INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
30862
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E CARACTERIZAÇÃO
ESPECTROSCÓPICA DA MOLÉCULA SiP**

Levi Gonçalves dos Santos
Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas
Orientador

São Paulo
Data do Depósito do Trabalho na SPG: 04/06/2004
Quatro de Junho de Dois Mil e Quatro

DEDALUS - Acervo - CQ

30100006156

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Santos, Levi Gonçalves dos
S237e Estrutura eletrônica e caracterização espectroscópica da
molécula SiP / Levi Gonçalves dos Santos. -- São Paulo.
2004.
111p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ornellas, Fernando Rei

1. Estrutura molecular : Química teórica 2. Química do
estado excitado 3. Estrutura da matéria : Química teórica I.
T. II. Ornellas, Fernando Rei, orientador.

541.22 CDD

“Estrutura eletrônica e caracterização espectroscópica da molécula SiP”

LEVI GONÇALVES DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. FERNANDO REI ORNELLAS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. AMAURY AUGUSTO DE ALMEIDA
IAG - USP

Prof. Dr. ROGÉRIO CUSTÓDIO
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
27 DE AGOSTO DE 2004.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, pelo entusiasmo e pela segurança com que me orientou nos detalhes técnicos e teóricos deste trabalho. Sou-lhe grato pela habilidade e dedicação com que ensina química quântica e espectroscopia molecular aos seus alunos de pós-graduação e os demais alunos de outras áreas. Sou-lhe grato também por me apoiar e com ânimo me levantar quando a carga a ser levada estava pesada demais.

Aos Professores Dr. Oswaldo Sala e Dra. Márcia L. A. Temperini, pelo grande entusiasmo no ensino da espectroscopia e pela amabilidade para com os alunos no curso de espectroscopia molecular e também pelo incentivo sempre constante motivando-nos a continuar apesar das dificuldades.

Ao Prof. Dr. Peter Wilhelm Tiedemann, pela atenção sempre eficientemente dada aos seus alunos no curso de cinética e dinâmica química.

Ao Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno pela ajuda nas horas de estudo e pela companhia sempre agradável no grupo de pesquisa. Ao Guilherme, pela companhia e alegria mostrada durante sua permanência em nosso grupo.

À minha mãe e avó, Maria e Ana, por me incentivarem a continuar e terminar o trabalho iniciado e também por suas constantes orações a Deus, em favor de seus filhos e netos. Deus as ouviu.

À Helena, minha esposa, pela compreensão e apoio mostrados nos momentos em que tive de ausentar-me para melhor trabalhar nesta pesquisa. E, também, por dar-me um filho e uma grande alegria, o Rafael.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

Ao Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA-USP), pelos recursos computacionais.

Resumo

A detecção nos meios interestelar e circunstelar de espécies diatômicas contendo silício como SiC, SiN, SiO e SiS, assim como espécies contendo fósforo, sugere que a molécula SiP seja também uma forte candidata a ser observada nesses meios devido à abundância relativa de seus átomos componentes. A importância tecnológica do silício é também motivadora para a caracterização estrutural e espectroscópica de seus derivados. Neste particular, complementando estudos anteriores de espécies contendo átomos de silício em nosso grupo, este trabalho está voltado para uma descrição teórica detalhada de cerca de duas dúzias de estados eletrônicos dupletos e quartetos da espécie SiP que se correlacionam com os quatro primeiros canais de dissociação. Essa descrição compreende a construção de curvas de energia potencial, da função momento de dipolo e da função momento de transição. Os estados ligados são também caracterizados por suas constantes espectroscópicas e as possíveis transições vibrônicas expressas em termos de probabilidades de transições radiativas calculadas pelo coeficiente $A_{\nu'\nu''}$ de Einstein; tempos de vida radiativa complementam esses cálculos.

Na descrição dos estados eletrônicos e de suas propriedades usamos a metodologia interação de configurações com referências múltiplas, onde a função de onda foi gerada como excitações simples e duplas a partir de um conjunto de funções de configurações de referência determinado por um cálculo prévio do tipo campo auto-consistente multi-configuracional com espaço ativo completo. Funções atômicas do tipo aug-cc-pVQZ foram usadas na construção dos orbitais moleculares.

Dentre todos os estados caracterizados, destacamos a descoberta de um estado $^2\Pi$ abaixo do estado anteriormente rotulado de $B\ ^2\Sigma^+$, o que nos levou a uma nova renomeação da ordem energética. Esse novo estado oferece uma possibilidade realista de se acessar estados vibracionais mais altos dos estados $X\ ^2\Pi$ e $A\ ^2\Sigma^+$ e com isso obter uma descrição experimental melhorada desses dois estados. Além do conjunto de estados dupletos possíveis descritos, salientamos

também as possibilidades aqui apontadas e quantificadas de se detectar experimentalmente transições eletrônicas entre os estados quartetos.

No seu todo a descrição detalhada e rigorosa de cerca de duas dúzias de estados eletrônicos fornece um conjunto de dados energéticos e espectroscópicos que certamente contribuirá para um melhor entendimento de sistemas diatômicos contendo silício e fósforo.

Abstract

The detection in interstellar and circumstellar spaces of diatomic species containing silicon like SiC, SiN, SiO, and SiS, as well as species containing phosphorous suggests that the molecule SiP be also a strong candidate is observed in these regions due to the relative abundance of its constituting atoms. The technological importance of silicon is also a motivation for the structural and spectroscopic characterization of its derivatives. In this particular, complementing previous studies in our group of species containing silicon atoms, this work is focused on a detailed description of about two dozen doublet and quartet electronic states of the SiP species correlating with the first four dissociation channels. This description comprises the construction of potential energy curves, and dipole and transition moment functions. The bound states are also characterized by their spectroscopic constants and the possible vibronic transitions expressed in terms of the radiative transition probabilities calculated as Einstein $A_{\nu',\nu''}$ coefficients; radiative lifetimes also complement these calculations.

In the description of the electronic states and of their properties we used the multi-reference configuration interaction method, with the wavefunction generated as all single and doubles excitations from a set of reference configuration state functions determined from a previous complete active space multiconfigurational selfconsistent field calculation. Atomic functions of the type aug-cc-pVQZ were used in the construction of the molecular orbitals.

Of all the electronic states characterized, we call the attention to the discovery of a $^2\Pi$ state below a state previously known as $B\ ^2\Sigma^+$, a fact that led us to a new labelling of the energetic order. This new state offers a realistic possibility of accessing higher vibrational states of the states $X\ ^2\Pi$ and $A\ ^2\Sigma^+$, thus providing the possibility of obtaining an improved experimental description of these two states. Besides the set of possible states described, we also note the possibilities here pointed out and quantitatively characterized of experimentally detecting electronic transitions between quartet states.

On the whole, the detailed and rigorous description of about two dozen electronic states provides a set of energetic and spectroscopic data that certainly

will contribute to a better understanding of diatomic systems containing silicon and phosphorus.

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
I. Introdução	1
I.1 Referências Bibliográficas	7
II. Fundamentos Teóricos	10
II.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	11
II.2 Método de Hartree-Fock	12
II.3 Equações de Roothaan-Hall	14
II.4 Bases Atômicas	17
II,4a Orbitais do tipo Slater e do tipo Gaussiana	17
II,4b Bases atômicas contraídas	18
II.5 Método do Campo Auto-Consistente Multi-Configuracional	21
II.6 Método Interação de Configurações	24
II.7 A Função de Onda CI	26
II.8 Função Momento de Dipolo	29
II.9 Probabilidade de Transição e Tempo de Vida Radiativa	30
II.10 Princípio de Franck-Condon	32

II.11 Análise Vibracional-Rotacional	33
II.12 Referências Bibliográficas	36
III. Detalhes Computacionais	38
III.1 Referências Bibliográficas	40
IV Resultados e Discussão	41
IV.1 Curvas de Energia Potencial	42
IV.1a Estados de simetria duplete	43
IV.1b Estados de simetria quarteto	52
IV.2 Função Momento de Dipolo	62
IV.2a Estados de simetria 2B_1 (${}^2\Pi$)	62
IV.2b Estados de simetria 2A_1 (${}^2\Sigma^+$ e ${}^2\Delta$)	65
IV.2c Estados de simetria 2A_2 (${}^2\Sigma^-$ e ${}^2\Delta$)	67
IV.2d Estados de simetria 4B_1 (${}^4\Pi$ e ${}^4\Phi$)	69
IV.2e Estados de simetria 4A_1 (${}^4\Sigma^+$ e ${}^4\Delta$)	72
IV.2f Estados de simetria 4A_2 (${}^4\Sigma^-$ e ${}^4\Delta$)	74
IV.3 Níveis Vibracionais e Constantes Espectroscópicas	77
IV.4 Momento de Transição, Probabilidade de Transição e Tempo de Vida Radiativa	86
IV.5 Comparação da Espécie SiP com Algumas Moléculas Isovalentes	110
IV.6 Referências Bibliográficas	112
V. Conclusões	114
VI. Curriculum Vitae	116

I. Introdução

O silício é um elemento químico com grande aplicação tecnológica, destacando-se a indústria microeletrônica, onde é empregado como um material semicondutor. É com base nos semicondutores que se constroem dispositivos como os transistores ou os diodos, que constituem a base de qualquer circuito eletrônico digital. Muitos filmes contendo silício desempenham funções especiais nestes dispositivos e em circuitos integrados. Normalmente, esses filmes são produzidos a partir da fase vapor por deposição física ou por deposição química através de reações de espécies convenientes na superfície do substrato num processo chamado deposição química em fase vapor (CVD).

Além de sua relevância na área de tecnologia, existe também um grande interesse nos aspectos astroquímicos de moléculas contendo silício, devido à grande quantidade relativa de silício no meio estelar e no meio interestelar, bem como a sua reatividade. Muitas detecções de espécies astroquímicas têm sido realizadas a partir de dados espectroscópicos obtidos através de cálculos teóricos e de medidas realizadas em laboratórios de espectroscopia. No caso dos cálculos teóricos, esses dados servem como um auxílio na atribuição das transições observadas.

Até o momento foram detectadas aproximadamente 120 moléculas nos meios estelar e interestelar [1]. Deste total, dez são compostas por silício, sendo quatro diatômicas, SiO, SiN, SiS e SiC, e seis poliatômicas contendo até cinco átomos, a saber: SiC₂, SiC₃, SiC₄, SiH₄, SiCN e SiNC.

A primeira espécie detectada no espaço interestelar foi a molécula SiO [2], através da observação de transições rotacionais de seu estado vibracional fundamental. A partir deste primeiro estudo, novas pesquisas levaram à observação de outras transições rotacionais de seus estados vibracionais excitados [3,4].

A detecção da molécula SiN, em 1992, feita através de transições rotacionais de seu estado vibracional fundamental [5], serviu para testar modelos de reações da química do silício em fase gasosa em estrelas ricas em carbono, como a estrela IRC+10216, e estimar a quantidade de silício na forma gasosa.

Encontrada também na estrela IRC+10216, em 1982, a espécie SiC, a princípio, não teve suas transições caracterizadas com exatidão. Somente a partir de experimentos em laboratório foi possível estabelecer com certeza suas transições rotacionais, o que levou à determinação de seu estado eletrônico fundamental. Seu espectro de radiofrequência permitiu identificá-la nos estados $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$ e $^3\Pi_0$. A determinação em laboratório das constantes espectroscópicas do estado fundamental por Cernicharo *et al.* [6] permitiu a Brazier *et al.* [7] determinar a transição eletrônica entre o estado fundamental $X^3\Pi$ e o estado excitado mais baixo $A^3\Sigma^-$. A transição entre o estado fundamental e o estado $C^3\Pi$ foi também observada em laboratório com o uso de fluorescência induzida por laser [8,9].

A espécie SiS foi detectada pela primeira vez na estrela IRC+10216, em 1975, através de transições rotacionais de seu estado vibracional fundamental [10]. Mais tarde, foram observadas dezoito transições rotacionais a partir de seus sete isômeros $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$, $^{29}\text{Si}^{32}\text{S}$, $^{30}\text{Si}^{32}\text{S}$, $\text{Si}^{28}\text{S}^{34}$, $\text{Si}^{28}\text{S}^{33}$, $^{29}\text{Si}^{34}\text{S}$ e $^{30}\text{Si}^{34}\text{S}$, sendo também estudadas transições rotacionais nos três primeiros estados vibracionais de seu isótopo principal [11,12]. Devido a sua alta abundância e reatividade química, através de uma reação com os íons positivos C_2H_2^+ , C_2H_3^+ e C^+ [13], SiS é considerada a provável precursora dos carbetos de silício como, por exemplo, SiC, SiC_2 e SiC_4 .

Um desses carbetos, o dicarbeto de silício SiC_2 , foi observado pela primeira vez em 1926 por Merryl e Sanford [14], próximo a estrelas ricas em carbono. Em 1956, ao ser observada em laboratório [15], foi erroneamente definida como uma molécula linear (Si-C-C). Em 1984, Michalopoulos *et al.* [16] encontraram para seu estado fundamental a geometria correspondente a um anel de três membros com simetria C_{2v} para os estados fundamental X^1A_1 e excitado $\tilde{A}^1B_2$. Os dados apresentados por Michalopoulos *et al.* [16] permitiram a Thaddeus *et al.* [17] identificar novas transições no meio interestelar para SiC_2 . Seu espectro rotacional puro foi medido em 1989, no laboratório por Gottlieb *et al.* [18], que encontraram evidências de uma estrutura não rígida. Muitas investigações em laboratório e cálculos teóricos [19] mostraram que o modo vibracional ν_3 do estado fundamental corresponde a uma estrutura não rígida. As linhas rotacionais do

primeiro estado vibracional do modo ν_3 foram também observadas nas camadas circunstelares [20].

Uma outra molécula contendo carbono e silício, a espécie romboédrica SiC_3 , foi identificada através de sete transições rotacionais de moléculas presentes na camada circunstelar da IRC+10216 [21]. Transições rotacionais desta espécie já haviam sido determinadas com alta precisão em laboratório [22]. Já a molécula linear SiC_4 foi observada em 1989 na estrela IRC+10216 [23]. Sua identificação foi feita através de detecções astronômicas juntamente com cálculos teóricos e experimentos realizados em espectroscopia de microondas. A detecção desta molécula veio sugerir a existência de um grupo de moléculas SiC_n no espaço.

A descoberta de SiH_4 foi feita através de transições rotacionais de seu estado vibracional fundamental [24], e as moléculas SiCN e SiNC foram detectadas recentemente [25,26] através de transições rotacionais no estado fundamental $X^2\Pi$ em laboratório e no meio interestelar através de radiotelescópio.

Além dessas moléculas contendo silício, apresentadas nesta introdução, duas delas contendo fósforo, PN e CP , já foram detectadas no meio interestelar, em 1987 [27, 28] e em 1990 [29], respectivamente. Sabendo-se que algumas detecções têm mostrado a existência no meio interestelar de uma alta quantidade relativa de fósforo [30], acredita-se que exista uma grande possibilidade de ocorrer a formação de espécies contendo estes dois elementos em níveis detectáveis nesse meio. Dentre estas espécies, um forte candidato é a molécula diatômica SiP .

O primeiro trabalho teórico sobre a molécula SiP , feito por Bruna *et al.* [31], usou uma função de onda interação de configuração com excitações simples e duplas a partir de algumas poucas referências de tamanho modesto, juntamente com uma base atômica de tamanho médio para os padrões atuais. Ele traz resultados para a distância de equilíbrio e a energia de excitação para seus dois estados mais baixos em energia ($X^2\Pi$ e $A^2\Sigma^+$). Mais tarde, usando a mesma abordagem, Bruna *et al.* [32] estenderam estes estudos para os três estados dupletos mais baixos, apresentando curvas de energia potencial para um

pequeno intervalo de distâncias, energias de excitação, e momentos de dipolo na distância de equilíbrio. Também apresentaram a energia de excitação e a distância de equilíbrio para o estado quarteto mais baixo em energia, a $^4\Sigma^+$.

Utilizando a metodologia interação de configuração com excitações simples e duplas a partir da configuração Hartree-Fock com a correção de Davidson, McLean *et al.* [33] calcularam a distância de equilíbrio, a energia do ponto zero, o primeiro espaçamento vibracional e a energia de dissociação para os estados $X\ ^2\Pi$ e $A\ ^2\Sigma^+$, bem como a energia de excitação para o estado $A^2\Sigma^+$. Seus resultados são de um modo geral superestimados devido às limitações da própria abordagem mono-referencial.

Em 1993, Boldyrev e Simons [34] obtiveram a distância de equilíbrio e frequências vibracionais harmônicas com a metodologia interação de configurações quadrática com as excitações triplas mais importantes (QCISD-T) e teoria de perturbação de quarta ordem (MP4) para os estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma^+$. Apesar dos bons resultados para R_e e ω_e , seus cálculos não foram conclusivos a respeito da posição relativa de seus dois estados energéticos mais baixos; o melhor cálculo MP4 previu o estado $^2\Pi$ 1.154 cm^{-1} mais alto que o $^2\Sigma^+$ e o resultado Q-CISD(T) inverteu essa ordem colocando o estado $^2\Sigma^+$ 315 cm^{-1} mais alto do que o $^2\Pi$. Numa tentativa de melhorar essa previsão, num trabalho extensivo sobre várias espécies diatômicas, Boldyrev *et al.* [35] usaram a metodologia CASSCF/MRSDCI com a base de orbitais naturais atômicos de Widmark *et al.* [36] para examinar algumas propriedades espectroscópicas dos dois estados mais baixos em energia, $^2\Sigma^+$ e $^2\Pi$ do SiP. Tendo por base uma função de onda CASSCF obtida pela distribuição de sete elétrons em sete orbitais (3,2,2,0), seus cálculos MRCI geraram funções de onda com aproximadamente 400.000 termos. Seus resultados se limitaram às distâncias internucleares de equilíbrio (2,092 e 2,011 Å), às frequências harmônicas (608 e 638 cm^{-1}) e à energia relativa entre os dois estados (770 cm^{-1}), respectivamente, $^2\Pi$ e $^2\Sigma^+$.

A fim de estabelecer de forma conclusiva a posição relativa dos dois primeiros estados desta molécula, Ornellas *et al.* [37] realizaram um cálculo altamente correlacionado para os dois primeiros estados desse sistema. Usando a metodologia CASSCF (9 elétrons em 11 orbitais)/MRSDCI com a base cc-pVQZ,

construíram curvas de energia potencial até o limite de dissociação, obtiveram as funções momento de dipolo e de transição e determinaram ainda constantes espectroscópicas acuradas, probabilidades de transição, tempos de vida radiativa, forças dos osciladores e constante de acoplamento spin-órbita para o estado $^2\Pi$. Os resultados obtidos para R_e (2,089 e 2,002 Å), ω_e (608 e 661 cm^{-1}) e ΔE (470 cm^{-1}) são compatíveis com os dados do estudo anterior, pouco coisa menos acurados, de Boldyrev *et al.* Entretanto, devido ao fato do valor calculado de T_e ser muito pequeno, 470 cm^{-1} e dificultar a investigação espectroscópica experimental da transição eletrônica entre esses dois estados, Ornellas [38] buscou um terceiro, designado como B $^2\Sigma^+$, propondo-o como uma alternativa para a caracterização dos dois estados de mais baixa energia a partir de transições deste novo estado. A abordagem teórica seguiu os mesmos padrões do estudo anterior. Além da caracterização espectroscópica desses três estados, transições radiativas entre os mesmos foram tratadas de forma acurada visando guiar o espectroscopista experimental na identificação desta espécie em laboratório.

Como uma agradável surpresa, recentemente, Jakubek *et al.* [39] produziram esta molécula em laboratório vaporizando silício em presença de hélio dopado com fosfina, $\text{PH}_3(\text{g})$, e observaram seu espectro por fluorescência induzida por laser. Neste experimento, foram observados os três estados descritos no trabalho anterior de Ornellas, confirmando a credibilidade e acurácia dos resultados dos cálculos apresentados. Obviamente, dados experimentais acurados foram gerados e devem contribuir também para o estudo desta espécie no meio interestelar e circunstelar.

Neste trabalho, nos propusemos a estudar as propriedades espectroscópicas desta molécula de uma forma mais ampla. Nossa motivação para este estudo teórico deveu-se a dois fatores. O primeiro foi a necessidade de se contribuir com mais dados aos estudos de moléculas diatômicas contendo silício, visando compreender melhor a química destes compostos. Nesse particular, lembramos que nosso grupo de pesquisa já havia realizado investigações teóricas das espécies SiB, AlSi e SiN [40-42]. A segunda motivação foi a necessidade de se obter mais dados espectroscópicos confiáveis que possam auxiliar na

identificação mais detalhada desta espécie em laboratório e eventualmente nos meios interestelar e circunstelar.

Apresentamos, nesta dissertação, portanto, uma caracterização espectroscópica rigorosa com um tratamento de alto nível de correlação eletrônica para a molécula SiP, fornecendo as curvas de energia potencial para todos os estados dupletos e quartetos que se correlacionam com os primeiros quatro canais de dissociação e também as funções momento de dipolo e de transição. A partir das curvas de energia potencial, para os estados ligados, calculamos as energias e funções de onda vibracionais, os momentos de dipolo médio para cada nível vibracional, bem como as constantes espectroscópicas vibracionais e rotacionais, além das probabilidades de emissões radiativas e tempos de vida radiativa.

1.1 Referências Bibliográficas

1. <http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>
2. R. W. WILSON, A. A. PENZIAS, K. B. JEFFERTS, M. KUTNER, P. THADDEUS, *Astrophys. J. Lett.*, **167**, L97 (1971).
3. L. E. SNYDER, D. BUHL, *Astrophys. J. Lett.*, **189**, L31 (1973).
4. H. OLOFSSON, M. LINDQVIST, L-A. NYMAN, A. WINNBERG, *Astron. Astrophys.*, **329**, 1059 (1988).
5. B. E. TURNER, *Astrophys. J. Lett.*, **388**, L35 (1992).
6. J. CERNICARO, C. A. GOTTLIEB, M. GUELIN, P. THADDEUS, J. M. VRTILEK, *Astrophys. J. Lett.*, **341**, L25 (1989).
7. C. R. BRAZIER, L. C. O'BRIEN, P. F. BERNATH, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7384 (1989).
8. M. EBBEN, M. DRABELLS, J. J. TER MEULEN, *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 404 (1991).
9. T. J. BUTENHOFF, E. A. ROHLFING, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3939 (1991).
10. M. MORRIS, W. GILMORE, P. PALMER, B. E. TURNER, B. ZUCKERMAN, *Astrophys. J. Lett.*, **199**, L47 (1975).
11. J. CERNICARO, M. GUELIN, C. KAHANE, *Astron. Astrophys. Suppl.*, **142**, 181 (2000).
12. J. H. BIEGING, NGUYEN-QUANG-RIEU, *Astrophys. J. Lett.*, **343**, L25 (1989).
13. A. E. GLASSGOLD, G. A. MAMON, 1992, *Chemistry and Spectroscopy of Interstellar Molecules*, edited by D. K. Bohme, E. Herbst, N. Kaifu, and S. Saito (Tokyo: University of Tokyo Press) p. 261.
14. P. W. MERRILL, *Publ. Astron. Soc. Pacif.*, **38**, 175 (1926); R. F. SANFORD, *Publ. Astron. Soc. Pacif.*, **38**, 177 (1926).

15. B. KLEMAN, *Astrophys. J.*, **123**, 162 (1956).
16. D. L. MICHALOPOULOS, M. E. GEUSIC, P. R. R. LANGRIDGE-SMITH, R. E. SMALLEY, J. *Chem. Phys.*, **80**, 3556 (1984).
17. P. THADDEUS, S. E. CUMMINS, R. A. LINKE, *Astrophys. J. Lett.*, **283**, L45 (1984).
18. C. A. GOTTLIEB, J. M. VRTILEK, P. THADDEUS, *Astrophys. J. Lett.*, **343**, L29 (1989).
19. I. B. D. NIELSEN, W. D. ALLEN, A. G. CSASZAR, H. F. SCHAEFER III, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1195 (1997).
20. J. CERNICHARO, M. GUELIN, C. KAHANE, *Astron. Astrophys. Suppl.*, **142**, 181 (2000).
21. A. J. APPONI, M. C. MCCARTHY, C. A. GOTTLIEB, P. THADDEUS, *Astrophys. J. Lett.*, **516**, L103 (1999).
22. M. C. MCCARTHY, A. J. APPONI, P. THADDEUS, *J. Chem. Phys.*, **110**, 10645 (1999).
23. M. OHISHI, N. KAIFU, K. KAWAGUCHI, A. MURAKAMI, S. SAITO, S. YAMAMOTO, S. I. ISHIKAWA, Y. FUJITA, Y. SHIRATORI, W. M. IRVINE, *Astrophys. J. Lett.*, **345**, L83 (1989).
24. D. M. GOLDHABER, A. L. BETZ, *Astrophys. J.*, **279**, L55 (1984).
25. M. GUÉLIN, S. MULLER, J. CERNICHARO, A. J. APPONI, M. C. MCCARTHY, C. A. GOTTLIEB, P. THADDEUS, *Astron. Astrophys.*, **363**, L9 (2000).
26. M. GUÉLIN, a ser publicado.
27. B. E. TURNER, J. BALLY, *Astrophys. J.*, **321**, L75 (1987).
28. L. M. ZIURYS, *Astrophys. J.*, **321**, L81 (1987).
29. M. GUÉLIN, J. CERNICHARO, G. PAUBERT, B. E. TURNER, *Astron. Astrophys.*, **230**, L9 (1990).
30. H. E. MATTHEWS, P. A. FELDMAN, P. F. BERNATH, *Astrophys. J.*, **312**, 358 (1987).

31. P. J. BRUNA, H. DOHMANN, J. ANGLADA, V. KRUMBACH, S. D. PEYERIMHOFF, R. J. BUENKER, *Mol. Phys.*, **93**, 309 (1983).
32. P. J. BRUNA, H. DOHMANN, S. D. PEYERIMHOFF, *Canadian J. Phys.*, **62**, 1508 (1984).
33. A. D. MCLEAN, B. LIU, G. S. CHANDLER, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8459 (1992).
34. A. BOLDYREV, J. SIMONS, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6149 (1993).
35. A. BOLDYREV, N. GONZALES, J. SIMONS, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9931 (1994).
36. P. O. WIDMARK, B. J. PERSSON, B. ROOS, *Theoret. Chim. Acta*, **79**, 419 (1991).
37. F. R. ORNELLAS, C. M. ANDREAZZA, A. A. DE ALMEIDA, *Astrophys. J.*, **538**, 675 (2000).
38. F. R. ORNELLAS, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 420 (2001).
39. Z. JAKUBEK, S. G. NAKHATE, B. SIMARD, *J. Chem. Phys.*, **116**, 6513 (2002).
40. F. R. ORNELLAS, S. IWATA, *J. Chem. Phys.*, **107**, 6782 (1997).
41. F. R. ORNELLAS, S. IWATA, *Chem. Phys.*, **232**, 95 (1998).
42. A. C. BORIN, *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 80 (1996).

II. Fundamentos Teóricos

Em mecânica quântica, compreender a estrutura eletrônica de átomos ou moléculas implica na resolução da equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$. Sua solução nos permite caracterizar energeticamente um dado sistema através do autovalor E (energia) e, através da função de onda Ψ , determinar várias de suas propriedades. A dificuldade de resolução dessa equação dependerá da complexidade do Hamiltoniano, que contém contribuições das energias cinéticas dos núcleos, dos elétrons e, também, da interação eletrostática entre os constituintes do sistema a ser estudado, ou seja o(s) núcleo(s) e os elétrons, além de outras interações de menor contribuição.

Para os propósitos deste trabalho, trabalhamos com o Hamiltoniano não-relativístico, cujos termos principais são simbolizados na forma abaixo:

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (1)$$

Nesta expressão, T_e e T_n representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, V_{ee} é a energia potencial devido à interação elétron-elétron, V_{en} representa a energia potencial de interação elétron-núcleo e V_{nn} representa a interação núcleo-núcleo. Explicitamente, em unidades atômicas, para um sistema de N elétrons e M núcleos esses termos são escritos como:

$$T_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2)$$

$$T_n = -\sum_a^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 \quad (3)$$

$$V_{ne} = -\sum_{i,a} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \quad (4)$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5)$$

$$V_{nm} = \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{\left| \vec{R}_a - \vec{R}_b \right|} \quad (6)$$

onde, $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_a$ representam os vetores posição do elétron i e do núcleo a relativamente a um sistema de coordenadas fixo no centro de massa do sistema. [1]

II.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A complexidade da resolução da equação de Schrödinger com o Hamiltoniano acima nos obriga a recorrer à chamada aproximação de Born-Oppenheimer [1-4]. Nessa aproximação, supomos que a função de onda para um sistema molecular pode ser escrita como um produto de uma função eletrônica $\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$, dependente parametricamente das coordenadas nucleares, e de uma função nuclear $\Psi_{\text{nuclear}}(\vec{R})$,

$$\Psi_{\text{Total}}(\vec{r}; \vec{R}) = \Psi_{\text{elet}}(\vec{r}; \vec{R}) \Psi_{\text{nuclear}}(\vec{R}) \quad (7)$$

onde $\vec{R}$ simboliza o conjunto das coordenadas nucleares e $\vec{r}$ simboliza o conjunto de coordenadas eletrônicas.

Na prática, a substituição de (7) em (1) implica em resolver, separadamente, uma equação para o movimento eletrônico e outra para o nuclear. No caso de uma molécula diatômica, resolve-se a equação eletrônica abaixo para várias posições fixas dos núcleos obtendo-se, dessa forma, a energia eletrônica em função da distância internuclear,

$$[T_e + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee}] \Psi_{\text{elet}}(\vec{r}; \vec{R}) = E(\vec{R}) \Psi_{\text{elet}}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (8)$$

que, permite obter a chamada curva de energia potencial, $E(\vec{R})$. Uma vez conhecida a função $E(\vec{R})$, considerando a enorme diferença de massa entre núcleos e elétrons, ela pode ser usada como o potencial no qual os núcleos se movem, permitindo dessa forma a resolução da equação: