



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-12973-PRE/8250

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE
ESPÉCIES QUÍMICAS EM GASES QUÍMICAMENTE
REAGENTES**

Ana Cláudia Pinheiro da Silva Cruz*

*Bolsista FACAP

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE), orientado pela
Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto

INPE
São José dos Campos
2005



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM GASES QUIMICAMENTE REAGENTES

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)

Ana Cláudia Pinheiro da Silva Cruz (FACAP, voluntária)
E-mail: ANACORDEROSA@YAHOO.COM.BR

Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto (LAP/INPE, Orientadora)
E-mail: PATRICIA@PLASMA.INPE.BR

Junho de 2005

Ao meu esposo,
CLÁUDIO H. A. CRUZ.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me apoiaram nesta fase tão importante da minha vida e me ajudaram a vencer mais esta etapa.

Às colegas de curso Fernanda Tortosa Fernandes e Cláudia Medeiros de Farias, pelo apoio moral e pelo incentivo.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

À orientadora Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto por compartilhar conhecimentos, pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao meu esposo, pela compreensão nas horas difíceis e por sempre acreditar na importância do estudo.

A meus pais por acreditarem na minha dedicação.

RESUMO

Um mecanismo cinético simplificado, composto por 26 espécies químicas e 67 reações elementares foi desenvolvido por P. R. P. Barreto (INPE) e aplicado para simular o crescimento de filmes finos de nitreto de boro hexagonal, crescido num reator CVD e por tocha de plasma, com isso foi possível identificar os precursores de crescimento. Com a extensão deste mecanismo, para incluir reações importantes nos sub-sistemas B/F/H, B/N/F, B/N/H e N/F/H, onde este será composto por 35 espécies e 1012 reações, em que 895 reações precisam ter as taxas de reação determinadas, uma vez que não existem dados experimentais nem teóricos disponíveis na literatura. Este trabalho tem como objetivo a determinação das propriedades termodinâmicas das moléculas do mecanismo estendido, propriedades estas que serão utilizadas como dados de entrada em códigos cinéticos do tipo Chemkin e Cantera, desenvolvendo estudos teóricos necessários para subsidiar os estudos experimentais a fim de aprimorar técnicas de crescimento e caracterização de filmes finos.

Neste período, foram estudadas as espécies BH, BN e NH através da construção e ajuste das superfícies de energia potencial e com isto a determinação das propriedades espectroscópicas as quais servirão de base para determinação das propriedades termodinâmicas, utilizando-se das Técnicas Computacionais para este fim.

SUMÁRIO

	PÁGINA
LISTA DE TABELAS	35
Tabela 4.1 - Constantes Espectroscópicas calculadas a partir dos métodos QCISD e QCISD(T), ajustadas pelo método <i>Bond Order</i>	35
Tabela 4.2: Constantes Espectroscópicas calculadas a partir dos métodos QCISD e QCISD(T), ajustadas pelo método Rydberg	36
Tabela 4.3: Constantes Espectroscópicas calculadas a partir do método CASSCF (m,n), ajustadas pelo método Bond Order	38
Tabela 4.4: Constantes Espectroscópicas calculadas a partir do método CASSCF (m,n), ajustadas pelo método Rydberg	38
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO 2 – O Problema Molecular	13
2.1 – Introdução	13
2.2 – Formulação Básica	13
2.3 – Aproximação de <i>Born-Oppenheimer</i>	14
2.4 – Técnicas Computacionais	15
CAPÍTULO 3 – Superfície de Energia Potencial – SEP	19
3.1 – Introdução	19
3.2 – Características da SEP	19
3.2.1 – Polinômio no Espaço <i>Bond Order</i>	20
3.2.2 – Polinômios em Coordenadas Físicas	21
3.3 – Cálculo das Constantes Espectroscopias para os Diátomos	22
3.4 – Determinação das Propriedades Termodinâmicas das Espécies Estudadas	23
3.4.1 – Propriedades em Termos da Função de Partição	23
3.4.2 – Calor de Formação	30
CAPÍTULO 4 – Resultados Obtidos	33
4.1 – O Diátomo BH	34
4.2 – O Diátomo BN	37
CAPÍTULO 5 - Conclusão	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

CAPÍTULO 1

Introdução

Um dos principais objetivos da ciência de materiais nos dias atuais é a obtenção de materiais com propriedades elétricas, térmicas e ou mecânicas dentro de um padrão de excelência desejável para aplicações tecnológicas. Devido às propriedades físicas e químicas, o nitreto de boro, bem como o diamante, carbetos de boro, nitreto de carbono, $B_xC_yN_z$, entre outros, tornam-se atrativos para aplicações tecnológicas em diversas áreas onde é usado como semicondutor, filmes isolantes de alta qualidade, camadas protetoras de alta-dureza para aplicações diversas, etc. Desta forma, pesquisas em diferentes áreas de conhecimento vêm sendo conduzidas para o aprimoramento das técnicas de crescimento e caracterização destes filmes finos.

O estudo de processos colisionais reativos envolvendo átomos e moléculas, constitui a essência da dinâmica química de reação e é, atualmente, um dos campos de maior desenvolvimento da cinética química. Muitos fenômenos que ocorrem na natureza podem ser entendidos através do cálculo das propriedades dinâmicas e cinéticas de sistemas moleculares reativos.

Para estudar teoricamente um processo colisional reativo deve-se seguir algumas etapas, como mostra a figura 1.1 as quais consistem em determinar, através dos melhores métodos existentes na literatura, as propriedades eletrônicas do sistema em questão. O estudo da estrutura eletrônica, requer o cálculo da energia total do sistema de acordo com os princípios de mecânica quântica e, logo em seguida a minimização da mesma com relação às coordenadas dos núcleos. A determinação da energia total é um problema que envolve muitas partículas e necessita de algumas aproximações, como por exemplo a aproximação que envolve o tratamento em separado dos núcleos e elétrons de um sistema – a Aproximação de Born-Oppenheimer. Para o tratamento da interação elétron-elétron outras aproximações como a teoria de Hartree-Fock, são aplicadas na determinação das propriedades de um sistema. Através dos cálculos das energias

eletrônicas do sistema, pode-se construir a superfície de energia potencia (SEP) do processo colisional reativo, a qual fornecera todas as informações do sistema, como por exemplo as propriedades geométrica, espectroscópicas, energia de ligação, entre outras.

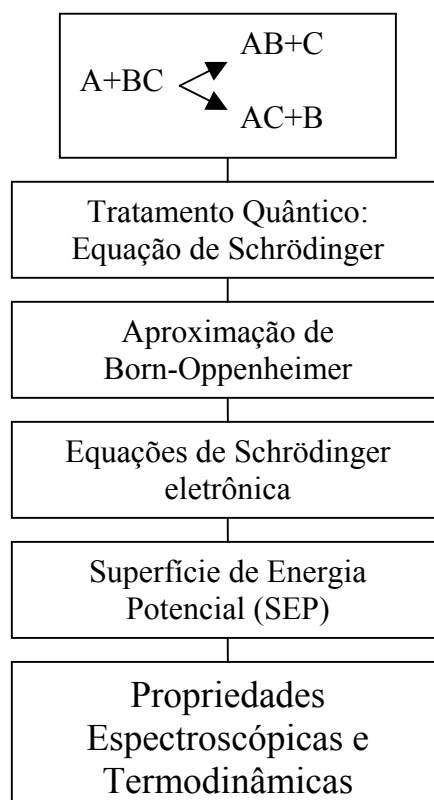


Figura 1.1: Etapas envolvidas na investigação de um processo colisional reativo.

CAPÍTULO 2

O Problema Molecular

2.1 Introdução

Para se estudar teoricamente sistemas moleculares, via mecânica quântica, é necessário resolver a equação de Schrödinger associada a tais sistemas. Para tanto, separa-se a equação de Schrödinger independente do tempo em dois problemas: um relacionado com a parte eletrônica e outro com a parte nuclear, por meio da aproximação de Born-Oppenheimer^[12].

A equação nuclear relaciona-se aos fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracional e rotacional, os estados meta-estáveis, o processo de fotodissociação e os espalhamentos elástico, inelástico e reativo de moléculas. Desta forma, a interação entre os núcleos é descrita pela SEP (Superfície de Energia Potencial) que traz informação de um estado eletrônico particular do sistema molecular e da energia de repulsão núcleo-núcleo.

A equação de Schrödinger eletrônica descreve os movimentos dos elétrons para uma dada configuração nuclear. Cada uma dessas configurações gera uma solução da energia no estado eletrônico de interesse. Porém, é sabido que para sistemas de muitos elétrons essa solução é obtida via métodos aproximativos. A maioria destes métodos baseia-se no método desenvolvido por Hartree-Fock^[13], onde a correlação eletrônica não é deixada de lado.

2.2 Formulação Básica

Como citado anteriormente, para descrever quanticamente uma molécula poliatômica qualquer, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo não relativística:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda completa, E é a energia total do sistema, \vec{R} e \vec{r} representam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

O operador hamiltoniano não-relativístico, em unidades atômicas, para uma molécula com N elétrons e M núcleos é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>l}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

Sendo que i e j são os índices referentes aos elétrons, A e B são índices dos núcleos, M_A são as massas dos núcleos, Z_A é o número atômico do núcleo, R_{AB} , r_{Ai} e r_{ij} são, as distâncias núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, respectivamente. Os efeitos de spin-órbita estão sendo desconsiderados nesse estudo.

O primeiro termo na equação (2.2) representa o operador de energia cinética dos elétrons; o segundo termo, o operador de energia cinética dos núcleos e os termos restantes representam as interações, elétrons-núcleos, núcleos-núcleos e elétrons-elétrons, respectivamente.

Como a interação elétron-núcleo é forte, não pode ser desprezada, isto faz com que tal hamiltoniano seja acoplado, impossibilitando a separação imediata deste numa parte eletrônica e outra nuclear.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução direta da equação (2.1) torna-se inviável, devido aos inúmeros acoplamentos elétrons-núcleos existentes no sistema. Esse problema pode ser contornado utilizando uma das mais importantes aproximações dentro da Física Atômica Molecular, a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)^[12]. Esta aproximação permite separar a equação de Schrödinger (2.1) em duas outras equações. A primeira, conhecida como equação de Schrödinger eletrônica é dada por:

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>I}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon(\vec{R}) \phi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.3)$$

onde $\phi(\vec{r}; \vec{R})$ e $\epsilon(\vec{R})$ são, respectivamente, a função de onda eletrônica e sua correspondente energia eletrônica para uma molécula cujos núcleos, encontram-se numa determinada configuração \vec{R} .

Tal equação deve ser resolvida para cada configuração nuclear dentro de um intervalo \vec{R} , fornecendo, assim, um conjunto de funções de onda eletrônicas e suas respectivas energias eletrônicas $\epsilon(\vec{R})$. Entretanto, por questões de praticidade são utilizados apenas alguns valores para a energia eletrônica e, a partir de uma interpolação destas é gerada a função $\epsilon(\vec{R})$. Essa função fornece a energia eletrônica para cada configuração nuclear e constitui a SEP do sistema, $[V(\vec{R})]$. Dessa forma, o movimento dos núcleos de uma molécula é regido pela superfície de energia potencial. Esta traz informações sobre o potencial de interação entre os núcleos e sobre a energia eletrônica. A segunda equação, conhecida como equação de Schrödinger nuclear independente do tempo, é dada por:

$$\left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\vec{R}) \right] \xi(\vec{R}) = E \xi(\vec{R}), \quad (2.4)$$

onde $V(\vec{R})$ é a SEP do sistema, obtida pela solução da equação (2.3).

A solução da equação (2.4) descreve a vibração, rotação e a translação da molécula.

2.4 Técnicas Computacionais

Elas se dividem em duas classes: os métodos semi-empíricos e os métodos *ab initio*. Os métodos *ab initio* resolvem a equação de Schrödinger sem a inclusão de dados experimentais. A essência destes métodos é o procedimento Hartree-Fock. Os cálculos *ab initio* mais comuns são os Hartree-Fock (HF), cuja função de onda é descrita por funções matemáticas.

Um grande número de tipos de cálculos começam com um cálculo HF e depois corrigem explicitamente a repulsão elétron-elétron. Independente do método *ab initio* utilizado, é necessário escolher as bases com a possibilidade de inclusão das funções de polarização e funções difusas para os átomos constitutivos das moléculas.

A base é uma descrição matemática dos orbitais do sistema. Dentro do quadro da mecânica quântica, os elétrons possuem uma probabilidade finita de existir em qualquer região do espaço. Este limite corresponde a expansão de uma base infinita.

Bases para cálculos de estrutura eletrônica usam combinações de funções gaussianas para formar os orbitais. O código computacional GAUSSIAN98 [15], oferece conjuntos de base pré-definidos, que são classificados pelo número de tipo de função que elas contém.

As bases são nomeadas conforme o número de funções para cada orbital atômico. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é denominada base mínima. Uma base com duas funções para cada orbital é denominada “double zeta”, com três funções “tripla zeta”.

Num ambiente molecular, a nuvem eletrônica dos átomos apresentam uma deformação. Para que esta deformação seja bem definida, são introduzidas as bases com um momento angular mais alto do que as já existentes. Por exemplo, o conjunto de base 6-31G(*d*) ou 6-31G*, indica que uma função *d* será acrescida ao conjunto 6-31G para os átomos pesados. A base 6-31G(*d,p*) ou 6-31G**, indica que uma função *d* foi acrescida para os átomos pesados enquanto que uma função *p* foi acrescida para os átomos de hidrogênio.

Quando os átomos estão carregados negativamente, eles aumentam o volume atômico. Para descrever adequadamente estes sistemas, introduz-se funções primitivas do tipo *s* para o hidrogênio e *sp* para os demais átomos. Estas funções são denominadas difusas. As bases 6-31+G indica que a função difusa será adicionada aos átomos pesados e a base 6-31++G adiciona a função difusa tanto para os átomos de hidrogênio, como para os demais átomos da molécula.

Uma vantagem dos métodos *ab initio* é que eles geralmente convergem para uma solução exata, fornecendo bons resultados para determinadas propriedades. Uma

desvantagem destes métodos é que eles são muito caros, geralmente necessitam de grande tempo de CPU, de quantidade de memória e de espaço de disco.

Os métodos semi-empíricos apresentam a mesma estrutura de cálculos HF, com algumas modificações, tais como, as integrais de dois elétrons que são aproximadas ou completamente desprezadas. Para corrigir os erros introduzidos por esta omissão, o método é parametrizado para reproduzir a melhor forma os resultados experimentais.

CAPÍTULO 3

Superfície de Energia Potencial - SEP

3.1 Introdução

Os primeiros estudos teóricos de dinâmica química de reação foram realizados no ano de 1928, quando foram aplicadas as leis da mecânica quântica ao problema reativo. Esses estudos permitiram um conhecimento detalhado do rearranjo microscópico entre átomos e moléculas. Os primeiros cálculos teóricos quase-clássicos de trajetórias foram realizados no ano de 1936 por Hishenfelder, Eyring e Topley, usando a SEP calculada por London para a reação de troca do átomo de hidrogênio $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Desde então, a interpretação teórica de grande parte dos experimentos de dinâmica de reação se baseia no conceito de que o sistema se move sobre uma única SEP eletricamente adiabática (Aproximação de Born-Oppenheimer).

No entanto, o maior obstáculo a ser superado atualmente, no campo da dinâmica de reação, é o cálculo *ab initio* preciso da SEP de sistemas reativos. De fato, se a SEP do processo colisional reativo é conhecida, então todas as grandezas observáveis experimentalmente podem ser, em princípio, calculados.

3.2 Características da SEP

A superfície de energia potencial é uma função analítica que reproduz a energia potencial fornecendo todas as propriedades de um sistema colisional reativo. Para tanto, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, deve-se resolver inicialmente a equação de Schrödinger eletrônica para cada conjunto de configurações nucleares possíveis. Do ponto de vista computacional, muitos aspectos da química podem ser reduzidos à obtenção da SEP. Mas, três problemas básicos relacionados às limitações computacionais devem ser levados em consideração ao resolver tal equação.

O primeiro deles é o número de configurações nucleares para os quais se deve calcular a energia eletrônica para descrever detalhadamente a SEP, desde a região de

forte interação até as regiões assintóticas, é muito grande (em alguns casos, chegando aos milhares). Segundo, o sistema apresenta diferentes características físicas para diferentes posicionamentos dos núcleos. Desta forma, as funções de onda obtidas da solução da equação de Schrödinger são bastante distintas para diferentes configurações nucleares. Com isso, é necessário empregar funções de base atômicas que sejam boas o suficiente para contornar este tipo de problema. E o terceiro, é necessário empregar métodos *ab initio* bastante precisos para que se obtenha um bom resultado do cálculo da estrutura eletrônica. Para a escolha do melhor método *ab initio* que será utilizado, tem que se levar em consideração as características físicas do sistema a ser estudado, a precisão que se deseja das energias em cada região onde o processo ocorre especificamente e o tempo computacional disponível para a realização dos cálculos.

Após a resolução da equação de Schrödinger, o segundo passo é o ajuste das energias eletrônicas, previamente calculadas, para uma função analítica (SEP). Existem quatro classes gerais de métodos que são utilizados para fazer esse ajuste que são os métodos de interpolação tipo *Spline*; métodos que empregam potenciais semi-empíricos com parâmetros ajustáveis usados para reproduzir resultados experimentais e/ou teóricos; métodos que usam uma série de potências em um sistema de coordenadas, apropriado para descrever a superfície e os métodos que utilizam a expansão de muitos corpos para construir a SEP.

O último passo consiste em testar a SEP ajustada calculando as propriedades espectroscópicas e comparando-as com os dados experimentais

3.2.1 Polinômios no Espaço *Bond Order*

O conceito de *Bond Order* (BO) foi introduzido por Pauling como um parâmetro de classificação da força de ligação. A ordem de ligação entre dois átomos *A* e *B* é definido como

$$n_i = \exp[-\beta_i(r_i - r_{ei})] \quad (3.1)$$

onde r_i é a distância internuclear entre os átomos, r_{ei} representa a distância de equilíbrio e β_i é um parâmetro relacionado a constante de força da ligação, dado por

$\beta_i = \omega_i \sqrt{2\pi^2 c \mu_i / D_{ei} h}$. Quando a distância internuclear é igual a distância de equilíbrio, a ordem de ligação é igual a 1. Com o crescimento da distância entre os átomos, há uma diminuição da ordem de ligação até que se atinja o valor zero na situação onde a separação entre A e B é infinita. Com a diminuição das distâncias, a ordem de ligação aumenta até atingir o valor $\exp(\beta_i r_{ei})$. Desta forma, no espaço BO a interação átomo-átomo é confinada no intervalo entre 0 e $\exp(\beta_i r_{ei})$. O potencial V é escrito na forma polinomial de grau N na relativa variável BO n_i expressos por

$$V_i(r) = -D_{ei} \sum_{j=1}^N a_{ij} n_i^j = \sum_{j=1}^N c_{ij} n_i^j \quad i=BH, BN, NH, \dots \quad (3.2)$$

onde D_{ei} é a energia de dissociação do diátomo e a_j são os coeficientes do polinômio. Os coeficientes c_j são determinados por meio de métodos de otimização não linear, como por exemplo o *método de Powell*^[16].

3.2.2 Polinômios em Coordenadas Físicas

As funções analíticas para descrever os termos de dois corpos são obtidas como o produto de um polinômio na distância internuclear de interesse e de uma função de amortização que tende a zero quando a distância internuclear torna-se grande. Os termos diatômicos vêm em geral formulados utilizando as funções do tipo Rydberg generalizada:

$$V_i(r) = -D_{ei} \left(1 + \sum_{j=1}^3 c_{ij} (r_i - r_{ei})^j \right) \exp(-c_1 (r_i - r_{ei})) \quad i= BH, BN, NH, \dots \quad (3.3)$$

Os parâmetros c_{ij} são determinados reproduzindo os dados *ab initio* ou dados espectroscópicos do diátomo, conforme descrito na seção 3.2.1.

Importante salientar que a determinação de SEP de um sistema reativo não finaliza quando se obtém a função analítica correspondente. É necessário refinar as SEP's obtidas. Este refinamento é feito calculando as propriedades reativas do sistema e, em seguida, compará-las com os resultados experimentais disponíveis, permitindo sugerir eventuais modificações nas partes mais críticas.

3.3 Cálculo das Constantes Espectroscópicas para os Diátomos

Com o objetivo de verificar a qualidade dos ajustes realizados é interessante calcular as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e , entre outras, dos diátomos ajustados. Os valores das energias rovibracionais, em cm^{-1} , para uma molécula diatômica incluindo as correções de anarmonicidade são dados por:

$$E(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots, \quad (3.4)$$

$$+ \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \right] J(J+1) + \dots$$

sendo B_e dado por $B_e = h/8\pi^2 m r_e^2 c$, v o número quântico vibracional e J o número quântico rotacional.

Utilizando o método perturbativo de Dunham^[14], onde os níveis de energia rotacional-vibracional são desenvolvidos em termos da derivada do potencial em torno da distância de equilíbrio, e fazendo a expansão em Taylor do potencial em torno da distancia de equilíbrio R_e , tem-se:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_{eq})^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_{eq})^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_{eq})^4 + \dots =$$

$$= V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \frac{1}{120} f_5 \rho^5 + \dots, \text{ onde } \rho = R - R_{eq} \quad (3.5)$$

As derivadas de segunda (f_2), terceira (f_3), quarta (f_4) ordens e superiores estão relacionadas com as constantes espectroscópicas da seguinte forma:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{m}} \quad (3.6)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\beta_e}{8} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e} \right)^2 - R_e^2 \frac{f_4}{f_2} \right] \quad (3.7)$$

$$\omega_e y_e = \frac{\beta_e^2}{2\omega_e} \left\{ \frac{7}{12} R_e^3 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e^2} \right) \frac{f_5}{f_2} - \frac{1}{16} \left[\frac{17}{18} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e^2} \right)^2 - 8 \frac{\omega_e x_e}{\beta_e} \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + 75 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e^2} \right) \right] \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e} \right)^2 - 8 \frac{\omega_e x_e}{\beta_e} \right] - \frac{705}{32} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e^2} \right)^4 \right\} \quad (3.8)$$

$$\alpha_e = -\frac{\beta_e^2}{\omega_e} \left(6 + 2R_e \frac{f_3}{f_2} \right) \quad (3.9)$$

$$\gamma_e = \frac{6\beta_e^2}{6\omega_e^2} \left\{ 5 - \left[10 - \frac{13}{12} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e^2}{6\beta_e^2} \right) - 8 \frac{\omega_e x_e}{\beta_e} \right] \right\} + 15 \left(\frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e^2} \right) \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6\beta_e^2} \right)^2 - \right. \\ \left. - \frac{3}{2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e^2}{6\beta_e^2} \right) - 8 \frac{\omega_e x_e}{\beta_e} \right] \right\} \quad (3.10)$$

Para cada potencial utilizado no ajuste dos diátomos, Rydberg generalizada e BO, foram calculadas as constantes espectroscópicas de acordo com as equações de (3.6) até (3.10).

3.4 Determinação das Propriedades Termodinâmicas das Espécies Estudadas

3.4.1 Propriedades em Termos da Função de Partição

As propriedades termodinâmicas para qualquer espécie química i podem ser calculadas pela manipulação de uma única quantidade, que é chamada função de partição, Q , ou soma dos estados.

Considerando um sistema composto por N partículas indistinguíveis, a função de partição para todas as partículas da espécie química i é definida como:

$$Q = \frac{q_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.11)$$

sendo N_i o número de partículas da espécie química i , e, q_i a função de partição de uma única partícula dessa espécie, no sistema.

A função de partição de uma partícula da espécie química i , para o caso de modos de energia desacoplados, pode ser escrita na forma:

$$q_i(V, T) = q_i^{trans}(V, T)q_i^{rot}(T)q_i^{vib}(T)q_i^{elet}(T) \quad (3.12)$$

e que por sua vez pode ser separada em dois fatores distintos: a função de partição de translação $q_i^{trans}(V, T)$, que representa a energia cinética de translação do centro de massa da partícula, e é função do volume V e da temperatura T , e, a função de partição interna $q_i^{int}(T)$, que é definida como:

$$q_i^{int}(T) = q_i^{rot}(T)q_i^{vib}(T)q_i^{elet}(T) \quad (3.13)$$

que representa as energias rotacionais $q_i^{rot}(T)$, vibracionais $q_i^{vib}(T)$ e eletrônicas $q_i^{elet}(T)$ dos átomos e moléculas, e é função unicamente da temperatura.

Então podemos definir a função de partição para uma molécula da espécie química i , como o produto das funções de partição translacional e interna:

$$q_i(V, T) = q_i^{trans}(V, T)q_i^{int}(T) \quad (3.14)$$

A função de partição de translação para uma partícula da espécie química i , que é função do volume e da temperatura, é dada pela expressão:

$$q_i^{trans}(V, T) = V \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.15)$$

onde m_i é a massa da partícula i , k_B a constante de Boltzmann e h a constante de Planck.

A derivada primeira da equação (3.15) em relação a T é dada por:

$$\frac{T}{q_i^{trans}} \frac{\partial q_i^{trans}}{\partial T} = \frac{3}{2} \quad (3.16)$$

onde o número 3 desta expressão representa os três graus de liberdade de translação.

A função de partição interna da espécie atômica i , levando-se em consideração as energias dos níveis eletrônicos com relação ao estado fundamental eletrônico, é expressa pela equação:

$$q_i^{\text{int}}(T) = \sum_{n=0}^{n_{\text{trunc}}} g_i^n \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^n}{kT}\right) \quad (3.17)$$

sendo n_{trunc} o nível eletrônico onde há um truncamento no somatório da função de partição.

A derivada primeira e segunda em relação a T são dadas por:

$$T \frac{dq_i^{\text{int}}(T)}{dT} = \sum_{n=0}^{n_{\text{trunc}}} g_i^n \frac{\varepsilon_i^n}{kT} \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^n}{kT}\right) \quad (3.18)$$

$$T^2 \frac{d^2 q_i^{\text{int}}(T)}{dT^2} = \sum_{n=0}^{n_{\text{trunc}}} g_i^n \frac{\varepsilon_i^n}{kT} \left(\frac{\varepsilon_i^n}{kT} - 2\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^n}{kT}\right) \quad (3.19)$$

O método a ser usado para o cálculo da função de partição das moléculas diatômicas considera o acoplamento entre os modos internos de energia. Este método, do ponto de vista físico, parece ter uma aproximação mais realista do fenômeno do acoplamento eletrônico-vibracional-rotacional que outros métodos que usam um fator de correção onde as energias de excitação eletrônica, rotacional e vibracional estão desacopladas.

Com estas características, a função de partição interna para uma molécula diatômica de uma espécie química i é descrita como:

$$q_i^{\text{int}} = \sum_{el=0}^{el_{\text{trunc}}} g_i^{el} q_i^{\text{vib}}(el) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^{el}}{kT}\right) \quad (3.20)$$

sendo ε_i^{el} a energia do estado eletrônico com relação ao estado fundamental eletrônico e com degenerescência $g_i^{el} q_i^{\text{vib}}(el)$, sendo $q_i^{\text{vib}}(el)$ a função de partição vibracional.

A derivada primeira e segunda em relação a T são dadas por:

$$T \frac{dq_i^{\text{int}}}{dT} = \sum_{el=0}^{el_{\text{trunc}}} g_i^{el} q_i^{\text{vib}} \left(\frac{\varepsilon_i^{el}}{kT} + \frac{T}{q_i^{\text{vib}}(el)} \frac{dq_i^{\text{vib}}(el)}{dT} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^{el}}{kT} \right) \quad (3.21)$$

$$T^2 \frac{d^2 q_i^{\text{int}}}{dT^2} = \sum_{el=0}^{el_{\text{trunc}}} g_i^{el} q_i^{\text{vib}}(el) \left[\frac{\varepsilon_i^{el}}{kT} \left(\frac{\varepsilon_i^{el}}{kT} - 2 + 2 \frac{T}{q_i^{\text{vib}}(el)} \frac{dq_i^{\text{vib}}(el)}{dT} \right) + \frac{T^2}{q_i^{\text{vib}}(el)} \frac{d^2 q_i^{\text{vib}}(el)}{dT^2} \right] \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^{el}}{kT} \right) \quad (3.22)$$

A função de partição vibracional é diferente para cada estado eletrônico el , e é expressa como:

$$q_i^{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} g_i^{\text{rot}}(v) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^v(el)}{kT} \right) \quad (3.23)$$

sendo a $\varepsilon_i^v(el)$ energia vibracional com estado $|el, v\rangle$ da espécie química i e com degenerescência $q_i^{\text{rot}}(v)$, que é a função de partição rotacional.

A derivada primeira e a derivada segunda em relação a T são dadas por:

$$T \frac{dq_i^{\text{vib}}(el)}{dT} = \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} q_i^{\text{rot}}(v) \left(\frac{\varepsilon_i^v(el)}{kT} + \frac{T}{q_i^{\text{rot}}(v)} \frac{dq_i^{\text{rot}}(v)}{dT} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^v}{kT} \right) \quad (3.24)$$

$$T^2 \frac{d^2 q_i^{\text{vib}}(el)}{dT^2} = \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} q_i^{\text{rot}}(v) \left[\frac{\varepsilon_i^v(el)}{kT} \left(\frac{\varepsilon_i^v(el)}{kT} - 2 + 2 \frac{T}{q_i^{\text{rot}}(v)} \frac{dq_i^{\text{rot}}(v)}{dT} \right) + \frac{T^2}{q_i^{\text{rot}}(v)} \frac{d^2 q_i^{\text{rot}}(v)}{dT^2} \right] \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^v(el)}{kT} \right) \quad (3.25)$$

Um dos fatores importantes é a determinação de ε^v , que é a energia vibracional da molécula diatômica. A energia vibracional da molécula, no caso do oscilador harmônico é definida como:

$$\varepsilon(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e \quad (3.26)$$

onde ω_e é a frequência vibracional e v o número quântico vibracional.

A equação (3.26) fornece uma primeira aproximação para os termos vibracionais da molécula próximos ao fundo da curva da energia potencial. A principal fonte de informação com respeito à curva de energia potencial para um estado eletrônico vem da espectroscopia molecular.

Considerando um modelo fisicamente mais realista que o oscilador harmônico, os níveis de energia vibracional em relação à energia de ponto zero eletrônico, são dados por:

$$\varepsilon(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \quad (3.27)$$

onde $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$ são constantes de anarmocidade. Rearranjando os termos, a equação (3.25) pode ser escrita como:

$$\varepsilon(v) = \left(\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8} + \frac{\omega_e z_e}{16} \right) + \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \omega_0 z_0 v^4 \dots \quad (3.28)$$

onde os coeficientes ω_0 , $\omega_0 x_0$, $\omega_0 y_0$ e $\omega_0 z_0$ são dados por:

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3\omega_e y_e}{4} + \frac{\omega_e z_e}{2} + \dots \quad (3.29)$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3\omega_e y_e}{2} - \frac{3\omega_e z_e}{2} - \dots \quad (3.30)$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + 2\omega_e z_e \dots \quad (3.31)$$

$$\omega_0 z_0 = \omega_e z_e + \dots \quad (3.32)$$

A soma dos níveis vibracionais de energia é efetuada desde $\nu = 0$, correspondente ao estado vibracional não excitado, até alcançar $\nu = \nu_{max}$, correspondente ao estado vibracional antes que ocorra a dissociação da molécula. Estes valores são difíceis de serem encontrados, e Stupochenko^[1] estima, de forma teórica para algumas moléculas diatômicas os valores de ν_{max} .

A função de partição rotacional é obtida na mecânica estatística como:

$$q_i^{rot}(\nu) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i^{rot}(\nu, J)}{kT}\right) \quad (3.33)$$

A energia rotacional rotacional ε_i^{rot} é definida pela ref. [2] como sendo:

$$\varepsilon_i^{rot} = B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2 \quad (3.34)$$

sendo que B_ν é proporcional ao inverso do momento de inércia da molécula, D_ν é a constante de distorção devido à força centrífuga e J o número quântico rotacional.

Fazendo-se uma aproximação do somatório da Eq.(3.33) por uma integral entre $J = 0$ e $J_{max}(t, \nu)$ [C,D,E], Stupochenko [1] obtém a função de partição rotacional.

A partir da expressão de Stupochenko [1] Koreeda [6] obtém a função de partição rotacional para $J_{max}(t, \nu) \rightarrow \infty$:

$$q_i^{rot} = f(b_\nu T + d_\nu T^2 + f_\nu T^3 + h_\nu T^4 + m_\nu T^5)_i \quad (3.35)$$

sendo f igual a 1 para moléculas heteronucleares e 1/2 para moléculas homonucleares.

Os valores de b_ν , d_ν , f_ν , h_ν , m_ν , na Eq. (3.35) são dados por:

$$b_\nu = \frac{1}{B_\nu} \quad (3.36)$$

$$d_\nu = 2 \frac{D_\nu}{B_\nu^3} \quad (3.37)$$

$$f_v = 12 \frac{D_v^2}{B_v^5} \quad (3.38)$$

$$h_v = 120 \frac{D_v^3}{B_v^7} \quad (3.39)$$

$$m_v = 1680 \frac{D_v^4}{B_v^9} \quad (3.40)$$

onde

$$B_v = B_e - \alpha_x \left(v + \frac{1}{2} \right) + \alpha_y \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \alpha_z \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (3.41)$$

$$D_v = D_+ - \beta_x \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.42)$$

A derivada primeira e a derivada segunda em relação a T é dada por:

$$T \frac{dq_i^{rot}}{dT} = f(b_v T + 2d_v T^2 + 3f_v T^3 + 4h_v T^4 + 5m_v T^5)_i \quad (3.43)$$

$$T^2 \frac{d^2 q_i^{rot}}{dT^2} = f(2d_v T^2 + 6f_v T^3 + 12h_v T^4 + 20m_v T^5)_i \quad (3.44)$$

Com as propriedades espectroscópicas (ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e, \dots, \alpha_e$, γ_e , ...) calculadas a partir da definição da seção 3.3, é possível determinar a função de partição total, eq.(3.14) dos sistemas de interesse, e conseqüentemente as propriedades termodinâmicas.

A energia livre de Helmholtz está relacionada com a função de partição por:

$$A = k_B T \ln Q \quad (3.45)$$

enquanto que a energia interna depende da primeira derivada da função de partição:

$$E = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right) = R \left(\frac{T}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right) \quad (3.46)$$

Uma vez conhecida a energia interna e a energia livre de Helmholtz, a entropia pode ser determinada por:

$$S = \frac{E - A}{T} = k_B \left[\ln Q + \frac{T}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right] \quad (3.47)$$

O calor específico a volume constante está relacionado com a derivada da energia interna, portanto:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = R \left[2 \frac{T}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} - \left(\frac{T}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right)^2 + \frac{T^2}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T^2} \right] \quad (3.48)$$

Outras propriedades como entalpia e calor específico a pressão constante podem ser determinadas pelas relações:

$$H = E + PV \quad (3.49)$$

$$c_p = c_v + R \quad (3.50)$$

3.4.2 Calor de formação

Uma das mais importantes aplicações da primeira lei da termodinâmica está no estudo da troca de energia que envolvem as reações químicas. A entalpia de formação^[17] a 0K são calculadas pela subtração da energia de atomização, $\sum D_0$, das entalpias de formação dos átomos isolados. Para uma molécula, $A_x B_y C_z$, a energia de atomização é dada pela equação:

$$\sum D_0 = [x\varepsilon_0(A) + y\varepsilon_0(B) + z\varepsilon_0(C)] - \varepsilon_0(A_x B_y C_z) + \varepsilon_{ZPE}(A_x B_y C_z) \quad (3.51)$$

onde ε_{ZPE} é a energia do ponto zero e ε_0 é a energia total dos átomos e moléculas separados.

O calor de formação^[17,18] a 0K, $\Delta_f H^0$, é dado por:

$$\Delta_f H_{0K}^0(A_x B_y C_z) = x\Delta_f H_{0K}^0(A) + y\Delta_f H_{0K}^0(B) + z\Delta_f H_{0K}^0(C) - \sum D_0 \quad (3.52)$$

e para 298K, são usadas as correções do calor de formação a 0K, $\Delta_f H^0(0K)$, como mostra a equação abaixo:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298K}^0(A_x B_y C_z) = & \Delta_f H_{0K}^0(A_x B_y C_z) + [H_{298K}^0(A_x B_y C_z) - H_{0K}^0(A_x B_y C_z)]_{st} + \\ & - x[H_{298K}^0(A) - H_{0K}^0(A)]_{st} - y[H_{298K}^0(B) - H_{0K}^0(B)]_{st} + \\ & - z[H_{298K}^0(C) - H_{0K}^0(C)]_{st} \end{aligned} \quad (3.53)$$

As correções do calor específico (entre colchetes) são tratadas diferentemente para átomos e moléculas. As correções elementares (indicadas pelo sub-índice *st* na equação (3.53)) são feitas para os estados padrões dos átomos. Para os cálculos do calor de formação, deve-se considerar reações em que todos os produtos e reagentes tenham a mesma temperatura e pressão.

Para uma reação do tipo $ABC \rightarrow AB + C$, a energia de dissociação, BDE (do inglês, Bond Dissociation Energy), pode ser escrita como:

$$BDE(AB - C) \equiv \Delta H_{298K}^0 = \Delta_f H_{298K}^0(AB, g) + \Delta_f H_{298K}^0(C, g) - \Delta_f H_{298K}^0(ABC, g) \quad (3.54)$$

CAPÍTULO 4

Resultados Obtidos

Neste capítulo iremos discutir as SEPs obtidas para o BH, BN e NH, bem como as propriedades espectroscópicas calculadas a partir das mesmas, utilizando diferentes níveis de cálculos, com o programa Gaussian 98.

Inicialmente foram feitos testes com os métodos *MP2* e *B3LYP* e observou-se que os mesmo não reproduzem a região assintótica para a SEP, conforme mostra a figura 4.1.

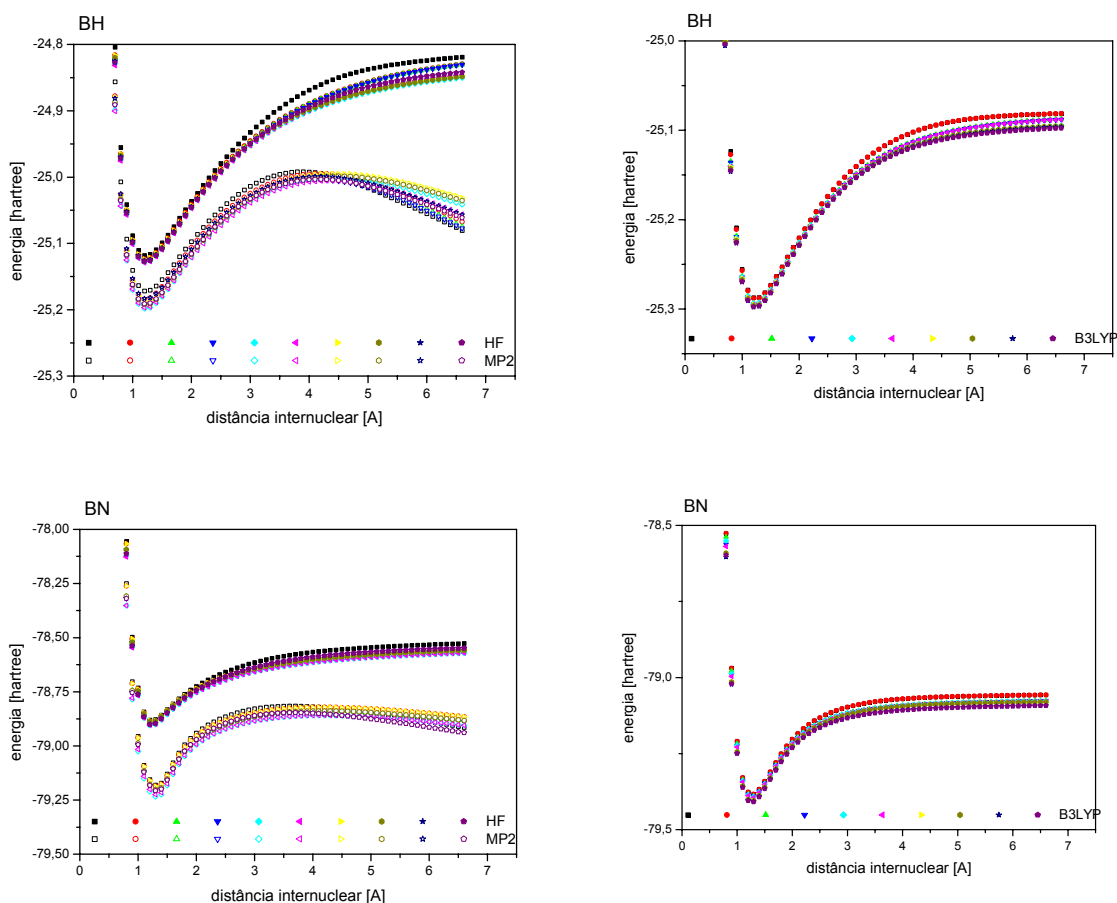


Figura 4.1: Superfície de Energia Potencia das Espécies Estudadas.

A partir de uma distância, a energia que deveria tender a uma constante começa a diminuir de valor, conforme observado nas figuras.

Em decorrência a este fato optou-se por utilizar métodos mais precisos como o *CASSCF* e *QCISD(T)*, cujos resultados serão mostrados a seguir para o diátomo BH e BN.

4.1 O diátomo BH

A SEP para o diátomo BH foi calculada usando o programa gaussian98 para o método QCISD e QCISD(T) e diferentes bases de cálculos que depois foram ajustadas para a função analítica do tipo BO e Rydberg generalizada. A partir do ajuste dos pontos *ab initio* da SEPs foram determinadas as propriedades espectroscópicas do sistema.

A tabela 4.1 mostra as constantes espectroscópicas obtidas através dos cálculos nas respectivas bases, através do ajuste dos diátomos pelo método *Bond Order*, enquanto que a tabela 4.2 apresentam os resultados dos ajustes *Rydberg*.

Tabela 4.1: Constantes Espectroscópicas calculadas a partir dos métodos QCISD e QCISD(T), ajustadas pelo método *Bond Order*.

Base	R_{eq} [Å]	D_e [kcal/mol]	B_e [cm ⁻¹]	α_e [cm ⁻¹]	γ_e [cm ⁻¹]	β [cm ⁻¹]	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	$\omega_e y_e$ [cm ⁻¹]	E_0 [cm ⁻¹]	E_1 [cm ⁻¹]	E_2 [cm ⁻¹]
QCISD												
6-31G(d)	1,2325	78,847	12,019	0,33732	-0,00129	1,842	2417,5	35,694	-0,43415	1199,8	3544,4	5813,8
6-31+G(d,p)	1,2325	84,488	12,019	0,37292	1,3116E-4	1,7817	2383,8	40,476	-0,28888	1181,7	3483,6	5702
6-31+G(2d,2p)	1,2325	86,931	12,019	0,34223	2,6007E-4	1,7709	2379,1	34,037	-0,41111	1181	3490,6	5728,5
6-31+G(3d,3p)	1,2325	87,274	12,019	0,36499	0,00245	1,7205	2342,7	35,537	-0,26707	1162,4	3433,2	5630,4
6-311++G(df,pd)	1,2325	87,062	12,019	0,3117	-0,00342	1,8312	2379	31,029	-0,65128	1181,6	3496,4	5743,3
6-311+G(2d,2p)	1,2325	86,46	12,019	0,34031	-1,0718E-4	1,7718	2336,2	32,231	-0,49983	1160	3430,2	5631,3
6-31++G(2d,2p)	1,2325	86,172	12,019	0,32782	-0,00119	1,8021	2381,2	32,175	-0,53455	1182,5	3497,6	5743,6
6-31++G(3d,3p)	1,2325	86,441	12,019	0,35362	0,00133	1,7543	2340,3	33,569	-0,40695	1161,7	3433,6	5634,6
6-311G(d)	1,2325	78,882	12,019	0,33374	-0,00175	1,8209	2391,6	35,779	-0,40094	1186,8	3505,5	5749,1
6-311G(d,p)	1,2325	84,61	12,019	0,3085	-0,00352	1,8348	2387	31,42	-0,60611	1185,6	3507,8	5761,6
QCISD(T)												
6-31G(d)	1,2325	70,297	12,019	0,38099	0,00199	0,96771	2435,7	44,547	0,08457	1206,7	3553,6	5812,1
6-31+G(d,p)	1,2325	74,691	12,019	0,39242	0,00152	0,97378	2401,1	45,421	0,01061	1189,2	3499,5	5719,1
6-31+G(2d,2p)	1,4066	70,503	9,2271	0,57437	-0,0338	0,95901	1531,3	74,478	-3,4855	746,61	2117,7	3308,4
6-31+G(3d,3p)	1,4455	68,499	8,7376	0,68869	-0,06776	0,94151	1334,4	89,983	-7,0666	643,83	1775,3	2663,2
6-311++G(df,pd)	1,44	67,132	8,8043	0,64732	-0,06348	0,95262	1388,1	87,474	-6,6968	671,35	1862,7	2818,9
6-311+G(2d,2p)	1,2325	73,157	12,019	0,37306	0,00277	0,93651	2365,1	40,274	0,03127	1172,5	3457,1	5661,5
6-31++G(2d,2p)	1,2325	72,653	12,019	0,36703	0,00246	0,93234	2408	40,863	0,04309	1193,8	3520,2	5765,3
6-31++G(3d,3p)	1,3725	83,063	9,6916	0,55298	-0,01329	0,93124	1626,4	64,971	-1,4093	796,76	2288,6	3637,8
6-311G(d)	1,2325	67,618	12,019	0,36729	0,0014	0,97175	2400,7	41,729	-0,00725	1189,9	3507,1	5740,8
6-311G(d,p)	1,2325	73,352	12,019	0,35433	0,00114	0,9689	2404,3	39,665	-0,06467	1192,2	3517	5761,9
Referência:	1,2325	79,8 a 84,7	12,036	0,413			2368	49				

Tabela 4.2: Constantes Espectroscópicas calculadas a partir dos métodos QCISD e QCISD(T), ajustadas pelo método *Rydberg*.

Base	R_{eq} [Å]	D_e [kcal/mol]	B_e [cm ⁻¹]	α_e [cm ⁻¹]	γ_e [cm ⁻¹]	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	$\omega_e y_e$ [cm ⁻¹]	E_0 [cm ⁻¹]	E_1 [cm ⁻¹]	E_2 [cm ⁻¹]
QCISD											
6-31G(d)	1,2466	78,707	1,7599	-0,05416	0,00168	892,56	4,4178	-0,00851	445,17	1328,9	2203,7
6-31+G(d,p)	1,2299	84,425	1,8079	-0,05407	0,00165	919,27	4,385	-0,00982	458,54	1369	2270,6
6-31+G(2d,2p)	1,2368	87,089	1,7878	-0,05249	0,00152	904,87	3,8011	-0,00791	451,49	1348,7	2238,3
6-31+G(3d,3p)	1,2342	87,314	1,7954	-0,05165	0,0015	896,95	3,66	-0,00987	447,56	1337,1	2219,3
6-311++G(df,pd)	1,2349	87,053	1,7935	-0,05339	0,00158	906,86	3,9768	-0,00894	452,44	1351,3	2242,2
6-311+G(2d,2p)	1,2339	86,451	1,7963	-0,05265	0,00154	894,7	3,6722	-0,00944	446,43	1333,8	2213,7
6-31++G(2d,2p)	1,2372	86,2	1,7867	-0,05284	0,00154	903,74	3,8169	-0,00774	450,91	1347	2235,4
6-31++G(3d,3p)	1,2338	86,382	1,7965	-0,05212	0,00152	897,05	3,6591	-0,00991	447,61	1337,3	2219,6
6-311G(d)	1,2476	78,732	1,7571	-0,05328	0,00171	881,58	4,572	-0,01263	439,64	1312	2175,2
6-311G(d,p)	1,2404	84,47	1,7775	-0,05322	0,00162	895,68	4,1199	-0,01057	446,81	1334,2	2213,3
QCISD(T)											
6-31G(d)	1,2474	70,775	1,7576	-0,05825	0,00188	889,85	5,0365	-8,4599E-4	443,66	1323,4	2193,1
6-31+G(d,p)	1,2477	70,661	1,7568	-0,05438	0,00191	888,74	5,3393	-0,02682	443,03	1321	2188,1
6-31+G(2d,2p)	1,2375	75,789	1,7859	-0,05686	0,00167	900	4,1255	0,00326	448,97	1340,7	2224,3
6-31+G(3d,3p)	1,2357	75,335	1,7911	-0,05281	0,00179	888,98	4,7247	-0,02512	443,31	1322,8	2192,5
6-311++G(df,pd)	1,2352	74,165	1,7925	-0,0598	0,00186	902,19	4,7851	0,00294	449,9	1342,5	2225,6
6-311+G(2d,2p)	1,2343	74,098	1,7951	-0,05791	0,00172	889,62	4,0354	0,00132	443,8	1325,3	2198,8
6-31++G(2d,2p)	1,2382	73,401	1,7838	-0,05697	0,00194	897,36	4,9524	-0,02886	447,44	1334,8	2212
6-31++G(3d,3p)	1,2349	73,281	1,7935	-0,05769	0,00193	891,1	4,7179	-0,02409	444,37	1326	2197,9
6-311G(d)	1,2481	68,094	1,7558	-0,06039	0,00208	876,5	5,4367	-0,01167	436,89	1302,5	2157,1
6-311G(d,p)	1,2416	73,831	1,7742	-0,05728	0,00193	890,83	4,8778	-0,02378	444,19	1325,2	2196,2
Referência:	1,2325	79,8 a 84,7	12,036	0.413		2368	49				

Desta tabelas pode-se observar uma grande diferença de resultados conforme a base analisada e se o cálculo foi realizado em $QCISD$ ou $QCISD(T)$, sendo que o primeiro cálculo se aproxima mais dos valores de referência do que o segundo. Para o ajuste BO os melhores resultados teóricos são para $QCISD(T)/6-311G(d,p)$, onde existe um erro de 0,19kcal/mol na energia de dissociação, o que está dentro da precisão química aceitável (menor do 1 kcal/mol) ao passo que o menor erro na frequência vibracional foi para o cálculo em $QCISD(T)/6-311++G(df,pd)$, com um erro de 11,0cm⁻¹ e para $QCISD(T)/6-311G(d,p)$ o erro foi de 19,0cm⁻¹.

4.2 O diátomo BN

A SEP para o diátomo BN foi calculada usando o programa gaussian98 para o método CASSCF(MP2)(n,m), onde n é o número de elétrons e m o número de orbitais no espaço ativo, e diferentes bases de cálculos que depois foram ajustadas para a função analítica do tipo BO e Rydberg generalizada. A partir do ajuste dos pontos *ab initio* da SEPs foram determinadas as propriedades espectroscópicas do sistema.

A tabela 4.3 mostra as constantes espectroscópicas obtidas através dos cálculos nas respectivas bases, através do ajuste dos diátomos pelo método *Bond Order*, enquanto que a tabela 4.4 apresenta os dados do ajuste *Rydberg*.

Tabela 4.3: Constantes Espectroscópicas calculadas a partir do método *CASSCF(MP2)(n,m)*, ajustadas pelo método *Bond Order*.

Base	R_{eq} [Å]	D_e [kcal/mol]	B_e [cm ⁻¹]	α_e [cm ⁻¹]	γ_e [cm ⁻¹]	β [cm ⁻¹]	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	$\omega_e y_e$ [cm ⁻¹]	E_0 [cm ⁻¹]	E_1 [cm ⁻¹]	E_2 [cm ⁻¹]
CASSCF(4,3)/ 6-31G(d)	1,281	178,7	11,126	0,21757	-0,00375	2,5248	4776,5	73,584	-0,4048	2369,8	6997,8	11475
CASSCF(6,4)/ 6-31G(d)	1,281	177,89	11,126	0,20951	-0,00393	2,5446	4782,9	71,679	-0,41153	2373,5	7011,6	11503
CASSCF(4,5)/ 6-31G(d)	1,281	163,61	11,126	0,26814	-0,00289	2,4003	4522	81,131	-0,3083	2240,7	6599,5	10793
CASSCF(4,5)/ 6-311++G(df,pd)	1,281	167,23	11,126	0,21229	-0,00405	2,5581	4700,3	71,403	-0,40314	2332,3	6888,4	11298
CASSCF (4,5)/ 6-311+G(2d,2p)	1,281	161,88	11,126	0,22677	-0,00315	2,3879	4425,1	64,565	-0,38849	2196,4	6491,1	10653

Referência:

Tabela 4.4: Constantes Espectroscópicas calculadas a partir do método *CASSCF(MP2)(n,m)*, ajustadas pelo método *Rydberg*.

Base	R_{eq} [Å]	D_e [kcal/mol]	B_e [cm ⁻¹]	α_e [cm ⁻¹]	γ_e [cm ⁻¹]	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	$\omega_e y_e$ [cm ⁻¹]	E_0 [cm ⁻¹]	E_1 [cm ⁻¹]	E_2 [cm ⁻¹]
CASSCF(4,3)/ 6-31G(d)	1,2868	177,66	1,6517	0,0139	-3,1286E-5	1757,1	10,222	-0,01196	876	2612,6	4328,7
CASSCF(6,4)/ 6-31G(d)	1,2974	174,79	1,6247	0,02441	-0,02334	1692,9	130,61	-49,192	807,64	2079,4	2647,3
CASSCF(4,5)/ 6-31G(d)	1,2834	164,96	1,6604	0,01563	-3,6093E-5	1729,3	11,597	-0,00858	861,73	2567,8	4250,5
CASSCF(4,5)/ 6-311++G(df,pd)	1,2868	165,39	1,6516	0,01489	-3,2995E-5	1711,4	10,784	-0,01009	853,02	2542,8	4211
CASSCF(4,5)/ 6-311+G(2d,2p)	1,287	163,23	1,6513	-0,03049	6,1462E-4	1654,6	7,2718	-0,00378	825,5	2465,6	4091,1

Referência:

CAPÍTULO 5

Conclusão

Houve o desenvolvimento de estudos teóricos necessários para subsidiar os estudos experimentais a fim de aprimorar técnicas de crescimento e caracterização de filmes finos. Neste período, dediquei-me ao estudo de técnicas teóricas para a determinação da geometria, frequência e energia de espécies químicas em geral, podendo construir superfícies de energia potencial para a determinação de propriedades espectroscópicas e termodinâmicas de espécies diatômicas (BH, BN e NH) presentes na fase gasosa durante o crescimento de filmes de nitreto de boro. Com a renovação da bolsa, outros tópicos relacionados serão investigados, como a construção de superfícies de energia potencial para termos de três corpos e determinação da taxa de reação usando a teoria das estruturas de transição. Por isso, a renovação da bolsa é desejável.

Referências Bibliográficas:

- [1] **PREDVODITELEV, A. S.** Physical Gas Dynamics. Pergamon Press, London 1961. **STUPOCHENKO, E.V.** Thermodynamic Properties of Air Between 1000° and 12000° K and 0.001 and 1000 Atmospheres.
- [2] **HUBER, K.P. & HERZBERG, G.** Molecular Spectra and Molecular Structure: **I, II, III, IV.** Van Nostrand, New York, 1979.
- [3] **KHACHKURUZOV, G.A.** On the Determination of J_{\max} for Diatomic Molecules – I. General Considerations. Optics and Spectroscopy, vol.21, pp. 91-93, 1964.
- [4] **KHACHKURUZOV, G.A.** On the Determination of J_{\max} in Diatomic Molecules – II. Relationships Based on Morse and Hulburt-Hirschfelder Functions. Optics and Spectroscopy, vol.22, pp. 11-13, 1965.
- [5] **KHACHKURUZOV, G.A.** On the Determination of J_{\max} of Diatomic Molecules – III. Approximate Relations. Optics and Spectroscopy, vol.30, pp. 445-458, 1969.
- [6] **KOREEDA, J.** Propriedades Termodinâmicas do Ar em Equilíbrio a Altas Entalpias e sua Utilização em Escoamentos Através de Ondas de Choque Normais e Oblíquas e Bocais Quase-Unidimensionais. Tese de Mestrado, ITA, S. J. Campos, 1990.
- [7] **HILL, T.L.** Na Introduction to Statistical Thermodynamics. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1960.
- [8] **ASTON, J.G. & FRITZ, J.J.** Thermodynamics and Statistical Thermodynamic. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1959.
- [9] **HAAR, D. & WERGELAND, H.** Elements of Thermodynamics. Addison-Wesley Publishing Company, 1966.
- [10] **ANDERSON, J.D.** Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics. McGRAW-HILL International Edition, 1989.

[11] **GORDON,S. & MCBRIDE,B.J.** Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273, 1971.

[12] **M. BORN,J.R.OPPENHEIMER**, Ann. der Physik, 84, 457 (1927).

[13] **A. SZABO and N.S.OSTLUND**, Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory, Macmillian publishing co., inc., New York, 1982.

[14] **J.L.DUNHAM**, Physical Review, 41, 721 (1932).

[15] M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, V.G.Zakrzewski, Jr.J.A. Montgomery, R.E.Stratmann, J.C.Burant, S.Dapprich, J.M.Millam, A.D.Daniels, K.N.Kudin, M.C.Strain, O.Farkas, J.Tomasi, V.Barone, M.Cossi, R.Cammi, B.Mennucci, C.Pomelli, C.Adamo, S.Clifford, J.Ochterski, G.A.Petersson, P.Y.Ayala, Q.Cui, K.Morokuma, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.Cioslowski, J.V.Ortiz, A.G.Baboul, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, C.Gonzalez, M.Head-Goudon, E.S.Replogle, and J.A.Pople. *Gaussian 98, revision A.9*. Technical report, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[16] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Numerical Recipes in Fortran, Cambridge University Press, Cambridge, 1992

[17] T. N. Kitsopoulos, M. A. Buntine, D. F. Baldwin, R. N. Zare and D. W. Chandler, Science, 260, 1605 (1993); A. Weaver and D. M. Neumark, Faraday Discuss Chem. Soc., 91, 5 (1991); S. E. Bradforth, D. W. Arnold, D. M. Neumark and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys., 99, 6345 (1993).

[18] J. M. Launay and S. B. padkjaer, Chem. Phys. Lett., 181 (1991).