroço) são representadas por um potencial efetivo, \hat{V}^{eff} , um potencial local, e a carga nuclear, Z , é representada por $Z_{eff} = Z - N_c$, onde, N_c é o numero de elétrons no caroço. A forma desse potencial é obtida pela solução numérica da equação de Hartree-Fock.

Se considerarmos 2.67 para um orbital atômico de valência de momento angular l , ϕ_i^l , é possível obter uma forma analítica para o \hat{V}^{eff} , o potencial local que irá reproduzir ϕ_i é

$$\hat{V}^{eff} = \epsilon_l + \frac{Z_{eff}}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{(\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \hat{V}'_{val}) \phi_i^l}{\phi_i^l}, \quad (2.68)$$

onde o subscripto representa a forma única de \hat{V}^{eff} para cada valor do momento angular orbital de valência. A expressão para \hat{V}^{eff} só é válida para ϕ_i , se o último termo em 2.68 não for singular quando $\phi_i = 0$. Para contornar este problema, os orbitais atômicos de valência, ϕ_i , podem ser representados por um pseudo-orbital, χ_i que não tem nós. Com isso pode-se obter um \hat{V}^{eff} que irá produzir pseudo-orbitais atômicos de valência que são parecidos com os orbitais originais, ϕ_i 's. O uso da aproximação de valência gera uma nova definição de \hat{V}^{eff} , desde que os orbitais de valência satisfaçam a equação

$$\left(-\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{Z_{eff}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}'_{val} + \hat{V}_l^{eff} \right) \chi_i^l = \epsilon_i^l \chi_i^l. \quad (2.69)$$

Devido ao fato de \hat{V}_{val}^l ser diferente de \hat{V}^{eff} , o ECP deve representar não somente as interações caroço-caroço e valência, mas também partes da interação valência-valência que foram perdidas na transformação de ϕ_i para χ_i .

Um método muito empregado para formar os pseudo-orbitais χ_i é fazer uma combinação linear apropriada dos orbitais de valência, ϕ_v , que representa todos os elétrons de valência com todos os orbitais, ϕ_c , que representa todos os elétrons que estão no caroço

$$\chi_v = a_v \phi_v + \sum_c a_c \phi_c, \quad (2.70)$$

os coeficientes (parâmetros) a_v e a_c são selecionados para minimizar a energia cinética do χ_v .

Resolvendo 2.69 para V_l^{eff} obtemos

$$\hat{V}_l^{eff} = \epsilon_l + \frac{Z_{eff}}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{(\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \hat{V}'_{val}) \chi_i^l}{\chi_i^l}. \quad (2.71)$$

O V_{eff} total para um átomo é escrito como

$$V_{eff} = \sum_l V_l^{eff} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|. \quad (2.72)$$

A função de onda radial dos orbitais de valência é requerida para ser ortogonal aos orbitais que estão no caroço de mesmo momento angular que os orbitais de valência. Se os elétrons de caroço (internos) contém orbitais com momento angular até um certo valor l_{max} , então os orbitais de valência com momento angular maior que l_{max} não apresentam qualquer ortogonalidade na sua função de onda radial. V_l^{eff} para χ_l ($l > l_{max}$), então,

será independente de l , os únicos termos independentes de l que podem ser representados são os termos de troca caroço-valência, que não podem ser muito grandes. Com isso, é conveniente aproximar 2.72 como

$$V_{eff} = V_{lmax} + \sum_l^{lmax-1} V_l^{eff} - V_{lmax} \sum_l V_l^{eff} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle\langle lm|. \quad (2.73)$$

Selecionando os nós dos pseudo-orbitais é possível resolver a equação 2.71 numericamente. Sendo isso feito, uma forma analítica parametrizada pode ser ajustada por dados numéricos. Uma função comum para tal parametrização é dada por

$$V_l(r) = \sum_i A_i \frac{e^{-\alpha_i r^2}}{r_i^{N_i}}. \quad (2.74)$$

O ECP é modelado por alguns conjuntos de funções, então 2.67 é satisfeita e pode ser implementada para uma escolha de um conjunto de orbitais de valência.

2.3.5 Pseudopotencial Relativístico

Os efeitos relativísticos afetam preponderantemente os elétrons que estão mais próximos do núcleo. Isso ocorre pois a energia cinética dos elétrons é maior nessa região. Com esses argumentos, é razoável assumir que os orbitais internos irão experimentar os efeitos relativísticos muito mais diretamente que os orbitais de valência. A interação dos elétrons de valência com os núcleos e outros elétrons pode ser descrita pelo Hamiltoniano não relativístico, pois eles não experimentam efeitos relativísticos intensos. Desde que a ação dos elétrons de valência são fundamentais na química quântica e os elétrons internos dos átomos pesados podem não mudar significativamente a distribuição eletrônica molecular, um método ECP que incorpora efeitos relativísticos^{2,20,21} experimentados pelos orbitais internos é de grande interesse prático.

O potencial efetivo relativístico (RECP)^{21,24} pode ser obtido de modo análogo aos ECP's não relativísticos. O ponto inicial para a construção dos RECP's é a equação de Dirac-Coulomb-Fock^{10,24} (ver equação 2.45). A base que descreve os elétrons de valência ϕ_i são de quatro componentes (ver equação 2.47). Os componentes maiores renormalizados da equação de Dirac são usados como ponto de partida para a formação dos pseudo-potenciais, χ_i , porque a parte radial é responsável por descrever 99 % da densidade eletrônica. Os métodos usados para derivar o pseudo-potencial relativístico são os mesmos usados no caso não relativístico. Os auto-estados da equação DHF são auto-estados do operador momento angular total, $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$, e os RECP's resultantes não

são definidos unicamente por um valor particular do número quântico l . Os RECP's são dependentes de l e j e são baseados na relação

$$\left(-\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{Zeff}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}'_{val} + \hat{V}'_{l,j}{}^{eff} \right) \chi_i^{l,j} = \epsilon_i^{l,j} \chi_i^{l,j}. \quad (2.75)$$

Como os RECP's são criados tendo como idéia a química quântica não relativística, onde os estados particulares são autofunções dos operadores \hat{l} e \hat{s} , é necessário construir um V^{eff} que depende somente do número quântico l . Isso pode ser feito pela média de todos os j 's dependentes do RECP's que são associados a um valor de l particular para gerar o que são conhecidos como l médio dos RECP's (AREP, do inglês l -averaged RECP):

$$V_l^{AREP}(r) = (2l+1)^{-1} [lV_{l,j=l-\frac{1}{2}}^{REP}(r) + (l+1)V_{l,j=l+\frac{1}{2}}^{REP}(r)], \quad (2.76)$$

V^{AREP} total é dado pela equação

$$V^{AREP}(r) = \sum_l V_l^{AREP}(r) \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.77)$$

completamente análoga à equação para V^{eff} .

Independente dos RECP's poderem ser derivados partindo da média de pseudo orbitais l , tais orbitais podem ser derivados estatisticamente pela média dos componentes maiores dos spin-orbitais de valência, sendo assim, produzindo orbitais atômicos esperados l que são então utilizados para construir pseudo-orbitais com nós:

$$\phi_l = (2l+1)^1 (l\phi_{l,j=l-\frac{1}{2}} + (l+1)\phi_{l,j=l+\frac{1}{2}}). \quad (2.78)$$

A média de l pode ser formada para substituir os pseudo-orbitais dependentes de j , $\chi_{l,j} = l \pm \frac{1}{2}$, depois deles terem sido formados.

Quando RECP's são utilizados para formar auto-estados de valência LS, o desdobramento nuclear e os efeitos do caroço são levados em consideração, porém o terceiro maior efeito relativístico nos orbitais de valência, desdobramento spin-órbita, não é considerado. A porção dos RECP's originais que foram usadas no processo de média estatística dos estados l podem ser utilizados para definir o termo spin-órbita, que é

$$\hat{H}_{SO} = V^{REP} - V^{AREP}. \quad (2.79)$$

A interação do operador spin-órbita, \hat{H}_{SO} , pode ser expressa como

$$\hat{H}_{SO} = \sum_{l=1}^{l_{max}} (\hat{V}_{l,j=l+\frac{1}{2}}^{REP} - \hat{V}_{l,j=l-\frac{1}{2}}^{REP}) \quad (2.80)$$

$$\left[\left(\frac{l+1}{2l+1} \right) \sum_{m=-l-1/2}^{l+1/2} |l, j = l + 1/2, m_j\rangle \langle l, j = l + 1/2, m_j| \right. \\ \left. - \left(\frac{l}{2l+1} \right) \sum_{m=-l+1/2}^{l-1/2} |l, j = l - 1/2, m_j\rangle \langle l, j = l - 1/2, m_j| \right]. \quad (2.81)$$

2.4 Cálculo das Propriedades Espectroscópicas e Elétricas Moleculares

2.4.1 Propriedades Espectroscópicas

As propriedades espectroscópicas obtidas nesse estudo são: energia de excitação (T_e), distância internuclear de equilíbrio (R_0), energia de dissociação (D_0) e a constante vibracional harmônica (ω_e) e anarmônica ($\omega_e x_e$). Para avaliar essas propriedades, inicialmente, é obtido a curva de potencial. A curva é obtida por cálculos de estrutura eletrônica em diferentes distâncias internucleares, onde é calculado a energia naquele ponto. Assim, fazendo uma "varredura", é obtida uma curva que é escrita em função da energia E e da distância internuclear R , ver figura 2.1.

A energia de excitação é calculada partindo da energia do estado fundamental E_0 (que é tomada como referência) para uma certa geometria. Então é obtido T_e subtraindo a energia E_n de um certo estado excitado n com a energia do estado fundamental E_0 numa mesma distância internuclear:

$$T_e = E_n - E_0 \quad (2.82)$$

A distância internuclear de equilíbrio R_0 é aquela que tem a menor energia, o mínimo da curva de potencial. A energia de dissociação é calculada subtraindo a energia no infinito (onde a distância internuclear é muito grande) E_∞ , pela energia E_{min} (onde a curva de potencial tem o mínimo), tudo isso para um mesmo estado eletrônico. A figura 2.1 ilustra esquematicamente essas propriedades.

As constantes vibracionais harmônicas e não harmônicas são calculadas resolvendo a equação de Schroedinger nuclear (equação 2.9). Para resolvê-la é necessário conhecer a forma da curva de energia potencial para um certo estado eletrônico. Pela solução

da equação é obtido os diferentes níveis de energia vibracionais. O número de estados vibracionais dependerá do valor da energia de dissociação, ou seja, de quantos níveis vibracionais a molécula suporta antes da sua dissociação. Conhecendo os autovalores referentes aos diversos níveis vibracionais da solução da equação de Schroedinger nuclear, é desenhado a curva dos n estados vibracionais em função das energias de cada estado, assim é feito uma regressão quadrática e os coeficientes da equação de segundo grau obtidos é ajustado através da seguinte equação:

$$E_n = \left(\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4}\right) + (\omega_e - \omega_e x_e)n - \omega_e x_e n^2, \quad (2.83)$$

assim é possível obter os valores de ω_e e $\omega_e x_e$. A energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero (D_0) é obtida pela subtração do valor de D_e com o resultado da equação 2.83 quando n é igual a zero:

$$D_0 = D_e - \left(\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4}\right). \quad (2.84)$$

2.4.2 Propriedades Elétricas

As propriedades elétricas são calculadas utilizando a função de onda otimizada pelos métodos de cálculo de estrutura eletrônica, RHF, ROHF, MCSCF, CI, MCSCF, NEVPT2 e outros.

O momento de dipolo elétrico é dado pela equação¹⁰

$$\vec{\mu} = -e\langle\Psi|\vec{r}|\Psi\rangle, \quad (2.85)$$

que é o valor esperado do vetor posição \vec{r} .

A polarizabilidade estática é dada pela equação^{10, 27}

$$\alpha_{\alpha\beta}(0; 0) = \sum_n \left[\frac{\langle 0|\mu_\alpha|n\rangle\langle n|\mu_\beta|0\rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle 0|\mu_\beta|n\rangle\langle n|\mu_\alpha|0\rangle}{E_n - E_0} \right], \quad (2.86)$$

onde μ_α é o operador momento de dipolo elétrico ao longo do eixo molecular α , $\hbar\omega_{0n} = E_n - E_0$ é a energia de excitação eletrônica e a soma é feita sobre os estados não perturbados $|n\rangle$ excluindo o estado fundamental $|0\rangle$.²⁷

A soma sobre todos os estados pode gerar um elevado custo computacional, pois é necessário resolver a equação de Schroedinger para o estado fundamental e para todos

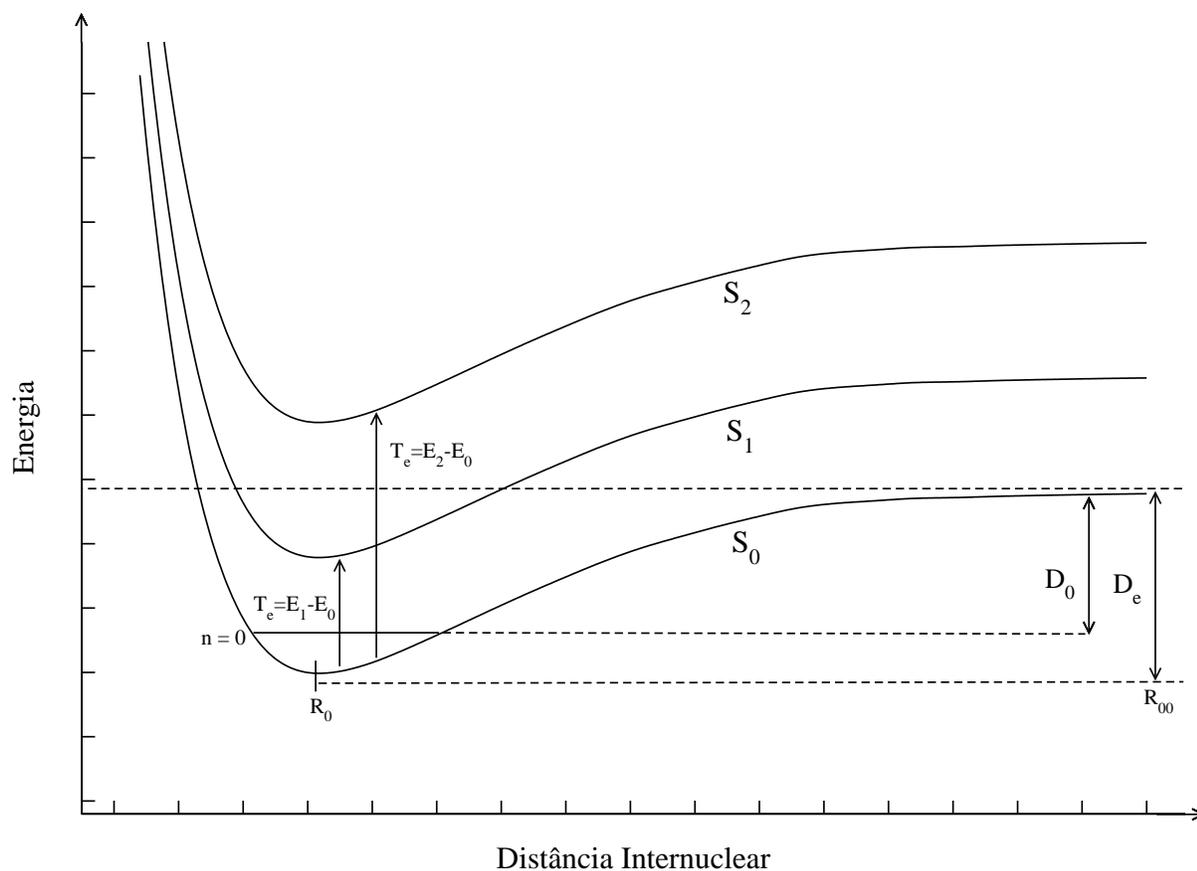


Figura 2.1: Desenho ilustrando as propriedades espectroscópicas: energia de excitação T_e para os estados S_n ($n=0, 1, 2$), distância internuclear de equilíbrio R_0 , energia de dissociação de equilíbrio D_e e a energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero D_0 .

os estados excitados, calcular os elementos da matriz de transição para cada termo na expansão e somar todos os termos. Para resolver esse problema, a soma sobre todos os estados é feita com o auxílio de um método conhecido como teoria de resposta.^{28,29} A teoria de resposta é um modo de formular uma teoria de perturbação dependente do tempo que, como o próprio nome diz, descreve como a propriedade de um sistema responde a uma perturbação externa. A maior vantagem dessa teoria é que a soma explícita sobre todos os estados excitados é efetivamente representada resolvendo um sistema de equações, e isso é feito sem conhecimento dos estados excitados. Nessa teoria, se for conhecido o estado fundamental de um sistema é possível obter as propriedades dos estados excitados sem sua construção explícita. Com isso, o custo computacional é reduzido.

CAPÍTULO 3

Cálculos Hartree-Fock das Espécies Heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb)

3.1 Detalhes Computacionais

Os cálculos para as configurações eletrônicas das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb) foram realizados, inicialmente, utilizando o método Hartree-Fock restrito de camada aberta e de camada fechada (RHF e ROHF, respectivamente).¹⁶ Os cálculos ROHF foram feitos utilizando o método MCSCF com apenas uma configuração eletrônica¹⁰ (ver apêndice A). As curvas de energia potencial eletrônica foram obtidas para diferentes estados, e dessas, foi possível conhecer a geometria de equilíbrio e a energia de dissociação de cada estado investigado. Foi calculado a energia de excitação de cada estado eletrônico das espécies heterobimetálicas na geometria de 3,0 Å porque a geometria de equilíbrio do estado fundamental é em torno desse valor. Utilizando a função de onda Hartree-Fock otimizada, foram calculadas as propriedades elétricas: momento de dipolo e a polarizabilidade na geometria de equilíbrio. Para esse estudo, assumiu-se que as espécies LnGa tem simetria característica do grupo de ponto C_{2v} ,³⁰ ver o apêndice A. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Dalton.³¹ Utilizamos a simetria C_{2v} pois ela é o tipo de simetria com maior número de elementos de simetria que o programa Dalton³¹ trabalha. Nesse estudo seria ideal usar simetria $C_{\infty v}$, com esse tipo de simetria os estados seriam identificados mais corretamente e o custo computacional seria reduzido, tudo isso comparado com a simetria C_{2v} .

O método pseudopotencial efetivo quasi-relativístico (RECP)^{20,21,32} foi utilizado para descrever os elétrons internos dos átomos. A base e o ECP utilizados para os elementos lantanídicos foram otimizados pelo grupo de Dresden.²¹ Para o Ga utilizamos o pseudopotencial otimizado pelo grupo Dresden e a base de funções atômicas otimizada por

Leininger et al.³³ As funções de bases atômicas e o ECP utilizados para representar os átomos La, Ce, Eu, Yb e Ga estão sumarizadas na tabela 3.1. Foi utilizado o ECP com 11 elétrons explícitos pois os lantanídeos são trivalentes e os pseudopotenciais e as bases atômicas foram otimizados com os lantanídeos ligados a três ligantes.²¹ Os elétrons dos orbitais f dos lantanídeos foram incluídos nos pseudopotenciais utilizados no nosso estudo.

Tabela 3.1: Funções de bases atômicas primitivas e contraídas e pseudopotenciais. Q é o número de elétrons no caroço.

Átomo	Base	Q
La	$(8s7p6d1f)[6s5p5d1f]$	46
Ce	$(8s7p6d1f)[6s5p5d1f]$	47
Eu	$(8s7p6d1f)[6s5p5d1f]$	52
Yb	$(8s7p6d1f)[6s5p4d1f]$	59
Ga	$(16s12p10d)[5s5p6d]$	10

Para investigar as configurações eletrônicas das espécie heterobimetálicas, foi feito, inicialmente, cálculos RHF para os simpletos de simetria A_1 , em seguida retirou-se dois elétrons do espaço inativo e colocou-os no espaço ativo (CAS) para gerar as diversas possibilidades de estados tripletos com diferentes simetrias (A_1 , B_1 , B_2 e A_2). Nesse momento os sistemas são do tipo de camada aberta que requerem cálculos ROHF. Utilizando os estados tripletos, foram gerados as diversas possibilidades de estados quintetos por excitações de dois elétrons do espaço inativo. Estados heptetos finalmente foram gerados a partir da configuração eletrônica do estado quinteto de menor energia. É importante mencionar que, como o cálculo RHF foi feito utilizando o MCSCF com apenas uma configuração eletrônica, foram construídos espaços ativos com o número de orbitais igual ao número de elétrons, respeitando a multiplicidade e simetria dos orbitais para explorar as possíveis configurações eletrônicas. Depois de obtidas as configurações eletrônicas e a ordem de energia, foram gerados os estados simpletos com as outras simetrias B_1 e A_2 , através do estado tripleto de menor energia, esses tripletos são de camada aberta. Através do estado de menor energia para uma dada multiplicidade e simetria, foi retirado um elétron mais externo de modo a investigar os íons de menor energia.

Definidas as configurações eletrônicas básicas, foram selecionados os estados para a discussão que prosseguirá. Os estados selecionados foram aqueles com energia abaixo do íon de menor energia, que foi tomado como referência. A tabela 3.2 mostra os estados

eletrônicos das espécies heterobimetálicas juntamente com o espaço de orbitais ativos e inativos.

Tabela 3.2: Espaço de orbitais inativos (parêntese) e ativos (colchete) e o número de elétrons no espaço ativo dos estados eletrônicos das espécies LnGa(Ln= La, Ce, Eu, Yb) utilizados nos cálculos Hartree-Fock. Estado de referência X^5A_2 , configuração: $(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$.

Símbolo	Espaço	Número de elétrons no espaço ativo
X^1A_1	(8431)	0
X^1B_1	(7331)[2011]	4
X^1A_2	(7331)[2110]	4
X^3A_1	(8331)[2000]	2
X^3B_1	(8331)[1100]	2
X^3A_2	(8331)[0110]	2
X^5A_1	(7331)[1111]	4
a^5A_1	(7331)[2200]	4
X^5B_1	(7331)[2011]	4
X^5B_2	(7331)[3010]	4
a^5B_2	(7331)[1210]	4
X^5A_2	(7331)[2110]	4
a^5A_2	(7331)[1201]	4
b^5A_2	(7331)[3001]	4
X^7A_1	(6331)[2220]	4
X^7B_1	(6331)[3120]	6
a^7B_1	(6331)[2211]	6
X^7A_2	(6331)[4110]	6

Na tabela 3.3 se encontra o símbolo, o número atômico e a configuração eletrônica dos lantanídeos. A configuração eletrônica dos elementos La, Ce, Eu, Yb e Ga, representada pelo grupo $C_{\infty v}$ e C_{2v} , está presente na tabela 3.4.

Tabela 3.3: Número atômico e configuração eletrônica dos lantanídeos.

57	58	59	60	61	62	63
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 6s ²
64	65	66	67	68	69	70
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²

Tabela 3.4: Configuração eletrônica dos elementos La, Ce, Eu, Yb e Ga escrita na forma da simetria $C_{\infty v}$ e C_{2v} .

	$C_{\infty v}$		C_{2v}	
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	² P	[Xe](5a ₂) ¹ (6a ₁) ²	² A ₂
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	¹ G	[Xe](4a ₂) ¹ (5a ₂) ¹ (6a ₁) ²	¹ A ₂
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	⁸ S	[Xe](4a ₂) ⁷ (6a ₁) ²	⁸ A ₁
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	¹ S	[Xe](4a ₂) ¹⁴ (6a ₁) ²	¹ A ₁
Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	² D	[Ar](3a ₂) ¹⁰ (4a ₁) ² (4b ₁) ¹	² A ₂

3.2 Resultados

3.2.1 Resultados LaGa

As configurações eletrônicas obtidas pelos cálculos Hartree-Fock estão descritas na tabela 3.5. Esta última sumariza os estados estudados e a distribuição dos elétrons nos orbitais com os tipos de simetria característicos da simetria C_{2v} . Nessa representação, os orbitais não estão ordenados seguindo a energia orbital crescente, devido ao fato de a maioria dos estados serem de camada aberta, com exceção ao X^1A_1 que é de camada fechada. Na tabela 3.5 também se encontra a energia de excitação dos estados com relação ao estado de menor energia (fundamental).

Partindo de cálculos RHF do estado de camada fechada X^1A_1 , foi possível conhecer

a ordem das energias orbitais (ϵ) desse estado e construir o diagrama de orbitais, esse último pode ser utilizado para estipularmos a distribuições dos orbitais e dos elétrons dos outros estados eletrônicos (veja tabela 3.5) que são de camada aberta. A figura 3.1 mostra o diagrama de orbitais moleculares da espécie LaGa, esse diagrama é qualitativo e complementa a tabela 3.5. Embora os orbitais de uma certa configuração eletrônica não estejam ordenados de acordo com a energia orbital, pois os estados são de camada aberta, podemos ter uma noção de como as energias orbitais estão ordenadas. Além disso, o espaço de orbitais utilizados para iniciar os cálculos ROHF fica mais ilustrativo.

Na figura 3.2 se encontram as curvas de potencial eletrônica obtidas pelos cálculos Hartree-Fock para as diferentes configurações eletrônicas da espécie LaGa neutra. Na figura também se encontra o íon que foi tomado como referência, este tem a configuração eletrônica X^4A_2 . Pode-se observar que o estado eletrônico fundamental da espécie LaGa é o X^5A_2 . O seu primeiro potencial de ionização, na distância de 3,0 Å, é 4.479 eV. Essa ionização é equivalente a retirar um elétron de orbital de simetria a_1 do X^5A_2 para, assim, formar o quarteto de mesma simetria (número quântico orbital), com 1 elétron em orbitais a_1 , b_1 e b_2 . O primeiro estado excitado, na distância de 3,0 Å, é o X^5B_1 que é degenerado com o estado X^5B_2 pois o tipo de simetria b_1 e b_2 do grupo de ponto C_{2v} equivale ao tipo de simetria π do grupo de ponto $C_{\infty v}$, ver apêndice A. Em 3,0 Å o segundo estado excitado é o X^5A_1 .

A tabela 3.6 apresenta as propriedades espectroscópicas moleculares: distância internuclear de equilíbrio, energia de dissociação e a constante vibracional para os estados apresentados nas curvas de potencial da figura 3.2. Na tabela também se encontra o momento de dipolo e a polarizabilidade. Pela tabela 3.6 pode-se observar que o estado mais estável é o X^3A_2 que apresenta uma energia de dissociação de 2,052 eV na geometria de equilíbrio de 3,019 Å. Dois dos estados estudados a^5A_2 e b^5A_2 apresentaram ser completamente dissociativos.

3.2.2 Resultados CeGa

A distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares de simetria do tipo C_{2v} , para as diferentes configurações eletrônicas da espécie heterobimetálica CeGa neutra obtidas por cálculos Hartree-Fock, estão descritas na tabela 3.7. A interpretação da distribuição dos elétrons nos orbitais é a mesma que exemplificada na subseção anterior. Na tabela 3.7 também se encontra a energia de excitação eletrônica na distância internuclear de 3,0 Å com relação ao estado fundamental. Pela energia de excitação conhecemos a ordem de energia das configurações eletrônicas estudadas com relação ao de menor energia.

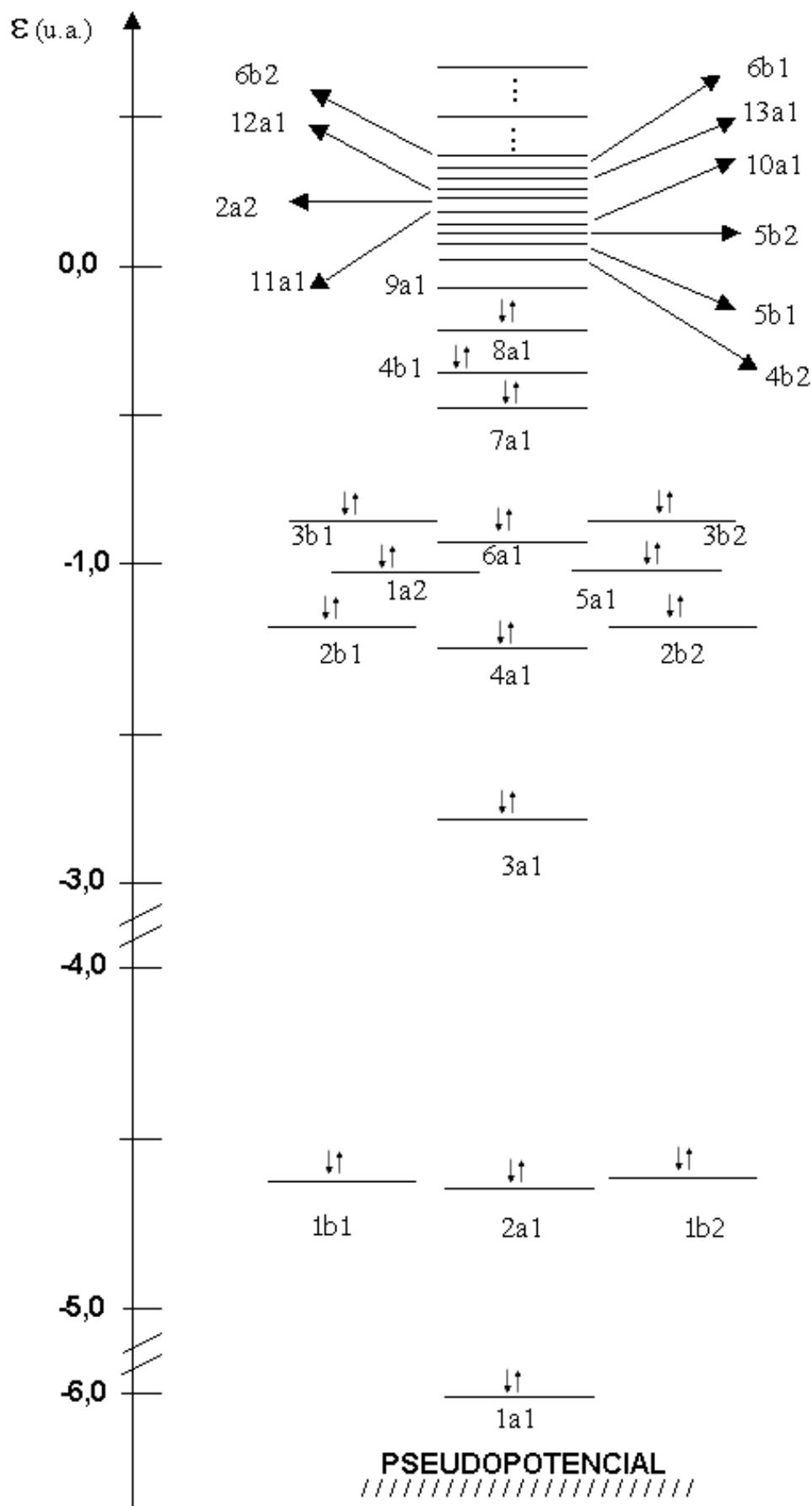


Figura 3.1: Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie LaGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1 .

Tabela 3.5: Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em 3,0 Å (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie LaGa.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas	T_e
X^1A_1	(8431)	$(8a_1)^2(4b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	1,28
X^1B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,66
X^1A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,77
X^3A_1	(8331)[2000]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	1,16
X^3B_1	(8331)[1100]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,77
X^3A_2	(8331)[0110]	$(8a_1)^2(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,85
X^5A_1	(7331)[1111]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,33
a^5A_1	(7331)[2200]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,76
X^5B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,22
X^5B_2	(7331)[3010]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,22
a^5B_2	(7331)[1210]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,77
X^5A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,00
a^5A_2	(7331)[1201]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	1,28
b^5A_2	(7331)[3001]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	1,94
X^7A_1	(6331)[2220]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	4,04
X^7B_1	(6331)[3120]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	3,11
a^7B_1	(6331)[2211]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	3,60
X^7A_2	(6331)[4110]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	2,66

A figura 3.3 mostra o diagrama de orbitais moleculares da espécie CeGa obtido pelo estado eletrônico de camada fechada X^1A_1 , o diagrama pode ser utilizado para visualizarmos a distribuição dos orbitais moleculares dos estados eletrônicos de camada aberta. Esse diagrama tem algumas diferenças comparado com o diagrama de orbitais moleculares da espécie LaGa (figura 3.1). A diferença se encontra na ordem de energia dos orbitais moleculares. No diagrama da espécie CeGa a energia orbital do orbital $10a_1$ é menor que a do orbital $5b_2$, no do diagrama da espécie LaGa é observado o contrário. Ainda, no

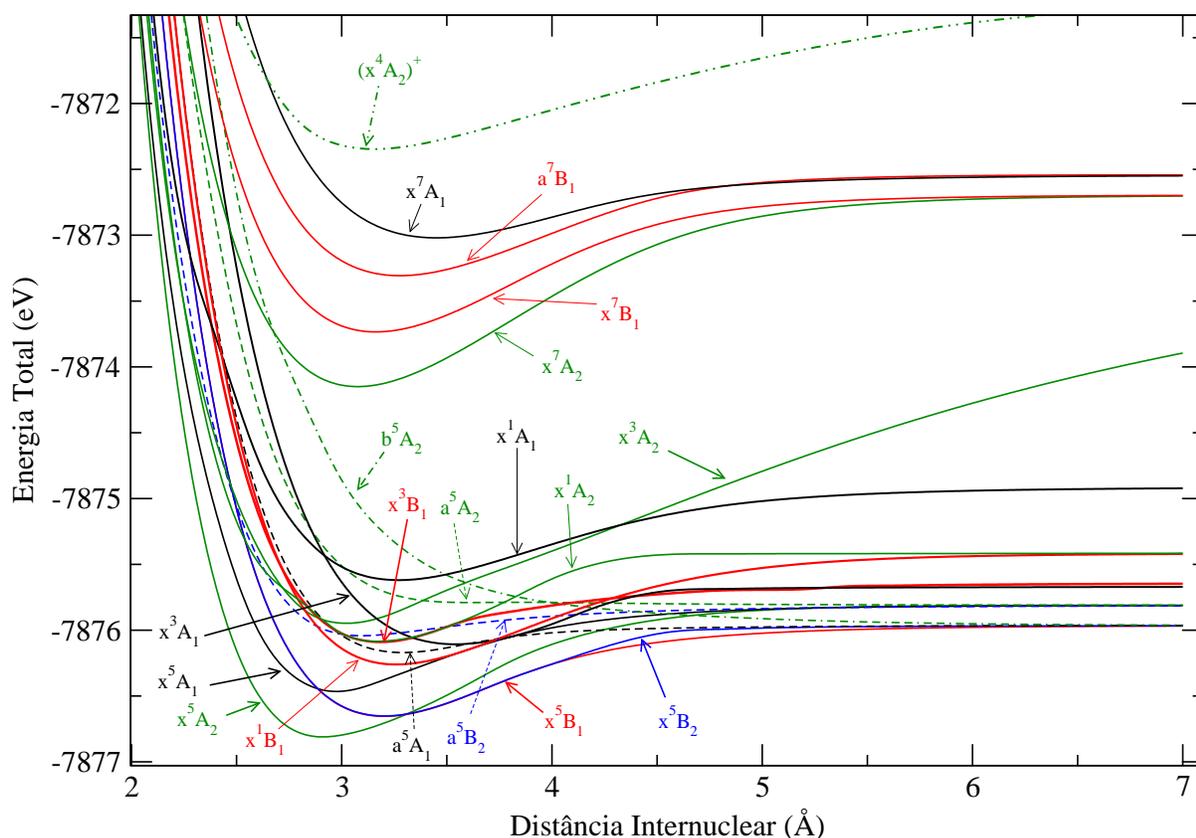


Figura 3.2: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie LaGa. Cálculo Hartree-Fock.

caso do diagrama do CeGa, o orbital $6b_2$ tem a energia orbital menor que a do orbital de simetria $6b_1$, o contrário é observado no diagrama de orbitais da espécie LaGa.

As curvas de energia potencial eletrônica estão desenhadas na figura 3.4. Pela tabela 3.7 e pela figura 3.4 podemos observar que a configuração eletrônica do estado fundamental da espécie CeGa é igual a configuração eletrônica do estado fundamental da espécie LaGa. O primeiro estado excitado da espécie CeGa é o mesmo da espécie LaGa, porém a energia de excitação do primeiro é menor. A ordem crescente da energia de excitação para os estados eletrônicos da espécie CeGa é a mesma que a da espécie LaGa.

Através das curvas de energia potencial eletrônica calculamos as propriedades espectroscópicas moleculares: distância internuclear de equilíbrio, energia de dissociação e a constante vibracional. A tabela 3.8 mostra essas propriedades juntamente com as propriedades elétricas momento de dipolo e a polarizabilidade. O estado fundamental é o X^5A_2 e tem a energia de dissociação ligeiramente maior que a do estado fundamental do LaGa.

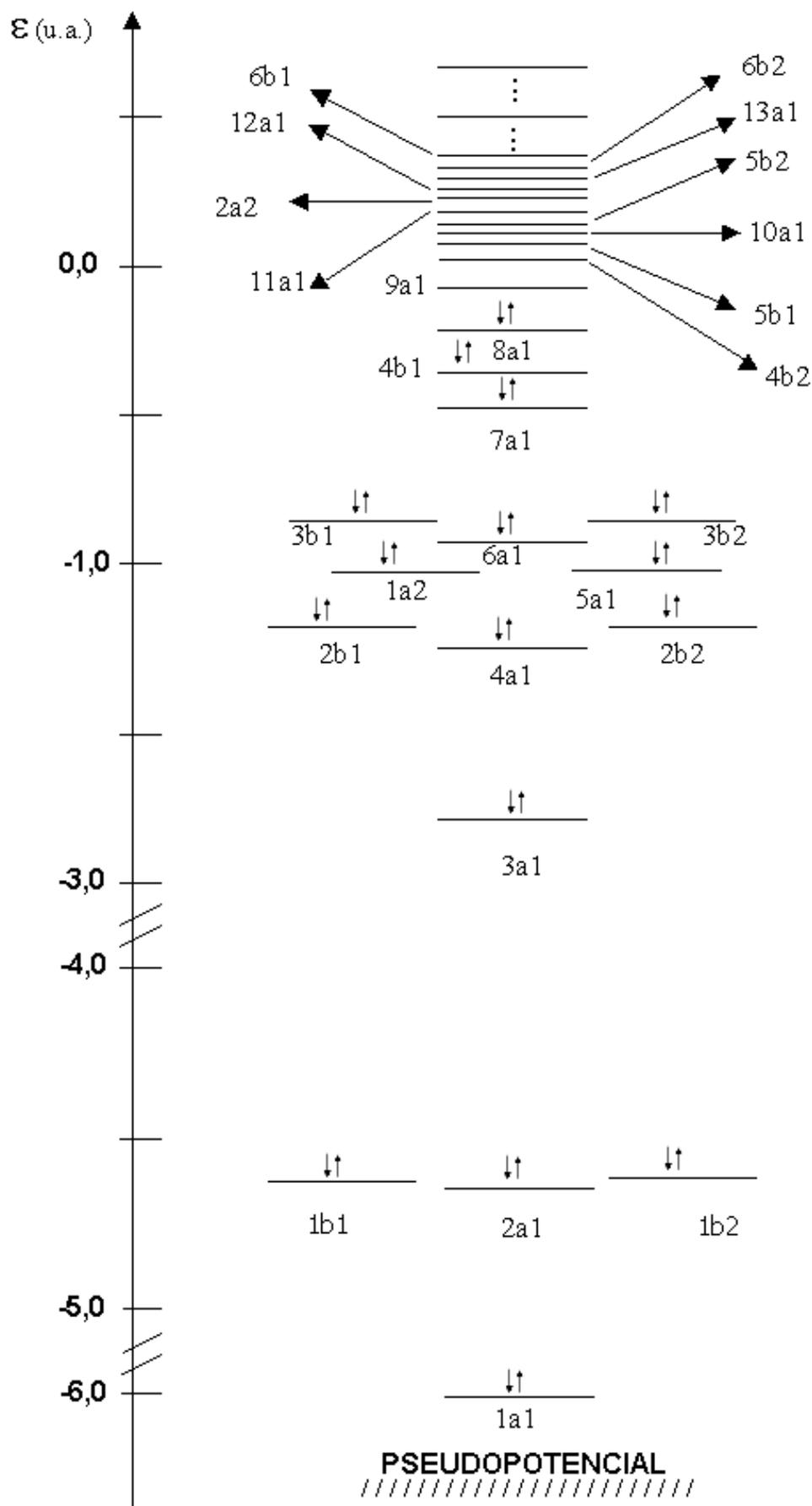


Figura 3.3: Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie CeGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1 .

Tabela 3.6: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos Hartree-Fock da espécie LaGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(8431)	1,28	3,269	0,70	3,24	50,6
X^1B_1	(7331)[2011]	0,66	3,259	0,84	5,76	49,2
X^1A_2	(7331)[2110]	0,77	3,165	0,67	3,09	37,1
X^3A_1	(8331)[2000]	1,16	3,540	0,44	4,54	47,1
X^3B_1	(8331)[1100]	0,77	3,186	0,44	1,42	43,8
X^3A_2	(8331)[0110]	0,85	3,019	2,05	1,44	44,4
X^5A_1	(7331)[1111]	0,33	2,978	0,65	6,00	89,7
a^5A_1	(7331)[2200]	0,76	3,290	0,22	3,64	43,2
X^5B_1	(7331)[2011]	0,22	3,207	0,69	5,02	30,0
X^5B_2	(7331)[3010]	0,22	3,207	0,69	5,05	44,6
a^5B_2	(7331)[1210]	0,78	3,092	0,23	1,87	69,0
X^5A_2	(7331)[2110]	0,00	2,905	1,00	5,69	52,0
a^5A_2	(7331)[1201]	1,28	6,990	0,00	0,21	47,8
b^5A_2	(7331)[3001]	1,94	6,990	0,00	-0,53	34,6
X^7A_1	(6331)[2220]	4,042	3,446	0,47	7,51	27,8
X^7B_1	(6331)[3120]	3,107	3,165	1,04	3,96	38,8
a^7B_1	(6331)[2211]	3,602	3,280	0,77	7,25	24,9
X^7A_2	(6331)[4110]	2,657	3,071	1,45	5,46	42,3

3.2.3 Resultados EuGa

A distribuição dos elétrons dos estados eletrônicos da espécie neutra EuGa nos orbitais moleculares de simetria C_{2v} se encontra na tabela 3.9. A interpretação das distribuições eletrônicas são as mesmas descritas nas subseções anteriores. Nessa tabela também está descrita a energia de excitação dos estados eletrônicos, em 3,0 Å, com relação ao estado fundamental.

Tabela 3.7: Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em 3,0 Å (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie CeGa.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas	T_e
X^1A_1	(8431)	$(8a_1)^2(4b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	1,01
X^1B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,61
X^1A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,73
X^3A_1	(8331)[2000]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	1,10
X^3B_1	(8331)[1100]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,68
X^3A_2	(8331)[0110]	$(8a_1)^2(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,76
X^5A_1	(7331)[1111]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,32
a^5A_1	(7331)[2200]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,73
X^5B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,19
X^5B_2	(7331)[3010]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,19
a^5B_2	(7331)[1210]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,73
X^5A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,00
a^5A_2	(7331)[1201]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	1,30
b^5A_2	(7331)[3001]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	1,89
X^7A_1	(6331)[2220]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	4,05
X^7B_1	(6331)[3120]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	3,06
X^7B_2	(6331)[2121]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	3,62
X^7A_2	(6331)[4110]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	2,63

A figura 3.5 mostra o diagrama de orbitais moleculares do EuGa. Esse diagrama é ligeiramente diferente do que aqueles apresentados pelas espécie LaGa e CeGa. Uma das diferenças está na energia do orbital molecular de simetria $8a_1$ e $4b_1$, esse último tem energia maior que o primeiro, contrário ao que é observado no diagrama das espécies LaGa e CeGa. A ordem da energia dos orbitais $10a_1$ e $5b_2$ da espécie EuGa é a mesma que a apresentada no diagrama da espécie CeGa e contrária àquela apresentada no diagrama da espécie LaGa. Outra diferença é na ordem da energia orbital dos orbitais $12a_1$ e $2a_2$

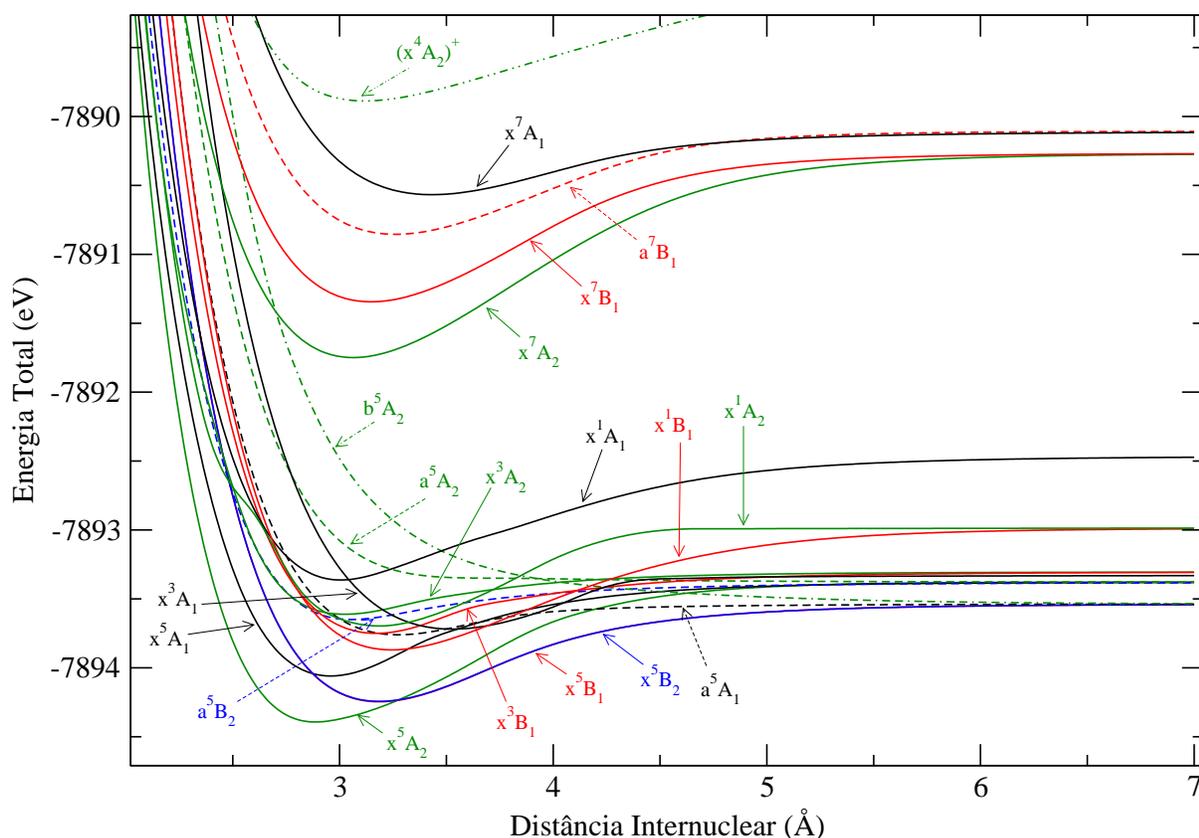


Figura 3.4: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie CeGa. Cálculo Hartree-Fock.

do EuGa, a energia do último orbital é maior que a do primeiro, essa ordem é contrária àquela encontrada no diagrama das espécies LaGa e CeGa. Ainda, a energia do orbital $6b_1$ é menor que a do orbital $6b_2$, o que é observado no diagrama do CeGa e que é contrário no diagrama da espécie LaGa.

Pelas curvas de energia potencial da figura 3.6 foi possível conhecer a ordem de energia dos estados eletrônicos e calcular as propriedades espectroscópicas moleculares. O estado fundamental da espécie EuGa é o X^5A_2 , que também é o estado de menor energia observado para as espécies LaGa e CeGa. Na tabela 3.10, encontram-se os valores das propriedades espectroscópicas e elétricas moleculares. Por ela podemos observar que o estado eletrônico mais estável é o estado excitado X^7A_2 . O estado fundamental X^5A_2 para a espécie é ligeiramente mais estável que o estado fundamental das espécies LaGa e CeGa. A contração lantanídica^{34,35} é observada, ao compararmos a distância internuclear de equilíbrio do EuGa com a das outras espécies.

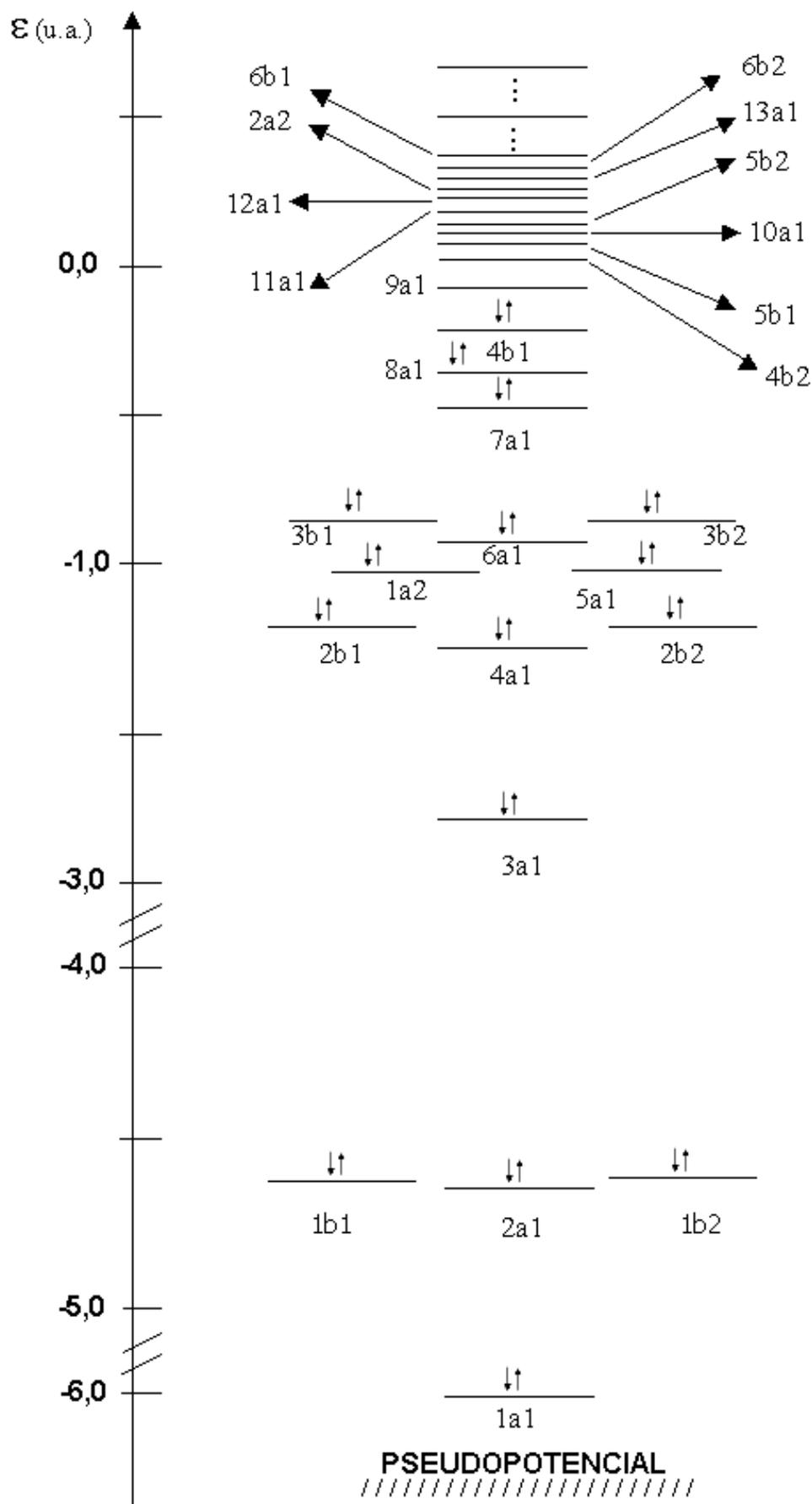


Figura 3.5: Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie EuGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1 .

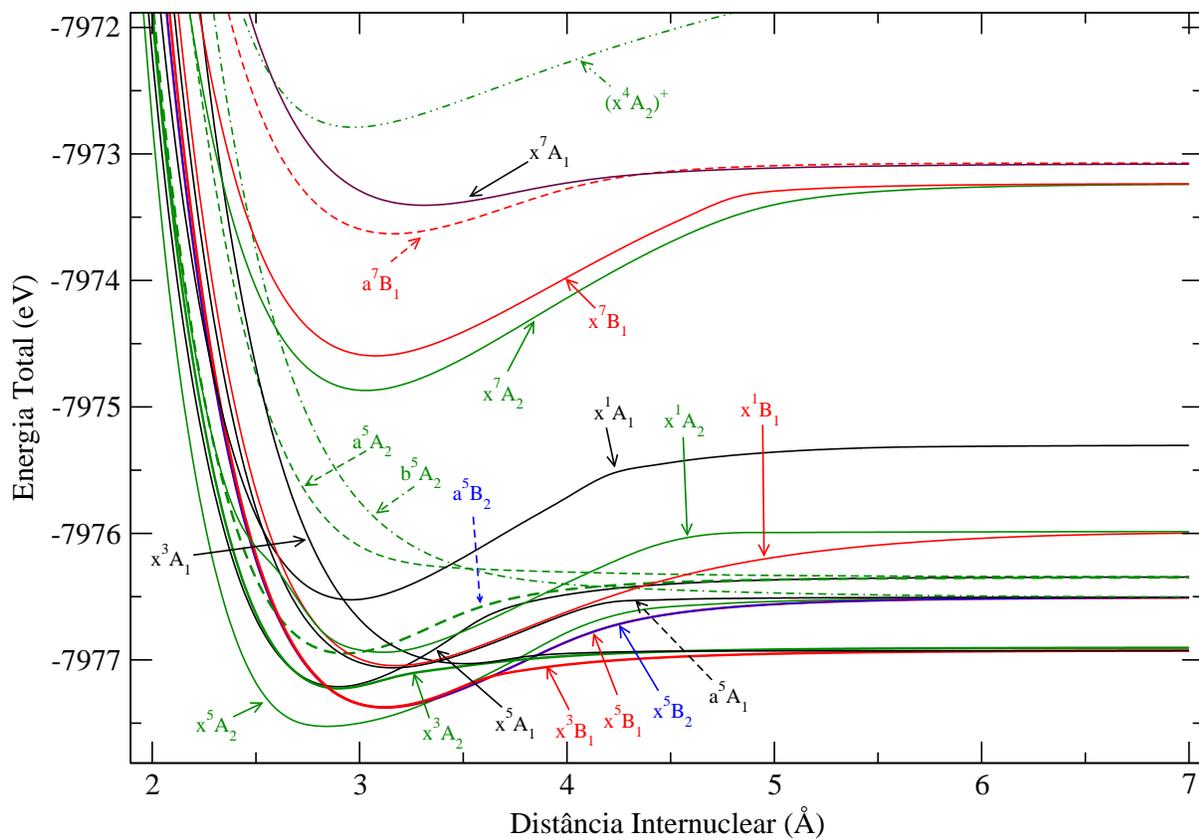


Figura 3.6: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie EuGa. Cálculo Hartree-Fock.

Tabela 3.8: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos Hartree-Fock da espécie CeGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(8431)	1,01	3,009	0,89	1,89	45,5
X^1B_1	(7331)[2011]	0,61	3,248	0,88	5,59	48,4
X^1A_2	(7331)[2110]	0,73	3,186	0,71	2,94	36,1
X^3A_1	(8331)[2000]	1,09	3,530	0,39	4,38	47,0
X^3B_1	(8331)[1100]	0,68	3,176	0,44	1,34	42,3
X^3A_2	(8331)[0110]	0,76	3,030	0,31	1,23	42,0
X^5A_1	(7331)[1111]	0,32	2,957	0,68	1,85	57,3
a^5A_1	(7331)[2200]	0,73	3,280	0,22	3,46	42,5
X^5B_1	(7331)[2011]	0,19	3,186	0,71	4,93	27,5
X^5B_2	(7331)[3010]	0,19	3,186	0,70	4,97	44,1
a^5B_2	(7331)[1210]	0,73	3,061	0,27	1,63	67,9
X^5A_2	(7331)[2110]	0,00	2,884	1,02	5,74	53,2
a^5A_2	(7331)[1201]	1,30	7,000	0,00	0,20	47,0
b^5A_2	(7331)[3001]	1,89	7,000	0,00	-0,52	33,4
X^7A_1	(6331)[2220]	4,05	3,436	0,45	7,30	29,6
X^7B_1	(6331)[3120]	3,06	3,144	1,07	3,67	37,2
X^7B_2	(6331)[2121]	3,62	3,260	0,75	7,02	24,9
X^7A_2	(6331)[4110]	2,63	3,061	1,47	5,31	42,2

3.2.4 Resultados YbGa

A distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares de simetria C_{2v} dos estados eletrônicos da espécie YbGa neutra está descrita na tabela 3.11. A interpretação das distribuições eletrônicas são as mesmas descritas nas subseções anteriores. Nessa tabela também se encontra a energia de excitação dos estados eletrônicos. Com esses resultados podemos ter uma noção da ordem de energia dos estados com relação ao estado fundamental. Esses

Tabela 3.9: Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em 3,0 Å (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie EuGa.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas	T_e
X^1A_1	(8431)	$(8a_1)^2(4b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,98
X^1B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,51
X^1A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,58
X^3A_1	(8331)[2000]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,82
X^3B_1	(8331)[1100]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,15
X^3A_2	(8331)[0110]	$(8a_1)^2(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,29
X^5A_1	(7331)[1111]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,31
a^5A_1	(7331)[2200]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,48
X^5B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,15
X^5B_2	(7331)[3010]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,15
a^5B_2	(7331)[1210]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,56
X^5A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,00
a^5A_2	(7331)[1201]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	1,40
b^5A_2	(7331)[3001]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	1,75
X^7A_1	(6331)[2220]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	4,21
X^7B_1	(6331)[3120]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	2,91
a^7B_1	(6331)[2211]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	3,91
X^7A_2	(6331)[4110]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	2,63

resultados também podem ser observados na figura 3.8. Diferentemente das espécies discutidas acima, o estado eletrônico fundamental da espécie YbGa é o X^3B_1 . O primeiro estado excitado do YbGa é o X^3A_2 . Podemos observar uma mudança na ordem de energia dos estados eletrônicos da espécie YbGa comparado com as outras espécies estudadas.

A figura 3.7 apresenta o diagrama de orbitais moleculares qualitativo da espécie YbGa obtido pelo estado de camada fechada, X^1A_1 . Por eles podemos estipular a ordem de energia dos orbitais moleculares dos estados de camada aberta, o que complementa a

Tabela 3.10: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos Hartree-Fock da espécie EuGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(8431)	0,98	2,957	1,22	2,29	35,8
X^1B_1	(7331)[2011]	0,51	3,176	1,05	5,05	42,2
X^1A_2	(7331)[2110]	0,58	3,113	0,95	3,70	34,7
X^3A_1	(8331)[2000]	0,82	3,509	0,10	3,76	25,5
X^3B_1	(8331)[1100]	0,15	3,113	0,45	1,75	36,0
X^3A_2	(8331)[0110]	0,29	0,321	2,89	0,32	32,0
X^5A_1	(7331)[1111]	0,31	2,894	0,87	3,14	33,3
a^5A_1	(7331)[2200]	0,48	3,155	0,56	2,13	39,5
X^5B_1	(7331)[2011]	0,15	3,123	0,87	4,62	37,4
X^5B_2	(7331)[3010]	0,15	3,123	0,87	4,64	41,8
a^5B_2	(7331)[1210]	0,56	2,925	0,60	2,11	-32,1
X^5A_2	(7331)[2110]	0,00	2,842	1,02	5,67	63,9
a^5A_2	(7331)[1201]	1,40	7,000	0,00	0,17	49,3
b^5A_2	(7331)[3001]	1,75	7,000	0,00	-0,50	23,5
X^7A_1	(6331)[2220]	4,21	3,311	0,33	5,76	24,5
X^7B_1	(6331)[3120]	2,91	3,082	1,36	2,88	33,2
a^7B_1	(6331)[2211]	3,91	3,165	0,56	5,94	27,3
X^7A_2	(6331)[4110]	2,63	3,030	1,63	4,78	38,5

tabela 3.11. Ao compararmos o diagrama da espécie YbGa com o das outras espécies estudadas podemos observar que o orbital $8a_1$ tem energia menor que a do orbital $4b_1$, o que é contrário nos diagramas do LaGa e CeGa. A energia do orbital $10a_1$ é menor que a do orbital $5b_2$, esse ordem é observada no diagrama das espécies CeGa e EuGa. Outras modificações na ordem de energia dos orbitais são observadas e, no caso da espécie YbGa, essas diferenças ocorrem em um maior número de orbitais moleculares.

Pela curva da energia potencial eletrônica 3.8 foi possível obter as propriedades es-

pectroscópicas moleculares, os resultados estão descritos na tabela 3.12. Nessa última também se encontra as propriedades elétricas, momento de dipolo e a polarizabilidade. O momento de dipolo positivo indica que a carga positiva do YbGa está sobre o Yb. O estado mais estável da espécie YbGa é o estado excitado X^7A_2 , essa tendência pode ser observada ao longo da série dos lantanídeos estudados LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb). Analisando a energia de dissociação, percebemos que o estado fundamental do YbGa é menos estável que o estado fundamental das outras espécies heterobimetálicas.

Podemos observar pelas curvas da figura 3.8 e pela tabela 3.12 que não há nenhum estado eletrônico da espécie YbGa totalmente dissociativo. Os estados eletrônicos a^5A_2 e b^5A_2 do YbGa são levemente dissociativos ao passo que os mesmos estados das espécies LaGa, CeGa, EuGa são totalmente dissociativos.

Ocorreu a diminuição da distância internuclear de equilíbrio para a maior parte dos estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas, esse fenômeno está de acordo com a contração lantanídica.^{34,35}

3.3 Discussão

A tabela 3.13 sumariza os resultados das propriedades espectroscópicas e elétricas dos três primeiros estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas LnGa. Foram selecionados os três primeiros estados eletrônico para a discussão que prosseguirá.

Os valores das propriedades espectroscópicas para o estado fundamental e o primeiro estado excitado das espécies LaGa, CeGa e EuGa são equivalentes. A distância internuclear de equilíbrio para o estado fundamental é da ordem de 2,88 Å e a energia de dissociação é da ordem de 1 eV. A mesma análise pode ser feita para os valores das propriedades espectroscópicas do segundo estado excitado das espécies. Esses resultados mostram que a configuração eletrônica é marcante para as propriedades. Para o segundo estado excitado, notamos que as propriedades espectroscópicas são equivalentes para as espécies LaGa e CeGa, assim como a configuração eletrônica. Ainda, há diferenças nas propriedades espectroscópicas das espécies EuGa e YbGa, uma vez que a configuração eletrônica é diferente.

As espécies LaGa e CeGa apresentam os valores do momento de dipolo elétrico e da polarizabilidade isotrópica parecidos para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado, contudo, o valor da polarizabilidade da espécie EuGa aumentou. O YbGa apresenta o valor das propriedades elétricas diferentes comparado com o valor das outras espécies. Para o segundo estado excitado, o valor do momento de dipolo e da

Tabela 3.11: Configuração eletrônica e a energia de excitação T_e (eV) em 3,0 Å (com relação ao estado fundamental) para os estados obtidos por cálculos Hartree-Fock da espécie YbGa.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas	T_e
X^1A_1	(8431)	$(8a_1)^2(4b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	1,41
X^1B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,87
X^1A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,97
X^3A_1	(8331)[2000]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2$	1,08
X^3B_1	(8331)[1100]	$(8a_1)^2(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,00
X^3A_2	(8331)[0110]	$(8a_1)^2(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,26
X^5A_1	(7331)[1111]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,83
a^5A_1	(7331)[2200]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2$	0,93
X^5B_1	(7331)[2011]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	0,58
X^5B_2	(7331)[3010]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,58
a^5B_2	(7331)[1210]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	1,09
X^5A_2	(7331)[2110]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	0,37
a^5A_2	(7331)[1201]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	2,51
b^5A_2	(7331)[3001]	$(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2(2a_2)^1$	2,49
X^7A_1	(6331)[2220]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	5,27
X^7B_1	(6331)[3120]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(5b_2)^1(1a_2)^2$	3,35
X^7B_2	(6331)[2121]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(5b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2(2a_2)^1$	5,10
X^7A_2	(6331)[4110]	$(6a_1)^2(7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$	3,07

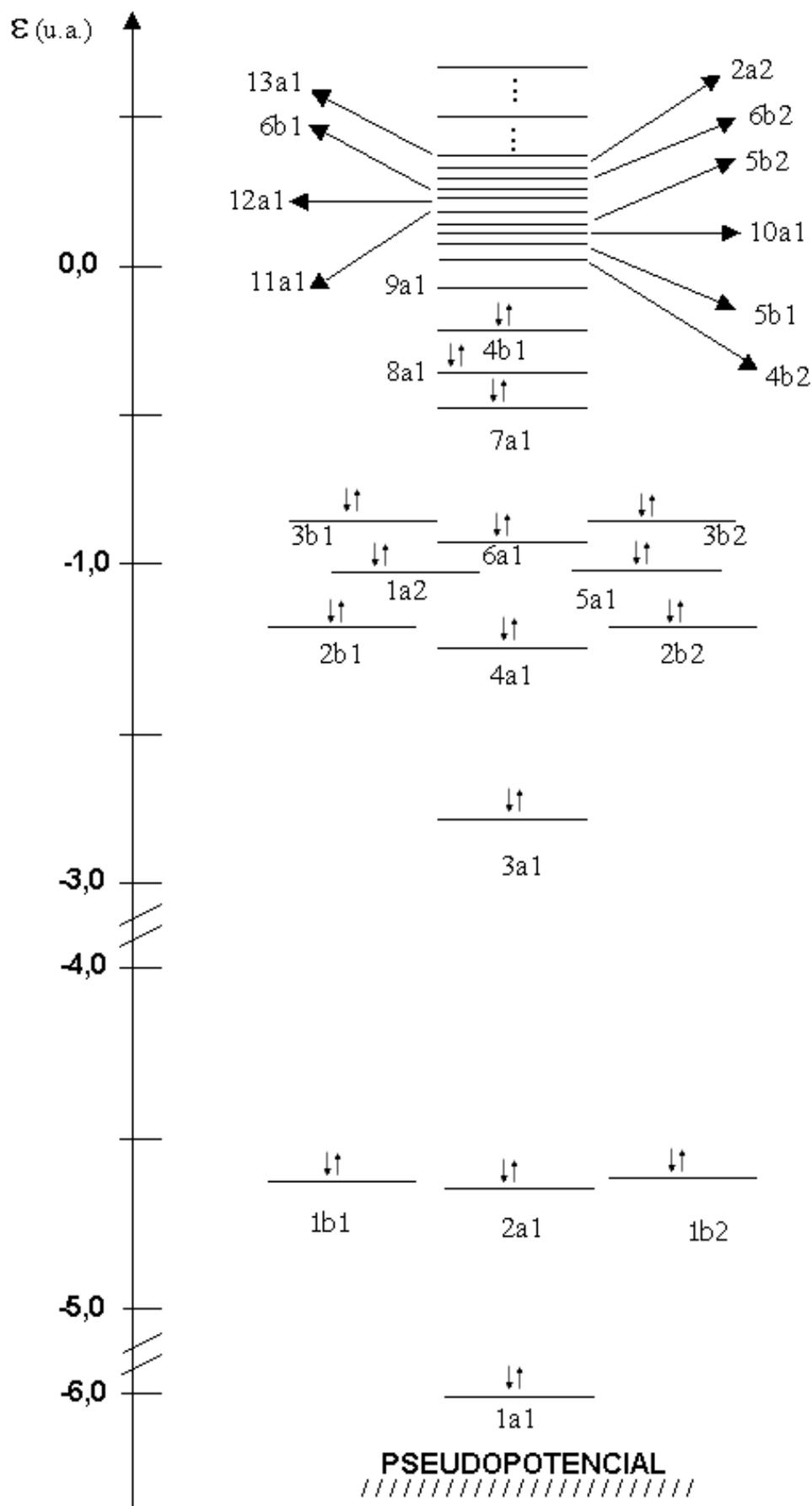


Figura 3.7: Diagrama semiquantitativo dos orbitais moleculares da espécie YbGa obtido por cálculo RHF do estado X^1A_1 .

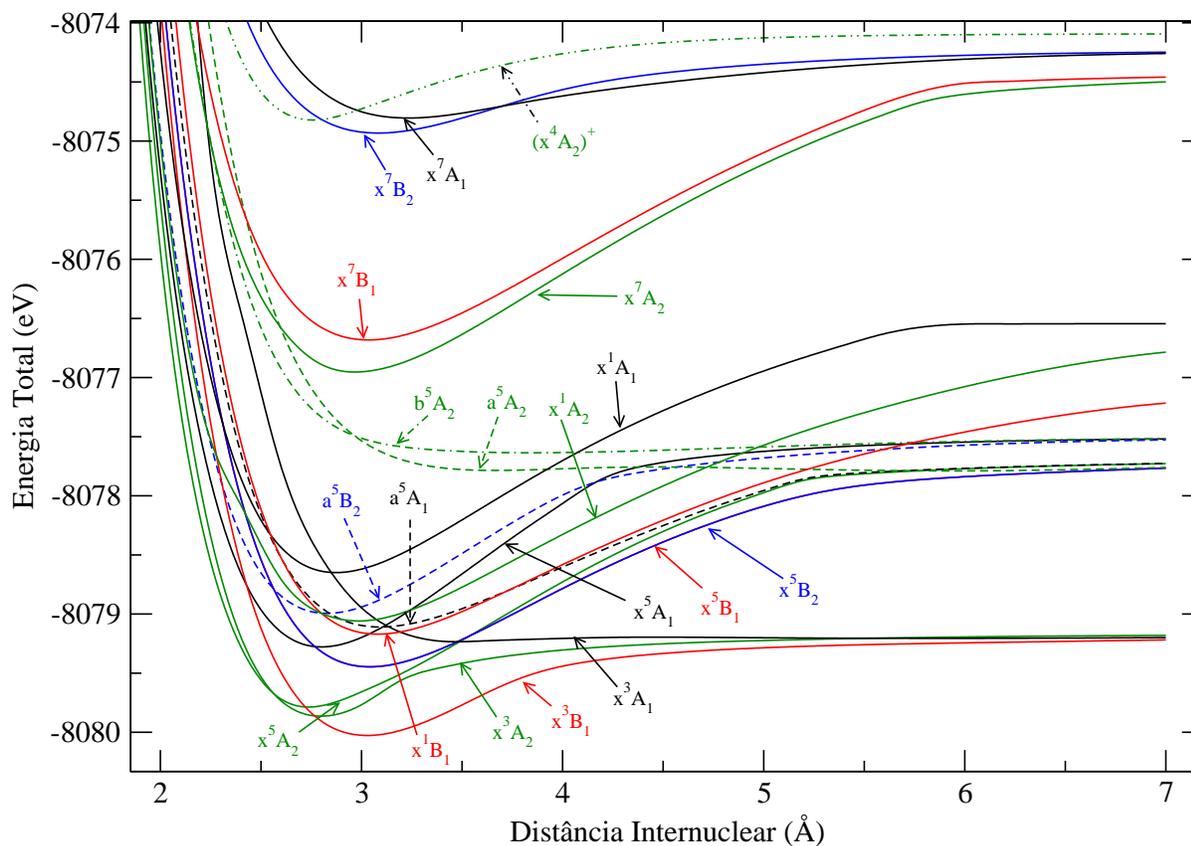


Figura 3.8: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie YbGa. Cálculo Hartree-Fock.

polarizabilidade das espécies LnGa mudaram consideravelmente, mesmo para as espécies LaGa e CeGa, que tem a mesma configuração eletrônica, 5A_1 .

Os sistemas heterobimetálicos estudados contém uma grande quantidade de estados eletrônicos próximos em energia. Devido a esse fator encontramos muitas dificuldades para obter as curvas de energia potencial pois a configuração eletrônica freqüentemente mudava ao longo das diferentes distâncias interatômicas. Nesse caso, o método Hartree-Fock não foi eficiente para descrever as configurações eletrônicas desses sistemas e assim foi necessário recorrer a métodos que envolvem misturas de configurações.^{10,16,36} Os resultados desse estudo será visto no próximo capítulo. Os cálculos Hartree-Fock foram importantes para termos um conhecimento inicial dos possíveis estados eletrônicos.

Tabela 3.12: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculo Hartree-Fock da espécie YbGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(8431)	1,41	2,873	2,10	3,30	25,5
X^1B_1	(7331)[2011]	0,87	3,082	1,95	4,97	27,5
X^1A_2	(7331)[2110]	0,97	2,988	2,27	3,88	26,4
X^3A_1	(8331)[2000]	1,08	3,467	0,04	1,38	50,2
X^3B_1	(8331)[1100]	0,00	3,030	0,81	1,90	29,2
X^3A_2	(8331)[0110]	0,26	2,800	0,68	1,21	24,2
X^5A_1	(7331)[1111]	0,83	2,800	1,76	3,65	21,5
a^5A_1	(7331)[2200]	0,93	3,092	1,38	3,43	29,3
X^5B_1	(7331)[2011]	0,58	3,040	1,68	4,37	28,6
X^5B_2	(7331)[3010]	0,58	3,040	1,68	4,34	29,4
a^5B_2	(7331)[1210]	1,09	2,832	1,47	2,56	7,6
X^5A_2	(7331)[2110]	0,37	2,738	2,06	5,55	32,0
a^5A_2	(7331)[1201]	2,51	3,842	0,120	2,18	35,9
b^5A_2	(7331)[3001]	2,49	5,927	0,029	-0,99	49,1
X^7A_1	(6331)[2220]	5,27	3,228	0,55	6,89	27,0
X^7B_1	(6331)[3120]	3,35	3,040	2,22	3,97	23,0
X^7B_2	(6331)[2121]	5,10	3,082	0,68	7,02	24,6
X^7A_2	(6331)[4110]	3,07	2,967	2,45	4,40	25,9

Tabela 3.13: Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos Hartree-Fock das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb).

	Estado 1				Estado 2				Estado 3			
	LnGa				LnGa				LnGa			
	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb
	⁵ A ₂	⁵ A ₂	⁵ A ₂	³ B ₁	⁵ B ₁	⁵ B ₁	⁵ B ₁	³ A ₂	⁵ A ₁	⁵ A ₁	³ B ₁	⁵ A ₂
T_e	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,19	0,15	0,26	0,33	0,32	0,15	0,37
R_0	2,91	2,88	2,84	3,03	3,21	3,19	3,12	2,80	2,98	2,96	3,11	2,74
D_e	1,00	1,02	1,02	0,81	0,69	0,71	0,87	0,68	0,65	0,68	0,45	2,06
μ_z	5,69	5,74	5,67	1,90	5,02	4,93	4,62	1,21	6,00	1,85	1,75	5,55
$\bar{\alpha}$	52,0	53,2	63,9	29,2	30,0	27,5	37,4	24,2	89,7	57,3	36,0	32,0

CAPÍTULO 4

Cálculos Correlacionados das Espécies Heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb)

4.1 Detalhes Computacionais

Os cálculos Hartree-Fock,^{10,16} como mostrado no capítulo anterior, foram importantes para termos uma noção da distribuição dos elétrons das espécies heterobimetálicas LnGa. Com o cálculo Hartree-Fock podemos escolher a configuração eletrônica de um certo estado. Com esse procedimento foi possível mapear as principais configurações eletrônicas das espécies.

Para se obter resultados mais precisos para as configurações e, principalmente, para as propriedades espectroscópicas das espécies LnGa, foram feitos cálculos correlacionados MCSCF^{10,16} e NEVPT2^{17,19} utilizando pseudopotencial relativístico.²¹ A base de funções atômicas e o pseudopotencial utilizados nos cálculos foram os mesmos utilizados nos estudos Hartree-Fock. Foram feitos cálculos correlacionados para todas as configurações eletrônicas estudadas pelo método Hartree-Fock das espécies LnGa. Os cálculos foram feitos utilizando o programa dalton.³¹ Para os cálculos, consideramos que as espécies LnGa tem simetria C_{2v} (ver apêndice A).

A tabela 4.1 mostra os estados estudados com os respectivos espaços de orbitais inativos e ativos, o número de elétrons no espaço ativo e o número de configurações eletrônicas geradas nos cálculos MCSCF. Os cálculos MCSCF foram feitos para diferentes geometrias, com isso, foi possível desenhar as curvas de potencial eletrônica para os estados eletrônicos das espécies. Pelas curvas foi possível obter as propriedades espectroscópicas moleculares: energia de excitação, distância internuclear de equilíbrio, energia de dissociação. Utilizando a função de multiconfiguracional foi obtido as propriedades elétricas: momento de dipolo e a polarizabilidade.

Pela tabela 4.1 podemos observar que o número de configurações eletrônicas utilizados nos cálculos MCSCF não é grande o suficiente para explorarmos com grande vigor a correlação eletrônica dos estados eletrônicos investigados. Um esforço muito grande foi necessário para se obter as curvas de potencial para os estados eletrônicos correlacionados, via cálculos MCSCF, das espécies estudadas, pois ocorreram com frequência saltos descontínuos nas curvas de potencial devido ao fato de as configurações eletrônicas, juntamente com os pesos da função de onda multiconfiguracional, mudarem ao longo das diferentes distâncias internucleares.

Com o intuito de aumentar a correlação eletrônica, foram feitos cálculos NEVPT2^{17,19} para todos os estados eletrônicos estudados pelo método MCSCF. O método NEVPT2 inclui dois tipos de correlação eletrônica: a correlação estática (cálculo MCSCF) e a correlação dinâmica (cálculo perturbativo). Os cálculos NEVPT2 foram feitos utilizando, como ponto de partida, a função de onda MCSCF com o número de configurações descritos na tabela 4.1. Com esse método também obtivemos as curvas de potencial e as propriedades espectroscópicas. Pelas curvas de energia potencial obtidas pelo método NEVPT2 para os três primeiros estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas foram calculadas as constantes vibracionais harmônicas, não harmônicas e a energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero, os cálculos para o movimento nuclear foram feitos utilizando o programa eSPec.³⁷ As constantes vibracionais foram calculadas utilizando o método descrito na subseção 2.4.1. Também foi calculado as propriedades elétricas momento de dipolo e a polarizabilidade utilizando a função de onda NEVPT2.

4.2 Resultados

4.2.1 Resultados LaGa

Cálculos MCSCF

Nas tabelas B.1, B.2, B.3 (apêndice B) se encontram as funções de onda multiconfiguracional, com os respectivos coeficientes das configurações eletrônicas, de cada estado estudado. Podemos observar que os coeficientes das configurações eletrônicas da espécie LaGa ficam maiores para os estados eletrônicos desejados com o aumento da multiplicidade.

A figura 4.1 mostra as curvas de potencial, por ela conhecemos a ordem da energia dos estados. Comparando as curvas obtidas pelo método MCSCF e HF podemos observar que o estado eletrônico fundamental obtido pelo estudo MCSCF é o X^5A_2 , que

Tabela 4.1: Espaço de orbitais inativos (parêntese) e ativos (colchete), número de elétrons (NE) no espaço ativo dos estados eletrônicos das espécies LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb) utilizados nos cálculos MCSCF e NEVPT2. Estado de referência X^5A_2 , configuração: $(7a_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^2(4b_1)^1(3b_2)^2(4b_2)^1(1a_2)^2$.

Estados	Espaço	NE	Número de configurações
X^1A_1	(7331)[4311]	4	161
X^1B_1	(7331)[4122]	4	128
X^1A_2	(7331)[4221]	4	128
X^3A_1	(7331)[6111]	4	168
X^3B_1	(7331)[4311]	4	166
X^3A_2	(7331)[2331]	4	158
X^5A_1	(7331)[3333]	4	135
a^5A_1	(7331)[5511]	4	135
X^5B_1	(7331)[5133]	4	136
X^5B_2	(7331)[7131]	4	136
a^5B_2	(7331)[3531]	4	136
X^5A_2	(7331)[5331]	4	136
a^5A_2	(7331)[3513]	4	136
b^5A_2	(7331)[7113]	4	136
X^7A_1	(6331)[4440]	6	252
X^7B_1	(6331)[6240]	6	264
a^7B_1	(6331)[4422]	6	248
X^7A_2	(6331)[8220]	6	280

é o mesmo observado no estudo ROHF. Ocorreram mudanças na ordem da energia dos estado excitados. O primeiro estado excitado do método ROHF é o X^5B_1 enquanto que no cálculo MCSCF é o X^3A_2 .

A tabela 4.2 mostra os resultados das propriedades espectroscópicas moleculares e elétricas da espécie LaGa. Ao compararmos as propriedades obtidas por cálculos MCSCF e ROHF, observamos algumas diferenças. Além do fato de as curvas diminuírem em energia, que é um efeito proveniente da correlação eletrônica, ocorreram mudanças na forma das curvas, isso é importante pois é através da curva de potencial que obtemos as propriedades espectroscópicas.

A correlação eletrônica mostrou um aumento da energia de dissociação do estado

fundamental X^2A_2 , também houve uma diminuição da distância internuclear de equilíbrio. O efeito da correlação é notado para os estados eletrônicos. Pela tabela 4.2 podemos observar que o estado mais estável da espécie LaGa é o estado excitado x^7A_2 , com foi previsto pelo estudo ROHF. O cálculo MCSCF mostrou que esse estado é mais estável que no cálculo não correlacionado. O único estado eletrônico, investigado, que apresentou ser dissociativo, no estudo MCSCF, é o b^7A_2 . O momento de dipolo elétrico dos estados da espécie LaGa mostraram que a carga elétrica positiva está sobre o La e a carga negativa está sobre o Ga, como era de se esperar pela eletronegatividade desses átomos. Alguns estados excitados apresentaram um valor negativo para a polarizabilidade, esse fenômeno será explicado detalhadamente na seção de discussões.

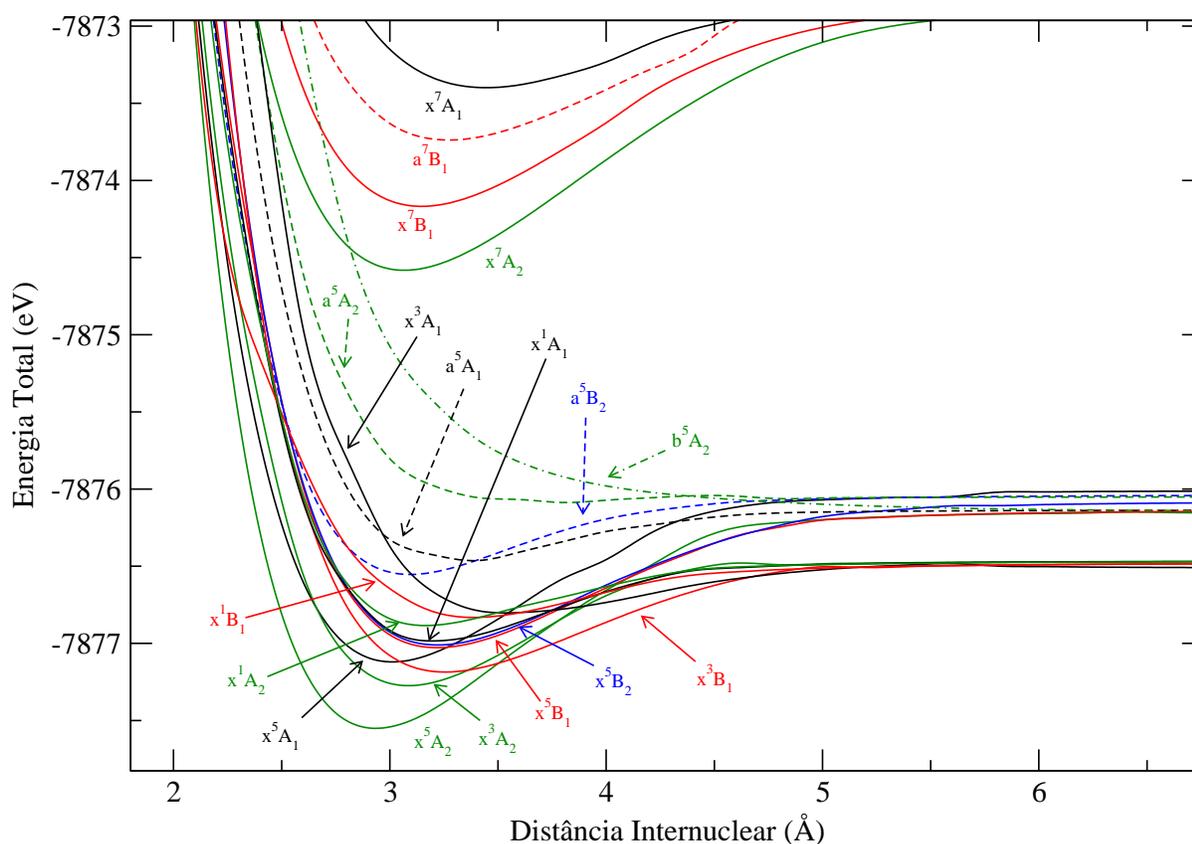


Figura 4.1: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie LaGa. Cálculo MCSCF .

Cálculos NEVPT2

Os resultados dos cálculos NEVPT2 da espécie LaGa estão sumarizados nas curvas de energia potencial da figura 4.2 e na tabela 4.3. Pela curva de energia potencial dos estados eletrônicos foram obtidas as propriedades espectroscópicas moleculares e pela função de

Tabela 4.2: Estado eletrônico, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie LaGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,63	3,196	0,52	2,83	28,6
X^1B_1	(7331)[4122]	0,90	3,384	0,35	3,00	56,7
X^1A_2	(7331)[4221]	0,701	3,165	0,41	2,58	26,9
X^3A_1	(7331)[6111]	1,18	3,530	0,29	3,96	45,5
X^3B_1	(7331)[4311]	0,46	3,259	0,70	0,60	66,0
X^3A_2	(7331)[2331]	0,28	3,082	0,81	1,72	40,5
X^5A_1	(7331)[3333]	0,42	3,009	1,11	5,90	43,5
a^5A_1	(7331)[5511]	1,21	3,384	0,33	5,69	-82,0
X^5B_1	(7331)[5133]	0,60	3,217	0,88	3,96	-31,7
X^5B_2	(7331)[7131]	0,61	3,217	0,92	4,04	51,5
a^5B_2	(7331)[3531]	1,00	3,092	0,51	3,21	44,8
X^5A_2	(7331)[5331]	0,00	2,936	1,40	4,873	41,8
a^5A_2	(7331)[3513]	1,74	3,811	0,04	3,67	44,5
b^5A_2	(7331)[7113]	2,39	6,990	0,00	-0,51	35,3
X^7A_1	(6331)[4440]	4,39	3,446	0,66	7,09	40,2
X^7B_1	(6331)[6240]	3,41	3,144	1,30	3,13	38,4
a^7B_1	(6331)[4422]	3,91	3,269	1,02	6,80	26,1
X^7A_2	(6331)[8220]	2,97	3,071	1,69	4,65	43,9

onda NEVPT2, para uma certa configuração eletrônica, foram calculadas as propriedades elétricas moleculares.

Ao compararmos o valor da energia total das curvas de potencial apresentadas na figura 4.2 com aquelas apresentadas na figura 4.1 (cálculo MCSCF), podemos notar uma diminuição considerável da energia total, isso evidencia que o efeito da correlação dinâmica sobre os estados da espécie LaGa é muito mais importante que a correlação estática.

Além disso, a forma da curva de potencial mudou ligeiramente, conseqüentemente, as propriedades espectroscópicas sofreram alterações. Podemos notar ainda que, no geral, a ordem de energia dos estados não sofreram alterações, com isso o estado fundamental obtido via cálculo NEVPT2 é o X^5A_2 , o primeiro estado excitado é o X^3A_2 , o segundo estado excitado é X^5A_1 assim como nos cálculos MCSCF.

Comparando os valores das propriedades espectroscópicas moleculares obtidos via cálculos NEVPT2 com aqueles obtidos via cálculos MCSCF (tabela 4.2) observamos que houve um aumento considerável da energia de dissociação do estado fundamental X^5A_2 ao aumentarmos a correlação eletrônica. Essa tendência pode ser observada para todos os estados eletrônicos estudados, com exceção dos estados a^7B_1 e X^7A_1 , que sofreram uma ligeira diminuição de D_0 . A distância internuclear de equilíbrio diminuiu ao explorarmos a correlação eletrônica dinâmica (cálculo NEVPT2) comparado com a correlação estática (cálculo MCSCF).

Analisando os resultados do momento de dipolo elétrico e da polarizabilidade calculados pelo método NEVPT2 com aqueles calculados pelo método MCSCF observamos que, no geral, os resultados são equivalentes. Podemos notar que houve uma pequena diminuição do valor dessas propriedades para o estado fundamental X^5A_2 , para o primeiro estado excitado X^3A_2 e para o segundo estado excitado X^5A_1 . Todavia, podemos dizer que o efeito da correlação dinâmica indica um ligeiro aumento da densidade eletrônica para os três primeiros estados da espécie LaGa. O momento de dipolo mostra que a carga positiva sobre a espécie LaGa se encontra sobre o elemento La para todos os estados eletrônicos com exceção do estado excitado b^5A_2 .

4.2.2 Resultados CeGa

Cálculos MCSCF

Os estados eletrônicos, juntamente com a função de onda multiconfiguracional com os coeficientes das configurações de maior peso, estão descritos nas tabelas B.4, B.5, B.6 (ver apêndice B).

As curvas de potencial estão presentes na figura 4.3, por elas podemos observar que o estado fundamental da espécie CeGa é o X^5A_2 . Comparando esses resultados com os resultados ROHF é visto que o estado fundamental obtido pelo estudo MCSCF é o mesmo que no estudo ROHF, porém a ordem da energia dos estados excitados mudaram. O primeiro estado excitado obtido por cálculos ROHF é o X^5B_1 enquanto que no cálculo MCSCF é o X^3A_2 .

Comparando o resultado das propriedades do estado fundamental X^5A_2 da espécie

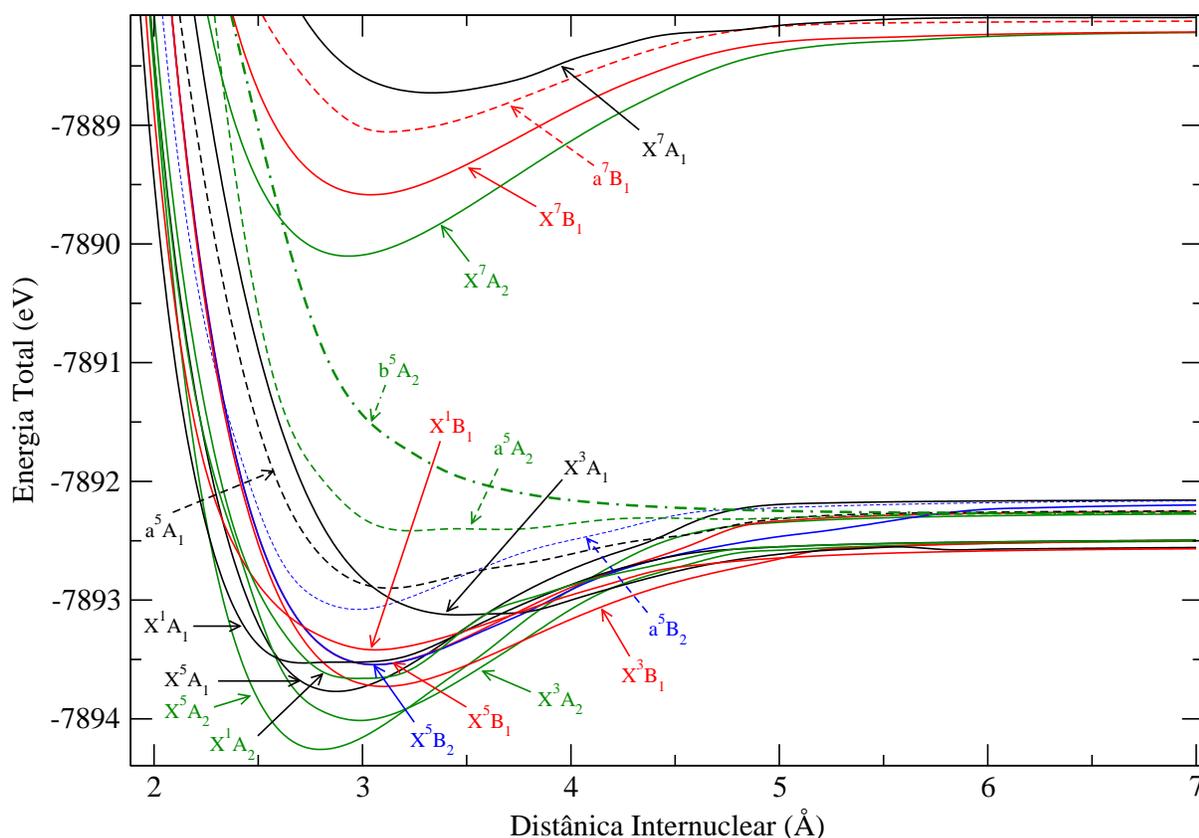


Figura 4.2: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie LaGa. Cálculo NEVPT2 .

CeGa calculados pelo método MCSCF com o método ROHF, notamos que houve um aumento significativo da energia de dissociação e uma diminuição da geometria de equilíbrio. Essas mudanças ocorreram para todos os estados da espécie CeGa, isso mostra que esse sistema é sensível à correlação eletrônica. O efeito da correlação é visível ao compararmos as curvas de potencial das figuras 4.3 e 3.4 e o deslocamento das curvas obtidos por cálculos MCSCF devido a diminuição da energia total. Além da diminuição da energia houve uma mudança na forma das curvas, o que indica que a correlação influenciou nas propriedades espectroscópicas moleculares, pois o que nos interessa são as diferenças.

O estado eletrônico da espécie CeGa que apresenta maior estabilidade é o estado excitado X^7A_2 . Essa tendência também foi observada nos cálculos ROHF. O único estado da espécie CeGa que é dissociativo é o b^5A_2 . O momento de dipolo elétrico mostra que a carga positiva da espécie CeGa está sobre o Ce e que a carga negativa está sobre o Ga, isso está de acordo com o fato de o Ga ser mais eletronegativo. Podemos notar pela tabela 4.4 que o estado eletrônico que tem o valor de $\bar{\alpha}$ negativo é aquele que tem maior

Tabela 4.3: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie LaGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,61	2,716	1,03	2,90	46,0
X^1B_1	(7331)[4122]	0,74	3,062	0,85	1,90	40,7
X^1A_2	(7331)[4221]	0,50	2,970	1,16	2,55	103,9
X^3A_1	(7331)[6111]	1,34	3,459	0,57	4,14	45,5
X^3B_1	(7331)[4311]	0,45	3,103	1,23	0,73	40,6
X^3A_2	(7331)[2331]	0,14	2,992	1,51	1,67	39,9
X^5A_1	(7331)[3333]	0,42	2,879	1,61	5,83	42,0
a^5A_1	(7331)[5511]	1,28	3,133	0,65	2,49	57,1
X^5B_1	(7331)[5133]	0,62	3,062	1,29	3,82	52,9
X^5B_2	(7331)[7131]	0,62	3,062	1,34	3,90	56,4
a^5B_2	(7331)[3531]	1,08	2,980	0,91	2,90	42,6
X^5A_2	(7331)[5331]	0,00	2,797	1,98	4,71	41,1
a^5A_2	(7331)[3513]	1,85	3,225	0,15	4,45	69,9
b^5A_2	(7331)[7113]	3,32	6,389	0,00	-0,89	35,9
X^7A_1	(6331)[4440]	5,57	3,337	0,64	6,64	23,3
X^7B_1	(6331)[6240]	4,57	3,041	1,37	2,71	37,0
a^7B_1	(6331)[4422]	5,14	3,123	0,93	6,09	25,4
X^7A_2	(6331)[8220]	4,06	2,930	1,88	4,32	42,8

energia de excitação, isso será explicado em breve.

Cálculos NEVPT2

O resultado dos cálculos correlacionados NEVPT2 da espécie CeGa estão apresentados nas curvas de energia potencial da figura 4.4. Podemos observar que o estado eletrônico fundamental da espécie CeGa é o X^5A_2 , o primeiro estado excitado é o X^3A_2 e o segundo

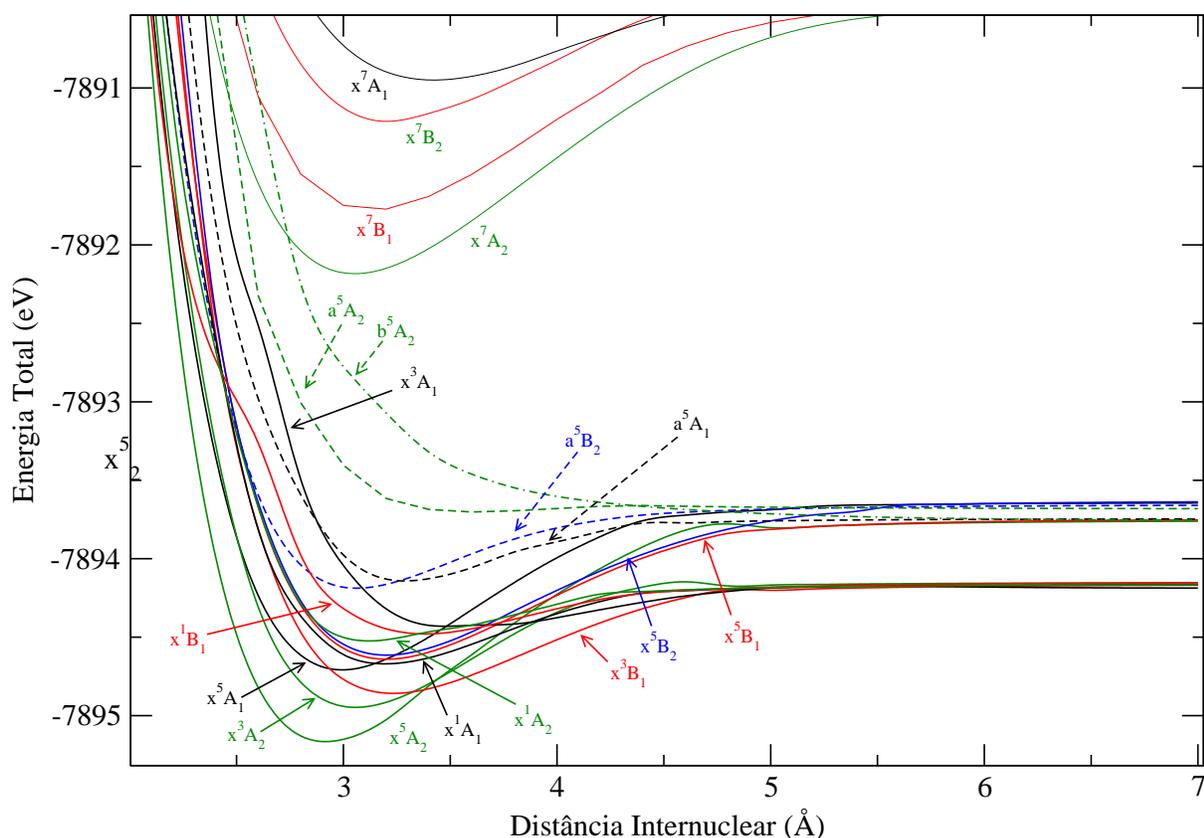


Figura 4.3: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie CeGa. Cálculo MCSCF.

estado excitado é o X^3B_1 , esses resultados são os mesmos que aqueles apresentados no estudo multiconfiguracional. O efeito da correlação proveniente do cálculo NEVPT2^{17,19} é observado pela diminuição da energia total das curvas de potencial dos estados eletrônicos da espécie CeGa, isso pode ser visto ao compararmos as curvas de potencial presentes nas figuras 4.3 e 4.4.

Na tabela 4.5 se encontram os resultados das propriedades espectroscópicas e elétricas. A correlação eletrônica dinâmica apresentou um aumento significativo da estabilidade da ligação CeGa para todos os estados eletrônicos estudados, isso pode ser visto ao compararmos os valores da energia de dissociação presente nas tabelas 4.4 e 4.5. O estado eletrônico que apresentou maior energia de dissociação é o X^5A_2 . O valor da distância internuclear de equilíbrio do estado eletrônico fundamental da espécie CeGa é menor comparado com o valor da distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental da espécie LaGa, esse fenômeno está de acordo com a contração lantanídica.^{34,35}

O momento de dipolo elétrico e a polarizabilidade mudaram ao considerarmos a correlação via cálculos NEVPT2. Comparando o resultado NEVPT2 com os resultados

Tabela 4.4: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie CeGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,54	3,196	0,51	2.72	28.2
X^1B_1	(7331)[4122]	0,83	3,384	0,33	3.07	65.2
X^1A_2	(7331)[4221]	0,65	3,123	0,36	2.47	28.0
X^3A_1	(7331)[6111]	1,11	3,478	0,24	4.00	44.7
X^3B_1	(7331)[4311]	0,38	3,238	0,69	0.61	60.2
X^3A_2	(7331)[2331]	0,21	3,061	0,79	1.66	33.6
X^5A_1	(7331)[3333]	0,44	3,000	1,06	5.33	55.1
a^5A_1	(7331)[5511]	1,18	3.290	0.39	5.50	47.9
X^5B_1	(7331)[5133]	0,58	3,196	0,89	3.92	44.4
X^5B_2	(7331)[7131]	0,61	3.207	0,98	3.99	52.7
a^5B_2	(7331)[3531]	0,97	3,061	0,53	2.88	46.7
X^5A_2	(7331)[5331]	0,00	2,915	1,41	4.91	40.7
a^5A_2	(7331)[3513]	1,75	3,603	0,02	3.83	55.2
b^5A_2	(7331)[7113]	2,38	6,99	0,00	-0.49	33.7
X^7A_1	(6331)[4440]	4.42	3,436	0,62	6.82	-2.2
X^7B_1	(6331)[6240]	3,40	3,196	1,32	3.11	37.4
X^7B_2	(6331)[4242]	4.02	3,207	0,90	6.38	25.7
X^7A_2	(6331)[8220]	2,97	3,051	1,72	4.52	44.0

MCSCF observamos que houve uma ligeira diminuição dessas propriedades para o estado fundamental X^5A_2 . O primeiro estado excitado X^3A_2 sofreu uma pequena diminuição do momento de dipolo e um aumento da polarizabilidade. Ocorreu um ligeiro aumento do momento de dipolo e uma considerável diminuição da polarizabilidade do segundo estado excitado X^3B_1 . O momento de dipolo mostrou que a carga positiva da espécie CeGa se encontra sobre o Ce, com exceção do estado b^5A_2 , que apresenta o momento de dipolo

negativo. O estado excitado X^5B_2 apresentou a polarizabilidade negativa.

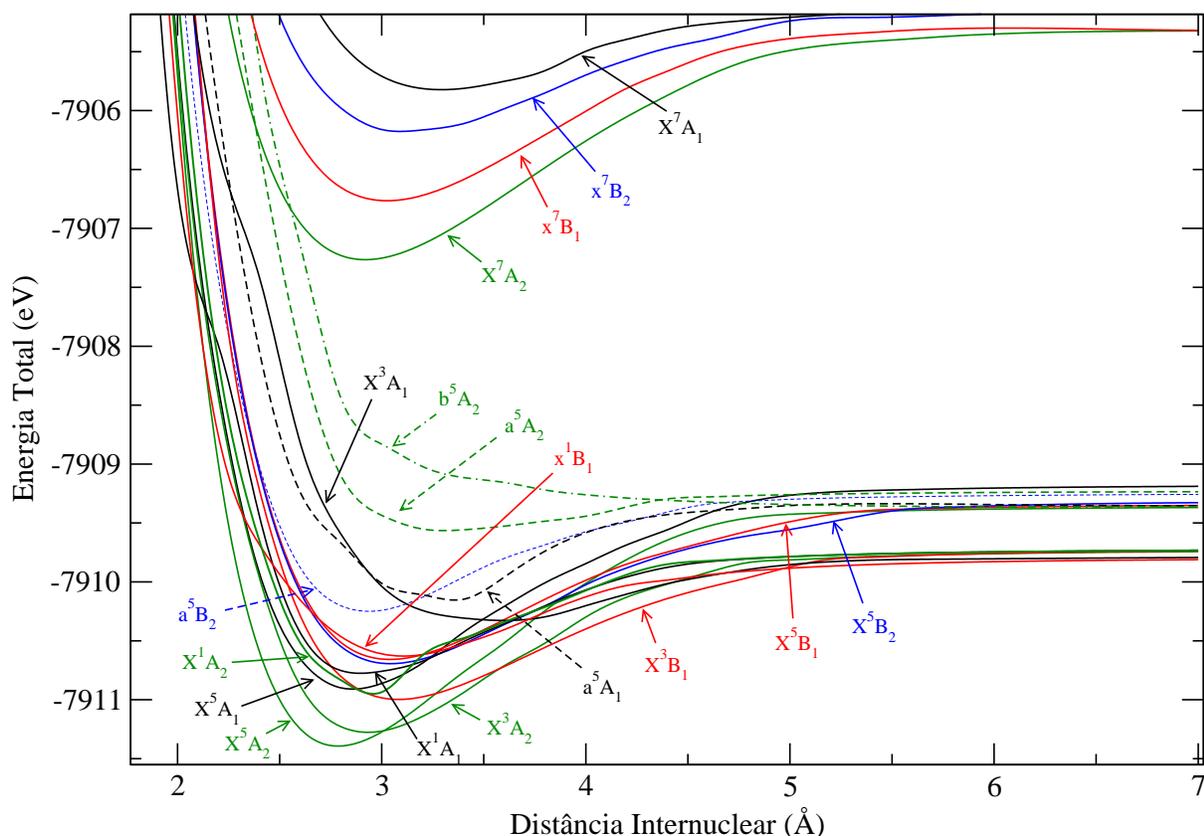


Figura 4.4: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie CeGa. Cálculo NEVPT2 .

4.2.3 Resultados EuGa

Cálculos MCSCF

Nas tabelas B.7, B.8, B.9 se encontram as funções de onda multiconfiguracionais dos estados eletrônicos da espécie EuGa com os respectivos coeficientes das configurações eletrônicas.

Os efeitos da correlação eletrônica, provenientes do cálculo MCSCF, podem ser notados nos estados eletrônicos da espécie EuGa pelo deslocamento vertical das curvas de potencial eletrônica, deslocamento esse que indica uma diminuição da energia total. Esse efeito pode ser observado ao compararmos as figuras 4.5 e 3.6. Além disso, as propriedades espectroscópicas moleculares obtidas através da curva de potencial eletrônica sofreram mudanças.

O estado fundamental da espécie EuGa é o X^3A_2 , esse resultado é diferente daquele

Tabela 4.5: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D), polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie CeGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,52	2,899	1,04	2,68	46,7
X^1B_1	(7331)[4122]	0,61	3,113	0,82	1,98	32,9
X^1A_2	(7331)[4221]	0,34	2,960	1,22	2,39	14,5
X^3A_1	(7331)[6111]	1,24	3,601	0,54	3,79	45,8
X^3B_1	(7331)[4311]	0,29	3,082	1,26	0,74	38,2
X^3A_2	(7331)[2331]	0,01	2,930	1,53	1,60	33,9
X^5A_1	(7331)[3333]	0,41	2,858	1,72	5,12	50,0
a^5A_1	(7331)[5511]	1,26	3,357	0,80	2,98	41,8
X^5B_1	(7331)[5133]	0,62	3,041	1,31	3,79	46,4
X^5B_2	(7331)[7131]	0,58	3,041	1,37	3,85	-26,9
a^5B_2	(7331)[3531]	1,03	2,940	0,99	2,49	40,3
X^5A_2	(7331)[5331]	0,00	2,787	2,03	4,77	39,7
a^5A_2	(7331)[3513]	1,84	3,306	0,33	3,99	54,3
b^5A_2	(7331)[7113]	2,44	6,512	0,00	-0,761	34,5
X^7A_1	(6331)[4440]	5,57	3,296	0,72	6,11	22,4
X^7B_1	(6331)[6240]	4,51	3,031	1,45	2,50	35,5
X^7B_2	(6331)[4242]	5,11	3,092	1,02	5,83	25,2
X^7A_2	(6331)[8220]	4,02	2,919	1,94	4,24	43,0

observado pelo cálculo HF. O primeiro estado excitado é o X^3B_1 e o segundo é o X^5A_2 . Note a importância da correlação eletrônica na elucidação das configurações eletrônicas da espécie EuGa, o estado fundamental obtido pelo estudo HF é o segundo estado excitado obtido pelo estudo MCSCF. No caso das outras espécies heterobimetálicas estudadas, houve a coincidência de o estado fundamental obtido via cálculos MCSCF ser o mesmo que o estado fundamental obtido via cálculos HF. Na figura 4.5 podemos observar a ordem

de energia dos estados.

A tabela 4.6 mostra os resultados das propriedades espectroscópicas e elétricas da espécie EuGa. O cálculo MCSCF mostrou que o estado X^3A_2 da espécie EuGa teve a energia de dissociação reduzida consideravelmente ao comparar esse valor com a energia de dissociação do mesmo obtida pelo cálculo não correlacionado. Ocorreram diferenças na energia de dissociação e na distância internuclear de equilíbrio para os outros estados eletrônicos ao considerarmos a correlação dinâmica. O estado eletrônico mais estável é o estado excitado X^7A_2 . O momento de dipolo e a polarizabilidade também sofreram alterações.

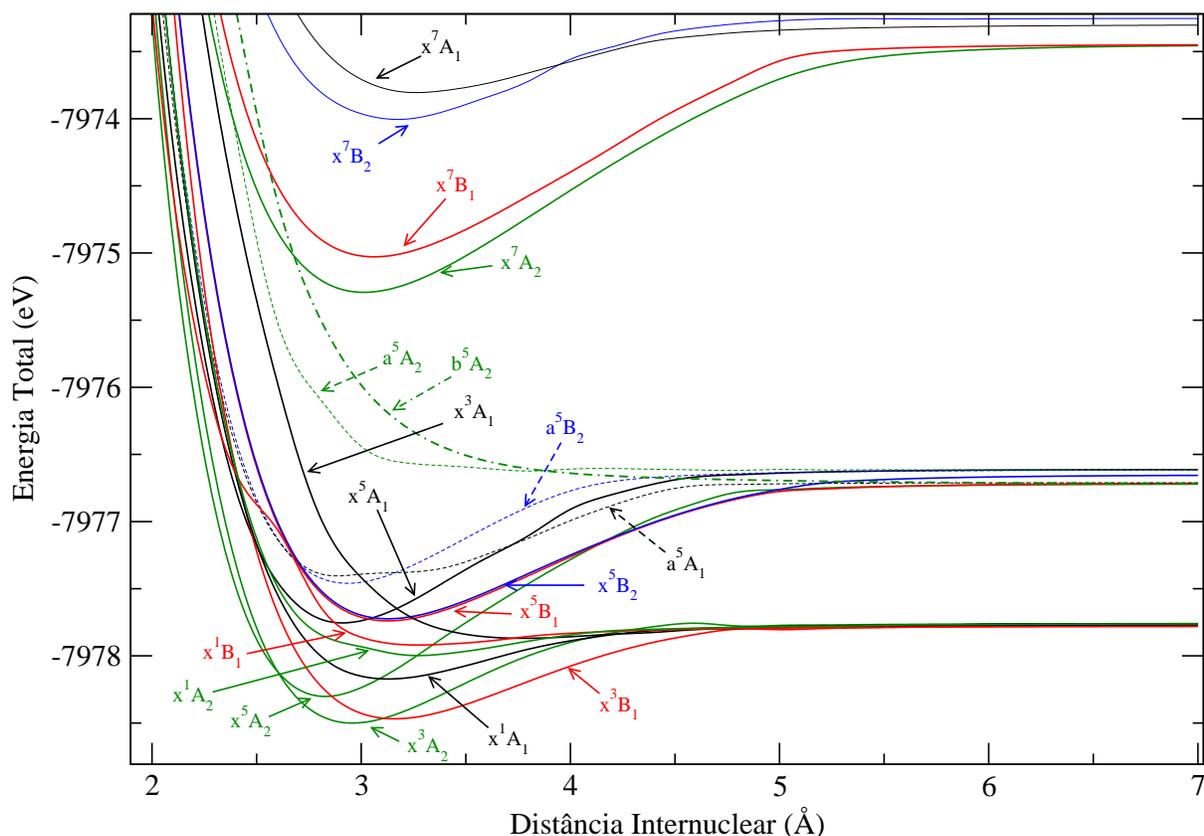


Figura 4.5: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie EuGa. Cálculo MCSCF.

Cálculos NEVPT2

A tabela 4.7 mostra os resultados das propriedades espectroscópicas e elétricas moleculares. A figura 4.6 mostra as curvas de energia potencial. Os cálculos NEVPT2 mostraram que há uma diminuição da geometria de equilíbrio da ligação EuGa para todos estados eletrônicos estudados, comparado com os resultados MCSCF (tabela 4.6). Além disso

Tabela 4.6: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em 3,0 Å com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie EuGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,35	3,134	0,41	1.94	104.0
X^1B_1	(7331)[4122]	0,64	3,269	0,14	1.98	29.9
X^1A_2	(7331)[4221]	0,57	3,269	0,24	1.64	-20.8
X^3A_1	(7331)[6111]	1.08	3,770	0,10	-1.81	135.1
X^3B_1	(7331)[4311]	0,07	3,155	0,69	0.912	39.3
X^3A_2	(7331)[2331]	0,00	2,957	0,74	1.62	39.2
X^5A_1	(7331)[3333]	0,76	2,905	1,14	4.44	29.6
a^5A_1	(7331)[5511]	1,11	2,884	0,69	1.14	28.3
X^5B_1	(7331)[5133]	0,78	3.123	1.02	4.07	36.7
X^5B_2	(7331)[7131]	0,80	3,123	1,07	4.13	46.6
a^5B_2	(7331)[3531]	1,05	2,936	0,84	1.81	114.2
X^5A_2	(7331)[5331]	0,26	2,832	1,58	5.50	36.6
a^5A_2	(7331)[3513]	2,06	3,801	0,01	1.57	-230.7
b^5A_2	(7331)[7113]	2,51	6.990	0,00	-0.49	23.1
X^7A_1	(6331)[4440]	4,79	3,260	0,50	4.65	26.5
X^7B_1	(6331)[6240]	3,48	3,061	1,58	2.13	32.4
X^7B_2	(6331)[4242]	4.54	3,176	0,75	3.39	32.9
X^7A_2	(6331)[8220]	3,21	3,010	1,84	4.23	40.7

o aumento da correlação (cálculo NEVPT2) mostrou um aumento da estabilidade da ligação EuGa para todos os estados eletrônicos estudados da espécie EuGa.

O estado eletrônico X^3A_2 é o fundamental, o X^3B_1 é o primeiro estado excitado e o X^5A_2 é o segundo estado excitado, respectivamente. Essa ordem é a mesma que aquela apresentada nos cálculos multiconfiguracionais (figura 4.5).

O momento de dipolo elétrico e a polarizabilidade mudaram ao considerarmos a cor-

relação dinâmica. Podemos observar esse fenômeno comparando os valores dessas propriedades nas tabelas 4.7 e 4.6. O momento de dipolo e a polarizabilidade do estado fundamental X^3A_2 obtidos via cálculos NEVPT2 estão condizentes com o resultado MCSCF, porém, houve uma pequena diminuição dessas propriedades ao aumentarmos a correlação. O mesmo ocorreu com o primeiro estado excitado X^3B_1 e com o segundo estado excitado X^5A_2 .

O momento de dipolo elétrico positivo indica que a carga positiva da espécie EuGa se encontra sobre o Eu. Somente os estados eletrônicos, X^3A_1 e b^5A_2 , apresentam a carga positiva sobre a espécie Ga (momento de dipolo negativo). Os estados eletrônicos X^1A_2 e X^3B_1 apresentaram o valor da polarizabilidade negativo.

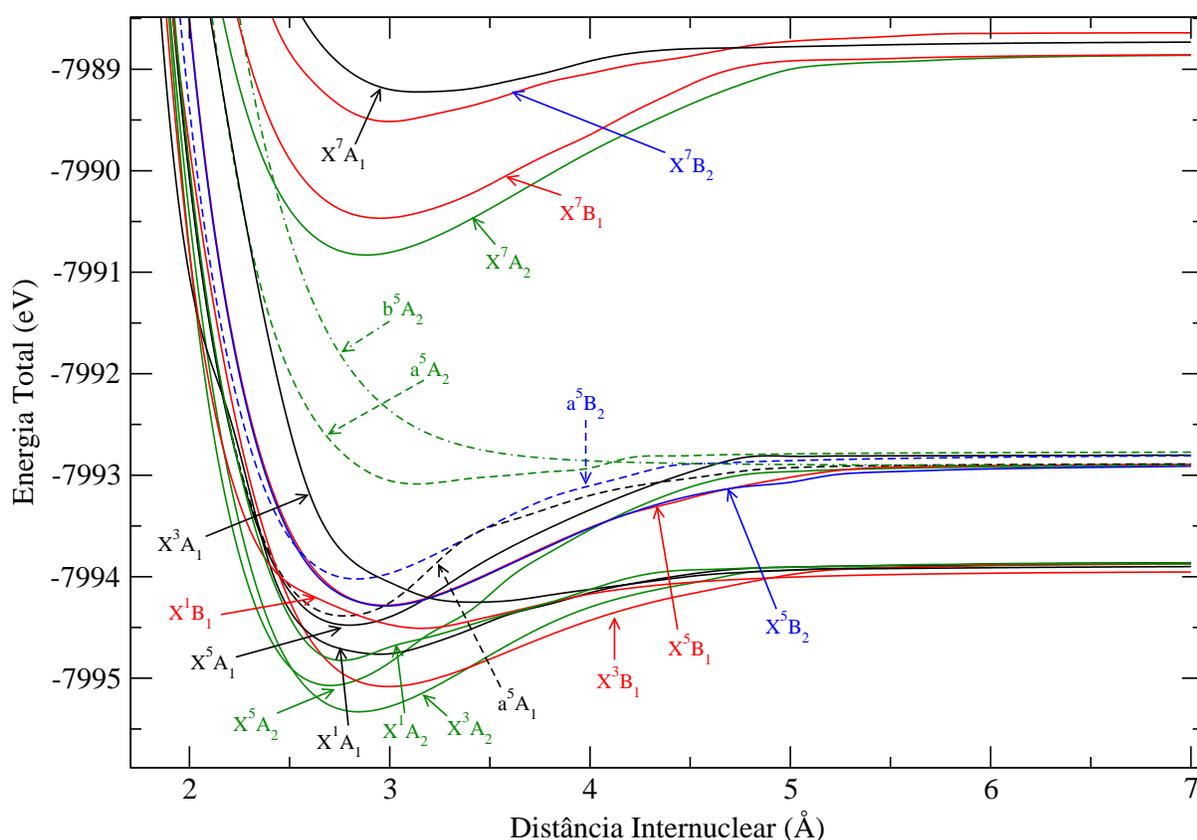


Figura 4.6: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie EuGa. Cálculo NEVPT2 .

Tabela 4.7: Estados eletrônicos, espaço ativo, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie EuGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,52	2,950	0,90	1,82	46,2
X^1B_1	(7331)[4122]	0,60	3,164	0,56	2,01	28,8
X^1A_2	(7331)[4221]	0,59	2,767	0,96	2,23	-19,2
X^3A_1	(7331)[6111]	1,22	3,428	0,35	-3,32	0,7
X^3B_1	(7331)[4311]	0,20	2,991	1,21	0,97	-25,7
X^3A_2	(7331)[2331]	0,00	2,85	1,46	1,54	37,3
X^5A_1	(7331)[3333]	0,88	2,797	1,68	4,15	37,8
a^5A_1	(7331)[5511]	1,51	2,777	1,50	0,95	27,7
X^5B_1	(7331)[5133]	1,00	2,970	1,40	3,92	52,8
X^5B_2	(7331)[7131]	0,99	2,980	1,38	3,98	50,6
a^5B_2	(7331)[3531]	1,31	2,838	1,21	1,51	40,2
X^5A_2	(7331)[5331]	0,43	2,71	2,17	5,35	35,2
a^5A_2	(7331)[3513]	2,28	3,133	0,31	0,28	30,6
b^5A_2	(7331)[7113]	2,92	6,328	0,00	-0,93	20,5
X^7A_1	(6331)[4440]	6,08	3,143	0,49	4,27	26,3
X^7B_1	(6331)[6240]	4,82	2,950	1,61	1,73	33,3
X^7B_2	(6331)[4242]	5,76	3,001	0,87	2,59	35,4
X^7A_2	(6331)[8220]	4,47	2,879	1,97	3,99	40,5

4.2.4 Resultados YbGa

Cálculos MCSCF

As tabelas B.10, B.11, B.12, presentes no apêndice B, mostram os estados eletrônicos da espécie YbGa, juntamente com as duas configurações eletrônicas de maior coeficiente que compoem a função de onda multiconfiguracional.

A figura 4.7 mostra as curvas de potencial eletrônico dos estados estudados da espécie YbGa, por elas conhecemos a ordem de energia dos mesmos. O estado fundamental da espécie YbGa é o X^3B_1 , que também é o estado fundamental obtido através do cálculo HF. O primeiro estado excitado é o X^3A_2 , o segundo é o X^1A_1 e o terceiro é o X^5A_2 . É interessante notar que o estado fundamental e o primeiro estado excitado coincidem com os resultados HF, porém, o segundo estado excitado e o terceiro não coincidem. No cálculo HF o estado X^5A_2 é o segundo estado excitado enquanto que no cálculo MCSCF ele é o terceiro. É visível o efeito da correlação na ordem da energia dos estados eletrônicos.

Na tabela 4.8 encontra-se o resultado das propriedades espectroscópicas moleculares obtidas por cálculos MCSCF. Cálculos MCSCF mostraram que o estado fundamental é ligeiramente mais estável e apresenta uma distância internuclear de equilíbrio ligeiramente maior que aquela obtida por cálculos HF. Dois estados são ligeiramente dissociativos, o X^3A_1 e o b^5A_2 . Esses apresentam um momento de dipolo elétrico negativo, indicando que a carga negativa se encontra sobre o Yb. Todos os outros estados apresentam o momento de dipolo positivo, a carga negativa se encontra sobre o Ga. O estado eletrônico mais estável é o X^7A_2 .

Cálculos NEVPT2

Na figura 4.8 encontra-se a curva de energia potencial dos estados eletrônicos da espécie YbGa calculados pelo método NEVPT2.^{17,19} Pela curva de energia potencial podemos observar, na geometria de 3,0 Å, que o estado eletrônico fundamental é o X^3B_1 , o primeiro estado excitado é o X^3A_2 e o segundo estado excitado é o X^1A_2 . Ocorreu uma diferença na ordem de energia do segundo estado excitado ao considerarmos a correlação dinâmica pois o segundo estado excitado obtido pelo cálculo multiconfiguracional é o X^1A_1 enquanto que no cálculo NEVPT2 é o X^1A_2 .

A tabela 4.9 mostra as propriedades espectroscópicas e elétricas dos estados eletrônicos da espécie YbGa. No geral, a distância de equilíbrio da ligação YbGa para os estados eletrônicos diminuiu ao aumentarmos a correlação pelo método NEVPT2. Também, a estabilidade da ligação YbGa aumentou para a maior parte dos estado eletrônicos estudados.

A correlação dinâmica apresentou diferenças no momento de dipolo elétrico e na polarizabilidade dos estados da espécie YbGa, com relação aos resultados MCSCF. O estado fundamental X^3B_1 sofreu uma ligeira diminuição do momento de dipolo e um pequeno aumento da polarizabilidade. O primeiro estado excitado X^3A_2 sofreu uma pequena diminuição dessas propriedades. Houve uma ligeira diminuição do momento de dipolo e

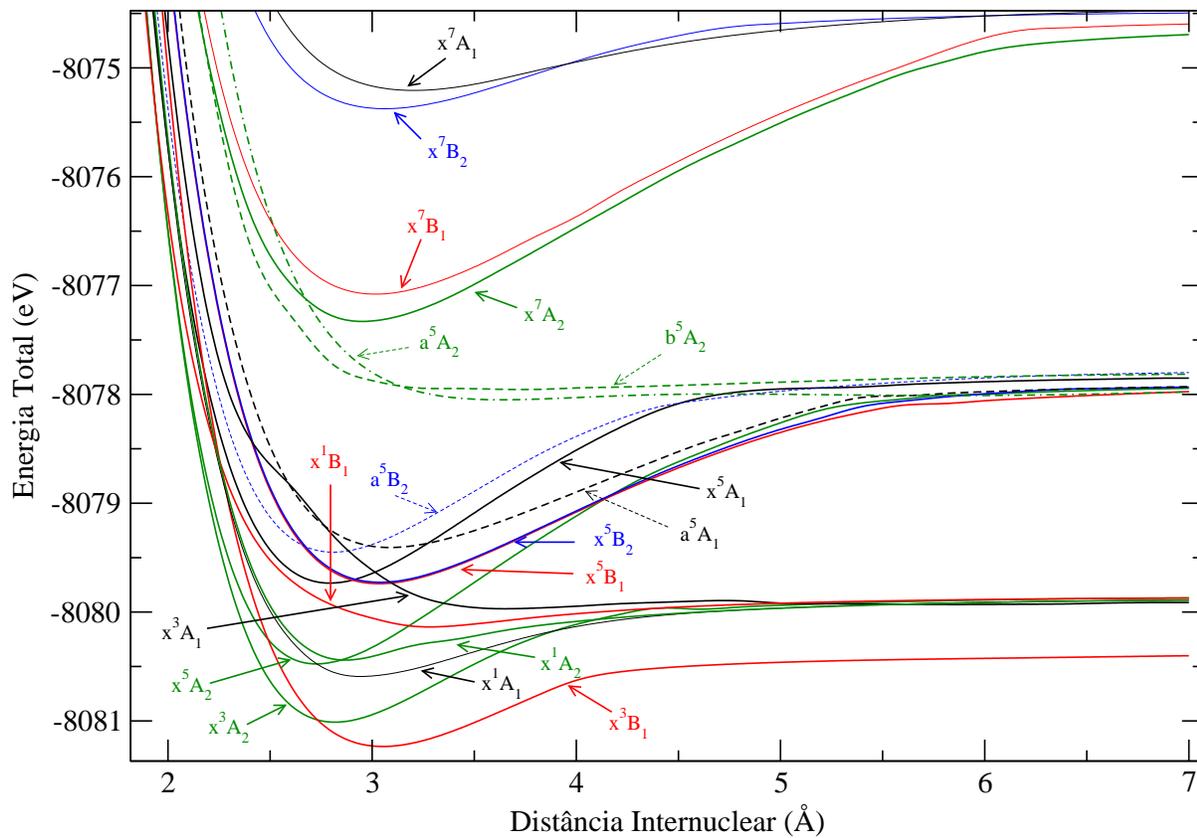


Figura 4.7: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie YbGa. Cálculo MCSCF.

Tabela 4.8: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio T_e (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos MCSCF da espécie YbGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,64	2,946	0,70	2,55	44.5
X^1B_1	(7331)[4122]	1,17	3,280	0,285	3,12	68.3
X^1A_2	(7331)[4221]	0,90	2,873	0,55	2,88	57.4
X^3A_1	(7331)[6111]	1.62	3,655	0,06	-0,65	47.1
X^3B_1	(7331)[4311]	0,00	3,051	0,83	1,62	28.0
X^3A_2	(7331)[2331]	0,29	2,821	1,14	2,37	30.5
X^5A_1	(7331)[3333]	1,59	2,790	1,88	4,48	28.7
a^5A_1	(7331)[5511]	1,84	3,092	1,48	3,12	28.6
X^5B_1	(7331)[5133]	1,49	3,030	1,76	4,32	29.8
X^5B_2	(7331)[7131]	1,51	3,040	1,79	4,36	31.2
a^5B_2	(7331)[3531]	1,85	2,811	1,65	2,89	30.8
X^5A_2	(7331)[5331]	0,91	2,727	2,53	6,18	28.1
a^5A_2	(7331)[3513]	3,36	3,738	0,14	2,74	39.4
b^5A_2	(7331)[7113]	3,43	3,634	0,07	-6.53	14.4
X^7A_1	(6331)[4440]	6.06	3,207	0,74	6,47	28.9
X^7B_1	(6331)[6240]	4,15	3,019	2,48	3,41	23.4
X^7B_2	(6331)[4242]	5,86	3,061	0,88	6,48	27.8
X^7A_2	(6331)[8220]	3,91	2,946	2,64	4,14	26.1

uma considerável diminuição da polarizabilidade do segundo estado excitado X^1A_2 .

A contração lantanídica^{34,35} é observada ao compararmos o comprimento da ligação da espécie YbGa com o das outras espécies obtidas pelo método NEVPT2.

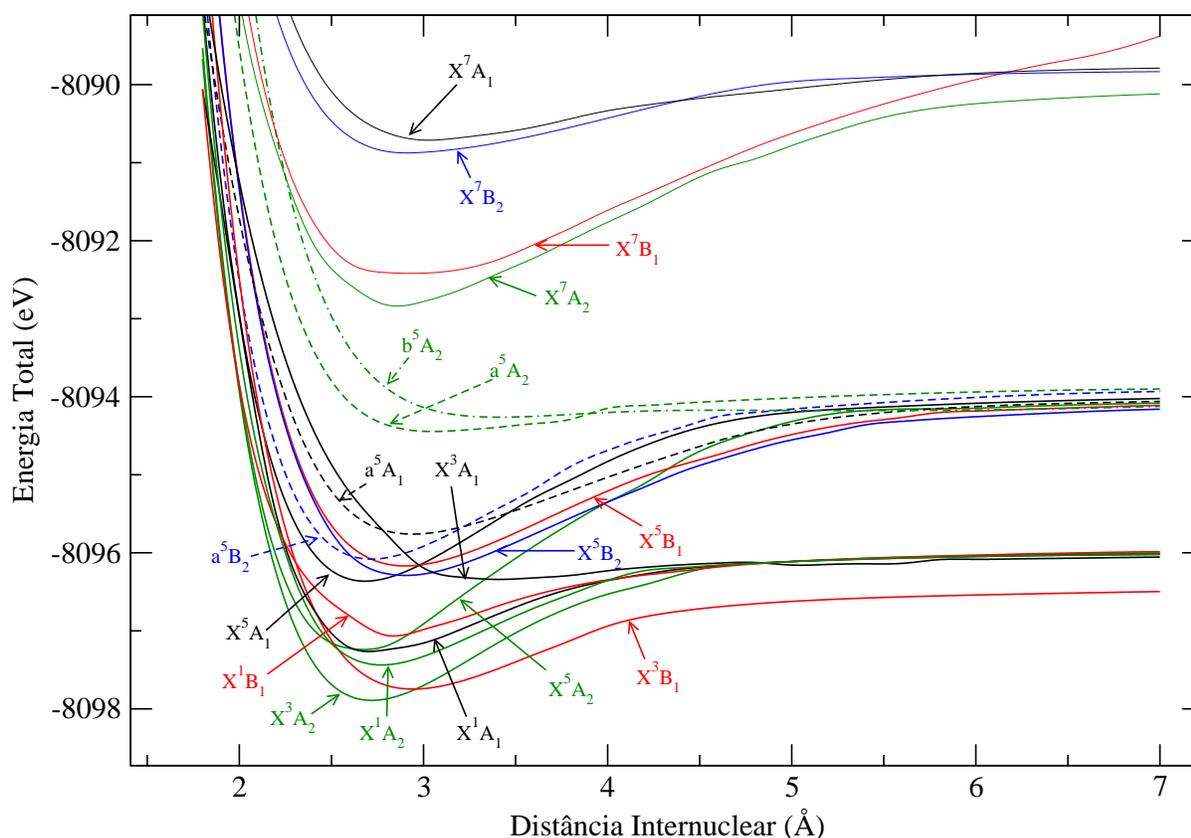


Figura 4.8: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados da espécie YbGa. Cálculo NEVPT2 .

4.3 Comparação com Resultados Experimentais Úteis

A distância internuclear de equilíbrio para o estado fundamental X^3A_2 da espécie EuGa isolada e neutra obtido por cálculo MCSCF e NEVPT2 é 2,957 Å e 2,848 Å , respectivamente. O resultado experimental do comprimento da ligação Eu-Yb¹⁴ no complexo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu(II)}-\{\text{Ga(I)}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2]$ é 3,25 Å e 3,39 Å, onde o primeiro valor corresponde a ligação Eu–Ga(1) e o segundo corresponde a ligação Eu–Ga(2).¹⁴ Comparando o resultado teórico com o resultado experimental, podemos observar que eles são compatíveis, porém, o complexo contém grupos ligantes que o estabiliza e que pode alterar a sua configuração eletrônica, também, no centro heterobimetálico o Eu tem carga 2+ e o Ga tem carga 1+ ao passo que no nosso estudo os átomos Eu e Ga são neutros e a espécie EuGa é isolada.

Podemos comparar os resultados teóricos do comprimento de ligação Yb–Ga no complexo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})\text{Yb(II)}-\text{Ga(I)}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ ¹⁴ com o resultado teórico do estado fundamental X^3B_1 da espécie YbGa isolada e neutra. O valor experimental do compri-

Tabela 4.9: Estados eletrônicos, espaço ativo CAS, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (\AA^3) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculos NEVPT2 da espécie YbGa.

Configuração	CAS	T_e	R_0	D_e	μ_z	$\bar{\alpha}$
X^1A_1	(7331)[4311]	0,58	2,706	1,25	2,12	31,1
X^1B_1	(7331)[4122]	0,76	2,838	1,08	2,78	31,7
X^1A_2	(7331)[4221]	0,41	2,777	1,42	2,75	30,3
X^3A_1	(7331)[6111]	1,55	3,408	0,29	-0,148	29,1
X^3B_1	(7331)[4311]	0,00	2,940	1,25	1,39	28,7
X^3A_2	(7331)[2331]	0,04	2,716	1,89	2,21	29,0
X^5A_1	(7331)[3333]	1,61	2,685	2,34	4,13	32,2
a^5A_1	(7331)[5511]	1,99	2,938	1,70	2,61	33,8
X^5B_1	(7331)[5133]	1,59	2,899	2,06	4,06	32,7
X^5B_2	(7331)[7131]	1,47	2,899	2,13	4,08	39,8
a^5B_2	(7331)[3531]	1,82	2,716	2,15	2,51	29,04
X^5A_2	(7331)[5331]	0,83	2,675	3,160	6,16	27,5
a^5A_2	(7331)[3513]	1,72	3,052	0,54	2,08	51,3
b^5A_2	(7331)[7113]	3,60	3,408	0,14	-6,82	22,4
X^7A_1	(6331)[4440]	7,03	3,021	0,92	5,34	34,1
X^7B_1	(6331)[6240]	5,23	2,930	3,04	3,03	23,2
X^7B_2	(6331)[4242]	6,87	2,909	1,04	5,72	29,5
X^7A_2	(6331)[8220]	4,96	2,858	2,72	3,89	26,6

mento da ligação YbGa é $3,29 \text{ \AA}$,¹⁴ o resultado teórico apresentou a distância internuclear de equilíbrio igual a $3,05 \text{ \AA}$ e $2,94 \text{ \AA}$ para os cálculos MCSCF e NEVPT2, respectivamente. Os resultados estão de acordo, porém, é necessário cautela ao compararmos esses resultados pois o centro heterobimetálico não é neutro e também contém ligantes coordenados que podem alterar a sua configuração eletrônica.

Arnold et al.¹⁵ apresenta o resultado da primeira síntese da ligação Nd-Ga no com-

plexo $[\text{Nd}(\text{L}')(\text{N}'')(\mu\text{-I})_2][\text{L}'=\text{Bu}^t\text{NCH}_2\text{CH}_2\{\text{C}(\text{NCSiMe}_3\text{CHNBu}^t)\};\text{N}''=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ que é estável tanto em solução quanto em fase gasosa. Como não há nenhum resultado experimental na literatura das espécies LaGa e CeGa neutras e isoladas ou como centro heterobimetálico de algum complexo, compararemos os valores da distância internuclear de equilíbrio teórico do estado eletrônico fundamental dessas espécies com o valor experimental do comprimento da ligação do centro heterobimetálico Nd-Ga,¹⁵ isso porque, na tabela periódica, o elemento Nd está próximo dos elementos La e Ce. O valor da distância da ligação Nd-Ga obtido por difração de raio X é 3,22 Å e o resultado obtido por cálculo DFT é 3,23 Å.

Os cálculos MCSCF e NEVPT2 mostraram que a distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental (X^3A_2) da espécie LaGa é 2,94 Å e 2,78 Å, respectivamente. A distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental (X^3A_2) da espécie CeGa obtido por cálculos MCSCF e NEVPT2 apresentou um valor de 2,92 Å e 2,79 Å, respectivamente. Esses valores estão próximos dos resultados apresentados pelo estudo de difração de raio X e de modelagem molecular obtido por cálculos DFT do centro heterobimetálico Nd-Ga.

O comprimento da ligação dos centros heterobimetálicos NdGa, EuGa e YbGa dos complexos mencionados acima é a única propriedade experimental encontrada na literatura para compararmos com os resultados teóricos das espécies heterobimetálicas LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb) neutras e isoladas.

4.4 Discussão

Nas tabelas 4.11, 4.12 e 4.13 se encontra os valores das propriedades espectroscópicas e elétricas molecular dos três primeiros estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas LnGa. A configuração eletrônica do estado fundamental para as espécies LaGa, CeGa, EuGa e YbGa é a mesma para os diferentes métodos teóricos: ROHF, MCSCF e NEVPT2. No geral, o valor das propriedades espectroscópicas e elétricas são equivalentes para os dois métodos correlacionados: MCSCF e NEVPT2. O fato do estado eletrônico 5A_2 ser o estado fundamental das espécies LaGa e CeGa evidencia a possibilidade de ligantes formarem ligações com os quatro elétrons desemparelhados dessas espécies e assim formar complexos heterobimetálicos estáveis.

Comparando os resultados dos cálculos ROHF, MCSCF e NEVPT2, para o estado fundamental, observamos que a distância internuclear de equilíbrio é equivalente para esses diferentes métodos. Os resultados mostraram um aumento da estabilidade da ligação Ln-Ga ao aumentarmos a correlação eletrônica, esse aumento se deu tanto a nível de

correlação estática quanto a nível de correlação dinâmica, comparado com os resultados ROHF. Ao contrário dos resultados ROHF, o valor de D_e obtido pelo método MCSCF e NEVPT2 para o EuGa foi diferente e menor que os valores de D_e das espécies LaGa e CeGa (que são equivalentes) mesmo eles tendo a mesma configuração eletrônica 5A_2 .

A energia vibracional para sistemas diatômicos envolvendo metais é da ordem de 0,1 eV, então, se a energia de dissociação de um estado eletrônico de uma espécie for da ordem de 1,0 eV, pode-se popular até 9 estados vibracionais antes de ocorrer a dissociação molecular. O cálculo NEVPT2 mostrou que a espécie que tem maior estabilidade é o LaGa, que tem D_e igual a 1,98 eV para o estado fundamental. Então, esse estado suportaria até 19 estados vibracionais antes da dissociação. Dependendo do valor da energia vibracional e da energia de excitação, se a energia dos estado eletrônicos forem próximas, pode ocorrer uma excitação eletrônica promovida pelo movimento vibracional.

A tabela 4.10 mostra os resultados da energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero D_0 e as constantes vibracionais harmônicas e não harmônicas. Esses resultados foram obtidos pelas curvas de energia potencial dos três primeiros estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas. Observamos que o valor de D_0 para os estados eletrônicos das espécies é da ordem de 0,1 eV menor que o valor de D_e . D_0 é uma propriedade obtida experimentalmente pela espectroscopia de infravermelho. O valor de ω_e para as espécies LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb) é pequeno comparado com o valor de ω_e de outras moléculas contendo não metais,³⁸ isso ocorre pois a frequência vibracional é inversamente proporcional à massa reduzida do sistema molecular.

Tabela 4.10: Energia de dissociação corrigida para a energia do ponto zero D_0 (eV) e a constante vibracional harmônica ω_e (cm^{-1}) e não harmônica $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos NEVPT2 das espécies heterobimetálicas LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb).

	Estado 1				Estado 2				Estado 3			
	LnGa				LnGa				LnGa			
	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb
	5A_2	5A_2	3A_2	3B_1	3A_2	3A_2	3B_1	3A_2	5A_1	3B_1	5A_2	1A_2
D_0	1,97	2,02	1,45	1,24	1,50	1,52	1,20	1,88	1,60	1,25	2,16	1,41
ω_e	190	194	181	161	171	176	146	196	179	145	197	172
$\omega_e x_e$	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5

Para o estado fundamental, os valores das propriedades elétricas foram equivalentes para os três métodos teóricos, o que não é verdade para o primeiro e segundo estado excitado. Ao considerarmos o efeito da correlação eletrônica, observamos que houve uma diminuição no momento de dipolo do EuGa com relação aos resultados ROHF. O fato de o momento de dipolo elétrico ser pequeno indica que a carga está mais deslocalizada ao longo da molécula.

O valor do momento de dipolo elétrico do fluoreto de hidrogênio é da ordem de -1,95 D e do cloreto de hidrogênio é -1,22 D, comparando esse valor com o valor obtido para as espécies heterobimetálicas, podemos observar que, no geral, o valor do momento de dipolo dos estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas é muito maior, se essas espécies tiverem uma grande separação entre cargas é possível que a ligação heterobimetálica Ln-Ga tenha um caráter iônico.

Podemos utilizar o valor do momento de dipolo elétrico para estipular a atividade catalítica das espécies heterobimetálicas. O momento de dipolo elétrico das espécies heterobimetálicas, por ser grande, pode polarizar outras moléculas. Então, ao reagir o LnGa (Ln=La, Ce, Eu, Yb) com o CH₄ é possível que ocorra a polarização e, também, a transferência de um elétron do LnGa para o CH₄. Esse elétron pode ocupar um orbital molecular anti-ligante e, conseqüentemente, desestabilizar a ligação C-H do metano. Outra possibilidade da reação entre o LnGa e CH₄ ocorrer e ativar a ligação C-H é o orbital semi-preenchido do Ga receber um elétron do Ln e esse orbital ser usado para formar a ligação LnGa-HCH₃ onde a ligação Ga-H é mais forte que a ligação H-CH₃.

O valor da polarizabilidade para o estado fundamental da espécie EuGa diminuiu significativamente ao considerarmos a correlação eletrônica, porém os valores de $\bar{\alpha}$ obtido pelos métodos MCSCF e NEVPT2 são equivalentes. O segundo estado excitado do EuGa apresentou uma mudança do sinal da polarizabilidade ao considerarmos a correlação dinâmica. Os cálculos MCSCF e NEVPT2 mostraram que o valor da polarizabilidade das espécies heterobimetálicas diminui ao longo da série dos lantanídeos, esse fenômeno está relacionado com a contração lantanídica que faz com que a nuvem eletrônica fique mais compacta ao longo da série.

Analisando a equação da polarizabilidade 2.86, observamos que o numerador é o módulo quadrado da soma sobre os n estados eletrônicos representado pelo valor esperado do operador momento de dipolo de transição, então essa soma é sempre real e positiva. A única forma da polarizabilidade ser negativa é através do denominador da equação 2.86, que tem que ser negativo. Isso só é possível para estados excitados em que a soma das energias de excitação ($\sum_n (E_n - E_0)$) calculadas para estados eletrônicos com

energia abaixo do estado de referência $|0\rangle$, que é negativa, supera a soma das energias de excitação calculadas para estados eletrônicos com energia acima do estado $|0\rangle$, que é positiva. Então o valor negativo de $\bar{\alpha}$ para o primeiro estado excitado do EuGa obtido por método NEVPT2 indica que a sua energia de excitação ($T_e=0,20$ eV) é negativa na soma presente no denominador da equação 2.86 e a soma de todas as outras energias de excitação calculadas para estados acima do estado referência (3B_1) não supera esse valor. O fenômeno de polarizabilidade negativa não é visível, obviamente, para o estado fundamental. Podemos observar esse fenômeno em alguns estados excitados presentes nas tabelas de propriedades da seção anterior.

A polarizabilidade isotrópica do HF e HCl é aproximadamente $0,74 \text{ \AA}^3$ e $2,51 \text{ \AA}^3$, respectivamente. Comparando esses valores com os valores que obtivemos para as espécies heterobimetálicas notamos que as espécies LnGa tem maior valor da polarizabilidade, isso evidencia o fato dessas espécies sofrerem uma maior deformação da densidade eletrônica.

Tabela 4.11: Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos Hartree-Fock das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb).

	Estado 1				Estado 2				Estado 3			
	LnGa				LnGa				LnGa			
	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb
	5A_2	5A_2	5A_2	3B_1	5B_1	5B_1	5B_1	3A_2	5A_1	5A_1	3B_1	5A_2
T_e	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,19	0,15	0,26	0,33	0,32	0,15	0,37
R_0	2,91	2,88	2,84	3,03	3,21	3,19	3,12	2,80	2,98	2,96	3,11	2,74
D_e	1,00	1,02	1,02	0,81	0,69	0,71	0,87	0,68	0,65	0,68	0,45	2,06
μ_z	5,69	5,74	5,67	1,90	5,02	4,93	4,62	1,21	6,00	1,85	1,75	5,55
$\bar{\alpha}$	52,0	53,2	63,9	29,2	30,0	27,5	37,4	24,2	89,7	57,3	36,0	32,0

Tabela 4.12: Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D) e a polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos MCSCF das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb).

	Estado 1				Estado 2				Estado 3			
	LnGa				LnGa				LnGa			
	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb
	⁵ A ₂	⁵ A ₂	³ A ₂	³ B ₁	³ A ₂	³ A ₂	³ B ₁	³ A ₂	⁵ A ₁	³ B ₁	⁵ A ₂	¹ A ₁
T_e	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,21	0,07	0,29	0,42	0,38	0,26	0,64
R_0	2,94	2,92	2,96	3,05	3,08	3,06	3,16	2,82	3,01	3,24	2,83	2,95
D_e	1,40	1,41	0,74	0,83	0,81	0,79	0,69	1,14	1,11	0,69	1,58	0,70
μ_z	4,87	4,91	1,62	1,62	1,72	1,66	0,91	2,37	5,90	0,61	5,50	2,55
$\bar{\alpha}$	41,9	40,7	39,2	28,0	40,6	33,6	39,3	30,5	43,5	60,2	36,6	44,5

Tabela 4.13: Energia de excitação T_e (eV), distância interatômica de equilíbrio R_0 (Å), energia de dissociação D_e (eV), momento de dipolo elétrico μ_z (D), polarizabilidade isotrópica $\bar{\alpha}$ (Å³) para os três primeiros estados eletrônicos obtidos por cálculos NEVPT2 das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb).

	Estado 1				Estado 2				Estado 3			
	LnGa				LnGa				LnGa			
	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb	La	Ce	Eu	Yb
	⁵ A ₂	⁵ A ₂	³ A ₂	³ B ₁	³ A ₂	³ A ₂	³ B ₁	³ A ₂	⁵ A ₁	³ B ₁	⁵ A ₂	¹ A ₂
T_e	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,01	0,20	0,04	0,42	0,29	0,43	0,41
R_0	2,80	2,79	2,85	2,94	2,99	2,93	2,99	2,72	2,88	3,08	2,71	2,78
D_e	1,98	2,03	1,46	1,25	1,51	1,53	1,21	1,89	1,61	1,26	2,17	1,42
μ_z	4,71	4,77	1,54	1,39	1,67	1,60	0,97	2,21	5,83	0,74	5,35	2,75
$\bar{\alpha}$	41,1	39,7	37,3	28,7	39,9	33,9	-25,7	29,0	42,0	38,2	35,2	30,3

CAPÍTULO 5

Correções Relativísticas Massa-velocidade e Darwin nas Espécies Heterobimetálicas $\text{LnGa}(\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb})$

5.1 Detalhes Computacionais

Os cálculos incluindo correções relativísticas foram feitos utilizando um rotina implementada ao programa de cálculos de estrutura eletrônica Dalton.³¹ Os efeitos relativísticos estudados foram a correção de massa-velocidade e a correção proveniente do efeito Darwin^{10,39} (correção massa-velocidade e Darwin MVD). Os operadores massa-velocidade e Darwin podem ser deduzidos através da equação de Dirac,⁷ onde a equação em quatro componentes é particionada em duas equações em duas compontens. Após o particionamento, são feitas algumas aproximações e a equação de Pauli, que contem alguns termos relativísticos, é deduzida. Os operadores massa-velocidade e Darwin podem ser vistos na equação 2.59.

Com objetivo de investigar o efeito da correção massa-velocidade e Darwin nas espécies heterobimetálicas $\text{LnGa}(\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb})$ foram feitos cálculos multiconfiguracionais utilizando o hamiltoniano com esses operadores adicionados para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados dessas espécies. Os cálculos foram feitos utilizando o método pseudo-potencial relativísticos com as respectivas bases de funções atômicas. A tabela 3.1 mostra as bases primitivas e contraídas e os respectivos ECP's utilizados nos cálculos. Para esse estudo consideramos que as espécies LnGa tem simetria característica do grupo de ponto C_{2v} .

5.2 Resultados

As figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os desenhos das curvas de potencial eletrônica obtidas por cálculos multiconfiguracionais das espécies heterobimetálicas LaGa, CeGa, EuGa e YbGa, respectivamente. Os autovalores obtidos pelo Hamiltoniano contendo os operadores relativísticos (efeito massa-velocidade mais Darwin) é comparado com os autovalores obtidos pelo Hamiltoniano sem correções.

Pelas curvas de potencial eletrônica podemos observar o efeito da correção relativística. As curvas de todos os estados eletrônicos tiveram uma diminuição significativa da energia. Podemos notar que a ordem de energia dos estados eletrônicos não foram modificadas. Ou seja, o estado fundamental e os três primeiros estados excitados obtidos pelo método MCSCF não relativístico foram os mesmos que aqueles apresentados pelos cálculos MCSCF com correções relativísticas. Ainda, podemos observar, qualitativamente, que, embora houve uma diminuição da energia dos estados eletrônicos das espécies heterobimetálicas, a forma das curvas de potencial não foram modificadas.

Na tabela 5.1 se encontra o valor da contribuição do efeito Darwin e massa-velocidade (MV), o valor da energia total corrigida e o percentual da contribuição relativística Darwin mais massa-velocidade. Os valores da percentagem da contribuição relativística dos estados diminuem ao longo da série dos lanatídeos. Isso ocorre pois o efeito massa-velocidade contribui mais para a correção relativística que o efeito Darwin. Observando a equação 2.59, vemos que o efeito MV contém um sinal negativo e o efeito Darwin contém um sinal positivo, esses sinais são reproduzidos numericamente após os cálculos, no entanto, é observado um aumento desses valores ao longo da série do bloco 4f, contudo, como a contribuição relativística MVD é a soma desses operadores, há uma diminuição do valor numérico da contribuição relativística (devido as diferenças dos sinais dos operadores MVD) fazendo com que a percentagem diminua na medida em que há um aumento do número atômico do elemento do bloco 4f.

Através das curvas de energia potencial foi obtido as propriedades espectroscópicas: energia de excitação, distância internuclear de equilíbrio e a energia de dissociação dos estados eletrônicos das espécies. Os resultados das propriedades estão coletados na tabela 5.2, nela também se encontra o percentual da contribuição relativística na energia total dos estados eletrônicos das espécies. Analisando a tabela, podemos observar que as propriedades espectroscópicas mudaram muito pouco com o efeito da correção relativística. A espécie LaGa sofre pequenas diferenças na energia de dissociação dos estados X^3A_2 e X^5A_2 . A espécie CeGa sofreu modificação na distância internuclear de equilíbrio do estado X^3B_1 . A energia de dissociação do estado X^5A_2 da espécie EuGa sofreu um ligeira

modificação. A espécie YbGa não sofreu modificações nas propriedades espectroscópicas.

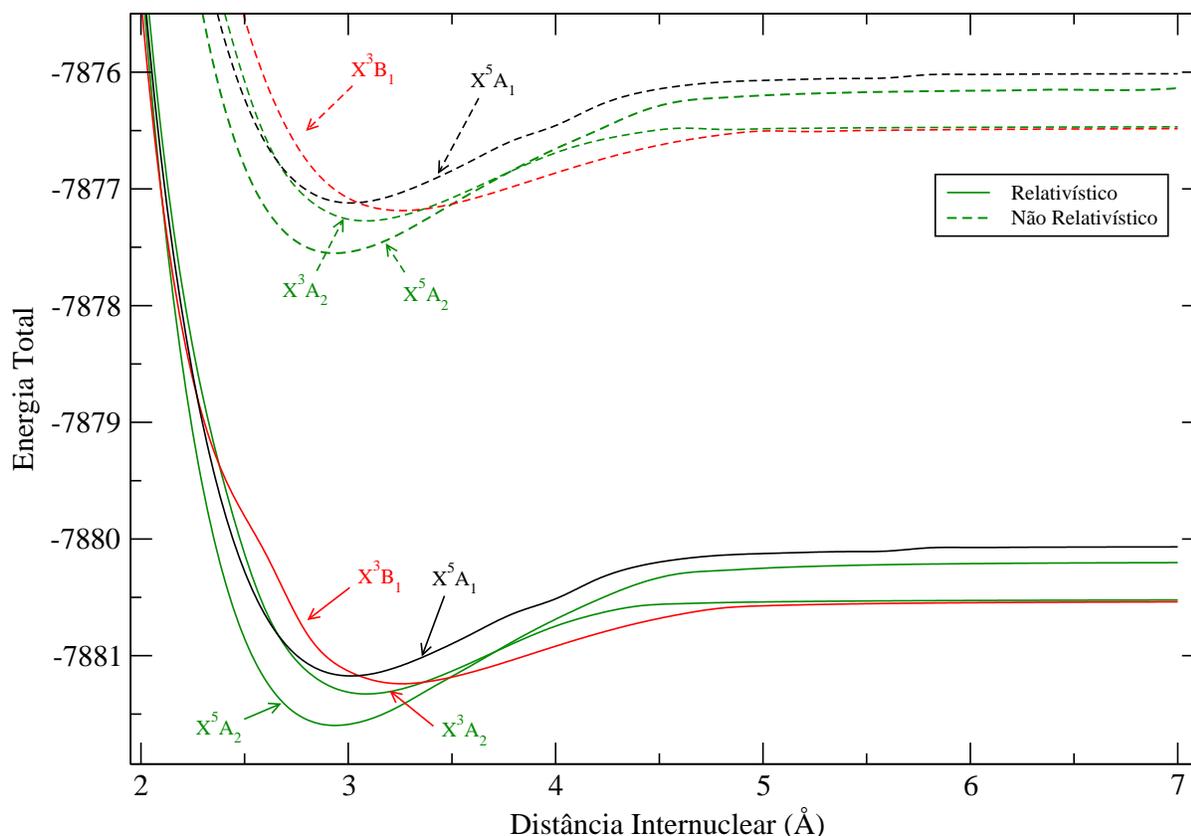


Figura 5.1: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie LaGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.

5.3 Discussão

A energia diminuiu ao considerarmos a correção relativística MVD nos cálculos multi-configuracionais das espécies heterobimetálicas. Porém, a forma das curvas obtidas por métodos relativísticos são similares àquelas obtidas por métodos não relativísticos. Contudo, as propriedades espectroscópicas, na maioria dos casos, não foram alteradas.

Foi verificado que a percentagem da correção relativística (%MVD) diminui ao longo da série dos lantanídeos, isso indica que as espécies heterobimetálicas LnGa sofrem efeitos relativísticos, porém, a correção Darwin e massa-velocidade, nesses sistemas, só influenciaram a energia, que, por sua vez, é corrigida pela soma dos autovalores dos operadores Darwin e MV (que tem sinais opostos), esses autovalores tendem a ser numericamente maiores ao longo do bloco 4f.

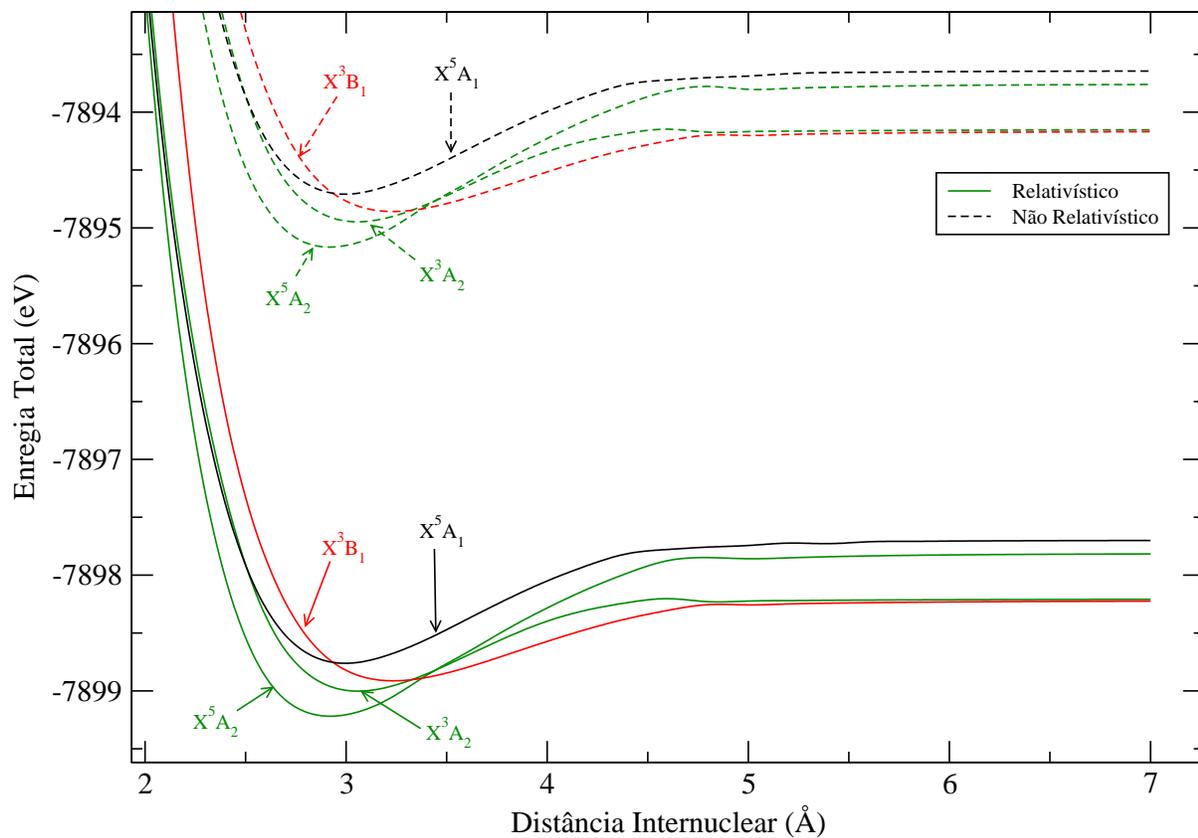


Figura 5.2: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie CeGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.

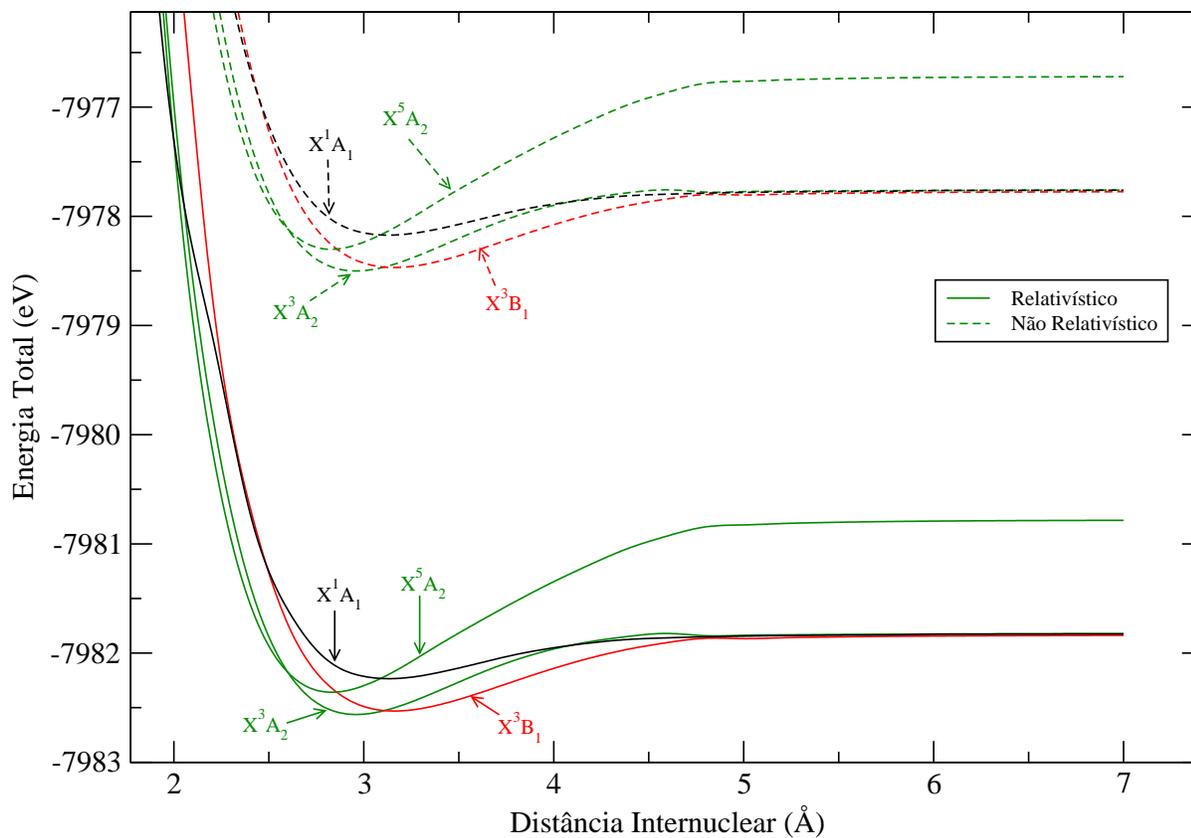


Figura 5.3: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie EuGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.

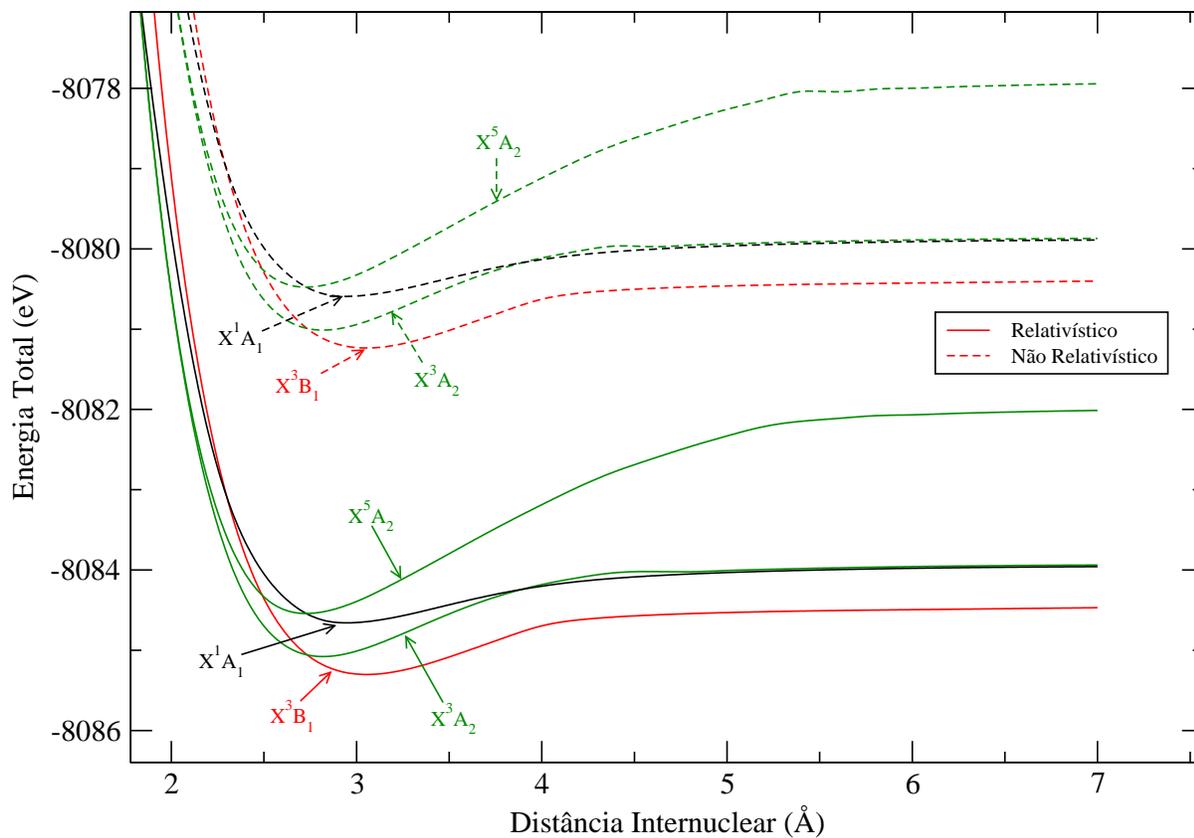


Figura 5.4: Curvas de Energia Potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados da espécie YbGa obtidas por cálculos MCSCF sem e com correções relativísticas.

Tabela 5.1: Estado eletrônico, autovalor do operador Darwin (eV), autovalor do operador massa-velocidade MV (eV), valor da Energia Total Corrigida ETC (eV) e o percentual da contribuição massa-velocidade e Darwin %MVD em 3,0 Å.

	Configuração	Darwin	MV	ETC	%MVD
LaGa	X^3A_2	0,017081	-4,070306	-7881,312745	0,0515
	X^3B_1	0,017097	-4,069553	-7881,131648	0,0514
	X^5A_2	0,017056	-4,070124	-7881,588544	0,0515
	X^5A_1	0,017057	-4,0701633	-7881,173066	0,0515
CeGa	X^3A_2	0,017081	-4,071762	-7898,995466	0,0514
	X^3B_1	0,017095	-4,070976	-7898,822415	0,0513
	X^5A_2	0,017055	-4,071534	-7899,205551	0,0514
	X^5A_1	0,017063	-4,071617	-7898,761466	0,0514
EuGa	X^1A_1	0,017094	-4,078851	-7982,213179	0,0509
	X^3A_2	0,017089	-4,079210	-7982,559353	0,0509
	X^3B_1	0,017086	-4,078180	-7982,489565	0,0509
	X^5A_2	0,017042	-4,078795	-7982,298121	0,0509
YbGa	X^1A_1	0,018150	-4,085589	-8084,654361	0,0503
	X^3B_1	0,018096	-4,084643	-8085,296394	0,0503
	X^3A_2	0,018147	-4,085821	-8085,010424	0,0503
	X^5A_2	0,018034	-4,085514	-8084,391991	0,0503

Tabela 5.2: Estado eletrônico, energia de excitação eletrônica T_e (eV) em $3,0 \text{ \AA}$ com relação ao estado fundamental, distância interatômica de equilíbrio R_0 (\AA), energia de dissociação D_e (eV) para diferentes configurações eletrônicas obtidas por cálculo MCSCF das espécies LnGa. Os efeitos relativísticos (correção de massa-velocidade e Darwin) são comparados com os resultados dos cálculos não relativísticos.

		Não Relativístico			Relativístico		
Configuração		T_e	R_0	D_e	T_e	R_0	D_e
LaGa	X^3A_2	0,28	3,08	0,81	0,28	3,08	0,80
	X^3B_1	0,46	3,26	0,70	0,46	3,26	0,70
	X^5A_2	0,00	2,94	1,40	0,00	2,94	1,39
	X^5A_1	0,42	3,01	1,11	0,42	3,01	1,11
CeGa	X^3A_2	0,21	3,06	0,79	0,21	3,06	0,79
	X^3B_1	0,38	3,24	0,69	0,38	3,23	0,69
	X^5A_2	0,00	2,92	1,40	0,00	2,92	1,40
	X^5A_1	0,44	3,00	1,06	0,44	2,99	1,06
EuGa	X^1A_1	0,35	3,13	0,41	0,35	3,13	0,41
	X^3A_2	0,00	2,96	0,74	0,00	2,96	0,74
	X^3B_1	0,07	3,16	0,69	0,07	3,16	0,69
	X^5A_2	0,26	2,83	1,58	0,26	2,83	1,57
YbGa	X^1A_1	0,64	2,95	0,70	0,64	2,95	0,70
	X^3B_1	0,00	3,05	0,83	0,00	3,05	0,83
	X^3A_2	0,29	2,82	1,14	0,29	2,82	1,14
	X^5A_2	0,90	2,73	2,53	0,90	2,73	2,53

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas

Concluimos que os sistemas heterobimetálicos LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb) são altamente correlacionados e é necessário recorrer a métodos multiconfiguracionais para tratá-los corretamente. Esses sistemas contêm diversos estados eletrônicos próximos numa pequena faixa de energia. As configurações eletrônicas das espécies LnGa ao longo da série dos lantanídeos apresentaram semelhanças pois a diferença da configuração eletrônica dos lantanídeos está nos orbitais f que são internos. Os cálculos correlacionados MCSCF e NEVPT2 mostraram que o estado eletrônico fundamental das espécies LaGa e CeGa é o 5A_2 , EuGa é o 3A_2 e YbGa é o 3B_1 , esses estados são relativamente estáveis. A ligação Ln–Ga(Ln=La, Ce, Eu, Yb), para os diversos estados eletrônicos, apresentou separação de cargas em que o lantanídeo contém carga positiva, isso indica a possibilidade da ligação heterobimetálica ser iônica, sendo assim, uma possível explicação para esse fenômeno seria a doação de elétrons do lantanídeo para estabilizar os orbitais de valência $4s^24p^1$ do Ga. As correções relativísticas nas propriedades espectroscópicas dos estados eletrônicos das espécies LnGa não foram significativas.

Os resultados desse trabalho apresentaram algumas perspectivas e idéias que podem servir como inspiração para novos trabalhos. Os sistemas heterobimetálicos LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb) podem ser estudados em catálise com o objetivo de investigar o poder desses catalisadores na ativação da ligação C–H do metano. Também pode ser feito estudos relativísticos utilizando diferentes métodos, como por exemplo o método de Douglas-Kroll e Dirac-Hartree-Fock, para investigar o efeito relativístico nas propriedades e até mesmo na estrutura eletrônica dessas espécies. Ainda, os resultados desse trabalho podem ser utilizados para estudar sistemas heterobimetálicos com outros lantanídeos e outros metais de transição. Além disso, pode ser estudado sistemas heterobimetálicos com ligantes na forma de compostos organometálicos contendo lantanídeos e metais do bloco d.

Apêndice A

Uso de Simetria

A.1 Uso de Simetria

Pela teoria de grupo, pode-se mostrar que uma integral pode ser diferente de zero se os integrandos surgem de uma representação simétrica total. O produto de duas funções pode ser totalmente simétrico se eles surgem da mesma representação irreduzível. Como o operador Hamiltoniano e de Fock são totalmente simétricos, integrais do seguinte tipo

$$\int dr_1 \phi_\mu(1) \phi_\beta(1), \int dr_1 \phi_\mu(1) \hat{F} \phi_\beta(1), \int dr_1 \phi_\mu(1) \hat{H} \phi_\beta(1). \quad (\text{A.1})$$

devem ser diferentes de zero se a base de funções atômica envolvendo a mesma coordenada eletrônica surgem de uma mesma representação. Considerações similares são feitas para as integrais de dois elétrons.

Efetuando, adequadamente, as combinações lineares das funções bases, muitas das integrais de um e dois elétrons não precisam ser calculadas pelo fato de ser conhecido que elas serão zero devido a simetria. No entanto, a matriz de Fock (cálculo HF) ou a matriz H (num cálculo de interação de configurações) será diagonal, como somente elementos de matrizes entre funções tendo mesma simetria podem ser diferentes de zero. O uso de simetria é implementado em muitos programas de cálculos ab initio e esse artifício ajuda a diminuir o custo computacional. Essa diminuição depende do sistema a ser estudado e é reduzido a um fator que corresponde a ordem do grupo de ponto (número de operações de simetria).

Todos os cálculos para a elucidação das configurações eletrônicas das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb) foram feitos utilizando a simetria C_{2v} . O grupo de ponto C_{2v} é gerado por uma reflexão no plano yz e uma reflexão no plano xz, representados por O_{xz} e O_{yz} , respectivamente. O símbolo E e C_{nr} são os elementos de simetria

identidade e rotação em torno de um eixo das coordenadas (a letra n indica o número de rotações em torno de um eixo r), respectivamente. A tabela de multiplicação, a tabela de caracteres e a tabela do produto direto do grupo de ponto C_{2v} é mostrado nas tabelas A.1, A.2 e A.3 respectivamente.

Os símbolos A_1 , B_1 , B_2 e A_2 são os tipos de simetria do grupo C_{2v} , essa representação descreve os orbitais moleculares de um modo prático e visível, ver tabela A.4. Através do produto direto dos orbitais moleculares que estão no espaço ativo obtém-se a configuração eletrônica resultante.

Tabela A.1: Tabela de multiplicação do grupo C_{2v} .

	E	C_{2z}	O_{xz}	O_{yz}
E	E			
C_{2z}	C_{2z}	E		
O_{xz}	O_{xz}	O_{yz}	E	
O_{yz}	O_{yz}	O_{xz}	C_{2z}	E

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

	E	C_{2z}	O_{xz}	O_{yz}
A_1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
A_2	1	1	-1	-1

Tabela A.3: Tabela do produto direto do grupo C_{2v} .

	A_1	B_1	B_2	A_2
A_1	A_1			
B_1	B_1	A_1		
B_2	B_2	A_2	A_1	
A_2	A_2	B_2	B_1	A_1

Tabela A.4: Orbitais formados por simetria do grupo C_{2v} . Relação entre a combinação dos orbitais atômicos OA e os tipos de simetria do grupo $C_{\infty v}$ e C_{2v} .

OA	$C_{\infty v}$	C_{2v}
s	σ	A_1
p_x	π	B_1
p_y	π	B_2
p_z	σ	A_1
d_{z^2}	σ	A_1
$d_{x^2-y^2}$	δ	A_2
d_{xy}	δ	A_2
d_{yz}	π	B_2
d_{zx}	π	B_1

A.1.1 Notação Referente a Simetria C_{2v} Utilizada para Construir o Espaço de Orbitais

Para a pesquisa das configurações eletrônicas das espécies heterobimetálicas convencionamos uma notação com relação ao espaço de orbitais usados nos cálculos HF e, também, como será discutido no próximo capítulo, MCSCF e NEVPT2.

A simetria C_{2v} apresenta os seguintes tipos de simetria A_1 , B_1 , B_2 e A_2 . O espaço de orbitais, tanto ativos como inativos, serão representados por números $xyzw$ que indicam a quantidade de orbitais nos respectivos tipos de simetria: A_1 , B_1 , B_2 , A_2 , o que é equivalente a x orbitais com simetria do tipo A_1 , y orbitais com simetria do tipo B_1 , z orbitais com simetria do tipo B_2 e w orbitais com simetria do tipo A_2 . Será utilizado a notação $(xyzw)$ para indicar a quantidade de orbitais no espaço inativo (orbitais duplamente ocupados) e $[xyzw]$ para indicar a quantidade de orbitais no espaço ativo (CAS). Se no cálculo for utilizado explicitamente 32 elétrons, podemos representar a distribuição destes elétrons nos orbitais moleculares, da seguinte maneira, com exemplo: $(7331)[2110]$ representa um espaço de orbitais inativos com 7 orbitais do tipo A_1 , 3 orbitais do tipo B_1 , 3 orbitais do tipo B_2 e 1 orbital do tipo A_2 (total de 28 elétrons). Os outros 4 elétrons estarão distribuídos no CAS, com as devidas possibilidades de ocupação orbital, em 2 orbitais do tipo A_1 , 1 orbital do tipo B_1 , dois orbitais do tipo B_2 e 0 orbital do tipo A_2 . A disposição dos elétrons no espaço CAS dependerá da simetria dos orbitais e da multiplicidade que se deseja estudar, com isso obtem-se uma ou mais configurações

eletrônicas devido as possíveis excitações eletrônicas, inerente ao método CAS.¹⁰

Seguindo o raciocínio do exemplo, vamos supor, ainda, que desejamos obter um estado quinteto de simetria A_2 , a multiplicidade desejada é obtida disponibilizando os 4 elétrons do espaço CAS [2110] desemparelhados. A simetria A_2 é obtida com o auxílio da tabela A.3, os elétrons serão dispostos de modo que o produto direto resultante das simetria dos orbitais ocupados com esses 4 elétrons seja a simetria A_2 . Nesse espaço a única possibilidade de se obter um quinteto de simetria A_2 é: $[(2\uparrow\uparrow)(1\uparrow)(1\uparrow)(1)]$ o produto direto é $A_1 \otimes A_1 \otimes B_1 \otimes B_2 = A_2$, pois: $A_1 \otimes A_1 = A_1$ e $B_1 \otimes B_2 = A_2$ o que resulta $A_1 \otimes A_2 = A_2$. Com essa estratégia, é possível controlar o número de configurações eletrônicas nos cálculos MCSCF, foi assim que foi feito os cálculos ROHF: utilizando um espaço ativo específico de modo a obter apenas um estado eletrônico possível na expansão da função de onda MCSCF, Ψ^{MCSCF} .

Apêndice B

Função de Onda Multiconfiguracional

Nesse apêndice se encontra as tabelas das funções de onda multiconfiguracionais dos estados eletrônicos com multiplicidade simpleto, tripleto, quinteto e hepteto das espécies heterobimetálicas LnGa(Ln=La, Ce, Eu, Yb). Para cada espécie existem três tabelas, a primeira delas descreve as funções de onda dos estados simpleto e tripleto e as outras duas descrevem as funções de onda dos estados quinteto e hepteto. Nas tabelas também se encontram, para cada estado eletrônico estudado, o espaço de orbitais moleculares inativos e ativos utilizados nos arquivos de dados iniciais dos cálculos MCSCF. Para os cálculos utilizou-se 4 elétrons no espaço ativo para os estados simpleto, tripleto e quinteto e 6 elétrons no espaço ativo para os estados heptetos. Mais detalhes sobre o espaço CASSCF construído e o número de configurações eletrônicas geradas para o cálculo MCSCF se encontra na tabela 4.1.

As configurações eletrônicas da função de onda MCSCF, encontradas nas tabelas desse apêndice, descreve os orbitais moleculares que representam o número total de elétrons do espaço ativo. As configurações resultantes podem ser descritas por um ou mais determinantes de Slater.¹⁶ Na nossa notação encontra-se o coeficiente da configuração eletrônica e os orbitais moleculares, com as suas respectivas simetrias características do grupo C_{2v} , e o número de elétrons contidos no mesmo.

Tabela B.1: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos singletos e tripletos da espécie LaGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^1A_1	(7331)[4311]	$\Psi \approx -0.87345 (8a_1)^2(4b_1)^2 >$ $+0.26518 (9a_1)^2(4b_1)^2 > + \dots$
x^1B_1	(7331)[4122]	$\Psi \approx -0.79098 (8a_1)^2(4b_2)^1(2a_2)^{-1} >$ $-0.33199 (8a_1)^1(9a_1)^1(4b_2)^{-1}(2a_2)^{-1} > + \dots$
x^1A_2	(7331)[4221]	$\Psi \approx 0.86144 (8a_1)^2(4b_1)^1(5b_2)^{-1} >$ $-0.28663 (9a_1)^2(4b_1)^1(5b_2)^{-1} > + \dots$
x^3A_1	(7331)[6111]	$\Psi \approx -0.97116 (8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1 >$ $+0.13678 (4b_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1 > + \dots$
x^3B_1	(7331)[4311]	$\Psi \approx 0.92395 (8a_1)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 >$ $-0.17770 (4b_2)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 > + \dots$
x^3A_2	(7331)[2331]	$\Psi \approx 0.90318 (8a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.23188 (9a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.2: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie LaGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^5A_1	(7331)[3333]	$\Psi \approx -0.96951 (9a_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 >$ $+0.13917 (9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
a^5A_1	(7331)[5511]	$\Psi \approx 0.98864 (9a_1)^1(10a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1 >$ $-0.09775 (10a_1)^1(11a_1)^1(5b_1)^1(7b_1)^1 > + \dots$
x^5B_1	(7331)[5133]	$\Psi \approx 0.98501 (8a_1)^1(11a_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 >$ $+0.11910 (9a_1)^1(11a_1)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 + \dots$
x^5B_2	(7331)[7131]	$\Psi \approx 0.98493 (8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1(4b_2)^1$ $+0.11701 (8a_1)^2(10a_1)^1(11a_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$
a^5B_2	(7331)[3531]	$\Psi \approx 0.97282 (8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.14514 (8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$
x^5A_2	(7331)[2110]	$\Psi \approx -0.96397 (8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.13257 (11a_1)^1(9a_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$
a^5A_2	(7331)[3513]	$\Psi \approx 0.97762 (8a_1)^1(5b_1)^1(8b_1)^1(2a_2)^1 >$ $-0.15461 (8a_1)^1(10a_1)^1(8b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$
b^5A_2	(7331)[3001]	$\Psi \approx -0.99062 (10a_1)^1(11a_1)^1(13a_1)^1(2a_2)^1 >$

Tabela B.3: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie LaGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
$x^7 A_1$	(6331)[4440]	$\Psi \approx 0.98752 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $+0.05065 (7a_1)^1(10a_1)^1(4b_1)^1(6b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 > + \dots$
$x^7 B_1$	(6331)[6240]	$\Psi \approx -0.98553 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $-0.08527 (7a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 > + \dots$
$b^7 B_1$	(6331)[4422]	$\Psi \approx -0.98738 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 >$ $-0.07935 (7a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
$x^7 A_2$	(6331)[4110]	$\Psi \approx -0.98470 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.07949 (7a_1)^1(8a_1)^1(10a_1)^1(11a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.4: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos singletos e tripletos da espécie CeGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^1A_1	(7331)[4311]	$\Psi \approx 0.88366 (8a_1)^2(4b_1)^2 >$ $-0.23643 (9a_1)^2(4b_1)^2 > + \dots$
x^1B_1	(7331)[4122]	$\Psi \approx 0.79473 (8a_1)^2(9a_1)^1(4b_1)^{-1} >$ $+0.41805 (8a_1)^2(4b_2)^1(2a_2)^{-1} + \dots$
x^1A_2	(7331)[4221]	$\Psi \approx 0.86668 (8a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^{-1} >$ $-0.26879 (11a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^{-1} > + \dots$
x^3A_1	(8331)[6111]	$\Psi \approx 0.97018 (8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1 >$ $-0.13924 (4b_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1 > + \dots$
x^3B_1	(8331)[4311]	$\Psi \approx 0.92451984 (8a_1)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 >$ $-0.17501097 (4b_2)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 > + \dots$
x^3A_2	(8331)[2331]	$\Psi \approx 0.90710275 (8a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.22725092 (9a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.5: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie CeGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^5A_1	(7331)[3333]	$\Psi \approx -0.96370 (8a_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1(3a_2)^1 >$ $-0.16290 (8a_1)^1(4b_1)^1(6b_2)^1(3a_2)^1 > + \dots$
a^5A_1	(7331)[5511]	$\Psi \approx -0.98827 (8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1 > + \dots$
x^5B_1	(7331)[5133]	$\Psi \approx 0.98453 (9a_1)^1(11a_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 >$ $+0.11865791 (8a_1)^1(9a_1)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
x^5B_2	(7331)[7131]	$\Psi \approx -0.98478 (8a_1)^1(9a_1)^1(12a_1)^1(4b_2)^1 >$ $+0.11711 (8a_1)^2(10a_1)^1(12a_1)^1(5a_2)^1 > + \dots$
a^5B_2	(7331)[3531]	$\Psi \approx -0.97252228 (8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 >$ $+0.10561412 (9a_1)^1(4b_1)^1(7b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$
x^5A_2	(7331)[5331]	$\Psi \approx -0.96316 (8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.13381 (8a_1)^1(10a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$
a^5A_2	(7331)[3513]	$\Psi \approx 0.98910491 (8a_1)^1(4b_1)^1(8b_1)^1(2a_2)^1 > + \dots$
b^5A_2	(7331)[7003]	$\Psi \approx 0.98960 (8a_1)^1(10a_1)^1(13a_1)^1(2a_2)^1 >$ $-0.07880 (8a_1)^1(10a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.6: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie CeGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^7A_1	(6331)[4440]	$\Psi \approx -0.98780 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $+0.06396 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(7b_1)^1(4b_2)^1(7b_2)^1 > + \dots$
x^7B_1	(6331)[6240]	$\Psi \approx 0.98562 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $+0.08606 (7a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 > + \dots$
b^7B_2	(6331)[4242]	$\Psi \approx 0.98849 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
x^7A_2	(6331)[4110]	$\Psi \approx 0.98472 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.07990(7a_1)^1(8a_1)^1(10a_1)^1(12a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.7: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos singletos e tripletos da espécie EuGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^1A_1	(7331)[4311]	$\Psi \approx -0.90435 (8a_1)^2(4b_1)^2$ $+0.24946 (8a_1)^2(5b_1)^2 > + \dots$
x^1B_1	(7331)[4122]	$\Psi \approx 0.85548 (9a_1)^2(8a_1)^1(4b_1)^{-1} >$ $+0.32017 (9a_1)^2(4b_2)^1(2a_2)^{-1} > + \dots$
x^1A_2	(7331)[4221]	$\Psi \approx 0.91700 (9a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^{-1} >$ $+0.20708 (8a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^{-1} > + \dots$
x^3A_1	(7331)[6111]	$\Psi \approx -0.93959 (8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1 >$ $-0.13320 (4b_1)^2(8a_1)^1(10a_1)^1 > + \dots$
x^3B_1	(7331)[4311]	$\Psi \approx 0.92816 (8a_1)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 >$ $-0.16559 (4b_2)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 > + \dots$
x^3A_2	(7331)[2331]	$\Psi \approx 0.91549 (8a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.17545 (9a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.8: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie EuGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^5A_1	(7331)[3333]	$\Psi \approx 0.97069 (8a_1)^1(4b_1)^1(5b_2)^1(3a_2)^1 >$ $-0.12322 (8a_1)^1(5b_1)^1(6b_2)^1(3a_2)^1 > + \dots$
a^5A_1	(7331)[5511]	$\Psi \approx 0.97531915 (8a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 >$ $-0.15081 (9a_1)^1(6b_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
x^5B_1	(7331)[5133]	$\Psi \approx 0.98557 (9a_1)^1(11_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 >$ $+0.10991031 (8a_1)^1(9_1)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
x^5B_2	(7331)[7131]	$\Psi \approx -0.98547 (8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(4b_2)^1 >$ $+0.10798 (8a_1)^1(10a_1)^1(12a_1)^1(6b_2)^1 > + \dots$
a^5B_2	(7331)[3513]	$\Psi \approx 0.97349 (8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.12663 (9a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$
x^5A_2	(7331)[5331]	$\Psi \approx 0.95754 (8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.14566 (8a_1)^1(10a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$
a^5A_2	(7331)[3513]	$\Psi \approx 0.98572 (10a_1)^1(5b_1)^1(8b_1)^1(2a_2)^1 >$ $-0.11970 (9a_1)^1(4b_1)^1(8b_1)^1(2a_2)^1 > + \dots$
b^5A_2	(7331)[7113]	$\Psi \approx (8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(2a_2)^1 >$ $+0.061573 (9a_1)^1(10a_1)^1(12a_1)^1(3a_2)^1 > + \dots$

Tabela B.9: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie EuGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^7A_1	(6331)[4440]	$\Psi \approx -0.98560 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $-0.08303 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(6b_1)^1(4b_2)^1(6b_2)^1 > + \dots$
x^7B_1	(6331)[6240]	$\Psi \approx 0.98570 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $+0.08186 (7a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 > + \dots$
b^7B_2	(6331)[4242]	$\Psi \approx -0.97894 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(5b_2)^1(7b_2)^1(2a_2)^1 >$ $-0.13263 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$
x^7A_2	(6331)[8220]	$\Psi \approx 0.98526 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1$ $-0.07869 (7a_1)^1(8a_1)^1(10a_1)^1(12a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.10: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos simpletos e tripletos da espécie YbGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^1A_1	(8431)[4311]	$\Psi \approx -0.91098 (8a_1)^2(4b_1)^2 >$ $-0.26117 (8a_1)^2(5b_1)^2 > + \dots$
x^1B_1	(7331)[4122]	$\Psi \approx 0.88244 (9a_1)^2(4b_2)^1(2a_2)^{-1} >$ $-0.29728 (8a_1)^2(4b_2)^1(2a_2)^{-1} > + \dots$
x^1A_2	(7331)[2110]	$\Psi \approx 0.93578 (8a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^{-1} >$ $-0.19115 (9a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^{-1} > + \dots$
x^3A_1	(8331)[6111]	$\Psi \approx 0.96148 (8a_1)^2(9a_1)^1(10a_1)^1 >$ $-0.11000 (4b_1)^2(8a_1)^1(9a_1)^1 > + \dots$
x^3B_1	(8331)[4311]	$\Psi \approx 0.96790 (8a_1)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 >$ $-0.11573370 (4b_2)^2(9a_1)^1(4b_1)^1 > + \dots$
x^3A_2	(8331)[2331]	$\Psi \approx 0.92380 (8a_1)^2(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $+0.17305 (8a_1)^2(5b_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$

Tabela B.11: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos quintetos da espécie YbGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^5A_1	(7331)[3333]	$\Psi \approx 0.97986 (8a_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 >$ $+0.10238 (8a_1)^1(6b_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
a^5A_1	(7331)[5511]	$\Psi \approx 0.98963 (8a_1)^1(9a_1)^1(3b_1)^1(4b_1)^1 >$ $-0.07215 (9a_1)^1(11a_1)^1(4b_1)^1(8b_1)^1 > + \dots$
x^5B_1	(7331)[5133]	$\Psi \approx 0.99038 (8a_1)^1(9a_1)^1(4b_2)^1(2a_2)^1 >$ $+0.09599 (8a_1)^1(11a_1)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
x^5B_2	(7331)[7131]	$\Psi \approx (8a_1)^1(9a_1)^1(14a_1)^1(5b_2)^1 >$ $+0.09471 (9a_1)^1(10a_1)^1(14a_1)^1(6b_2)^1 > + \dots$
a^5B_2	(7331)[3531]	$\Psi \approx 0.97807 (8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 >$ $+0.10978 (9a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$
x^5A_2	(7331)[5331]	$\Psi \approx 0.95895 (8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.18638 (8a_1)^1(9a_1)^1(5b_1)^1(5b_2)^1 > + \dots$
a^5A_2	(7331)[3513]	$\Psi \approx -0.98438 (8a_1)^1(4b_1)^1(6b_1)^1(2a_2)^1 >$ $-0.12660 (9a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(2a_2)^1 > + \dots$
b^5A_2	(7331)[7113]	$\Psi \approx 0.99246 (8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(2a_2)^1 >$ $-0.06349 (9a_1)^1(11a_1)^1(12a_1)^1(2a_2)^1 > + \dots$

Tabela B.12: Estados eletrônicos e o espaço de orbitais moleculares dos heptetos da espécie YbGa com a respectiva função de onda multiconfiguracional com as duas configurações eletrônicas de maior peso.

Estado	Espaço	Configurações eletrônicas
x^7A_1	(6331)[4440]	$\Psi \approx -0.98607 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $-0.06456 (7a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(6b_2)^1 > + \dots$
x^7B_1	(6331)[6240]	$\Psi \approx -0.98782 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 >$ $-0.07675 (7a_1)^1(8a_1)^1(11a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1 > + \dots$
b^7B_2	(6331)[4242]	$\Psi \approx 0.98699 (7a_1)^1(8a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 >$ $+0.07733 (7a_1)^1(9a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1(5b_2)^1(2a_2)^1 > + \dots$
x^7A_2	(6331)[8220]	$\Psi \approx 0.98831 (7a_1)^1(8a_1)^1(9a_1)^1(10a_1)^1(4b_1)^1(4b_2)^1 >$ $-0.07485 (7a_1)^1(8a_1)^1(10a_1)^1(14a_1)^1(5b_1)^1(4b_2)^1 > + \dots$

Referências Bibliográficas

- [1] C. J. Schaverien, *Advances in Organometallic Chemistry* **36**, 283-362 (xxx).
- [2] K. J. Almeida e A. Cesar, *Organometallics* **25**, 3407-3416 (2006).
- [3] Katia Julia de Almeida, *Estudo Teórico de Complexos com Metais de Transição em Fase Gasosa e em Solução: Atividade Catalítica e Propriedades Espectroscópicas*, PhD thesis UFMG (2006).
- [4] J. Cirera e Eliseo Ruiz, *C. R. Chimie* **11**, 1227 (2008).
- [5] H. Heiberg, O. Gropen, J. K. Laerdahl, O. Swang, e U. Wahlgren, *Theor. Chem. Acc.* **110**, 118-125 (2003).
- [6] W. Kiichle, M. Dolg, e H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7128-7133 (1997).
- [7] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1947).
- [8] V. Rojansky, *Introductory Quantum Mechanics*, Prenticy-Hall, Englewood Cliffs (1938).
- [9] M. P. Lourenço e A. Cesar, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **Submetido**, (2009).
- [10] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John WILEY, West Sussex (2007).
- [11] A. H. Cowley, *Chem. Commun.* 2369-2375 (2004).
- [12] I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, E. B. Chuklanova, N. I. Kirillova, A. K. Shestakova, I. N. Parshina, A. I. Gusev, e G. Magomedov, *Am. Chem. Soc.* **115**, 3156 (1993).
- [13] M. T. Gamer e P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int.* **45**, 4447 (2006).

- [14] M. Wiecko e P. W. Roesky, *Organometallics* **26**, 4846 (2007).
- [15] P. L. Arnold, S. T. Liddle, J. McMaster, C. Jones, e D. P. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5360 (2007).
- [16] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York (1989).
- [17] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, e J.-P. Malrieua, *J. Chem. Phys.* **114**, 10252 (2001).
- [18] C. Angeli, R., Cimiraglia, e J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys* **117**, 9138 (2002).
- [19] C. Angeli, M. Pastore, e R. Cimiraglia, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 743-754 (2007).
- [20] M. Krauss e W. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem* **35**, 357-385 (1984).
- [21] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, e H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173-194 (1989).
- [22] J. Olsen, B. O. Roos, Poul Jorgensen, e H. J. Aa. Jensen, *J.Chem. Phys* **89**, 2185 (1988).
- [23] K. S. Krane D. Halliday, R. Resnick, *Física 2*, LTC, Rio de Janeiro 4 edition (1992).
- [24] T. Saue e T. Helaker K. Faegri, *Mol. Phys.* **91**, 937-950 (1997).
- [25] B. H. Bransden e C. J. Joachain, *Physics of atoms and Molecules*, Longman Group, Hong Kong (1983).
- [26] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Company, New York 2 edition (1955).
- [27] P. Norman, B. Schimmelpfennig, K. Ruud, H. J. A. Jensen, e H. Agre, *J. Chem. Phys.* **116**, 6914 (2002).
- [28] Pete Macak, *Solvent and Vibrational Effects on Nonlinear Optical Properties*, PhD thesis Royal Institute of Technology KTH Stockholm (2002).
- [29] Yi Luo, *Linear and Nonlinear Optical and X-ray Scattering by Molecules*, PhD thesis Linköpings Universitet (1996).
- [30] Shiver e Atkins, *Química Inorgânica*, Bookman, Porto Alegre 3 edition (2006).

- [31] T. Helgaker, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A.A. Auer, K.L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfening, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, e O. Vahtras, *DALTON*, a molecular electronic structure program – release 1.2 (2001). Ver <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [32] M. Dolg X. Cao, *C. Chem. Rev.* **250**, 900-910 (2006).
- [33] T. Leinger, A. Berning, A. Nicklass, H. Stoll, H. Werner, e W. Flad, *Chem. Phys.* **217**, 19 (1997).
- [34] W. Küchle, M. Dolg, e H. Stoll, *J. Chem. A* **101**, 7128-7133 (1997).
- [35] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 5 edition (1972).
- [36] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice–Hall, New Jersey (1991).
- [37] F. F. Guimarães, V. C. Felicíssimo, V. Kimberg, A. Cesar, e F. Gel'mukhanov, *eSPec* wave packet propagation program (2004). Ver <http://www.theochem.kth.se/people/freddy/>.
- [38] B. C. Shepler e K. A. Peterson, *J. Chem. Phys* **110**, 12321 (2006).
- [39] S. Kirpekar, J. Oddershede, e H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **103**, 2893 (1995).