

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

APLICAÇÕES DO MÉTODO  
INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES  
AO ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA,  
FOTOELETRÔNICA E RESSONÂNCIA QUADRUPOLAR NUCLEAR

Antonio Carlos Borin

Fernando Rei Ornellas  
orientador

SÃO PAULO  
1993

# Aplicações do Método Interação de Configurações ao Estudo de Espectroscopia Eletrônica, Fotoeletrônica e Ressonância Quadrupolar Nuclear

*Antonio Carlos Borin*

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

---

Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas  
IQ - USP  
(Orientador e Presidente)

---

Prof. Dr. José Manuel Riveros Nigra  
IQ - USP

---

Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos  
IQ - USP

---

Prof. Dr. Rogério Custódio  
IQ - UNICAMP

---

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto  
UFPE

SÃO PAULO - SP  
10 DE DEZEMBRO DE 1993

---

*Dedico esta tese a*

*Meus pais, Durval e Natividade,  
por me darem a "luz e o norte".*

*Meu irmão, Luis Alberto,  
por ter sido meu "braço direito"  
nos vários momentos difíceis  
que passamos juntos, e por me ensinar  
que a "vida é boa, a vida é bela".*

*Minha esposa, Maria Renata,  
"co-autora" desta tese, por estar  
sempre ao meu lado, me apoiando  
e me reconfortando com seus  
"mais lindos sorrisos e mais tenros beijos..."*

*...sem eles, tudo isso não seria possível,  
e nada disso teria muito sentido...*

---

## AGRADECIMENTOS

*A realização desta tese não seria possível se eu não tivesse a quem recorrer nas horas mais difíceis, quando tudo parecia perdido. Essa pessoa, que sempre esteve presente me apoiando, incentivando e ajudando na solução dos problemas mais imprevisíveis é o Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, meu orientador. Muito obrigado, Fernando.*

*À Adélia, ao Alejandro, à Anna Regina, à Ana Maria, ao Francisco, ao Leonardo e ao Orlando, meus "colegas de trabalho", pelo muito que aprendi trabalhando ao lado deles.*

*Quando se ouve falar em Química "Teórica", logo se associa a imagem de computadores trabalhando DIA e NOITE, ininterruptamente. É por isso que sou muito grato ao pessoal do Centro de Computação (CCE-USP), principalmente à Isabel, à Marta e à Rose, e também ao Bonilha, ao Marcelo Machado e à Maria, que infelizmente não fazem mais parte deste "time".*

*Poucas pessoas têm a sorte de encontrar nos pais de seus cônjuges pessoas tão fraternas como eu tive. Muito obrigado, Sr. Oswaldo e Sra. Maria Luiza, pelo carinho com que vocês me tratam.*

*Apesar de ter trabalhado intensamente durante todos estes anos(!), às vezes eu sentia vontade de "bater um papinho"... Nestas horas, eu sempre pude contar com o Roberto ("Chileno"), Elena ("Uruguaja"), Helena Ferraz e sua turma, e com todo o pessoal do B-11 inferior. A todos eles, muito obrigado.*

*A todos os Professores e Funcionários deste Instituto pelo apoio constante e pela ajuda na solução dos "probleminhas" do dia a dia. Em especial aos Profs. Quina e Harrald, por terem me socorrido sempre que eu precisava de alguém para me ajudar em minhas atividades didáticas, e ao Francisco ("Chicão") e ao Jailton, pelo esmero e carinho com que me ajudam sempre que eu tenho que fazer "xerox", principalmente agora, na fase final deste trabalho.*

*"To Helena Khouri for being so kind to us!!"*

## CONTEÚDO

**Resumo** ..... i

**Abstract** ..... ii

**Introdução** ..... iii

### **Parte I – Métodos Teóricos**

1. O Método Hartree–Fock ..... 1

2. O Método Interação de Configurações ..... 8

3. Análise Espectroscópica de Sistemas Diatômicos ..... 22

4. Espectroscopia Fotoeletrônica ..... 29

5. Gradiente de Campo Elétrico ..... 38

### **Parte II – Resultados e Discussões**

1. A Theoretical Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties of a New Diatomic Molecule, BeC ..... 49

2. An MRSD–CI Study of the Transition Moments, Einstein A Coefficients, and Radiative Lifetimes of the Lowest Triplet States of BeC ..... 58

3. A Theoretical Study of the Transition Probabilities, Radiative Lifetimes and Infrared Spectrum of the Molecule BeC In Its Ground State,  $X^3\Sigma^-$  ..... 80

4. A Theoretical Description of the Ion $\text{BeC}^+$ and the Photoelectron Spectrum of $\text{BeC}$ .....	94
5. Nuclear Motion Dependence of the Electric Field Gradient at the $^9\text{Be}$ Nucleus in $\text{BeH}^+$ .....	115
6. The Electric Field Gradient at the $^9\text{Be}$ Nucleus in $\text{BeC}$ .....	120

### Parte III – Conclusões

1. Conclusões .....	137
---------------------	-----

### Parte IV – Apêndices

1. Conjuntos de Bases Atômicas .....	A-1
2. Energias dos Estados Eletrônicos do Íon $\text{BeC}^+$ .....	A-3
3. Composição dos Orbitais Moleculares da Molécula $\text{BeC}$ .....	A-4
4. Gráficos Referentes ao Trabalho I .....	A-6

### Parte V – Curriculum Vitae

1. Curriculum Vitae .....	C-1
---------------------------	-----

## RESUMO

Esta tese tem como objetivo central a descrição teórica rigorosa da estrutura, de propriedades e da espectroscopia de alguns sistemas diatômicos. Como abordagem de cálculo ela se serve da metodologia interação de configurações na sua forma conhecida como excitações simples e duplas a partir de um conjunto de múltiplas referências (MRSD-CI), além de conjuntos base relativamente extensos de funções Gaussianas Cartesianas contraídas. Ela propõe a existência de duas novas espécies moleculares, BeC e BeC<sup>+</sup>, para as quais um total de 20 estados eletrônicos (13 para o BeC e 7 para o BeC<sup>+</sup>) foram caracterizados através de suas curvas de potencial e de seus respectivos estados vibro-rotacionais. Constantes espectroscópicas para cada estado foram calculadas e os momentos elétricos das transições eletrônicas mais relevantes foram também estudados. Essas transições foram analisadas tanto em termos de probabilidades de transição calculadas via momento de transição como por meio de fatores de Franck-Condon. Transições vibro-rotacionais dentro de um mesmo estado eletrônico foram ainda examinadas. Para esses vários estados, tempos de vida radiativa foram também calculados. Complementando essa descrição espectroscópica, uma discussão sobre a natureza da ligação química nesses sistemas foi ainda apresentada. Conjugando os resultados obtidos para essas duas espécies, o espectro fotoeletrônico da molécula BeC foi simulado servindo-se da aproximação de Franck-Condon para estimar as intensidades das linhas de cada banda. Além de propriedades eletrônicas como o momento de dipolo, cálculos de gradiente de campo elétrico no átomo de berílio em função da distância internuclear foram também realizados com o propósito de fornecer dados teóricos confiáveis que permitam a determinação experimental do momento quadrupolar do núcleo de <sup>9</sup>Be sobre o qual existe certa controvérsia na literatura. Tais cálculos, realizados para os sistemas BeH<sup>+</sup> e BeC, além de incluírem o efeito da vibração molecular no gradiente de campo elétrico na forma de uma média vibracional, mostraram que a aproximação de Buckingham usada por alguns grupos não é apropriada para descrever tal efeito.

## ABSTRACT

The aim of this thesis is to describe theoretically the structure, properties, and the spectroscopy of some diatomic species using the multireference single and double excitations configuration interaction approach, and an extensive atomic basis set of contracted Cartesian Gaussian orbitals.

Two new diatomic species are proposed, BeC and BeC<sup>+</sup>, for which twenty electronic states have been characterized (13 for BeC, and 7 for BeC<sup>+</sup>) by means of their potential energy curves and vibro-rotational states. Spectroscopic constants for both of them have been computed, as well as electric moments of the most relevant electronic transitions. The transitions have been described by using either transitions probabilities computed with the aid of the theoretical transition moment functions, or by Franck–Condon factors. Vibro-rotational transitions within the same electronic state have also been described. Radiative lifetimes have been computed for several states. Complementing the spectroscopic description, a discussion on the nature of the chemical bonding has also been presented.

A combination of the results for the neutral and ionic species allowed the calculation of the vertical and adiabatic ionization potentials and the Franck–Condon distribution spectrum for transitions from the ground state of BeC to selected bound states of BeC<sup>+</sup>.

Besides the electronic properties, as dipole moment, the electric field gradient at the <sup>9</sup>Be nucleus has also been computed as a function of the internuclear distance with the purpose of providing reliable theoretical results to help in the spectroscopic determination of the nuclear quadrupole moment of <sup>9</sup>Be, since the data reported to date do not seem to be so conclusive. This kind of analysis has been carried out for the species BeH<sup>+</sup> and BeC. By taking into account the nuclear motion effects on the electric field gradient as an average over the vibrational wavefunction, it was possible to show that the common practice of using the Buckingham’s expression to compute such correction is not recommended.



## INTRODUÇÃO

... but remember, Quantum  
Chemistry is application ...

Esta frase, dita pelo Prof. Siegbahn durante sua última aula no *European Summerschool in Quantum Chemistry 1991 (ESQC-91)*, reflete muito bem o objetivo desta tese e de muitos pesquisadores que trabalham atualmente na área conhecida com Química Quântica, que é entender determinados fenômenos físico-químicos utilizando métodos teóricos fundamentados, principalmente, na Mecânica-Quântica.

No laboratório de Química Teórica deste Instituto, a Química Quântica vem sendo utilizada, com sucesso, no estudo de propriedades edulcorantes, compostos orgânicos, espectroscopia de moléculas poliatômicas, estudo de colisões e, principalmente, para descrever detalhadamente a espectroscopia de sistemas diatômicos, sendo para este último item que o presente trabalho presta sua maior contribuição.

Até então, no caso particular de sistemas diatômicos, o método *ab-initio* conhecido como Interação de Configurações vinha sendo utilizado para se obter funções de onda eletrônica de sistemas neutros e iônicos, tanto no estado fundamental como em estados excitados. A partir destas funções de onda, um grande número de constantes espectroscópicas pôde ser calculado, bem como algumas transições eletrônicas descritas quantitativamente.

No entanto, praticamente sem nenhum esforço computacional extra, é possível obter das funções de onda calculadas pelo método Interação de Configurações informações relevantes sobre a distribuição de carga eletrônica em torno de um determinado núcleo. Esta informação pode ser obtida calculando-se o gradiente de campo elétrico gerado pelos elétrons situados ao redor do núcleo em questão. Além disso, sabendo-se o valor do gradiente de campo elétrico pode-se obter o momento quadrupolar nuclear deste mesmo núcleo, combinando-se o valor

teórico de gradiente de campo elétrico e o valor experimental da constante de acoplamento quadrupolar do sistema em estudo.

Por outro lado, se tivermos as funções de onda de um sistema neutro contendo  $N$  elétrons e do sistema iônico correspondente com  $(N - 1)$  elétrons, então podemos simular o espectro fotoeletrônico da espécie neutra. Analisando estes resultados, importantes aspectos sobre a estrutura molecular poderão ser compreendidos.

Em suma, neste trabalho pretendemos mostrar como o método *ab-initio* Interação de Configurações pode ser utilizado para caracterizar sistemas diatômicos não somente da forma tradicionalmente empregada neste grupo de pesquisa, mas também para fornecer resultados relevantes sobre gradientes de campo elétrico e espectroscopia fotoeletrônica.

Assim sendo, esta tese foi dividida em duas partes. Na primeira serão discutidos sucintamente alguns aspectos teóricos do método Hartree-Fock e Interação de Configurações. A seguir, serão apresentados brevemente os procedimentos utilizados para se obter as constantes espectroscópicas e caracterizar as transições eletrônicas. Concluindo a primeira parte serão abordados alguns conceitos sobre Espectroscopia Fotoeletrônica e Gradiente de Campo Elétrico, relevantes a este trabalho.

A segunda parte desta tese contém os resultados e discussões referentes às aplicações dos métodos teóricos discutidos anteriormente ao estudo dos sistemas diatômicos  $\text{BeC}$ ,  $\text{BeC}^+$  e  $\text{BeH}^+$ . As espécies  $\text{BeC}$  e  $\text{BeC}^+$  foram estudadas da forma tradicional, ou seja, descrevendo-se diversos estados eletrônicos, calculando-se várias constantes espectroscópicas e quantificando algumas transições eletrônicas. Além disso, combinando os resultados para estes dois sistemas, o espectro fotoeletrônico da espécie neutra foi estudado. Cabe ressaltar que o estudo de compostos diatômicos contendo berílio e outros elementos do primeiro período faz parte de um projeto a longo prazo, conduzido pelo Prof. Ornellas, visando compreender como a ligação química entre o berílio e os outros átomos é feita.

Finalmente, o gradiente de campo elétrico em torno do núcleo de  $^9\text{Be}$  no estado fundamental das espécies  $\text{BeC}$  e  $\text{BeH}^+$  foi calculado e as correções devidas à vibração e rotação molecular introduzidas na forma de uma média vibracional. Além da relevância dos resultados para o estudo dos sistemas acima e para a obtenção de valores precisos do momento quadrupo-

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

