

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA

MARCELO ANDRÉ PETRY PONTES

**ESTUDO TEÓRICO DOS RADICAIS MONOCLORETO DE ARSÊNIO
(AsCl^{0,+}) E ESPECTRO FOTOELETRÔNICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2015

MARCELO ANDRÉ PETRY PONTES

**ESTUDO TEÓRICO DOS RADICAIS MONOCLORETO DE ARSÊNIO
(AsCl^{0,+}) E ESPECTRO FOTOELETRÔNICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Rafael Carvalho Barreto
Coorientador: Prof. Joaquim D. Da Motta Neto

CURITIBA
2015

MARCELO ANDRÉ PETRY PONTES

**ESTUDO TEÓRICO DOS RADICAIS MONOCLORETO DE ARSÊNIO
(AsCl^{0,+}) E ESPECTRO FOTOELETRÔNICO**

Trabalho de Conclusão de Curso **aprovado** como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Membro 2 – Prof. Dr. Marcos Brown Gonçalves
Departamento Acadêmico de Física (UTFPR)

Orientador – Prof. Dr. Rafael Carvalho Barreto
Departamento Acadêmico de Física (UTFPR)

Coorientador – Prof. Dr. Joaquim Delphino da Motta Neto
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 08 de julho de 2015.

Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

As memórias de meu pai Rozito e de meu irmão Diego que foram embora tão cedo, mas que ainda me recordo todos os dias.

À minha mãe Alcione por todo amor e por sempre estar ao meu lado, correndo junto atrás dos meus sonhos.

À minha “Oma” dona Martha por me apoiar e ser um grande exemplo em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aqui o meu agradecimento para as pessoas e as instituições que participaram e deram grande apoio e confiança nesta longa caminhada.

Agradeço a Joaquim Delphino da Motta Neto por todos estes anos de acolhimento, conselhos, aprendizado e amizade que sem dúvida foram de extrema importância para o começo de uma grande jornada de estudos que ainda está só começando.

A Marcos Herrerias de Oliveira que se tornou um grande amigo, um “irmão” mais velho, pelos conselhos tanto na vida acadêmica como na vida pessoal, companheiro para toda a vida.

A Francisco Bolivar Correto Machado pela orientação na iniciação científica que sem dúvidas, também, foram de extrema importância para mim e que agora me acolherá para os próximos passos da minha vida acadêmica.

A Luiz Fernando de Araújo Ferrão por estes anos de amizade e carisma, além dos ensinamentos e ajudas que precisei durante este curto tempo que é só o começo.

A Rafael Carvalho Barreto pelo exemplo de professor e acolhida na orientação deste Trabalho de Conclusão de Curso.

A Harley Paiva Martins Filho pelos anos de convivência e ensinamentos na disciplina de Química Quântica.

A Paula Cristina Rodrigues pelas aulas ministradas e pela supervisão do estágio.

Aos tantos amigos (Camila, Isabel, Junia, Natan, Yviane) e colegas do curso de Química da UTFPR (Ana, Eduardo, Henrique, Hugo, Rafael, Wagner, entre muitos outros) e da pós-graduação do ITA (Daniely, Renata e Rene) que fizeram parte desta jornada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pela bolsa de iniciação científica concedida que rendeu como um de seus frutos este Trabalho de Conclusão de Curso.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi), professores e técnicos, pelos anos de estudos e pelo apoio recebido.

RESUMO

PONTES, Marcelo André Petry. Estudo teórico dos radicais monocloreto de arsênio ($\text{AsCl}^{0,+}$) e espectro fotoeletrônico. 2015. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

Tem havido um crescente interesse sobre as espécies diatômicas em relação aos seus esquemas de ligação, especialmente aqueles que envolvem elementos do grupo 15 e halogênios. Essas espécies são isovalentes com O_2 , portanto possuem orbitais de valência análogos, além dos mesmos estados eletrônicos e obedecem a mesma ordem de energia. A caracterização dos estados eletrônicos do radical monocloreto de arsênio ($\text{AsCl}^{0,+}$) foi realizada utilizando o método de interação de configurações de múltiplas referências com estimativa das excitações quádruplas (MRCI+Q) a partir dos orbitais de referência otimizados pelo método do espaço ativo completo do campo auto consistente (CASSCF). Foram mantidos duplamente ocupados 4 elétrons pertencentes aos orbitais s de valência de cada átomo, sendo considerado no espaço ativo 8 elétrons de valência em 8 orbitais moleculares. O conjunto de funções de base utilizado foi o correlação-consistente polarizado de valência de qualidade *quintuple*- ζ com a inclusão de funções difusas (aug-cc-pV5Z), com a contribuição das correções relativísticas de Douglas, Kroll (DK) para ambos os átomos. Efeitos de interação spin-órbita foram considerados em todos os cálculos. As constantes moleculares foram calculadas para cada estado eletrônico em relação à energia total do sistema e em função da distância internuclear. Por fim, foi calculado o potencial de ionização vertical e adiabático, e o espectro fotoeletrônico teórico.

Palavras-chave: Monocloreto de arsênio. Cálculos *ab initio*. Constantes espectroscópicas. Transições eletrônicas.

ABSTRACT

PONTES, Marcelo André Petry. Theoretical Study of the Arsenic Monochloride Radicals ($\text{AsCl}^{0,+}$) and photoelectron spectrum. 2015. 57 p. Undergraduate (Baccalaureate) dissertation (Bachelor in Chemistry) – Academic Department of Chemistry and Biology, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2015.

There has been a rising interest on diatomic species in relation to their bonding schemes, especially those that involve elements of group 15 and halogens. They are isovalent to O_2 molecule i.e. they have similar valence orbitals and thus have the same electronic states with the same energy order. The characterization of the electronic states of the arsenic monochloride radical ($\text{AsCl}^{0,+}$) was performed using the multireference configuration interaction method with estimation of the effect of quadruple excitations (MRCI+Q) from the orbital reference optimized by the complete active space self-consistent field (CASSCF) method. The 4 electrons of the s valence orbitals of each atom were kept doubly occupied and we used 8 electrons in 8 molecular orbitals in the active space. The basis set functions used were the correlation-consistent polarized valence quintuple- ζ quality (aug-cc-pV5Z) added with diffuse functions, plus relativistic corrections as suggested by Douglas and Kroll (DK) for both atoms. Effects of spin-orbit coupling were also considered in all calculations. The spectroscopic constants calculated for each electronic state relative to the total energy of the system as a function of internuclear distance. We also calculated the vertical and adiabatic ionization potential and the theoretical photoelectron spectrum.

Keywords: Arsenic monochloride. *Ab initio* calculations. Spectroscopic constants. Electronic transition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema de coordenadas molecular: $i, j = \text{elétrons}$; $A, B = \text{núcleos}$	14
Figura 2: Curvas de energia potencial dos estados tripletos (esquerda) e singletos (direita) do radical AsCl obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.....	38
Figura 3: Diagrama dos orbitais moleculares com a ocupação de cada estado eletrônico do radical AsCl.....	39
Figura 4: Funções de momento de dipolo eletrônico para os estados de mais baixa energia do radical AsCl obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK, (momento de dipolo em u.a. na distância de equilíbrio de cada estado).	40
Figura 5. Curvas de energia potencial com interação spin-órbita do radical AsCl obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.	41
Figura 6: Diagrama dos orbitais moleculares com a ocupação de cada estado eletrônico do radical AsCl ⁺	44
Figura 7: Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos do radical AsCl ⁺ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.	45
Figura 8: Funções de momento de dipolo eletrônico para os estados de mais baixa energia do radical AsCl ⁺ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK, (momento de dipolo em u.a. na distância de equilíbrio de cada estado).	46
Figura 9: Curvas de energia potencial com interação spin-órbita do radical AsCl ⁺ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.	47
Figura 10: Curvas de energia potencial dos estados fundamentais das espécies AsCl e AsCl ⁺ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.....	49
Figura 11: Espectro fotoeletrônico ($X^3\Sigma^- \text{AsCl} \rightarrow \text{AsCl}^+$) obtido em termos de fatores de Franck-Condon (FCF) com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.....	50

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Orbitais atômicos e contraídos pertencentes para cada função de base.29
- Tabela 2: Número de configurações geradas para cada representação irredutível dentro do grupo de ponto C_{2v} do radical AsCl calculados com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.38
- Tabela 3: Configurações eletrônicas dos estados de mais baixa energia do radical AsCl calculados em torno da distância de equilíbrio com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK...39
- Tabela 4: Distância de equilíbrio (R_e) em Å, energia de excitação (T_e) em cm^{-1} , constante rotacional (B_e) em cm^{-1} , constante vibracional harmônica (ω_e) em cm^{-1} , constantes vibracionais anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$) em cm^{-1} e energia de dissociação (D_e) em eV para os estados eletrônicos cálculos do radical AsCl.42
- Tabela 5: Número de configurações geradas para cada representação irredutível dentro do grupo de ponto C_{2v} do radical AsCl^+ calculados com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.....43
- Tabela 6: Configurações eletrônicas dos estados de mais baixa energia do radical AsCl^+ calculados em torno da distância de equilíbrio com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK...44
- Tabela 7: Distância de equilíbrio (R_e) em Å, energia de excitação (T_e) em cm^{-1} , constante rotacional (B_e) em cm^{-1} , constante vibracional harmônica (ω_e) em cm^{-1} , constantes vibracionais anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$) em cm^{-1} e energia de dissociação (D_e) em eV para os estados eletrônicos calculado do radical AsCl^+ 48

LISTA DE SIGLAS

CASSCF	<i>Complete active space self-consistent field</i>
CI	<i>Configuration interaction</i>
FCF	<i>Franck-Condon factors</i>
HF	Hartree-Fock
MCSCF	<i>Multiconfigurational self-consistent field</i>
MRCI	<i>Multireference configuration interaction</i>
RHF	<i>Restrict Hartree-Fock</i>
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 OPERADOR HAMILTONIANO E A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	14
2.2 MÉTODO HARTREE-FOCK.....	17
2.3 MÉTODOS DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	21
2.3.1 Método da interação de configurações	21
2.3.2 Método multiconfiguracional do campo auto-consistente	26
2.3.3 Método do espaço ativo completo do campo autoconsistente.....	26
2.4 FUNÇÕES DE BASE	28
2.5 MOVIMENTOS NUCLEARES	29
2.5.1 Movimento Rotacional	30
2.5.2 Movimento Vibracional.....	31
2.6 ESTADOS ELETRÔNICOS	32
3 DETALHES COMPUTACIONAIS.....	35
3.1 RECURSOS DISPONÍVEIS	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 MOLÉCULA NEUTRA.....	37
4.1.1 Curvas de Energia Potencial.....	37
4.1.2 Momento de Dipolo.....	40
4.1.3 Interação Spin-órbita	41
4.1.4 Constantes Espectroscópicas	42
4.2 MOLÉCULA IONIZADA	43
4.2.1 Curvas de Energia Potencial.....	43
4.2.2 Momento de Dipolo.....	45
4.2.3 Efeito Spin-órbita	46
4.2.4 Constantes Espectroscópicas	47
4.3 POTENCIAL DE IONIZAÇÃO	48
5 CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS	52
APÊNDICE	56
ANEXO.....	57

1 INTRODUÇÃO

A Química Computacional, como uma das componentes da Físico-Química, consiste na aplicação de princípios matemáticos e teóricos na solução de problemas químicos. A modelagem molecular dedica-se a prever o comportamento de moléculas individuais dentro de um sistema químico maior. O grande desenvolvimento computacional que vem ocorrendo na última década tem proporcionado grandes avanços no estudo de sistemas químicos através de métodos da Química Quântica. Uma das aplicações da Química Quântica, por exemplo, está no estudo da espectroscopia de sistemas moleculares.

O estudo acurado utilizando métodos altamente correlacionados das propriedades espectroscópicas de moléculas diatômicas tornou-se uma ferramenta muito usada devido a facilidade e rapidez na obtenção dos cálculos. Entretanto para chegar neste ponto é necessário um determinado conhecimento para interpretar os dados gerados, além de possuir conhecimento para driblar os eventuais problemas que certamente surgirão na execução dos cálculos.

Atualmente, muitos trabalhos teóricos visam a obtenção de propriedades espectroscópicas para os sistemas diatômicos¹⁻⁶. A varredura dos espectros para procura de espécies ainda não detectadas, geralmente, necessita algum conhecimento de suas propriedades espectroscópicas. Deste modo cálculos teóricos acurados de constantes espectroscópicas são de considerável interesse na busca e identificação de novas espécies moleculares, especialmente para espécies muito reativas, como os radicais de halogênios, onde a caracterização experimental não é uma tarefa simples de se realizar. Os métodos computacionais a serem empregados nesta pesquisa são baseados na resolução da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano molecular. Dentre os diversos métodos *ab initio* disponíveis, o método de interação de configurações a partir de um conjunto de referências (MRCI) é recomendado para a descrição tanto do estado fundamental quanto dos estados excitados em toda a curva de energia potencial¹⁻².

O radical AsCl pertence a série de radicais halimino, ou seja, um átomo do grupo 15 (nitrogênio) ligado a um átomo do grupo 17 (halogênios), ele é isovalente com os radicais NCl³, PF⁴, PCI⁵, AsF⁶ e AsI⁷, além da molécula SO e O₂⁸. Elas têm sido estudadas como candidatos potenciais, no estado gasoso, para sistemas químicos de armazenamento de energia, como por exemplo, o laser químico, desde que seus estados metaestáveis *a* ¹Δ e *b* ¹Σ⁺ podem ser produzidos em altas concentrações³⁻⁸.

Espécies contendo halogênios, tais como os radicais AsX_2 e AsX , são gerados após a fotoexcitação de AsX_3 que é conhecido por ser produzido durante a decapagem de GaAs (que é importante na produção de semicondutores para a indústria de dispositivos microeletrônicos) em atmosfera de gás halogênio ⁹.

Para todas estas moléculas o estado fundamental esperado é $X^3\Sigma^-$, juntamente com os dois primeiros estados excitados $a^1\Delta$ e $b^1\Sigma^+$. A configuração eletrônica ($12\sigma^2 5\pi^4 6\pi^2 13\sigma^0$) é esperada como principal contribuição para os estados $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ e $b^1\Sigma^+$. Da mesma forma em que as configurações ($12\sigma^1 5\pi^4 6\pi^3 13\sigma^0$) e ($12\sigma^2 5\pi^4 6\pi^1 13\sigma^1$) são esperadas como principais contribuições para os estados $^3\Pi$ e $^1\Pi$.

Em 1967, Basco e Yee ¹⁰ foram os primeiros a conseguir observar bandas de absorção UV perto da região de 2450 Å, assim eles calcularam valores da frequência vibracional (ω_e) e da constante anarmônica ($\omega_e\chi_e$) para o estado $b^1\Sigma^+$, mas erroneamente atribuíram ao estado fundamental.

Em 1984, Kruse *et al.* ¹¹ observaram as transições dos espectros de absorção de monocloreto de arsênio e monobrometo de arsênio. Eles atribuíram duas bandas distintas na qual uma era para o estado fundamental e a outra para um estado excitado. Eles concluíram que o resultado obtido em 1967 por Basco e Yee ¹⁰ não correspondia ao estado fundamental, mas sim ao estado excitado ($b^1\Sigma^+$).

Em 1999, Beutel ¹² descreveu em sua tese o espectro de emissão na região do espectro visível e infravermelho próximo com um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier para várias moléculas diatômicas. Ele obteve dados para os três estados eletrônicos de mais baixa energia do AsCl.

Em 2013, Zun-Lue *et al.* ¹³ estudaram os quatro estados de mais baixa energia do radical AsCl utilizando o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z. Eles calcularam os valores das constantes espectroscópicas para estes quatro estados eletrônicos.

Já em 2015, foi publicado por nosso grupo de pesquisa ¹ a descrição dos cinco estados de mais baixa energia, juntamente com as suas constantes espectroscópicas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK. Estes dados estão presentes neste Trabalho de Conclusão de Curso. Nesta publicação foi ainda calculada a transição eletrônica $(1)^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ através do cálculo das probabilidades de transição dadas pelos fatores de Franck-Condon (FCF), coeficientes de emissão espontânea de Einstein e dos tempos de vida radiativa.

Em relação à espécie ionizada (AsCl^+) Coxon *et al.* ^{14,15} analisaram o espectro rotovibracional obtido da transição $A^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$. Mais tarde, Kim e Hirst ¹⁶ utilizando os métodos CASSCF e MRCI calcularam as constantes espectroscópicas de todos os estados relacionados

ao primeiro limite assintótico desta espécie. Pabst *et al.* ¹⁷ e Özgen ¹⁸ identificaram espécies ionizadas de AsCl_3 utilizando estudos de impacto de elétrons e espectroscopia de massas, respectivamente.

Neste trabalho de conclusão de curso, o principal objetivo foi descrever o sistema eletrônico dos radicais AsCl e AsCl^+ utilizando métodos *ab initio* da Química Quântica Molecular com o emprego de conjuntos extensivos de funções de base para a montagem de funções de onda multiconfiguracionais altamente correlacionadas. Foram caracterizados os estados eletrônicos deste radical, calculadas as suas propriedades espectroscópicas e analisado o potencial de ionização desta molécula.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta Seção é apresentada, de forma resumida, os principais aspectos teóricos fundamentais envolvidos nas etapas de cálculos realizadas neste trabalho. A teoria apresentada a seguir, em forma de revisão bibliográfica, pode ser encontrada em diversas fontes, livros-texto¹⁹⁻²⁷, artigos²⁸⁻³⁵ e teses^{12,36-39}.

2.1 OPERADOR HAMILTONIANO E A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

O primeiro passo na resolução de qualquer problema atômico ou molecular é descrever corretamente o operador Hamiltoniano (\hat{H}), para posteriormente resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Este operador, para um sistema molecular composto por M núcleos e N elétrons descritos pelos vetores posição \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , como apresentado na Figura 1, é dado em unidades atômicas pela Equação (2).

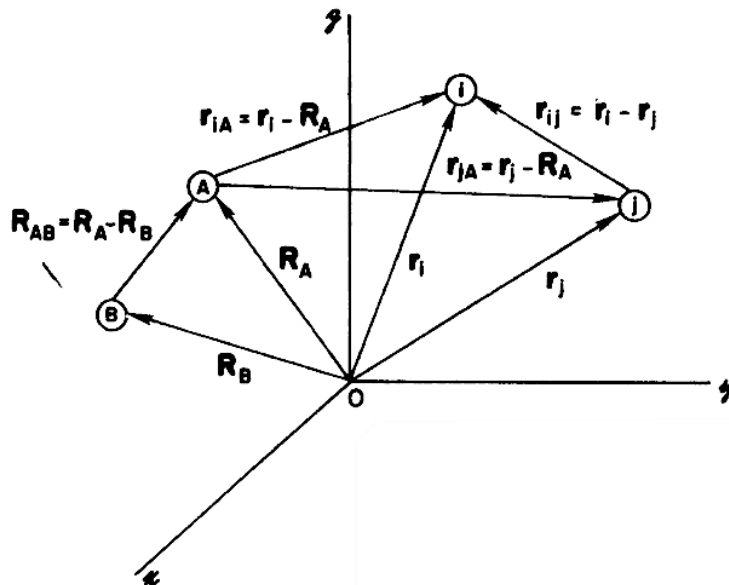


Figura 1: Sistema de coordenadas molecular: i, j = elétrons; A, B = núcleos

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

Onde, M_A é a massa do núcleo A e Z_A é o número atômico do núcleo A . O primeiro termo nesta equação é o operador energia cinética para os elétrons; o segundo termo é o operador energia cinética para os núcleos; o terceiro termo representa a atração Coulômbica entre elétrons e núcleos; o quarto e o quinto termos representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

A Equação (2) não pode ser resolvida analiticamente devido aos inúmeros acoplamentos elétron-núcleo existentes no sistema. Para contornar este problema, é utilizada a *Aproximação de Born-Oppenheimer*. Esta aproximação nos permite separar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Como os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, eles se movem muito mais lentamente que os elétrons. Portanto, podemos considerar que os elétrons em uma molécula se movimentam no campo dos núcleos fixos. Dentro desta aproximação, o segundo termo da Equação (2), a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezado, e o último termo da equação, a repulsão entre núcleos, pode ser considerado constante. Desta forma, o Hamiltoniano da Equação (2) é dado dentro da aproximação de Born-Oppenheimer por:

$$\hat{H}_{el.} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

onde, $\hat{H}_{el.}$ é o operador Hamiltoniano eletrônico, o qual descreve o movimento de N elétrons no campo dos núcleos fixos.

O Hamiltoniano eletrônico aplicado à equação de Schrödinger resulta em uma equação de autovalor para o movimento eletrônico:

$$\hat{H}_{el.} \Phi_{el.} = \varepsilon_{el.} \Phi_{el.} \quad (4)$$

onde, $\Phi_{el.}$ é a função de onda eletrônica, a qual depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares:

$$\Phi_{el.} = \Phi(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (5)$$

Desta forma, como mostra a Equação (5), para diferentes configurações nucleares, cada $\Phi_{el.}$ é uma diferente função de onda.

A energia total, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, também deve incluir o termo de repulsão nuclear constante (o termo NUCREP dentro dos programas de Química Quântica conhecidos).

$$\varepsilon_{tot.} = \varepsilon_{el.} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6)$$

Depois de resolvido o problema eletrônico, torna-se possível resolver o problema para o movimento nuclear, partindo-se das mesmas considerações anteriores. Como os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos, é razoável a aproximação onde, na Equação (2), substitui-se os termos dependentes das coordenadas eletrônicas pela energia eletrônica média. Desta maneira, obtém-se um Hamiltoniano nuclear, que descreve o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons.

$$\hat{H}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left(- \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

Substituindo a o termo médio da Equação (7) pelo Hamiltoniano eletrônico da Equação (3) e resolvendo a equação de Schrödinger da Equação (4):

$$\hat{H}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{el.} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8)$$

Deste modo, pode-se substituir o segundo e terceiro termos da Equação (8) justamente pela energia total mostrada na Equação (6) que fornece um potencial para o movimento nuclear:

$$\hat{H}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{tot}. \quad (9)$$

As soluções para a equação de Schrödinger nuclear, a seguir, descrevem a vibração, rotação e translação de uma molécula:

$$\hat{H}_n \Phi_n = \varepsilon \Phi_n \quad (10)$$

onde ε é a energia total dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, na qual estão incluídas as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional.

A aproximação correspondente à função de onda total na Equação (1) é:

$$\Psi = \Phi_{el.}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \Phi_n\{\vec{R}\} \quad (11)$$

Uma descrição mais detalhada dos movimentos vibracionais e rotacionais é apresentada na seção **2.5 Movimentos Nucleares**.

2.2 MÉTODO HARTREE-FOCK

Mesmo dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, a resolução da equação de Schrödinger apresenta grandes dificuldades numéricas que se agravam à medida que se aumenta o número de variáveis e os acoplamentos entre elas. Devido a essas dificuldades, é necessário utilizar técnicas de aproximação para a resolução da equação de Schrödinger. O método Hartree-Fock é um exemplo dessa aproximação. Muitos métodos da Química Quântica utilizam a aproximação Hartree-Fock como ponto de partida; são os chamados métodos pós-Hartree-Fock, como por exemplo, o método de interação de configurações (CI), descrito com detalhes na seção 2.3.1.

A aproximação Hartree-Fock descreve a função de onda como um produto anti-simetrizado de spin-orbitais, através de um determinante único, o determinante de Slater. Partindo-se do princípio variacional, o objetivo é encontrar o melhor conjunto de spin-orbitais

que minimize a energia do sistema, obtendo, dessa forma, a melhor aproximação possível para o estado fundamental de um sistema de N elétrons.

Considere um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_a\}$, a equação Hartree-Fock que define o melhor conjunto de spin-orbitais é:

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (12)$$

onde ε_a é a energia orbital do spin-orbital χ_a . Já, $h(1)$ é o operador que representa a energia cinética e a energia potencial de atração entre núcleo A e o elétron 1:

$$h(1) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (13)$$

Os termos da Equação (12) que envolvem somatórias sobre b correspondem a interações elétron-elétron. O primeiro desses termos é o operador Coulômbico (J_b), e o outro é o operador de troca (K_b).

O operador Coulômbico é definido como:

$$J_b(1) = \int dr_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (14)$$

Dessa forma, na Equação (12), o elétron em χ_a experimenta o potencial Coulômbico mostrado na Equação 14. Supondo que o elétron 2 ocupe o orbital χ_b , o potencial sentido pelo elétron 1 e associado à posição instantânea do elétron 2, é substituído por um potencial médio obtido pela média da interação integrada sobre todo o *manifold* de spin orbitais ocupados e sobre as coordenadas de spin r_2 do elétron 2, considerando a probabilidade $dr_2 |\chi_b(2)|^2$ de que o elétron 2 ocupe um determinado elemento de volume dr_2 .

O operador de troca é definido como:

$$K_b(1) \chi_a(1) = \left| \int dr_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right| \chi_b(1) \quad (15)$$

O operador de troca é proveniente da natureza anti-simétrica do determinante. Estas interações existem apenas para elétrons com spin paralelos.

Ao se definir o operador de Fock f como:

$$f = h(1) + \sum_b J_b(1) - \sum_b K_b(1) \quad (16)$$

elimina-se a restrição das somatórias na Equação (12). O operador de Fock é definido como a soma do operador Hamiltoniano de caroço $h(1)$ e o potencial eletrônico efetivo v_{HF} igual a:

$$v_{HF}(1) = \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \quad (17)$$

A partir do princípio variacional, com a condição dos orbitais serem ortogonais, minimiza-se a energia do determinante obtendo os elementos de matriz de Fock pelo método dos multiplicadores de Lagrange e, a partir de uma transformação unitária que diagonalize a matriz de Fock, obtém-se o conjunto de spin-orbitais $\{\chi_a\}$ que satisfaz a equação de autovalor:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (18)$$

Os orbitais canônicos obtidos devem servir como base para as representações irredutíveis do grupo de ponto da molécula, ou seja, do operador de Fock.

A solução auto consistente para a Equação (18) corresponde aos spin-orbitais Hartree-Fock “exatos”. No entanto, a solução exata para essa equação é somente possível para átomos. Dessa maneira, introduz-se um conjunto de funções de base para a expansão dos spin-orbitais e, conforme o conjunto base se aproxima da completeza, isto é, se aproxima do limite Hartree-Fock, os spin-orbitais se aproximam dos spin-orbitais Hartree-Fock “exatos”.

Em 1951, Clemens Roothaan³⁴ demonstrou que, introduzindo-se um conjunto conhecido de funções de base espaciais, as equações integro-diferenciais podem ser convertidas em um conjunto de equações algébricas resolvidas por técnicas matriciais padrão.

No método Hartree-Fock-Roothaan, introduz-se um conjunto de K funções de base conhecidas $\{\phi_\mu(r)|\mu = 1, 2, \dots, K\}$, e expande-se os orbitais moleculares não conhecidos segundo a expansão linear:

$$\Psi = \sum_i^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (19)$$

Conforme o conjunto base torna-se mais completo, a expansão torna-se uma representação mais precisa dos orbitais moleculares verdadeiros. Desta maneira, o cálculo dos orbitais moleculares HF reduz-se ao cálculo do conjunto de coeficientes da expansão $C_{\mu i}$.

Substituindo a expansão linear da Equação (19), na Equação (18) e usando-se o índice v para ordenar a base:

$$f(1) \sum_v C_{v i} \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{v i} \phi_v(1) \quad (20)$$

Multiplicando a Equação (20) à esquerda por ϕ_{μ}^* e integrando sobre todo o espaço, transformamos uma equação íntegro-diferencial em uma equação matricial:

$$\sum_v C_{v i} \int dr \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{v i} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_v(1) \quad (21)$$

A partir desta equação definimos duas matrizes, a matriz de recobrimento ou *overlap* S cujos elementos são dados por:

$$S_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (22)$$

A matriz de Fock F que tem os elementos:

$$F_{\mu\nu} = \int dr \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad (23)$$

Portanto, a equação Hartree-Fock-Roothaan de forma compacta e matricial é dada pela equação a seguir:

$$FC = SC\varepsilon \quad (24)$$

onde C é a matriz dos coeficientes $C_{\mu i}$, e ε é a matriz diagonal das energias orbitais.

2.3 MÉTODOS DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

A energia de correlação eletrônica (E_{corr}) é definida na literatura como sendo a diferença da energia exata não-relativística do sistema (E_0) e a energia obtida pelo método Hartree-Fock (ε_0):

$$E_{corr} = E_0 - \varepsilon_0 \quad (25)$$

Essa diferença de energia surge porque, no método HF, os elétrons são tratados como partículas independentes e a interação instantânea é substituída pela interação entre um elétron e um campo médio criado pelos demais elétrons. Portanto, para se obterem resultados mais acurados é de suma importância incluírem-se os efeitos de correlação eletrônica na função de onda, representando as interações instantâneas entre os elétrons. O valor da energia de correlação é da ordem de grandeza das propriedades físico-químicas de interesse, como por exemplo a energia de dissociação (D_e), que representa a energia necessária para se “quebrar” uma molécula. O erro absoluto introduzido pelo formalismo Hartree-Fock corresponde aproximadamente a 1% da energia total do sistema. Essa quantidade é da ordem de grandeza da ligação química e, portanto, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode gerar resultados irreais.

2.3.1 Método da interação de configurações

O método interação de configurações (CI) é uma técnica *ab initio* pós-Hartree-Fock, uma vez que possibilita descrever o que se convencionou chamar de efeitos de correlação eletrônica. No método CI, a função de onda exata é dada como uma combinação linear de um conjunto apropriado de funções (funções de configurações) que satisfazem as mesmas condições de contorno da solução procurada, em que os coeficientes da expansão são calculados de modo que a energia seja a menor possível; assim, a função de onda apresenta a seguinte forma:

$$\Psi_{CI} = \sum_{i=1}^n C_i \Phi_i \quad (26)$$

As funções de configuração (Φ_i) são expressas como *determinantes de Slater*, para garantir a condição de anti-simetria da função de onda. As funções de configurações devem ser adaptadas à simetria de spin, ou seja, devem ser autofunções do operador \mathbf{S}^2 com autovalores $S(S+1)$, e do operador \mathbf{S}_z . As funções de configurações também devem ser adaptadas à simetria espacial, pois cada função de configurações deve se transformar segundo uma das representações irredutíveis de um grupo, ou subgrupo, de pontos de simetria do sistema multieletrônico em questão.

Um cálculo CI é inicializado com um conjunto de funções de base, fazendo-se um cálculo HF ou MCSCF, para se encontrar os orbitais ocupados e virtuais; em seguida, usam-se esses orbitais moleculares para formar as configurações de estado (Φ_i) e se utiliza o método variacional para encontrar os coeficientes $\{C_i\}$, representados pela Equação (26).

O método variacional se baseia no princípio variacional: Dada uma função de onda eletrônica normalizada e que satisfaça as condições de contorno, então o valor esperado do Hamiltoniano é um limite superior à energia exata do estado fundamental. Ou seja, se:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= 1, \text{ então,} \\ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &\geq E_0 \end{aligned} \quad (27)$$

O problema de se encontrar o conjunto otimizado de coeficientes $\{C_i\}$ pode ser reduzido à diagonalização de uma matriz; assim sendo, considerando-se a representação matricial do operador Hamiltoniano na base $\{|\Phi_i\rangle\}$ com elementos H_{ij} , tem-se:

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad (28)$$

e como o operador Hermitiano é simétrico, $H_{ij} = H_{ji}$.

A função de onda tentativa deve ser normalizada:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{ij} C_i C_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_i C_i^2 = 1 \quad (29)$$

e o valor esperado é uma função dos coeficientes de expansão.

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{ij} C_i \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle C_j = \sum_{ij} C_i C_j H_{ij} \quad (30)$$

O objetivo agora é encontrar o conjunto de parâmetros para os quais $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ seja mínimo. O problema de minimizar uma função de onda sujeita a um vínculo, ou seja, que Ψ continue a ser normalizada, é resolvido pelo método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, em que se constrói um funcional \mathcal{L} :

$$\mathcal{L} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E[\langle \Psi | \Psi \rangle - 1] = \sum_{ij} C_i C_j H_{ij} - E \left(\sum_i C_i^2 - 1 \right) \quad (31)$$

Se a função de onda tentativa é normalizada, apenas se adiciona zero à Equação (30), e então o mínimo de ambos, $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ e \mathcal{L} , ocorre para os mesmos valores dos coeficientes. Como se pretende atingir um valor mínimo para $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ e também para \mathcal{L} , coloca-se a primeira variação em \mathcal{L} igual a zero, obtendo-se:

$$\delta \mathcal{L} = \sum_i \delta C_i^* \left[\sum_j C_j H_{ij} - E \sum_j C_j \right] + \text{complexo conjugado} \quad (32)$$

Como os δC_j são arbitrários, a expressão entre colchetes na Equação (31) é igual a zero, resultando em:

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{E}\mathbb{C} \quad (33)$$

Consequentemente, o conjunto dos coeficientes de expansão $\{C_i\}$ que minimizam a energia do sistema, é obtido como solução do determinante secular.

A função de onda Hartree-Fock (Ψ_{HF}) geralmente é o primeiro termo, ou ponto de partida, na expansão da função de onda CI. Se tomada a função de onda HF como referência, os outros termos da expansão podem ser construídos pela substituição de um ou mais dos n orbitais ocupados em Ψ_{HF} por orbitais no conjunto de $2K - n$ orbitais virtuais. Os termos que

diferem de Ψ_{HF} por n spin-orbitais são chamados determinantes n -esimamente excitados. Assim, as excitações simples são aquelas que diferem de Ψ_{HF} pela substituição do spin-orbital φ_i pelo spin-orbital φ_r , (Ψ_i^r), as excitações duplas são geradas pelas substituições de dois spin-orbitais φ_i e φ_j , pelos spin-orbitais φ_r e φ_s , (Ψ_{ij}^{rs}), etc.. A expansão CI completa (*Full CI*) pode ser escrita simbolicamente como:

$$\Psi_{CI} = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,r} C_i^r \Psi_i^r + \sum_{\substack{i<j \\ r<s}} C_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} + \sum_{\substack{i<j<k \\ r<s<t}} C_{ijk}^{rst} \Psi_{ijk}^{rst} + \dots \quad (34)$$

O tamanho da expansão CI completa depende do tamanho da base molecular. O método CI completo fornece a solução exata não-relativística para uma dada base molecular. Cálculos desse tipo são exequíveis apenas para sistemas de poucos elétrons, e com uma base molecular relativamente pequena.

Aproximações devem ser feitas à função de onda CI completa. No método interação de configurações com excitações simples e duplas, a partir de um conjunto de múltiplas referências, (MRCI), é selecionado um conjunto de configurações como referência (CASSCF) e, a partir destas, todas as excitações simples e duplas são geradas. Isto, na prática, significa incluir, na função de onda final, muitas das excitações triplas, quádruplas etc. a partir de Ψ_0 .

Mesmo usando aproximações ao método CI completo, como o método MRCI, o número de termos na função de onda ainda é muito grande. Dessa forma, é preciso utilizar algum critério de seleção das configurações, para que apenas as mais importantes sejam incluídas na função de onda final. Para tal, usa-se a teoria de perturbação em segunda ordem, como descrita pelo método de Rayleigh-Schrödinger.

Todas as configurações obtidas, como excitações simples, são incluídas na função de onda final. A seleção é realizada sobre as configurações obtidas como excitações duplas, a partir do conjunto de referências, no caso do método MRCI.

As excitações duplas são selecionadas conforme suas contribuições em energia à energia de perturbação em segunda ordem. A contribuição em segunda ordem é dada por:

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{\substack{\text{acoplamentos} \\ \text{de} \\ \text{spin}}} \frac{|\langle \Psi_{ij}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle|^2}{E_{ij}^{rs} - E_0} \quad (35)$$

onde $|\Psi_{ij}^{rs}\rangle$ e E_{ij}^{rs} representam, respectivamente, a função de onda obtida por uma excitação dupla e a energia correspondente, $|\Psi_0\rangle$ e E_0 representam, respectivamente, a função de onda de ordem zero e a energia correspondente.

As funções cujas contribuições são maiores que um determinado limiar de energia $\Delta E^{(2)}$, são incluídas na função de onda CI final. As configurações também são selecionadas, tomando-se como critério a magnitude de seus coeficientes. É importante salientar que os valores de $\Delta E^{(2)}$ dependem do tipo de orbitais moleculares utilizados, ou seja, o uso de diferentes orbitais moleculares levam a diferentes convergências das séries de perturbação, o que significa diferentes termos selecionados para a função de onda final.

A expansão da função de onda permite descrever acuradamente sistemas eletrônicos bem distintos, como, por exemplo, a região internuclear de equilíbrio e a região assintótica nas curvas de potencial. A função de onda eletrônica final é, naturalmente, a mesma em toda a extensão da curva de potencial, a diferença são os coeficientes de expansão, ou os pesos relativos das configurações.

Como mencionado anteriormente, a expansão da função de onda é o que permite introduzir os efeitos de correlação eletrônica. Para distâncias internucleares próximas à região de equilíbrio, essa correlação é designada *correlação dinâmica*. A correlação dinâmica diz respeito aos efeitos de movimento instantâneo dos elétrons. Porém, para grandes distâncias internucleares, já que os elétrons estão infinitamente separados, a introdução de configurações também se faz necessária. Essa é a chamada *correlação estática* para a correção advinda de termos muito próximos energeticamente. Não há uma fronteira bem definida para esses dois tipos de correlação.

É importante salientar que, dos vários métodos de cálculo de estrutura eletrônica, o método CI é o mais eficiente para tratar, de forma abrangente e rigorosa, um grande conjunto de estados excitados de um sistema atômico ou molecular.

O método CI tem como uma de suas desvantagens a lenta convergência da função de onda para o resultado exato, pois a expansão da função de onda pode atingir dimensões expressivas, à medida que cresce o número de elétrons e que aumenta o tamanho da base de funções atômicas. Uma outra crítica comumente feita ao método é que, nas suas versões truncadas, ele não é consistente no tamanho (*size-consistent*), ou seja, a soma das energias de fragmentos de uma molécula calculada por esse método não é igual à energia desses mesmos fragmentos, quando tratados como uma supermolécula. Apesar de ser encontrada essa crítica em vários contextos, não se pode definir quão significativa possa ser essa deficiência.

2.3.2 Método multiconfiguracional do campo auto-consistente

A função de onda com único determinante HF normalmente é suficiente para descrever a estrutura eletrônica de muitos sistemas moleculares em primeira ordem. Nos casos em que ela é insuficiente, pode-se representar a função de onda como uma combinação de funções de configuração (ou determinantes), obtendo-se assim, uma função de onda multiconfiguracional (multi-determinantal). Esse método é chamado método multi-configuracional de campo auto-consistente (MCSCF). Nesse procedimento, a função de onda HF é o ponto de partida, já que ela fornece quase a totalidade da energia do sistema. Assim, a função de onda multi-determinantal pode ser escrita da forma:

$$\Psi = C_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1}^n C_i \Phi_i \quad (36)$$

onde Φ_{HF} corresponde ao determinante Hartree-Fock, enquanto os demais termos Φ_i são obtidos a partir de substituições dos orbitais ocupados por virtuais, simbolicamente representando um processo de excitação. Com isso, obtêm-se determinantes unicamente, duplamente, triplamente etc. excitados em relação ao determinante de referência. Como não existe a obrigatoriedade de se realizar a otimização de todos os orbitais moleculares de um sistema, o que torna o processo computacional muito dispendioso, surge a necessidade de se selecionarem os orbitais moleculares, de modo a fornecer uma descrição correta da estrutura eletrônica do sistema em estudo. A seguir, é apresentado o método de campo autoconsistente de espaço ativo completo, que auxilia nessa seleção dos orbitais moleculares.

2.3.3 Método do espaço ativo completo do campo autoconsistente

Uma aproximação bastante utilizada dentro do método MCSCF é a do método do campo autoconsistente no espaço ativo completo (CASSCF), em que as configurações são geradas a partir da separação dos orbitais moleculares em orbitais ativos e inativos. O espaço ativo, que pode ser definido em termos de um cálculo RHF anterior, é constituído pelo conjunto

de orbitais ocupados mais energéticos (orbitais de valência) e pelos orbitais não ocupados menos energéticos (virtuais de mais baixa energia). Os demais orbitais são chamados de inativos, possuindo uma ocupação igual a 2 ou 0, ou seja, estão duplamente ocupados ou vazios. A seleção dos orbitais participantes do espaço ativo deve ser feita cuidadosamente, levando-se em conta o problema físico-químico a ser estudado, a disponibilidade dos recursos e os custos computacionais.

O número de configurações excitadas que aparecem substituindo-se n elétrons ativos em N orbitais ativos é dado pelo binômio:

$$n_{det} = \binom{N}{n} \quad (37)$$

Deste modo quando um método de aproximação gera um número muito grande de configurações eletrônicas como o CASSCF, devido as formulas binomiais explodirem rapidamente devido ao fatorial, deve-se tomar cuidado para limitar ao máximo o número de orbitais ocupados. No método CASSCF, o *manifold* de orbitais moleculares é dividido em quatro subconjuntos:

- i. Orbitais do caroço (*core*): são aqueles orbitais moleculares mais internos, com características atômicas. Por isso, eles permanecem praticamente inalterados durante os processos de excitação e ionização de elétrons de valência, quebra e formação de ligações químicas;
- ii. Orbitais inativos: são orbitais ocupados que, apesar de não participarem diretamente dos processos mencionados no item i, precisam ser otimizados para melhorar a descrição do sistema;
- iii. Orbitais ativos: são os orbitais de valência, que são diretamente envolvidos nos processos mencionados no item i. Geralmente são otimizados novamente na etapa CASSCF;
- iv. Orbitais virtuais: são os orbitais desocupados, onde as possíveis ocupações são varridas no cálculo CASSCF.

Os orbitais de fronteira (ocupado mais alto e desocupado mais baixo) obtidos em um cálculo RHF são geralmente os mais importantes a serem incluídos no espaço ativo. No entanto, ao se escolher uma base atômica extensiva, surgem dificuldades na escolha dos orbitais. Outra dificuldade do método RHF é a eventual apresentação de um caráter multiconfiguracional no sistema químico de interesse, o que invalida qualitativamente a função

de onda RHF. A seleção dos orbitais ativos a partir de funções de onda inadequadas pode levar a resultados equivocados. Uma maneira de resolver esse problema consiste na utilização de orbitais naturais (orbitais naturais são aqueles que diagonalizam a matriz densidade, sendo os autovalores iguais ao número de ocupação do orbital). Orbitais com ocupações diferentes de 0 ou 2, para um sistema de camada fechada, são normalmente os mais importantes a serem incluídos no espaço ativo. Como a função de onda RHF fornece apenas valores de 0 ou 2, é de fundamental importância a realização de um cálculo com *correlação eletrônica* para a obtenção de valores diferentes de 0 ou 2. É conveniente dizer que o método CASSCF tende a fornecer resultados não equilibrados, pois a *energia de correlação* obtida provém exclusivamente dos orbitais obtidos no espaço ativo, caso nada seja feito com os orbitais inativos. Esse problema não ocorre, se forem utilizados todos os orbitais do espaço de valência, mas esse procedimento não é viável para a maioria dos sistemas químicos de interesse.

2.4 FUNÇÕES DE BASE

Para que um cálculo possa ser executado, é necessária, além da escolha do método, a especificação de um conjunto de funções de base. As funções de base são representações matemáticas dos orbitais atômicos, e podem ser interpretadas como a restrição do elétron em uma região específica do espaço. Como não se pode usar bases infinitas, ao longo do tempo foram definidas funções de base Gaussianas cada vez maiores, as quais impõem menores restrições ao espaço ocupado pelos elétrons. Desse modo, quanto maior for a base, espera-se que melhor sejam os resultados. Por outro lado, maior também é o tempo de cálculo.

No final da década de 80, o grupo de Dunning Jr.^{40,41} montou os conjuntos de base “correlação-consistente”. Estas bases foram montadas para incluir nos cálculos efeitos de correlação dinâmica, e gradualmente se tornaram muito populares. O menor conjunto de base desta classe é o conjunto cc-pVDZ (*correlation consistent polarized valence double zeta*), que é formado por orbitais atômicos HF 1s, 2s e 2p, mais funções Gaussianas primitivas simples s, p e d. A notação “cc-p” significa conjunto de base correlação-consistente com funções de polarização. Este conjunto de bases pode ser aumentado pela adição de mais funções de polarização, denotada neste caso por “aug”. Assim, a base aug-cc-pVDZ possui funções difusas

adicionais que devem ser usadas em moléculas com pares de elétrons livres, para se levar em conta a natureza relativamente difusa desses elétrons.

Uma vez que o número de funções de base influencia fortemente o custo computacional dos cálculos, é comum o uso de esquemas de contração. Assim, é interessante comparar o tamanho de diferentes conjuntos. A Tabela 1 mostra o número de funções primitivas para cada conjunto de base.

Tabela 1: Orbitais atômicos e contraídos pertencentes para cada função de base.

Função de Base	(Orbitais atômicos) → [orbitais contraídos]	(Nº de funções) → [Nº de contraídas]
Al-Ar		
aug-cc-pVDZ	(13s,9p,2d) → [5s,4p,2d]	(50) → [27]
aug-cc-pVTZ	(16s,10p,3d,2f) → [6s,5p,3d,2f]	(75) → [50]
aug-cc-pVQZ	(17s,12p,4d,3f,2g) → [7s,6p,4d,3f,2g]	(112) → [84]
aug-cc-pV5Z	(21s,13p,5d,4f,3g,2h) → [8s,7p,5d,4f,3g,2h]	(162) → [131]
Ga-Kr		
aug-cc-pVDZ	(15s,12p,7d) → [6s,5p,3d]	(86) → [36]
aug-cc-pVTZ	(21s,14p,10d,2f) → [7s,6p,4d,2f]	(127) → [59]
aug-cc-pVQZ	(22s,17p,13d,3f,2g) → [8s,7p,5d,3f,2g]	(168) → [93]
aug-cc-pV5Z	(27s,18p,14d,4f,3g,2h) → [9s,8p,6d,4f,3g,2h]	(228) → [140]

2.5 MOVIMENTOS NUCLEARES

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, a energia potencial para o movimento dos núcleos em uma molécula é a própria energia eletrônica, tomada como uma função paramétrica da configuração espacial dos núcleos. A equação de Schrödinger que descreve o movimento nuclear é:

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(R) \right] \Phi_n = \varepsilon \Phi_n \quad (38)$$

onde o potencial $V(R)$ é definido como o somatório da energia eletrônica e da repulsão internuclear, como descrita na Equação (7). Na prática, é necessário fornecer o potencial $V(R)$ em forma numérica. Para isto, resolve-se a equação eletrônica buscando varrer algumas distâncias internucleares, e interpola-se numericamente para outros milhares de pontos.

A Equação (38) deve ser expressa em coordenadas polares esféricas, $\Phi(r, \theta, \varphi)$, de um núcleo relativamente a outro, e em termos da massa reduzida do sistema, μ .

A equação para o movimento nuclear pode ser resolvida fazendo a separação de variáveis, tal que a função de onda seja representada pelo produto de uma função que depende das coordenadas θ e φ e outra função que depende de r :

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = R(R)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (39)$$

A solução em θ e φ é dada pelos harmônicos esféricos, $Y_l^m(\theta, \varphi)$, que são autofunções dos operadores \hat{L}^2 e \hat{L}_z .

O movimento rotacional envolve as coordenadas θ e ϕ , enquanto o movimento vibracional envolve R . A vibração muda a distância internuclear, e desde que podemos considerar R fixo para rotação, a energia potencial $V(R)$ está associada com a vibração da molécula. Então, uma aproximação razoável é tratar os movimentos rotacionais e vibracionais separadamente, embora na realidade exista um acoplamento entre estes movimentos.

2.5.1 Movimento Rotacional

Uma molécula diatômica não permanece rígida quando gira, pois, há sempre algum movimento vibracional. Entretanto, os núcleos vibram em torno da distância internuclear de equilíbrio, R_e . Portanto, uma boa aproximação é tratar a molécula como um rotor rígido com separação entre os núcleos de R_e . Dentro destas aproximações, a energia rotacional de uma molécula diatômica é dada por:

$$E_{rot} \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_e} \quad J = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (40)$$

onde

$$I_e = \mu R_e^2 \quad e \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2I_e} \quad (41)$$

Nas Equações (40) e (41), J é o número quântico rotacional, I_e é o momento de inércia de equilíbrio e B_e é a constante rotacional de equilíbrio. As transições rotacionais são permitidas de acordo com a conhecida regra de seleção $\Delta J = \pm 1$.

A aproximação do rotor rígido prediz um espectro no qual as linhas estão uniformemente espaçadas em intervalos de $2B_e$. Porém, esta predição não é rigorosamente correta. Os espaçamentos se tornam progressivamente menores conforme o número quântico J aumenta. Este desvio está relacionado com o “estiramento centrífugo”, isto é, conforme se aumenta o número quântico J , a molécula gira mais rápido, e há um maior estiramento devido ao movimento centrífugo. A energia rotacional total deve então ser escrita da forma:

$$E_{rot} = J(J + 1)B_e - D_e J^2(J + 1)^2 \quad (42)$$

onde D_e é a constante de estiramento centrífuga (diferentemente da energia de dissociação D_e).

2.5.2 Movimento Vibracional

O primeiro passo no estudo da vibração molecular usualmente envolve o emprego da aproximação do oscilador harmônico. Dentro desta aproximação, a energia vibracional de uma molécula diatômica é dada por:

$$E_{vib} = (v + 1/2)h\nu_e \quad v = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (43)$$

onde v é o número quântico vibracional e ν_e é a frequência vibracional harmônica de equilíbrio, dada por:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa_e}{\mu}} \quad (44)$$

Usualmente os valores de energia são expressos em termos vibracionais $G(v)$.

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \frac{\nu_e}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (45)$$

Da Equação (43), nota-se que mesmo quando $v = 0$, $E_{vib} \neq 0$. Portanto, diferentemente do comportamento rotacional, há uma vibração relacionada ao nível vibracional fundamental, e a energia correspondente é a *energia do ponto-zero* (E_0). Se o modelo do oscilador harmônico estivesse correto, todos os níveis vibracionais de energia seriam separados igualmente por ω_e , porém observa-se que os espaçamentos entre os níveis ($G_{v+1/2}$) diminuem conforme v aumenta. Embora a aproximação do oscilador harmônico se aplique razoavelmente bem à região de equilíbrio da ligação, a anarmonicidade da curva de energia potencial adiciona termos na expressão da energia vibracional. O principal termo de correção é $-\omega_e \chi_e (v + 1/2)^2$, onde $\omega_e \chi_e$ é a constante anarmônica. Conforme v aumenta, a magnitude do termo de correção se torna maior com relação ao termo harmônico dado na Equação (43).

Incluindo os termos em energia com potência maior que dois, o espaçamento entre os níveis adjacentes v e $v + 1$ e as constantes vibracionais podem ser obtidos por ajuste de mínimos quadrados usando-se a expansão:

$$\Delta G_{v+1/2} = \omega_e - 2\omega_e \chi_e (v + 1) + \omega_e y_e \left[1 + 3(v + 1/2) + 3(v + 1/2)^2 \right] \quad (46)$$

2.6 ESTADOS ELETRÔNICOS

As espécies diatômicas possuem um número grande de estados eletrônicos. Deste modo, o conhecimento prévio de quais estados eletrônicos podem ser formados é muito importante para o planejamento dos cálculos e a interpretação dos resultados. Para isso, de modo a facilitar a descoberta de quais estados eletrônicos serão formados, contamos com o auxílio das regras propostas por Eugene Wigner e Enos Witmer¹⁹, que permitem prever os estados moleculares que serão formados a partir dos estados dos átomos constituintes separados. Quando dois átomos diferentes com valores de números quânticos de momento angular (L) e momento de spin (S) iguais respectivamente a L_1 e S_1 e L_2 e S_2 são colocados juntos, surge um campo elétrico não homogêneo na linha que une os átomos, produzindo uma quantização espacial de L_1 e L_2 com componentes M_{L1} e M_{L2} . O momento angular orbital

resultante sobre a linha que liga os núcleos é, portanto, a soma de M_{L1} e M_{L2} , e o número quântico Λ da molécula formada é:

$$\Lambda = |M_{L1} + M_{L2}| \quad (47)$$

Assim, combinando os valores possíveis de M_{Li} , obtêm-se todos os possíveis valores de Λ .

Em geral, as diferentes orientações de L_i e Λ correspondem a diferentes energias do campo elétrico. De fato, a energia será tanto maior quanto maior for o campo, isto é, quanto menor for a distância internuclear. Assim, de uma dada combinação de estados dos átomos separados resulta um número de diferentes estados do sistema inteiro. O número quântico de momento angular resultante Λ mantém seu significado mesmo quando os dois átomos estão muito próximos, e quando L_i e M_{Li} já perderam completamente seus significados como momentos angulares. Dessa maneira, começando de uma grande distância internuclear, onde L_i e M_{Li} estão bem definidos, podemos derivar o número e o tipo dos estados moleculares resultantes. Os estados eletrônicos são representados por termos simbólicos:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega} \quad (48)$$

onde o termo $2S+1$ corresponde a multiplicidade do estado (singleto (1), dubleto (2), tripleto (3), etc.) e Ω é a componente spin-órbita. Os valores de Λ são representados pelas letras gregas maiúsculas ($\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4$; $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$). Deve ser notado que estados que diferem apenas no sinal de M_{Li} (e também de $M_{L1} + M_{L2}$) têm energia igual se $M_{L1} + M_{L2} \neq 0$. Eles correspondem a duas componentes de um estado molecular com $\Lambda \neq 0$, que são degeneradas uma em relação à outra. Para $\Lambda = 0$, entretanto, cada combinação corresponde a diferentes estados moleculares (estados de simetria Σ).

O número de estados com simetria Σ é sempre ímpar. Há sempre um estado de simetria Σ (com $M_{L1} = 0$ e $M_{L2} = 0$) em adição aos pares de estados com simetria Σ^+ e Σ^- . Esse estado de simetria Σ não pode ser obtido por métodos elementares. De acordo com as regras de Wigner e Witmer, têm-se estados de simetria Σ^+ quando $L_1 + L_2 + \Sigma_{l1} + \Sigma_{l2}$ é par, e estados de simetria Σ^- quando essa soma é ímpar, onde Σ_{li} determina a paridade, par ou ímpar, do estado atômico. Assim, o estado de simetria Σ em questão depende dos valores de L e das paridades dos estados atômicos dos quais resulta.

Temos ainda que determinar a multiplicidade de spin dos estados moleculares resultantes. Assumimos que o acoplamento de L_i ao campo entre os núcleos é forte comparado com o acoplamento entre L_i e S_i . Então, desde que o spin não é influenciado pelo campo elétrico, os dois vetores de spin S_1 e S_2 dos átomos separados adicionam-se formando um S resultante, o vetor de spin resultante da molécula.

A interação spin-órbita é dado pelo Hamiltoniano de spin-órbita:

$$\hat{H}_{SO} = A \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (49)$$

Causando a separação dos níveis de energia:

$$E_{SO} = A \Lambda \Sigma \quad (50)$$

O efeito da interação spin-órbita é, portanto, para levantar a degenerescência de n -multiplicidades de spin para $\Lambda > 0$. Cada componente de spin de um termo $^{2S+1}\Lambda$ é, então, marcado com Ω , onde fica escrito o termo simbólico da equação (48). A dupla degenerescência continua a contabilizar as possibilidades de $\pm|\Omega|$.

As regras de seleção para as transições dipolo elétrico-permitidas de um fóton permitido são: $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta\Omega = 0, \pm 1$.

Ou seja as transições permitidas são: singleto-singleto, dubleto-dubleto, tripleto-tripletto; $\Sigma^+ - \Sigma^+$, $\Sigma^- - \Sigma^-$, $\Pi - \Sigma^+$, $\Pi - \Sigma^-$. Com a interação spin-órbita as transições proibidas podem ser parcialmente permitidas devido a mistura entre os estados.

3 DETALHES COMPUTACIONAIS

A configuração atômica mais baixa para o átomo de arsênio é [Ar] (3d¹⁰ 4s² 4p³) e para o átomo de cloro é [Ne] (3s² 3p⁵)²². Sendo assim, a configuração de valência da molécula AsCl possui 12 elétrons em 8 orbitais moleculares.

A função de onda eletrônica dos estados moleculares foi calculada utilizando em uma primeira etapa o método de Hartree-Fock^{34,42} para a geração inicial dos orbitais moleculares. Estes orbitais foram otimizados numa etapa seguinte pelo método CASSCF^{43,44}. A etapa CASSCF, além de descrever mais adequadamente os orbitais moleculares, fornece também o conjunto de referências (configurações) mais importantes para cada estado, considerando cada simetria e multiplicidade distinta.

O próximo passo consiste em utilizar os orbitais moleculares e o espaço de referência obtidos pelo método CASSCF para gerar a função de onda final, utilizando o método MRCI^{45,46}. Desta forma, tanto a correlação estática como a dinâmica são incluídas na função de onda final. As energias dos estados eletrônicos calculadas com o método MRCI foram ainda extrapoladas pelo procedimento de Davidson, que estima o efeito de excitações quádruplas (MRCI+Q)³⁵. Os estados de spin-órbita (Ω) são determinados dentro da aproximação de Breit-Pauli⁴⁷. Neste método, os autoestados spin-órbita foram obtidos por diagonalização eletrônica mais a matriz spin-órbita baseados no operador eletrônicos de autofunções (MRCI/CASSCF). O operador Breit-Pauli completo foi usado para calcular elementos da matriz entre as configurações internas, enquanto um operador Fock de campo médio de um de elétron foi usado para incluir as contribuições das configurações externas.

Para o cálculo de estrutura eletrônica, o conjunto de funções de base utilizado foi o conjunto correlação-consistente polarizado de valência de qualidade *quintuple- ζ* aumentado com funções difusas (aug-cc-pV5Z)^{40,41} para ambos os átomos. O Hamiltoniano de segunda ordem Douglas-Kroll foi usado para incorporar efeitos relativísticos escalares na função de onda.

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o código MOLPRO⁴⁸. As energias vibracionais e rotacionais foram obtidas pela solução numérica da equação de Schrödinger radial para estados ligados e níveis quase ligados, como codificada pelo programa Intensity⁴⁹. As constantes espectroscópicas foram calculadas por ajustes de mínimos quadrados como mostrado na equação (46).

3.1 RECURSOS DISPONÍVEIS

Para a realização deste trabalho, foi necessário o uso de computadores de alto desempenho com programas de Química Quântica para a realização dos cálculos. Estes recursos foram disponibilizados no Laboratório de Estrutura Eletrônica e Reatividade (ETER), do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), em São José dos Campos, pelo professor Francisco Bolivar Correto Machado.

Vale ressaltar que é possível atualmente realizar os cálculos em computadores pessoais com no mínimo 1 núcleo de processamento e entre 4 Gb (sem interação spin-órbita) a 8 Gb (com interação spin-órbita) de memória RAM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está separada em três tópicos. Na primeira parte, é feita a descrição eletrônica da molécula AsCl na forma neutra, que foi recentemente publicada¹. Na segunda parte, é abordada a descrição eletrônica da molécula AsCl na forma catiônica. Por fim, na terceira parte, é feita a análise do potencial de ionização deste sistema.

4.1 MOLÉCULA NEUTRA

Os cálculos foram realizados utilizando um espaço ativo contendo oito elétrons em oito orbitais moleculares, correspondente aos orbitais atômicos (4p do arsênio e 3p 3d π do cloro), pertencentes as representações irredutíveis (2) a₁, (3) b₁ e (3) b₂, dentro do grupo de ponto C_{2v}. Todos os outros orbitais (1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s do arsênio e 1s 2s 2p 3s do cloro) foram mantidos duplamente ocupados.

4.1.1 Curvas de Energia Potencial

Primeiramente, é importante considerar as regras de Wigner-Witmer¹⁹ para definir a escolha de quais estados eletrônicos irão ser calculados. Foram definidos vinte e dois estados eletrônicos para os dois primeiros limites assintóticos, As ⁴S_u + Cl ²P_u e As ²D_u + Cl ²P_u. Estes dois limites são formados pelos estados ^{3,5} Σ^- e ^{3,5} Π no primeiro limite de dissociação e pelos estados ^{1,3} Σ^+ , ^{1,3} $\Sigma^-(2)$, ^{1,3} $\Pi(3)$, ^{1,3} $\Delta(2)$, ^{1,3} Φ para o segundo limite de dissociação (um roteiro de quais estados participam em um determinado limite assintótico é descrito mais detalhadamente na parte de Fundamentação Teórica).

Os estados ⁵ Σ^- e ⁵ Π não foram calculados devido ao cálculo em nível CASSCF ter apresentado problemas de convergência. Todos os outros vinte estados eletrônicos foram calculados sem problemas.

Na Tabela 2 é mostrado o número de configurações obtidas para cada multiplicidade e simetria em nível MRCI+Q. Fica evidente a eficiência da utilização das

configurações internamente contraídas, como implementado pelo programa Molpro. O número de configurações totais varia de 124 milhões até 236 milhões, enquanto o número de configurações utilizadas no cálculo varia de 3,4 milhões até 5,7 milhões, aproximadamente entre 1,8% e 3,3% do total de configurações.

Tabela 2: Número de configurações geradas para cada representação irredutível dentro do grupo de ponto C_{2v} do radical AsCl calculados com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

Simetria	Total de configurações contraídas internamente		Total de configurações	
	Singletos	Tripletos	Singletos	Tripletos
A_1	3422710 (2,7%)	4256113 (1,8%)	128348492	230124596
B_1 e B_2	4146432 (3,3%)	5742484 (2,5%)	124832664	231342488
A_2	4159920 (3,2%)	5765207 (2,4%)	128096470	236553890

Valores entre parênteses: razão em porcentagem das configurações utilizadas pelo total de configurações.

Na Figura 2 são mostradas as vinte curvas de energia potencial dos estados tripleto e singlete de mais baixa energia correspondentemente aos dois primeiros limites de dissociação em nível MRCI+Q.

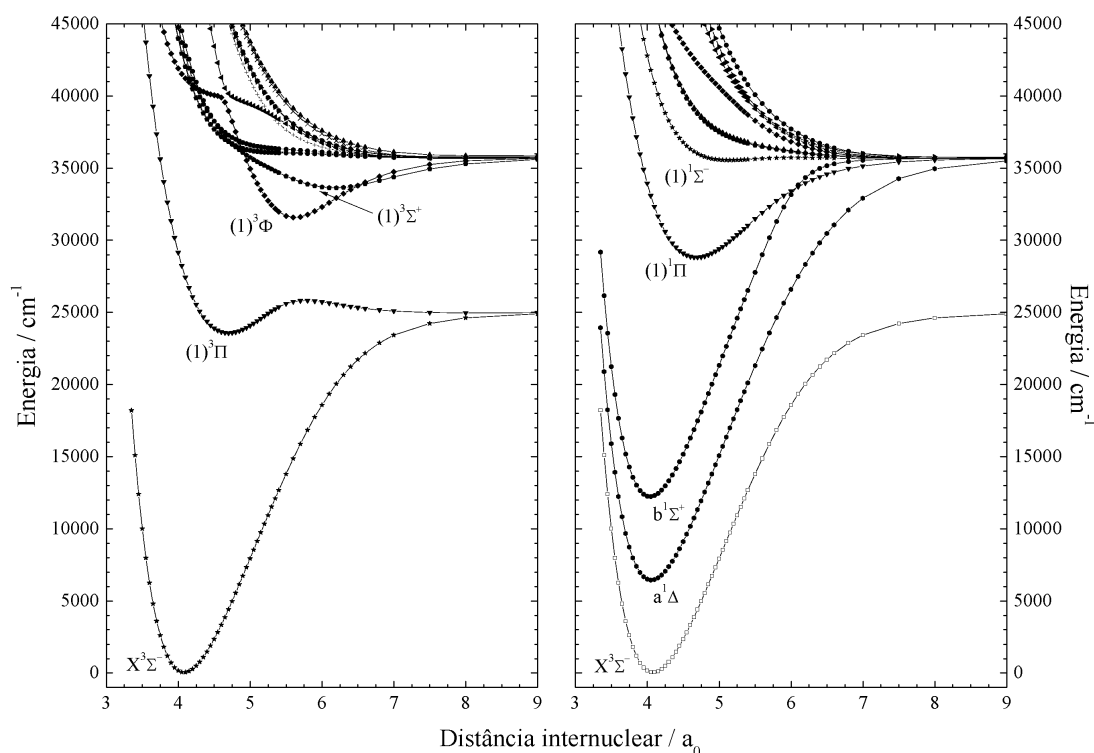


Figura 2: Curvas de energia potencial dos estados tripletos (esquerda) e singletos (direita) do radical AsCl obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

A Tabela 3 mostra os estados eletrônicos mais baixos em termos de composição das configurações principais para cada estado obtido pela função de onda MRCI em torno da distância de equilíbrio.

Tabela 3: Configurações eletrônicas dos estados de mais baixa energia do radical AsCl calculados em torno da distância de equilíbrio com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

Estado	Configuração dominante ^a
$X^3\Sigma^-$... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^\alpha 13\sigma^0$ (0,94)
$a^1\Delta$... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^\beta 13\sigma^0$ (0,64) e ... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^\beta 6\pi_y^\alpha 13\sigma^0$ (-0,64)
$b^1\Sigma^+$... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^2 6\pi_y^0 13\sigma^0$ (0,63) e ... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^0 6\pi_y^2 13\sigma^0$ (0,63)
$(1)^3\Pi$... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^0 13\sigma^\alpha$ (0,81)
$(1)^1\Pi$... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^0 13\sigma^\beta$ (0,81)

^a Valores entre parênteses correspondem aos coeficientes (C) associados à configuração eletrônica.

Fonte: Adaptado de *Chemical Physics Letters*¹.

Todos os estados mostrados na Tabela 3 exibem caráter monoconfiguracional com a configuração principal para os estados $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ e $b^1\Sigma^+$ sendo [caroço] $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi^2 13\sigma^0$, e para os estados $(1)^3\Pi$ e $(1)^1\Pi$ sendo a configuração [caroço] $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi^1 13\sigma^1$. É sabido que os estados de mais baixa energia para os radicais isovalentes PCl^5 e AsF^6 também apresentam o mesmo caráter monoconfiguracional.

A Figura 3 mostra o diagrama dos orbitais moleculares com a ocupação dos elétrons para cada estado eletrônico mostrados na Tabela 3.

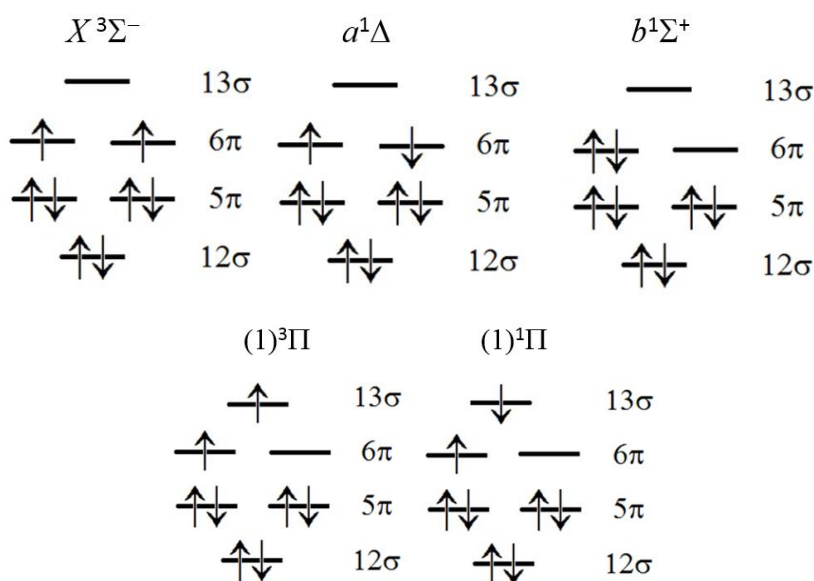


Figura 3: Diagrama dos orbitais moleculares com a ocupação de cada estado eletrônico do radical AsCl.

4.1.2 Momento de Dipolo

Um outro fato que corrobora a correta descrição da função de onda é mostrado através do momento de dipolo, como mostrado na Figura 4. Estes valores tendem a zero para $R > 10 a_0$, mostrando a neutralidade dos átomos no limite de dissociação ($\text{As} + \text{Cl}$).

Os cinco estados eletrônicos analisados possuem valores de momento de dipolo negativos próximos as suas respectivas distâncias de equilíbrio. Isto indica que a polaridade da molécula é dada como As^+Cl^- .

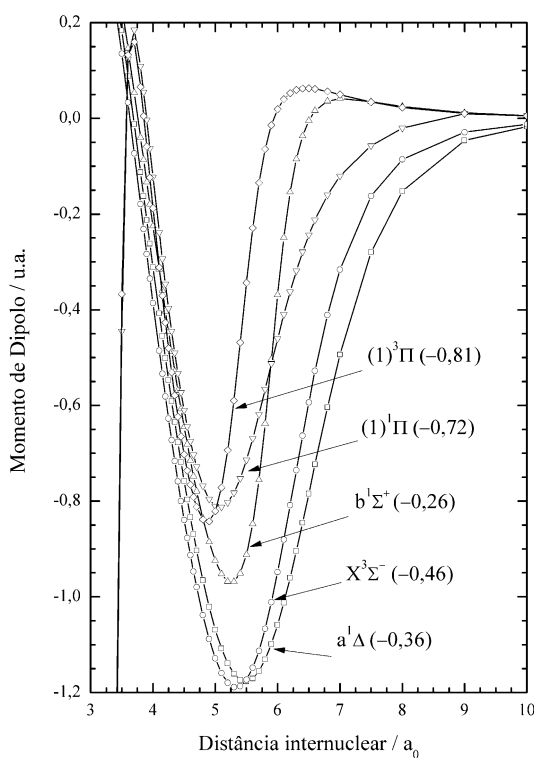


Figura 4: Funções de momento de dipolo eletrônico para os estados de mais baixa energia do radical AsCl obtidas com o método $\text{MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK}$, (momento de dipolo em u.a. na distância de equilíbrio de cada estado). Fonte: Adaptado de *Chemical Physics Letters*¹.

4.1.3 Interação Spin-órbita

Segundo os dados disponíveis no *National Institute of Standards and Technology* (NIST) ⁵⁰, a separação dos níveis $^4S_{3/2} - ^2D_{3/2}$ possui uma diferença de energia de 10593 cm^{-1} , para o átomo de arsênio. O valor obtido neste trabalho foi de 10558 cm^{-1} , a partir do modelo da supermolécula ($30 a_0$), em nível MRCI+Q, diferindo 35 cm^{-1} do valor experimental, ficando evidente a boa acurácia dos cálculos obtidos.

Na Figura 5 é mostrado o cálculo com o interação spin-órbita resultando num valor de 129 cm^{-1} para a diferença de energia (T_e) $X_1^3\Sigma_0^+ - X_2^3\Sigma_1$, o que é comparável aos resultados experimentais de $140 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ e $151 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ obtidos por Kruse ¹¹ e Beutel ¹², respectivamente. Ainda foram calculadas as diferenças de energia para a transição $b^1\Sigma_0^+ - X_1^3\Sigma_0^+$ (12442 cm^{-1}) e para a transição eletrônica $a^1\Delta_2 - X_2^3\Sigma_1$ (6533 cm^{-1}), mostrando também uma boa aproximação com os resultados experimentais de $12580 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ e $6608 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ de Beutel ¹².

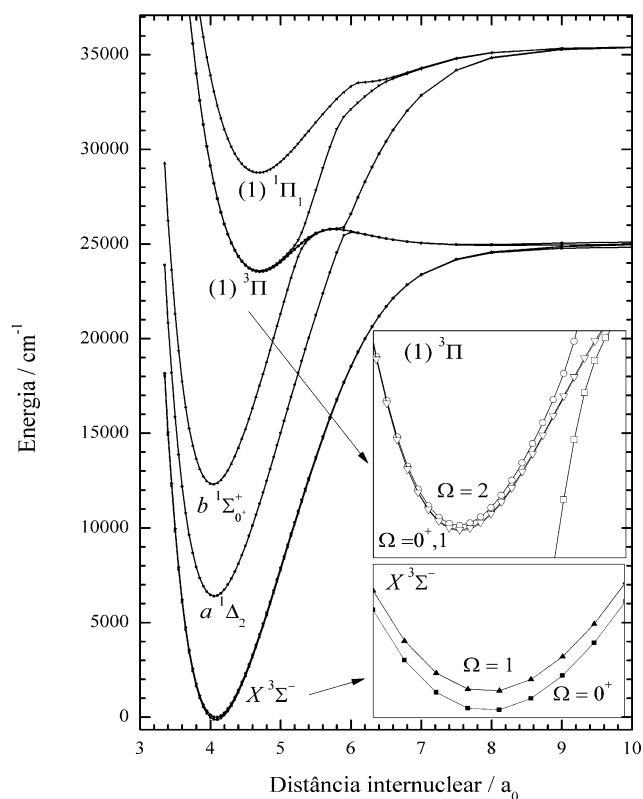


Figura 5. Curvas de energia potencial com interação spin-órbita do radical AsCl obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

Fonte: Adaptado de *Chemical Physics Letters*¹.

4.1.4 Constantes Espectroscópicas

Na Tabela 4 são mostrados os dados calculados para as constantes espectroscópicas juntamente com os dados disponíveis na literatura, considerando a massa atômica média de ambos os átomos, resultando numa massa reduzida de 24,0652 u.m.a.

Tabela 4: Distância de equilíbrio (R_e) em Å, energia de excitação (T_e) em cm^{-1} , constante rotacional (B_e) em cm^{-1} , constante vibracional harmônica (ω_e) em cm^{-1} , constantes vibracionais anarmônicas ($\omega_e\chi_e$ e $\omega_e y_e$) em cm^{-1} e energia de dissociação (D_e) em eV para os estados eletrônicos cálculos do radical AsCl.

Estado	Ref.	R_e	T_e	B_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$	D_e
$X^3\Sigma^-$	*	2,160	0	0,150	425,78	1,28	-0,002	3,10
	¹³	2,1593	–	0,151	422,68	1,40	–	3,05
	¹¹	–	–	–	424	–	–	–
	¹²	–	–	–	427	1,50	–	–
	⁵¹	–	–	–	–	–	–	3,03
	⁵²	2,1604	–	–	426,24	–	–	–
$a^1\Delta$	*	2,146	6436	0,152	435,69	1,348	0,001	3,63
	¹³	2,1443	–	0,154	436,08	1,381	–	4,43
	¹²	–	6608	–	439	1,2	–	–
$b^1\Sigma^+$	*	2,136	12209	0,154	443,16	1,408	0,002	2,93
	¹³	2,1344	–	0,155	443,34	1,421	–	3,69
	¹¹	–	12573	–	443	–	–	–
	¹²	–	12580	–	450	3,7	–	–
$(1)^3\Pi$	*	2,487	23560	0,113	269,53	1,666	-0,153	0,18
	¹³	2,4968	–	0,119	312,93	7,549	–	1,29
$(1)^1\Pi$	*	2,481	28779	0,114	269,28	1,374	-0,019	0,86

* Este trabalho.

Fonte: Adaptado de *Chemical Physics Letters*¹.

As distâncias de equilíbrio para os estados $a^1\Delta$ e $b^1\Sigma^+$ são ligeiramente mais curtas que a distância de equilíbrio do estado fundamental $X^3\Sigma^-$, em analogia com os radicais AsF⁵ e PCI⁶. Os resultados obtidos por Zun-Lue¹³ usando um cálculo bem similar ao nosso também mostra este aspecto para os três estados mais baixos.

A energia de dissociação calculada neste trabalho foi de 3,10 eV para o estado fundamental, concordando com o resultado experimental de Shaulov⁵¹ de 3,03 eV e com o resultado teórico de Zun-Lue¹³ de 3,05 eV. Entretanto, para os estados $a^1\Delta$ e $b^1\Sigma^+$ obtivemos

valores divergentes dos resultados dados por Zun-Lue ¹³, incluindo uma grande diferença para o estado $(1)^3\Pi$ onde o resultado deste trabalho foi de 0,18 eV comparado ao valor de 1,29 eV de Zun-Lue ¹³.

Cabe ainda salientar que as constantes harmônicas e anarmônicas vibracionais calculadas neste trabalho apresentam valores concordantes com os dados da literatura. A única exceção é o estado $(1)^3\Pi$ que apresentou uma grande diferença de valores comparado ao trabalho teórico de Zun-Lue ¹³.

4.2 MOLÉCULA IONIZADA

Os cálculos para o cátion foram realizados da mesma forma que para a molécula neutra, porém utilizando um espaço ativo contendo sete elétrons e em oito orbitais.

4.2.1 Curvas de Energia Potencial

Considerando novamente as regras de Wigner-Witmer são esperados doze estados eletrônicos formados pelos estados $^{2,4}\Sigma^+$, $^{2,4}\Sigma^-(2)$, $^{2,4}\Pi(2)$, $^{2,4}\Delta$ no limite assintótico mais baixo energético $As^+ 3P_g + Cl 2P_u$.

Na Tabela 5, é mostrado o número de configurações obtidas para cada multiplicidade e simetria em nível MRCI+Q. Como mostrado no tópico anterior, a eficiência do cálculo fica evidente, já que o número total de configurações varia de 144 milhões até 168 milhões, enquanto o número de configurações utilizadas no cálculo varia de 3,1 milhões até 4,2 milhões, aproximadamente entre 2,1% e 2,6% do total de configurações.

Tabela 5: Número de configurações geradas para cada representação irredutível dentro do grupo de ponto C_{2v} do radical $AsCl^+$ calculados com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

Simetria	Total de configurações contraídas internamente		Total de configurações	
	Dubletos	Quartetos	Dubletos	Quartetos
A ₁	3519698 (2,1%)	3158848 (2,2%)	168197404	144503170
B ₁ e B ₂	3473014 (2,1%)	3182671 (2,1%)	165694132	150655443
A ₂	4206255 (2,6%)	3968295 (2,5%)	163692712	157137700

Valores entre parênteses: razão em porcentagem das configurações utilizadas pelo total de configurações.

A Tabela 6 mostra os estados eletrônicos mais baixos em termos de composição das configurações principais para cada estado obtido pela função de onda MRCI em torno da distância de equilíbrio.

Tabela 6: Configurações eletrônicas dos estados de mais baixa energia do radical AsCl^+ calculados em torno da distância de equilíbrio com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

Estado	Configuração dominante ^a
$X^2\Pi$... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^0 13\sigma^0$ (0,90)
$(1)^4\Pi$... $12\sigma^2 5\pi_x^2 5\pi_y^\alpha 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^\alpha 13\sigma^0$ (0,94)
$A^2\Pi$... $12\sigma^2 5\pi_x^2 5\pi_y^\beta 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^\alpha 13\sigma^0$ (0,82)
$(1)^4\Sigma^-$... $12\sigma^\alpha 5\pi^4 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^\alpha 13\sigma^0$ (0,93)
$(1)^2\Sigma^+$... $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi^0 13\sigma^\alpha$ (0,73)

^a Valores entre parênteses correspondem ao coeficientes (C) associados à configuração eletrônica.

Todos os estados mostrados na Tabela 6 exibem caráter monoconfiguracional com a configuração principal para o estado $X^2\Pi$, sendo [caroço] $12\sigma^2 5\pi^4 6\pi^1 13\sigma^0$, os estados $(1)^4\Pi$ e $A^2\Pi$ apresentam excitação $\pi \rightarrow \pi^*$, o estado $(1)^4\Sigma^-$ apresenta excitação $\sigma \rightarrow \pi^*$ e o estado $(1)^2\Sigma^+$ apresenta excitação $\pi^* \rightarrow \sigma^*$.

A Figura 6 mostra o diagrama dos orbitais moleculares com a ocupação dos elétrons para cada estado eletrônico mostrados na Tabela 6.

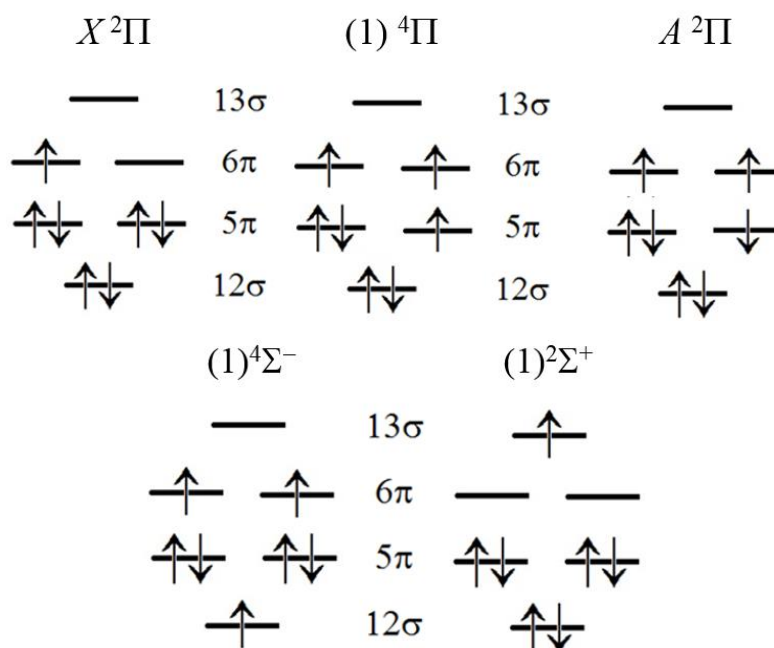


Figura 6: Diagrama dos orbitais moleculares com a ocupação de cada estado eletrônico do radical AsCl^+ .

Na Figura 7 são mostradas todas as curvas de energia potencial destes estados em nível MRCI+Q.

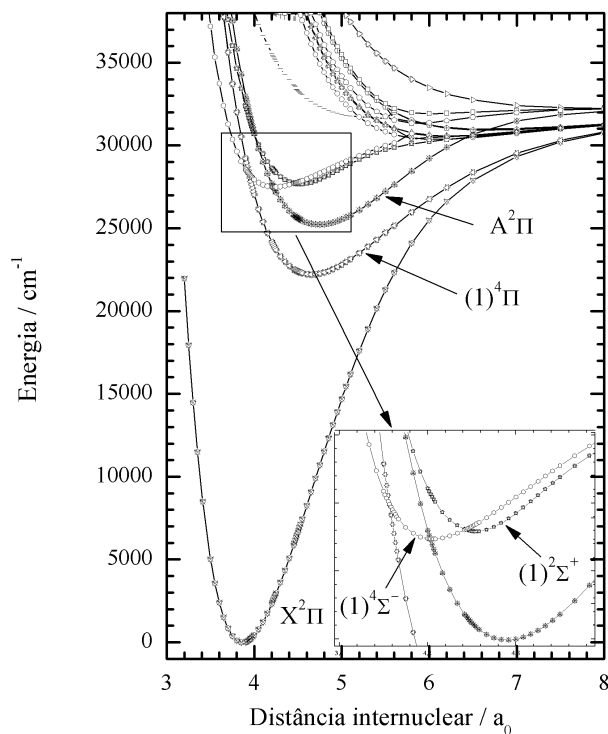


Figura 7: Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos do radical AsCl^+ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

4.2.2 Momento de Dipolo

Diferentemente da molécula na sua configuração neutra (Figura 4) em que o momento de dipolo tende a zero para $R > 10 a_0$, o cátion apresenta um momento de dipolo linearmente decrescente para $R > 10 a_0$, como mostrado na Figura 8. Portanto, os átomos não estão mais dissociando na forma neutra, mas sim dissociando na forma iônica ($\text{As}^+ + \text{Cl}$).

Quatro estados eletrônicos possuem valores de momento de dipolo negativos próximos as suas respectivas distâncias de equilíbrio. Isto indica que a polaridade da molécula é dada como As^+Cl . Já o estado $(1)^4\Pi$ apresenta um valor positivo, o que indica a inversão da polaridade da molécula (AsCl^+)

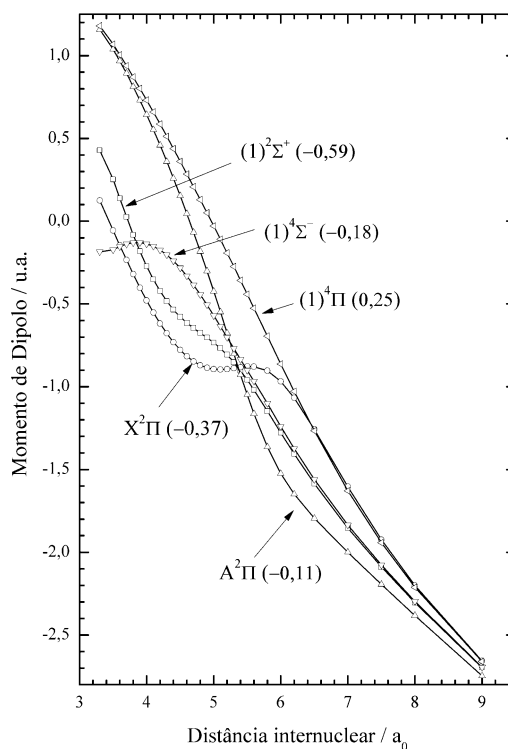


Figura 8: Funções de momento de dipolo eletrônico para os estados de mais baixa energia do radical AsCl^+ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK, (momento de dipolo em u.a. na distância de equilíbrio de cada estado).

4.2.3 Efeito Spin-órbita

Na Figura 9 são mostradas as curvas de energia potencial incluindo a interação spin-órbita, resultando em 1347 cm^{-1} para a separação $X_2^2\Pi_{3/2} - X_1^2\Pi_{1/2}$, a ser comparada com o resultado experimental de $1387 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ obtido por Coxon ¹⁴. Foram também calculadas a separação $(1)^4\Pi_{\Omega} - X_1^2\Pi_{1/2}$ onde $\Omega = -1/2, 1/2, 3/2$ e $5/2$ sendo que os valores calculados foram de $22625, 22736, 22917$ e 23162 cm^{-1} , respectivamente. Para a separação $A^2\Pi_{\Omega} - X_1^2\Pi_{1/2}$ onde $\Omega = 1/2$ e $3/2$) os valores encontrados foram de 25870 e 25969 cm^{-1} , respectivamente.

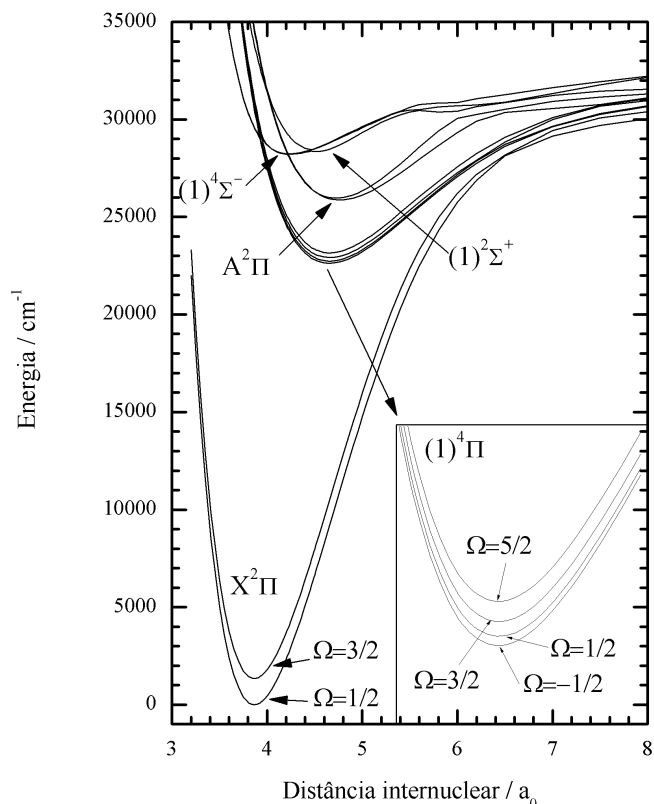


Figura 9: Curvas de energia potencial com interação spin-órbita do radical AsCl^+ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

4.2.4 Constantes Espectroscópicas

Na Tabela 7 são apresentadas as constantes espectroscópicas dos cinco estados de mais baixa energia da molécula catiônica juntamente com os dados disponíveis na literatura, considerando a massa reduzida de 24,0652 u.m.a.

As distâncias de equilíbrio para os quatro estados eletrônicos mais baixos são ligeiramente mais curtas que as distâncias de equilíbrio obtidas por Kim e Hirst¹⁶. Isto deve-se ao fato do conjunto de funções utilizado neste trabalho ser de qualidade *quintuple- ζ* , em comparação ao conjunto *double- ζ* utilizado por Kim e Hirst¹⁶. Estes valores também se aproximam dos resultados experimentais^{14,15}, já que a base utilizada está muito próxima do limite de base completa. As constantes harmônicas vibracionais calculadas neste trabalho apresentam valores diferindo em torno de 3 cm^{-1} dos resultados experimentais^{12,13}. Já

comparando com o resultado teórico ¹⁶ os valores obtidos neste trabalho estão mais acurados (em torno de 8 cm⁻¹) devido novamente ao tamanho da base utilizada.

Tabela 7: Distância de equilíbrio (R_e) em Å, energia de excitação (T_e) em cm⁻¹, constante rotacional (B_e) em cm⁻¹, constante vibracional harmônica (ω_e) em cm⁻¹, constantes vibracionais anarmônicas ($\omega_e\chi_e$ e $\omega_e y_e$) em cm⁻¹ e energia de dissociação (D_e) em eV para os estados eletrônicos calculado do radical AsCl⁺.

Estado	Ref.	R_e	T_e	B_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$	D_e
X ² Π	*	2,045	0	0,1690	524,4	1,623	-0,0002	3,98
	14	–	–	–	527,7	1,74	–	
	15	2,031	–	0,1714	527,0	1,577	-0,0031	
	16	2,055	–	0,1678	519,4	1,7	–	
(1) ⁴ Π	*	2,464	22220	0,1165	256,2	1,255	-0,009	1,23
	16	2,480	21374	0,1134	247,6	1,5	–	
A ² Π	*	2,508	25228	0,1124	239,7	1,362	0,0379	0,85
	14	–	25435	–	242,4	–	–	
	15	2,498	26275	0,112	–	–	–	
	16	2,530	24600	0,1103	230,4	1,2	–	
(1) ⁴ Σ ⁻	*	2,240	27513	0,1409	239,6	3,422	0,0292	0,57
	16	2,265	26834	0,1380	227,6	4,6	–	
(1) ² Σ ⁺	*	2,399	27682	0,1228	275,8	7,424	0,3325	0,55

* Este trabalho.

4.3 POTENCIAL DE IONIZAÇÃO

Na Figura 10 são mostradas as curvas de energia potencial do estado fundamental da molécula neutra juntamente com as curvas de energia potencial dos estados mais baixos da molécula ionizada estudadas neste trabalho.

O nosso valor calculado do potencial de ionização adiabático ($PI_A = 8,98$ eV) apresenta um valor mais baixo que o valor experimental reportado por Pabst ¹⁷. Ele obteve estes valores a partir dos resultados de espectroscopia de impacto de elétrons, tentando deduzir os valores por termoquímica analisando os possíveis mecanismos de reação. Para a formação dos produtos AsCl⁺ e Cl₂ achou-se um valor de 13,5 eV e para a formação dos produtos AsCl⁺ e 2Cl achou-se um valor de 11,3 eV. No entanto o próprio autor reconheceu que a análise não foi conclusiva. Mais tarde, Özgen ¹⁸ obteve por espectrometria de massas um valor de $PI = 12,6$

eV. Nosso valor calculado do potencial de ionização vertical ($PI_V = 12,39$ eV) se aproxima bastante destes valores experimentais.

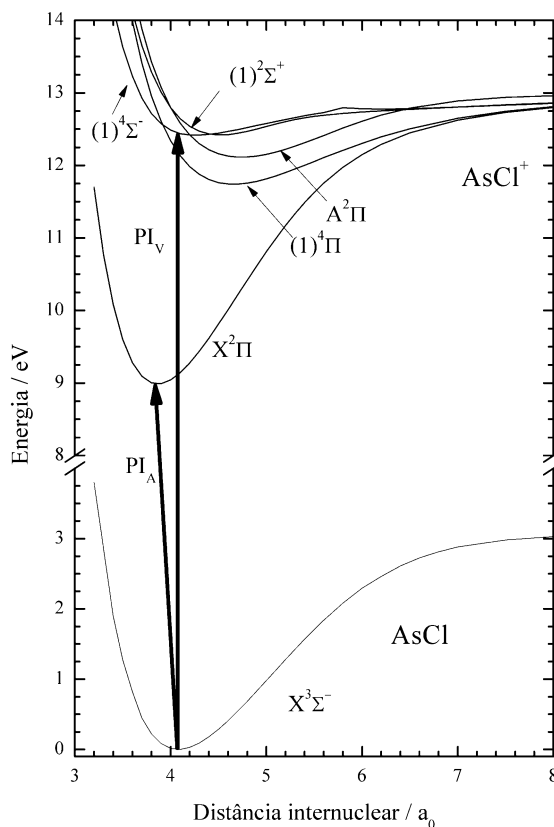


Figura 10: Curvas de energia potencial dos estados fundamentais das espécies AsCl e AsCl⁺ obtidas com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

Um outro fato que evidencia a correção desta descrição é o espectro fotoeletrônico calculado, mostrado na Figura 11. É possível notar que o maior valor de probabilidade de transição obtida em termos de FCF é a ionização vertical $X^3\Sigma^- \text{ AsCl} \rightarrow (1)^4\Sigma^- \text{ AsCl}^+$ com intensidade de 0,35 em 997 Å. Em comparação a ionização adiabática $X^3\Sigma^- \text{ AsCl} \rightarrow X^2\Pi \text{ AsCl}^+$ possui o maior valor de intensidade de 0,29 em 1359 Å. Já as outras ionizações possuem valores mais baixos de intensidade (0,17 em 1025 Å para o estado $(1)^2\Sigma^+$ e 0,09 em 1058 Å para o estado $A^2\Pi$).

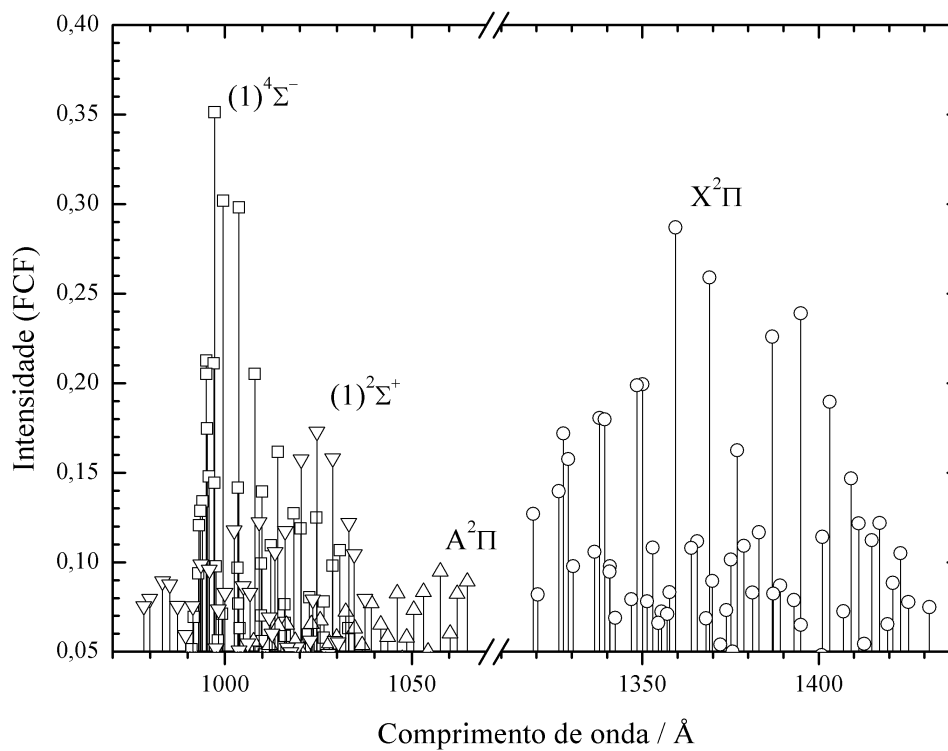


Figura 11: Espectro fotoeletrônico ($X^3\Sigma^-$ $\text{AsCl} \rightarrow \text{AsCl}^+$) obtido em termos de fatores de Franck-Condon (FCF) com o método MRCI+Q/aug-cc-pV5Z-DK.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigados os estados eletrônicos do radical AsCl e da sua espécie ionizada AsCl⁺. Foram propostas as configurações eletrônicas para os estados de mais baixa energia destas moléculas. As curvas de energia potencial foram calculadas pelo método MRCI utilizando as correções de Davidson, onde são inclusas as excitações quadruplas, e ainda foi mostrado o efeito de interação spin-órbita para todos os estados eletrônicos. As funções de momento de dipolo eletrônico foram obtidas podendo verificar a polaridade das moléculas em torno da distância de equilíbrio e dos átomos separados no limite de dissociação. As constantes espectroscópicas foram calculadas e comparadas aos experimentos já realizados mostrando a correta atribuição dos estados eletrônicos. Por fim o potencial de ionização adiabático e vertical foi analisado verificando a correta descrição da transição eletrônica ocorrida nos experimentos já realizados. Esta molécula apresenta dados teóricos e experimentais na literatura, assim é possível comparar e concluir que os resultados obtidos neste trabalho estão em sintonia com os dados experimentais e de uma maneira mais acurada comparando aos trabalhos teóricos. Isso pode ser observado através dos dados das constantes vibracionais e também da energia de transição considerando o efeito spin-órbita para os estados $X_2^3\Sigma_1$, $a^1\Delta_2$ e $b^1\Sigma_0^+$, mostrando uma diferença de 21, 75 e 138 cm⁻¹, respectivamente, em relação aos dados experimentais, e também para o cátion onde foi obtido para o estado $X_2^2\Pi_{3/2}$ uma diferença de 40 cm⁻¹ em relação ao experimento.

REFERÊNCIAS

- 1 PONTES, M. A. P.; DE OLIVEIRA, M. H.; FERRÃO, L. F. A.; DA MOTTA-NETO, J. D.; ROBERTO-NETO, O.; MACHADO, F. B. C. AsCl radical: The low-lying electronic states and the $(1)^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ electronic transition. **Chemical Physics Letters**, v. 634, p. 66, 2015.
- 2 DE OLIVEIRA, M. H.; PONTES, M. A.; DA MOTTA NETO, J. D.; FERRÃO, L. F.; ROBERTO-NETO, O.; MACHADO, F. B. An MRCI characterization of the low-lying electronic states of the GeB molecule. **Chemical Physics Letters**, v. 601, p. 26, 2014.
- 3 BETTENDORFF, M.; KLOTZ, R.; PEYERIMHOFF, S. D. Electronic structure of the radicals NF and NCl. III. The radiative lifetimes of the $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$ states. **Chemical Physics**, v. 110, n. 2, p. 315, 1986.
- 4 LATIFZADEH, L.; BALASUBRAMANIAN, K. Spectroscopic constants and potential energy curves of PF. **Chemical Physics Letters**, v. 243, n. 3, p. 243, 1995.
- 5 DA SILVA-NETO, A. G.; ROBERTO-NETO, O.; ORNELLAS, F. R.; MACHADO, F. B. C. The low-lying electronic states of PCl. **Chemical Physics Letters**, v. 395, n. 4–6, p. 239, 2004.
- 6 LATIFZADEH, L.; BALASUBRAMANIAN, K. Spectroscopic constants and potential energy curves of AsF. **Chemical Physics Letters**, v. 250, n. 2, p. 171, 1996.
- 7 BEUTEL, M.; SETZER, K.; FINK, E. The $b^1\Sigma^+(b0^+) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ and $a^1\Delta(a2) \rightarrow X_21$ Transitions of AsI. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 194, n. 2, p. 250, 1999.
- 8 SWOPE, W. C.; LEE, Y.-P.; SCHAEFER III, H. F. Sulfur oxide: Low-lying bound molecular electronic states of SO. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, p. 3761, 1979.
- 9 LATIFZADEH-MASOUDIPOUR, L.; BALASUBRAMANIAN, K. Geometries and energy separations of electronic states of AsCl₂, AsBr, AsCl₂⁺, and AsBr₂⁺. **The Journal of chemical physics**, v. 106, n. 7, p. 2695, 1997.
- 10 BASCO, N.; YEE, K. K. Spectrum of the AsCl free-radical. **Chemical Communications**, p. 1255, 1967.
- 11 KRUSE, H.; WINTER, R.; FINK, E.; WILDT, J.; ZABEL, F. $b^1\Sigma^+$ Emissions from group V–VII diatomic molecules. $b^0^+ \rightarrow X_10^+, X_21$ band systems of AsCl and AsBr. **Chemical Physics Letters**, v. 111, n. 1, p. 100, 1984.
- 12 BEUTEL, M. **Untersuchung tiefliegender Elektronenzustände der Hauptgruppe V-Halogenide und Hydride (Deuteride) mittels Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie**. 1999. 132 f. – Wuppertal, 1999.

- 13 ZUN-LUE, Z.; JIAN-HUA, L.; HAO, Q. Study on spectroscopic properties and molecular constants of the ground and excited states of AsCl free-radical. **Acta Physica Sinica**, v. 62, n. 11, p. 113103, 2013.
- 14 COXON, J.; NAXAKIS, S.; YAMASHITA, A. B. First observation of an electronic band system of the AsCl⁺ cation: Vibrational analysis of a visible ²Π → X²Π system. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 41, n. 12, p. 1409, 1985.
- 15 COXON, J.; HAJIGEORGIU, P.; PRESUNKA, P. Rotational analysis of the A²Π→X²Π system of As³⁵Cl⁺. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 45, n. 2, p. 281, 1989.
- 16 KIM, G.-S.; HIRST, D. M. Ab initio potential-energy curves for excited electronic states of the molecular ion AsCl⁺. **Chemical physics letters**, v. 264, n. 1, p. 134, 1997.
- 17 PABST, R. E.; SHARPE, M. C.; MARGRAVE, J.; FRANKLIN, J. An electron impact study of the appearance energies of positive ions from AsF₃, AsCl₃, AsBr₃ and AsF₅. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, v. 33, n. 2, p. 187, 1980.
- 18 ÖZGEN, T. Mass spectrometric determination of the appearance potentials of PCl₃, AsCl₃, SbCl₃, BiCl₃ and their fragments. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, v. 48, p. 427, 1983.
- 19 HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure. Vol. 1: Spectra of diatomic molecules**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950.
- 20 BUNGE, A. V. **Introdução à química quântica**. E. Blucher, 1977.
- 21 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Revised**. 1989.
- 22 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. Dover Publications, 1978.
- 23 MCQUARRIE, D. A. **Quantum chemistry**. University Science Books, 2008.
- 24 HOLLAUER, E. **Química quântica**. Livros técnicos e Científicos, 2008.
- 25 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. Editora Livraria da Física, 2007.
- 26 FAZZIO, A.; WATARI, K. **Introdução a teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos**. Santa Maria: UFSM, 2009.
- 27 BERNATH, P. F. **Spectra of atoms and molecules**. Oxford University Press, 2005.
- 28 PAULI JR, W. Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 36, n. 5, p. 336, 1926.

- 29 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457, 1927.
- 30 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, p. 111, 1928.
- 31 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.
- 32 FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1-2, p. 126, 1930.
- 33 SLATER, J. C. Note on Hartree's method. **Physical Review**, v. 35, n. 2, p. 210, 1930.
- 34 ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.
- 35 LANGHOFF, S. R.; DAVIDSON, E. R. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 61, 1974.
- 36 PELEGRINI, M. **Caracterização do estado fundamental de moléculas diatômicas**. 2003. 156 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.
- 37 RIBAS, V. W. **Caracterização dos Estados Eletrônicos das Moléculas BeAl, MgAl e CaAl**. 2008. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.
- 38 DE OLIVEIRA, M. H. **Estudo multiconfiguracional dos estados de baixa energia do mononitreto de cobalto**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 39 FERRAO, L. F. A. **Caracterização de Propriedades Espectroscópicas do Estado Fundamental das Espécies CuX^y ($X = B, C, N, O, F$; $y = 0, +1, -1$)**. 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.
- 40 WILSON, A. K.; WOON, D. E.; PETERSON, K. A.; DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. **The Journal of chemical physics**, v. 110, n. 16, p. 7667, 1999.
- 41 WOON, D. E.; DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 1358, 1993.
- 42 ROOHTAAN, C. C. J. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. **Reviews of Modern Physics**, v. 32, n. 2, p. 179, 1960.

- 43 KNOWLES, P. J. W., H. -J. An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions. **Chemical Physics Letters**, v. 115, n. 3, p. 259, 1985.
- 44 WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, p. 5053, 1985.
- 45 KNOWLES, P. J.; WERNER, H.-J. An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 145, n. 6, p. 514, 1988.
- 46 WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, p. 5803, 1988.
- 47 BERNING, A., SCHWEIZER, M., WERNER, H. J., KNOWLES, P. J., & PALMIERI, P. (2000). Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions. **Molecular Physics**, v. 98, n. 21, p. 1823, 2000.
- 48 WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J.; MANBY, F. R.; SCHÜTZ, M.; CELANI, P.; KNIZIA, G.; ... & WOLF, A. **MOLPRO**. 2009.
- 49 ZEMKE, W.; STWALLEY, W. Intensity program. **QCPE Bull**, v. 4, p. 79, 1981.
- 50 HOWARD, L. E.; ANDREW, K. L. Measurement and analysis of the spectrum of neutral arsenic. **JOSA B**, v. 2, n. 7, p. 1032, 1985.
- 51 SHAULOV, Y. Kh.; Mosin, AM Thermodynamic functions of arsenic chloride, arsenic dichloride, and arsenic trichloride. **Zh. Fizich. Khimii**, v. 47, n. 5, p. 1135, 1973.
- 52 URBAN, D. R.; WILCOX, J. A theoretical study of properties and reactions involving arsenic and selenium compounds present in coal combustion flue gases. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 17, p. 5847, 2006.

APÊNDICE

Exemplo de *input* utilizado para os cálculos das curvas de energia potencial do radical AsCl.

*! Linha título com *** no início para começar a ler o input.*

*** Curvas de energia potencial para AsCl - spin-orbita

! Memória a ser utilizada, 50 megawords equivalente a xx MB

memory,50,m

! Distâncias internucleares em unidade de a_0 a serem calculadas.

AsCl=[4.05,10,9,8,7.5,7,6.8,6.6,6.5,6.4,6.3,6.2,6.1,6,5.9,5.8,5.7,5.6,5.5,5.4,5.3,5.2,5.1,5,4.9,4.8] bohr

! Conjunto de funções de base a ser utilizada.

basis={As=aug-cc-pv5z-dk;Cl=aug-cc-pv5z-dk}

! Método de Douglas-Kroll-Hess de segunda ordem ativado.

dkroll=1

! Geometria e script para realização do cálculo em várias distâncias

geometry={As;Cl,As,rAsCl(i)}

i=0

do irAsCl=1,#AsCl

i=i+1

rAsCl(i)=AsCl(irAsCl)

! Hartree-Fock, função de onda (wf), 50 elétrons, representação irredutível (IRREP) A_2 (4) e tripleto (2).

{hf;wf,50,4,2}

! SA-CASSCF; função de onda (wf), 50 elétrons, IRREP A_1 , B_1 , B_2 e A_2 (1, 2, 3 e 4) e multiplicidades singleto e tripleto (0 e 2) e, ainda, número de estados para cada função de onda.

{MULTI;occ,14,7,7,1;closed,12,4,4,1;

wf,50,1,0;STATE,3;wf,50,2,0;STATE,4;wf,50,3,0;STATE,4;wf,50,4,0;STATE,4;

wf,50,1,2;STATE,3;wf,50,2,2;STATE,5;wf,50,3,2;STATE,5;wf,50,4,2;STATE,5;

NATORB,print,CI}

! MRCI; função de onda (wf), 50 elétrons, IRREP A_1 , B_1 , B_2 e A_2 (1, 2, 3 e 4) e multiplicidades singleto e tripleto (0,2) com o número de estados; salvar nos arquivos $4nx0.2+i-1$, onde $n=IRREP$ e $x=multiplicidade$).

{ci;wf,50,1,0;STATE,3;save,4100.2+i-1}

{ci;wf,50,2,0;STATE,4;save,4200.2+i-1}

{ci;wf,50,3,0;STATE,4;save,4300.2+i-1}

{ci;wf,50,4,0;STATE,4;save,4400.2+i-1}

{ci;wf,50,1,2;STATE,3;save,4120.2+i-1}

{ci;wf,50,2,2;STATE,5;save,4220.2+i-1}

{ci;wf,50,3,2;STATE,5;save,4320.2+i-1}

{ci;wf,50,4,2;STATE,5;save,4420.2+i-1}

! Interação spin-órbita onde $4nx0.2+i-1$ são as energias salvar na etapa MRCI.

lsint

{ci;print,HLS=2,VLS=2;hlsmat,ls,4100.2+i-1,4200.2+i-1,4400.2+i-1,4120.2+i-1,4220.2+i-1,4420.2+i-1;

option,hlstrans=2,matel=1}

! ENDDO para fechar o looping das distâncias e --- para finalizar o input.

ENDDO

ANEXO

Como resultado deste Trabalho de Conclusão de curso, foi publicado no periódico *Chemical Physics Letters*, volume 634, páginas 66-70, o artigo intitulado:

“AsCl Radical: The low-lying electronic states and the $(1)^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ electronic transition”

Disponível *online* desde 09 de junho de 2015.