UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ANTONIO RICARDO BELINASSI

Estudo da Estrutura, Ligação, Termoquímica e
Espectroscopia dos Sistemas SeI e $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$

Versão original da Dissertação

Data de Depósito na SPG:
São Paulo
07/06/2017

ANTONIO RICARDO BELINASSI

**Estudo da Estrutura, Ligação, Termoquímica e
Espectroscopia dos Sistemas SeI e $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Ornellas

2017

São Paulo

À minha esposa Mônica

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à minha esposa Mônica, pelo amor e companheirismo por todos esses anos.

Aos meus pais, irmãs e toda minha família pela motivação e apoio.

Meu imenso agradecimento ao Prof. Dr. Fernando R. Ornellas pela sua orientação, análise e discussão das saídas dos cálculos, sempre acompanhadas de uma boa dose de café. Agradeço-lhe também, pelos ensinamentos, pela atenção, inspiração e amizade.

Aos colegas de laboratório, Antonio, Gabriel, João, Levi, Matheus, Paulo e Tiago, pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos amigos Gustavo, Henrique, Jéssica, Luis, Marcelo e Verônica pelo apoio e convivência neste período.

Aos amigos e colegas de longas datas, Adams, André Luiz (“Peixe”), André e Bruno Roma, Caco, Eurico, Gustavo Lopes, Leandro Pessin, Pablo A. Fuentes, Paulo e Victor pela amizade e memórias que serão sempre lembradas.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química (IQ-SP) e do departamento de Química da FFCL-RP da Universidade de São Paulo que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação e para esta Dissertação.

Aos professores participantes da banca examinadora, pela disponibilidade e pelas contribuições para esta Dissertação.

Às agências de fomento, CNPq pela bolsa de Mestrado, FAPESP e CAPES por outras formas de incentivo, mesmo que indiretas.

“— O que significa isso?

É a pergunta exata, e a exata escolha de palavras que vem sendo posta na atmosfera por uma incrível variedade de homens, desde que a humanidade foi inventada.”

(Isaac Asimov)

Resumo

Belinassi, A.R. **Estudo da Estrutura, Ligação, Termoquímica e Espectroscopia dos Sistemas SeI e $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$** . 2017. 89p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Novas espécies moleculares HSeI e HSe presentes na superfície de energia potencial (SEP) singlete $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$, como também a molécula diatômica monoiodeto de selênio (SeI), foram investigadas teoricamente em alto nível de teoria, CCSD(T)/CBS e SA-CASSCF/MRCI, respectivamente, pela primeira vez na literatura. Todos estados eletrônicos dupletos e quartetos ($\Lambda+S$) que se correlacionam com os três primeiros canais de dissociação da molécula SeI, assim como os estados Ω associados, fornecem resultados confiáveis para ajudar a entender a falta de dados experimentais de transições eletrônicas e no planejamento experimental para a determinação de parâmetros espectroscópicos. Ainda sobre este sistema, as probabilidades de transições foram calculadas para as transições $X_2 - X_1$, $A_1 - X_1$, $A_2 - X_1$, e $A_2 - X_2$, originadas pela transição proibida por *spin* $1^4\Sigma^- - X^2\Pi$, e os correspondentes tempos de vida radiativa obtidos.

Os aspectos energéticos, estruturais e espectroscópicos associados aos estados estacionários na SEP $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$ também foram caracterizados, assim como determinados os calores de formação dos isômeros. Os cálculos foram realizados com uma série de conjuntos de funções de base atômicas consistentes na correlação (aug-cc-pVnZ-PP, $n = \text{D}, \text{T}, \text{Q}$ e 5) e os resultados extrapolados no limite de base completa (CBS). Contribuições de efeitos de correlação caroço-valência na função de onda e de anarmonicidade nas frequências vibracionais também foram explorados, fornecendo uma fonte de dados bastante confiáveis para estas espécies químicas ainda desconhecidas. O isômero HSeI é mais estável em relação ao HSe em $42,04 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estes dois isômeros estão separados por uma barreira ($\Delta G^\#$) de $52,35 \text{ kcal mol}^{-1}$. Correções devido aos efeitos de acoplamento spin-órbita e de relativísticos escalares também foram considerados na obtenção das energias de atomizações. Para o SeI, estimamos valores de calores de formação ($\Delta_f H$) de $36,87$ e $35,16 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 0 K e a $298,15 \text{ K}$; para o HSeI, obtivemos $18,25$ e $16,72 \text{ kcal mol}^{-1}$,

respectivamente.

De modo geral, esperamos que a confiabilidade dos resultados presentes neste trabalho possa servir como um excelente guia para espectroscopistas na busca e caracterização dessas espécies químicas ainda desconhecidas experimentalmente.

Palavras-chave: Físico-Química, Química Quântica, Química Atmosférica, Calcogênio-Halogênio, Espectroscopia Molecular, Termoquímica.

Abstract

Belinassi, A.R. **Study of Structure, Chemical Bond, Thermochemical and Spectroscopy of the Systems SeI and $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$** . 2017. 89p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

New molecular species HSeI and HISE lying on the $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$ potencial energy surface (PES) as well as the diatomic molecule selenium monoiodide (SeI) were investigated theoretically for the first time at a high level of theory, CCSD(T)/CBS and SA-CASSCF/MRCI, respectively. The overall picture of all doublet and quartet ($\Lambda+S$) states correlating with the three lowest dissociation channels of the SeI and the associated Ω states provide reliable results to help understand the lack of experimental data on its transitions and to plan the investigation and determination of spectroscopic parameters. Transition probabilities were computed for the transitions $X_2 - X_1$, $A_1 - X_1$, $A_2 - X_1$, and $A_2 - X_2$, originated from the spin-forbidden $1^4\Sigma^- - X\ ^2\Pi$ system, and the corresponding radiative lifetimes evaluated.

The energetic, structural and spectroscopic aspects associated with the stationary points and transition state in the PES $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$ were also characterized, as well as the heat of formation of the isomers. Computations were carried out with the series correlation consistent basis sets (aug-cc-pVnZ-PP) and the results extrapolated to the complete basis set limit. Accounting for core-valence correlation into the wavefunction, and of anharmonic effects on the vibrational frequencies were also explored, making the results of the structural, energetic, and vibrational properties a very reliable source of data for these yet unknown species. The isomer HSeI turned out to be more stable by 42.04 kcal mol⁻¹ than HISE. These two isomers are separated by a barrier ($\Delta G^\#$) of 52.35 kcal mol⁻¹. Corrections arising from spin-orbit and scalar relativistic effects were also considered in the evaluation of atomization energies. For SeI, we estimate $\Delta_f H$ values of 36.87 and 35.16 kcal mol⁻¹ at 0 K and 298.15 K; for HSeI, we had 18.25 and 16.72 kcal mol⁻¹, respectively.

In general, we hope that the reliability of the results present in this work can serve as

an excellent guide for spectroscopists in the search and characterization of these chemical species still unknown experimentally.

Keywords: Physical Chemistry, Quantum Chemistry, Atmospheric Chemistry, Chalcogen-Halogen, Molecular Spectroscopy, Thermochemistry.

Lista de Figuras

3.1	Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dupletos e quartetos ($\Lambda+S$) da molécula de SeI.	51
3.2	Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dupletos e quartetos Ω da molécula de SeI.	53
3.3	Curvas de momento de dipolo para os estados eletrônicos dupletos e quartetos $\Lambda+S$ da molécula de SeI.	56
3.4	Funções do momento de dipolo de transição para transições paralelas (direita) e perpendiculares (esquerda) para os estados Ω da molécula de SeI .	57
3.5	Perfil energético (kcal mol^{-1}) e parâmetros geométricos otimizados ($\text{\AA},^\circ$) calculados em nível CCSD(T)/CBS, com inclusão de correções spin-órbita e da energia do ponto zero (EPZ).	62

Lista de Tabelas

3.1	Estados eletrônicos da molécula SeI, canais de dissociação e energia no limite de dissociação.	46
3.2	Estados eletrônicos Ω da molécula SeI, seus canais de dissociação e energia de separação no limite de dissociação.	52
3.3	Energia de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), energias de dissociação (cm^{-1}), energias do ponto-zero e constantes vibracionais e rotacionais (todas em cm^{-1}) para a molécula de SeI.	54
3.4	Convergência dos parâmetros espectroscópicos (em a_0 e cm^{-1}) para a série do conjunto de bases aug-cc-pwCV n Z-PP ($n = \text{T, Q, 5}$) para a correlação de elétrons de valência e caroço-valência pelo método RCCSD(T) para o estado fundamental do SeI. Resultados extrapolados foram obtidos através das fórmulas CBS1 e CBS2 (eq. 3.2).	55
3.5	Fatores de Franck-Condon (Q), coeficientes de Einstein (A, em s^{-1}) para emissão radiativa e tempos de vida radiativa (τ_0 , em s) para transições do estado excitado ($v' = 0$) para os estados X_1 e X_2 do SeI.	58
3.6	Composição (em %) dos estados Ω do SeI de mais baixa energia em termos dos estados $\Lambda + \text{S}$ na distância de equilíbrio.	59
3.7	Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ (em cm^{-1}) para os estados Ω da molécula de SeI.	59
3.8	Energias totais CCSD(T) das espécies H, I, Se, SeH, SeI, HSeI, HISe, e do estado de transição (HSeI $\rightarrow$ HISe) em unidades atômicas (u.a.); demais contribuições (em kcal mol^{-1}) de efeitos de correlação caroço-valência, relativístico escalar (RE), acoplamento spin-órbita (SO) e energia do ponto zero (EPZ) para a determinação da energia de atomização de HSeI.	63

3.9	Entalpia e energia de Gibbs (em u.a.) a 298,15 K, e energias do ponto zero (EPZ) em kcal mol ⁻¹ para os estados estacionários na SEP ¹ [H, Se, I]. . . .	65
3.10	Parâmetros estruturais (Å, °) e frequências vibracionais (cm ⁻¹) para as moléculas HSeI, HSe, e o estado de transição associado (ET).	68

Lista de Abreviaturas e Siglas

aug-cc-pVnZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple Zeta</i>
CASSCF	Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>)
CBS	Conjunto de Base Completa (<i>Complete Basis Set</i>)
cc	Consistente na Correlação (<i>Correlation Consistent</i>)
CCSD	<i>Coupled-cluster</i> com Excitações Simples e Duplas
CCSD(T)	CCSD com Estimativa Perturbativa de Triplas Conectadas
cc-pwcVnZ-PP	<i>Pseudopotential weighted Core-Valence n-tuple Zeta</i>
CI	Interação de Configurações (<i>Configuration Interaction</i>)
CISD	Interação de Configurações com Excitações Simples e Duplas (<i>Configuration Interaction Including Single and Double Eletronic Excitations</i>)
CSF	Função de Configuração de Estado (<i>Configuration State Function</i>)
CV	Caroço-Valência (<i>Core-Valence</i>)
ECP	Potencial de Caroço Efetivo (<i>Effective Core Potencial</i>)
GTO	Orbital do Tipo Gaussiano (<i>Gaussian Type Orbital</i>)
HF	Hartree-Fock
MCSCF	Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (<i>Multiconfigurational Self-consistent Field</i>)
MRCI	Interação de Configurações Multirreferências (<i>Multireference Configuration Interaction</i>)
MRCI+Q	MRCI com correção de Davidson
ROHF	HF Restrito de Camada Aberta (<i>Restricted Open Shell HF</i>)
SA-CASSCF	CASSCF com Média sobre os Estados (<i>State Average CASSCF</i>)
SCF	Campo Autoconsistente (<i>Self-consistent Filed</i>)
SEP	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
SO	Spin-órbita
STO	Orbital do Tipo Slater (<i>Slater Type Orbital</i>)

Sumário

1	Introdução	15
2	Fundamentos Teóricos	19
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	20
2.2	O Método de Hartree-Fock e a Energia de Correlação Eletrônica	22
2.3	Conjuntos de Funções de Base	26
2.4	Métodos Multiconfiguracionais de Estrutura Eletrônica	30
2.4.1	O Método Interação de Configurações	31
2.4.2	O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional	34
2.4.3	O Método Interação de Configurações Multirreferências	36
2.5	O Método <i>Cloupled-cluster</i>	36
2.6	Efeitos Relativísticos	39
2.7	Vibração em Moléculas Diatômicas	41
3	Resultados e Discussões	45
3.1	Monoiodeto de Selênio - SeI	45
3.1.1	Abordagem Teórica-Computacional	46
3.1.2	Caracterização Estrutural e Espectroscópica	50
3.2	Monoiodeto de Selênio Monohidrogenado	60
3.2.1	Metodologia Computacional	60
3.2.2	Descrição Energética	61
3.2.3	Calores de Formação do HSeI e SeI	66
3.2.4	Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais	67
4	Conclusão	73

Referências Bibliográficas	75
----------------------------	----

Súmula Curricular	87
-------------------	----

Capítulo 1

Introdução

Processos físicos que ocorrem na superfície terrestre como emissões e dispersões, e reatividades de substâncias químicas de origem antropogênica, biogênica ou geológica podem impactar de forma significativa a estratosfera e vice-versa. A compreensão de processos químicos atmosféricos é baseada em estudos de poluição do ar através de fontes naturais e antropogênicas, incluindo seus impactos na saúde e meio ambiente [1].

Espécies químicas contendo oxigênio e halogênios (XO e $HO-X$ com $X = F, Cl, Br$ e I) são substâncias bastante conhecidas na literatura devido a suas participações em ciclos químicos que levam à destruição catalítica do ozônio na troposfera e estratosfera onde são fotodissociadas pela radiação ultravioleta solar. O papel de reservatório temporário dessas espécies é central no entendimento dos mecanismos reativos destes ciclos catalíticos e tem recebido considerável atenção na literatura [2–10].

Motivado por analogias com a série de compostos oxigenados, nosso grupo vem investigando uma série de espécies enxofre-halogênio e selênio-halogênio com atenção especial no conjunto de estados eletrônicos que se correlacionam com os canais de dissociação mais baixos. Nestes estudos, não apenas radicais diatômicos, como SCl e SBr [11,12], mas também as superfícies de energia potencial (SEP) de triatômicas formadas pela adição de um átomo de hidrogênio ($[H,S,X]$ e $[H,Se,X]$ com $X = F, Cl$ e Br) têm sido investigadas utilizando métodos *ab initio* com foco na estrutura, estabilidade, espectroscopia e termoquímica [13–19]. Nesse contexto, o grupo mostrou que em regiões de elevada atividade vulcânica, a molécula triatômica $HSCl$ pode ser gerada através da reação entre o

radical HS com Cl_2 , ou ainda com o radical Cl, relativamente abundantes na estratosfera e, desta forma, desempenhar um importante papel na química atmosférica similar ao sistema isovalente HOCl [20].

Para os elementos mais pesados do grupo dos calcogênios, resultados são mais abundantes para TeX do que para o SeX. Estudos experimentais dos sistemas TeX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) foram publicados por Oldershaw e Robinson [21,22], e por Fink e colaboradores [23,24]. Resultados teóricos sobre os estados eletrônicos e transições foram apresentados para a espécie TeF [25], e para as espécies TeCl, TeBr, e TeI por Rai e colaboradores [26].

Em relação ao selênio, que também pode gerar compostos voláteis na atmosfera [27], várias espécies também foram alvo de investigação em nosso grupo como uma extensão natural da série calcogênios-halogênios. Radicais diatômicos, como SeF e SeCl, foram estudados e caracterizados através de curvas de energia potencial para vários estados eletrônicos e de constantes espectrocópicas de vibração e rotação, juntamente com probabilidades de transições e tempos de vida radiativa [28,29]. Experimentalmente, a formação de SeF foi investigada numa reação de quimioluminescência entre o selênio e o flúor [30], enquanto que o espectro observado em um experimento de fotólise do SeCl_2 em presença de argônio foi atribuído ao radical SeCl [31]; um espectro de absorção também foi publicado para o SeBr [22]. No melhor de nosso conhecimento, o único trabalho teórico sobre o SeBr publicou dados espectrocópicos para o estado fundamental e uma análise da ligação química nas moléculas diatômicas da série calcogênios-halogênios [32], e a obtenção do calor de formação do SeBr [19].

No contexto de sistemas triatômicos, estudos da reação entre o seleneto de hidrogênio (H_2Se) e átomos de cloro em um experimento de luz intermitente contendo uma mistura de H_2Se , gás cloro (Cl_2), e gás hélio (He), numa tentativa de bombear um potencial laser químico de HCl [33,34], indicou que um dos possíveis produtos formados foi a molécula triatômica HSeCl, uma espécie desconhecida na literatura. Fato que contrasta com a existência de bastante dados experimentais sobre moléculas bem conhecidas e relacionadas como SeH_2 e SeCl_2 [35,36]. A investigação teórica da superfície $^1[\text{H},\text{Se},\text{Cl}]$ foi realizada em nosso grupo e nela foram caracterizados o perfil energético dos estados estacionários

presentes nessa SEP, como também, os canais de dissociação correlacionados com os dois possíveis isômeros [18]. Em nossa busca, dados experimentais ou estudos teóricos sobre a superfície de energia potencial singlete $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$ não foram encontrados na literatura, embora cálculos teóricos da molécula SeI_2 [37] e um valor experimental para a distância de ligação SeI na espécie SeI_3^+ [38] tenham sido publicados.

Neste trabalho, a proposta principal é estender estes estudos anteriores de forma a incluir também a espécie diatômica SeI e o sistema triatômico $[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$. Considerando o número atômico elevado dos átomos envolvidos nesses sistemas, um cuidado especial deve ser tomado para a inclusão de efeitos de acoplamento spin-órbita na determinação de quantidades energéticas. Pretende-se, portanto, obter uma visão geral desses compostos quantificando não apenas aspectos energéticos como estabilidade relativa, barreiras de interconversão, energias de dissociação e, também, uma melhor compreensão da ligação química.

Com os resultados aqui apresentados para ambos sistemas, diatômico (SeI) e triatômico ($^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$), obtidos através da caracterização da estrutura eletrônica e da superfície de energia potencial, juntamente com os resultados já conhecidos para sistemas diatômicos contendo calcogênio e halogênio e seus derivados triatômicos contendo hidrogênio, este estudo irá certamente contribuir para nosso melhor entendimento de reações envolvendo halogênios e calcogênios em diferentes ambientes químicos e, certamente, como um guia na busca e caracterização experimental dessas espécies.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

O ramo da Química em que se emprega metodologias matemáticas combinadas com as leis fundamentais da Mecânica Quântica para estudar processos de interesse químico é a Química Quântica. Por sua vez, esta tem a finalidade de descrever, explicar e prever propriedades físico-químicas de sistemas atômicos e moleculares.

A equação fundamental da descrição mecânico-quântica desses sistemas é a equação de Schrödinger (2.1). As soluções desta equação são chamadas *funções de onda* e nos permitem obter quaisquer propriedades de um determinado sistema quântico [39]. A equação de Schrödinger, apresentada como um problema de autovalores e em sua forma independente do tempo, é escrita simbolicamente como,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

em que $\hat{H}$ é conhecido como operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda e E é a energia do sistema. Os únicos sistemas que permitem a resolução exata são os formados por uma ou duas partículas. Para os demais (n -partículas), soluções numéricas de elevada acurácia podem ser obtidas com alto número de operações matemáticas realizadas por computadores. Com esse foco, este capítulo apresenta de forma sucinta alguns dos métodos modernos de estrutura eletrônica e aproximações necessárias para se obter resultados confiáveis de sistema multieletrônicos e que foram aplicados na investigação das espécies químicas deste trabalho.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para utilizar a mecânica quântica no tratamento de moléculas é necessário separar os movimentos eletrônico e nuclear dividindo o problema em um conjunto de partículas que se movimentam rapidamente (elétrons) e o outro das partículas que se movimentam lentamente (núcleos). O objetivo da separação é obter uma equação para o movimento eletrônico em que as coordenadas nucleares podem ser tratadas como fixas e, assim, resolver a equação de onda somente para elétrons. Em seguida, utiliza-se os valores de energia eletrônica para vários arranjos nucleares como um potencial no qual os núcleos se movem para resolver o problema do movimento nuclear. Esse tratamento é conhecido como *aproximação de Born-Oppenheimer* e é central na química quântica [40].

Sendo $\vec{R}$ as coordenadas nucleares e $\vec{r}$ as coordenadas eletrônicas para um sistema composto de núcleos e elétrons e negligenciando efeitos relativísticos, a equação de Schrödinger é escrita como,

$$\hat{H}_{total}\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{total}\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

em que o Hamiltoniano contém os operadores de energia cinética, $\hat{T}$, e de energia potencial, $\hat{V}$, de todos os elétrons e núcleos e pode ser simbolicamente escrito como

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{N,N} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{N,el} + \hat{V}_{N,N} \quad (2.3)$$

Nessa expressão, $\hat{V}_{el,el}$ é o operador associado à energia potencial de repulsão eletrônica, $\hat{V}_{N,el}$ é o operador associado à energia potencial de atração elétrons-núcleos e $\hat{V}_{N,N}$ é o operador associado à energia potencial de repulsão nuclear. A dificuldade de se resolver a equação de Schrödinger para um sistema composto de núcleos e elétrons reside na complexidade do operador Hamiltoniano que reescrevemos como,

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N \quad (2.4)$$

em que $\hat{H}_{el}$ é o operador Hamiltoniano eletrônico dado por,

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{N,el} + \hat{V}_{el,el} + V_{N,N} \quad (2.5)$$

ou explicitamente escrito como,

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_{el}} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2.6)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer, essencialmente, faz com que o Hamiltoniano de um sistema de núcleos e elétrons seja simplificado e permita a separação entre a função de onda nuclear e função de onda eletrônica. Nesse contexto, a função de onda total é expressa como o produto abaixo,

$$\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_{el}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.7)$$

Aplicando o operador Hamiltoniano eletrônico (2.5) à esquerda da função de onda eletrônica,

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

a energia eletrônica obtida será dependente parametricamente das coordenadas nucleares $\vec{R}$. Essa aproximação corresponde a desprezar o acoplamento entre ambos movimentos, nuclear e eletrônico. O conjunto de energias obtidas para cada configuração nuclear fornece a *Superfície de Energia Potencial* (SEP), que corresponde ao potencial no qual os núcleos se movem.

Uma vez conhecido o potencial no qual os núcleos estão submetidos através da resolução da equação (2.8), resolve-se a equação de Schrödinger para o movimento nuclear

$$[\hat{T}_{N,N} + E_{el}(\vec{R})] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (2.9)$$

Com a resolução da equação (2.9) é possível obter informações a respeito do movimento vibracional e rotacional de um determinado sistema químico e, portanto, conhecer suas

propriedades espectrocópicas.

A seguir, apresentaremos de forma sucinta os principais métodos de cálculos de estrutura eletrônica, cujo objetivo principal é a resolução da equação de Schödinger eletrônica para sistemas atômicos e moleculares.

2.2 O Método de Hartree-Fock e a Energia de Correlação Eletrônica

O método do Campo Autoconsistente (*Self-consistent Field* - *SCF*) ou método de Hartree-Fock (HF) é o ponto de partida para o desenvolvimento das demais metodologias acuradas que incluem os chamados efeitos de correlação eletrônica, dos quais falaremos mais abaixo. Esta será uma descrição necessariamente concisa, em que são consideradas algumas das principais idéias que sustentam esta aproximação e, portanto, tem como referência livros textos específicos de Química Quântica [41–43].

Dado que o operador Hamiltoniano é escrito pela equação (2.5), em que estão consideradas a aproximação de Born-Oppenheimer e a ausência de efeitos relativísticos, deve-se determinar as autofunções do Hamiltoniano eletrônico através da resolução da equação de Schrödinger eletrônica (eq. 2.8).

Como os efeitos relativísticos estão ignorados, pode-se introduzir de forma *ad hoc* o momento angular intrínscio do elétron (*spin*). Neste caso, as funções correspondentes aos dois possíveis estados desse momento angular são simbolizadas por $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, cujas projeções em um dos eixos do espaço são $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente, e ω é a variável de *spin*. Ambas funções cumprem as condições de ortonormalidade,

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle\beta|\beta\rangle = 1 \\ \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle = 0\end{aligned}\tag{2.10}$$

em que a notação *bra-ket* de Dirac foi utilizada. Desta maneira, o elétron é representado por uma função de onda de quatro coordenadas, as três variáveis espaciais (x , y e z) e também a de *spin* (ω). Ao final, esta função é chamada de *spin-orbital* e pode ser escrita

como:

$$\phi(x, y, z, \omega) = \begin{cases} \psi(x, y, z)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(x, y, z)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.11)$$

que é o produto entre as partes espacial e de *spin*. Outro aspecto que envolve a natureza de um sistema de N -elétrons é o princípio da antissimetria [44]. Desde os primórdios da mecânica quântica, sabe-se que a função de onda de um sistema de N -partículas idênticas deve ser antissimétrica com relação a troca de coordenadas espaciais e de *spin* de duas delas caso o momento angular de *spin* seja semi-inteiro; e deve ser simétrica na troca de coordenadas, caso o momento angular de *spin* seja 0 ou um inteiro. Como elétrons são partículas de *spin* semi-inteiro, esta exigência significa que (para $i \neq j$),

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.12)$$

em que $\mathbf{x}_i$ corresponde ao conjunto de variáveis do elétron i (espaciais e de *spin*). A antissimetria de uma função de onda multieletrônica é convenientemente escrita através de um determinante. Este fato é assegurado pela importante propriedade de determinantes que afirma que a simples troca de quaisquer duas linhas (ou colunas), o determinante tem seu sinal invertido. Dessa forma, uma função de onda multieletrônica determinantal pode ser representada por:

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

que é o chamado determinante de Slater, em que $(N!)^{-1/2}$ é a constante de normalização e $\{\phi_i\}$ é uma base ortonormal de *spin-orbitais*. Trocar as coordenadas de dois elétrons corresponde à troca de duas linhas no determinante de Slater, mudando seu sinal. Se por

outro lado, dois elétrons de mesmo componente de *spin* estão associados ao mesmo *spin-orbital*, isso corresponde a duas colunas iguais, o que leva o determinante a zero (princípio da exclusão de Pauli).

A função de onda eletrônica mais simples que pode descrever o estado fundamental de um sistema de N -elétrons é aquela descrita por um único determinante de Slater. Aproximando a função de onda dessa forma, a essência do método HF-SCF é determinar variacionalmente o melhor conjunto de *spin-orbitais* para descrever o sistema. Para um sistema aproximado por um único determinante de Slater, a energia eletrônica é dada por:

$$E_0[\{\phi\}] = \langle \Phi_{el} | \hat{H}_{el} | \Phi_{el} \rangle = \sum_a^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \quad (2.14)$$

nessa expressão,

$$\langle a | \hat{h} | a \rangle = \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle \quad (2.15)$$

em que, $\hat{h}$ é o operador Hamiltoniano de um elétron, escrito como:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (2.16)$$

o qual atua no i -ésimo elétron. Na equação (2.14), $\langle ab | ab \rangle$ e $\langle ab | ba \rangle$ são termos conhecidos como integrais de Coulomb e de Troca, respectivamente dados por:

$$\langle ab | ab \rangle = \left\langle \phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (2.17)$$

$$\langle ab | ba \rangle = \left\langle \phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b(\mathbf{x}_1) \phi_a(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (2.18)$$

Dessa forma, deve-se minimizar a energia através de procedimento variacional sob a restrição de que os *spin-orbitais* permaneçam ortonormais. Isto é realizado utilizando-se a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [42], que leva a um conjunto de equações de autovalores denominadas de *equações de Hartree-Fock*:

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i)\phi_a(\mathbf{x}_i) = \epsilon_a\phi_a(\mathbf{x}_i) \quad (2.19)$$

em que $\hat{F}$ é um operador de um-elétron chamado de *operador de Fock*, definido como

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i) = \hat{h}_i(\mathbf{x}_i) + \sum_b^N \left[\hat{J}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_i) \right] \quad (2.20)$$

em que $\hat{J}_b$ e $\hat{K}_b$ são os operadores de Coulomb e de Troca, respectivamente, definidos pelos seus efeitos quando operam em uma função *spin-orbital* $\phi_a(\mathbf{x}_i)$,

$$\hat{J}_b(\mathbf{x}_i)|\phi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = \left\langle \phi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_b(\mathbf{x}_j) \right\rangle |\phi_a(\mathbf{x}_i)\rangle \quad (2.21)$$

$$\hat{K}_b(\mathbf{x}_i)|\phi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = \left\langle \phi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_a(\mathbf{x}_j) \right\rangle |\phi_b(\mathbf{x}_i)\rangle \quad (2.22)$$

e ϵ_a na equação (2.19) é a energia do *spin-orbital* ϕ_a . Enquanto (eq. 2.19) é escrita aparentemente como uma equação linear de autovalores, no entanto, é melhor caracterizada como uma equação de pseudo-autovalores devido à dependência funcional do operador de Fock nos operadores de Coulomb e de Troca. Assim, as equações de Hartree-Fock são equações não-lineares e devem ser resolvidas por procedimento iterativo.

A aproximação da função de onda de um sistema molecular através de um único determinante de Slater embute em si também uma limitação do método de HF. A essência do método é transformar o problema multieletrônico de N -elétrons para um-elétron, no qual a repulsão elétron-elétron é tratada através de um potencial efetivo médio. Porém, o movimento eletrônico ocorre de uma forma correlacionada e essas interações instantâneas não são devidamente descritas no método HF. Em vista disso, define-se *energia de correlação* (E_{corr}) como a diferença entre a energia não-relativística exata e a energia Hartree-Fock (não-relativística):

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.23)$$

O principal objetivo dos métodos *ab initio* conhecidos como pós-Hartree-Fock é re-

cuperar grande parte da energia de correlação eletrônica para se obter uma descrição mais acurada de processos envolvendo sistemas atômicos e moleculares. Nas próximas seções serão apresentados métodos rigorosos para a descrição da estrutura eletrônica, como *coupled-cluster* e multiconfiguracionais, os quais são utilizados nesta Dissertação.

2.3 Conjuntos de Funções de Base

Os métodos de estrutura eletrônica iniciam os cálculos com a escolha de um conjunto de funções de base, $\{\chi_s\}$, que são utilizadas para expressar os orbitais moleculares. Esse procedimento foi proposto por Roothaan em 1951 [45] e torna o cálculo das funções de onda SCF mais conveniente através da expansão da parte espacial dos orbitais moleculares, ϕ_i , numa combinação linear do conjunto das funções de base,

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (2.24)$$

em que c_{si} são os coeficientes de expansão determinados por procedimento iterativo. Estes conjuntos de funções estão disponíveis na literatura e nos programas de estrutura eletrônica em grande diversidade de tipos e tamanhos.

Teoricamente, a representação exata dos orbitais poderia ser obtida com um conjunto completo. Na prática, deve-se utilizar um número b finito de funções de base. Porém, se b é suficientemente grande e as funções χ_s são flexíveis o suficiente para descrever os orbitais, o erro na descrição desses orbitais pode ser desprezado.

Naturalmente, os orbitais de átomos hidrogenóides foram inicialmente utilizados como funções de base amplamente. Entretanto, devido a dificuldades práticas em seu uso, desenvolveu-se dois tipos principais de funções de base atômica. O primeiro, chamado de orbitais do tipo Slater (*Slater-type Orbitals* - STO), possui a seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{(n-1)} e^{-\zeta r} \quad (2.25)$$

em que N é a constante de normalização, ζ é um parâmetro ajustável e Y_l^m são funções harmônicas esféricas. Embora existam algumas similaridades com os orbitais hidrogenói-

des, a utilização de funções STO leva a integrais mais complicadas de serem calculadas, resultando em elevado tempo computacional. Para contornar esse problema, foi proposto o uso de funções do tipo gaussiana (*Gaussian-type Orbitals* - GTO) substituindo a exponencial da parte radial das funções STO por uma função exponencial do tipo gaussiana ($e^{-\alpha r^2}$). Esse segundo tipo de funções de base é dado por:

$$\chi_{n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = N r^{(2n-l-2)} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.26)$$

ou em coordenadas cartesianas:

$$\chi_{ijk}^{GTO}(x, y, z) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.27)$$

em que N é a constante de normalização, i , j e k são inteiros não-negativos e α é um expoente orbital positivo. Quando $i + j + k = 0$, a GTO possui simetria esférica s , 1 para p , e assim por diante.

A terminologia utilizada para descrever o conjunto de funções de base reflete o número de funções associadas a cada orbital. Base *mínima* consiste em um STO para cada orbital de caroço ou valência de cada átomo. Como os orbitais moleculares são bem descritos pelas funções STO, estas podem ser aproximadas por uma combinação linear de funções gaussianas (computacionalmente mais atraentes) como feito nas chamadas bases STO- k G. Mesmo que esta aproximação possa ser melhorada com o aumento do número de funções, o acréscimo no custo computacional não é compensado em precisão. Dessa forma, as bases do tipo STO- k G mais comuns são as STO-3G e STO-6G. Além do mais, como nos cálculos convencionais os expoentes das funções não são otimizados, as bases mínimas possuem pouca flexibilidade variacional e, portanto, pouca utilidade prática.

Os conjuntos de base podem ser melhorados se forem utilizadas mais de uma função por orbital atômico. Assim, uma base *dupla-zeta* (DZ) é obtida pela substituição de cada STO de uma base mínima por dois STOs, que diferem entre si pelos seus expoentes orbitais (ζ). Uma base do tipo *tripla-zeta* (TZ) substitui cada STO de uma base mínima por três STOs. O mesmo ocorre para *quádrupla-zeta* (QZ), *quíntupla-zeta* (5Z), e assim em

diante. Como os orbitais de valência estão envolvidos na formação das ligações químicas, na maior parte das vezes, só são adicionadas funções para descrever estes orbitais, o que leva às chamadas bases do tipo valência desdobrada (*split-valence*). Um exemplo destas bases é a chamada de 6-31G, que descreve os orbitais de valência com duas funções (uma composta pela combinação linear de três gaussianas), enquanto os orbitais do caroço são descritos por uma só função. Neste contexto, um conjunto de base do tipo *dupla-zeta de valência* (VDZ) utiliza dois STOs para cada orbital de valência, mas apenas um STO para cada orbital de caroço. Assim temos, *tripla-zeta de valência* (VTZ), etc, de acordo com o número de STOs usados para cada orbital de valência.

Na formação de um orbital molecular em uma ligação química, os orbitais atômicos de valência são distorcidos e seus centros de carga deslocados. Para permitir essa polarização, adiciona-se funções STOs cujos números quânticos l são maiores que os l 's dos orbitais da camada de valência. Essas bases são chamadas de conjunto de funções *polarizadas* (P). Por exemplo, a dupla-zeta polarizada (DZP) origina-se da adição na DZ de um conjunto de cinco (no caso de complexas) ou seis (no caso de cartesianas) funções $3d$ nos elementos do primeiro e segundo períodos e um conjunto de três funções $2p$ no átomo de hidrogênio.

Considerando as funções GTO, em vez de usar funções gaussianas individuais como funções de base, a prática corrente é tomar cada função de base como uma combinação linear normalizada de poucas gaussianas, de acordo com,

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (2.28)$$

em que g_u são gaussianas cartesianas normalizadas (2.27) com diferentes α 's, d_{ur} são *coeficientes de contração* mantidos constantes durante o cálculo e g_u são chamadas de *gaussianas primitivas*. Nesta forma, χ_r é chamada de Função Gaussiana Contraída (*Contracted Gaussian-type Function* - (CGTF)). Com o uso dessas funções como base, o número de coeficientes variacionais para serem determinados é reduzido, com ganho de tempo computacional e com pequena perda em exatidão se os coeficientes d_{ur} são bem escolhidos.

Na medida em que os conjuntos de funções de base se tornam mais extensos, é importante que o cálculo convirja para o limite de base completa (*Complete Basis Set* - CBS).

Dunning e colaboradores, usando métodos que incluem correlação eletrônica, desenvolveram uma série de bases CGTF denotadas cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5$ e 6) especialmente projetadas para essa finalidade [46, 47]. Por exemplo, cc-pVDZ significa *consistente na correlação, dupla-zeta de valência polarizada*, e para os elementos do primeiro período, esta base pode ser escrita como $(9s4p1d)/[3s2p1d]$ com o total de 14 funções, em que a parte entre parênteses indica o número e tipo das funções primitivas e a parte entre colchetes mostra o número e tipo das funções contraídas. Indo de cc-pVDZ para cc-pVTZ, adiciona-se uma primeira função f , além de um conjunto adicional de funções s , p e d . Desta forma, a base cc-pVTZ para os elementos do primeiro período, pode ser descrita como $(10s5p2d1f)/[4s3p2d1f]$ e contém 30 funções. O número de funções para as bases maiores, e também para os outros elementos, segue o mesmo princípio.

Essas bases de Dunning e colaboradores possuem algumas limitações na descrição de espécies aniônicas e estados eletrônicos excitados. Contorna-se esse problema adicionando funções primitivas difusas extras a cada conjunto de funções de mesmo momento angular l , que melhoram a descrição da função de onda em regiões mais distantes do núcleo. A adição desse tipo de função melhora a descrição de algumas propriedades como, por exemplo, momentos de dipolo, estados excitados, estrutura eletrônica de ânions, etc. Dessa forma, a base cc-pVDZ será aumentada (*augmented*) em uma função de cada tipo s , p e d , e ficará com $(10s5p2d)/[4s, 3p, 2d]$ e será denotada como aug-cc-pVDZ.

Geralmente, as propriedades moleculares são em grande parte determinadas pelos elétrons de valência. Porém, pode-se obter pequenas melhorias na descrição energética e constantes espectroscópicas, por exemplo, quando se considera a correlação entre os elétrons de caroço e da valência. Para isto, foram desenvolvidas uma família de bases para correlação caroço-valência: cc-pCVnZ (*correlation consistent polarized core-valence n-tuple zeta*), e uma variante desse conjunto cc-pwCVnZ (*correlation consistent polarized weighted core-valence n-tuple zeta*). A diferença entre estas duas bases é que para a última a correlação do tipo caroço-valência tem um peso (*weight*) maior em relação à correlação caroço-caroço em seu procedimento de otimização dos expoentes das funções. Outra variante das bases cc é a utilização de um pseudo-potencial de caroço efetivo (PP) usado

como uma aproximação para substituir os efeitos complicados do movimento eletrônico do caroço e recuperar o chamado efeito relativístico escalar.

Como mencionado anteriormente, é importante que o cálculo convirja sistematicamente para o limite de base completa. Esse limite CBS pode ser estimado através de esquemas extrapolativos devido à forma sistemática usada na construção das bases cc. Dentre os diversos esquemas de extrapolação presentes na literatura, os que são utilizados nesta Dissertação serão apresentados posteriormente na seção de Resultados e Discussões.

2.4 Métodos Multiconfiguracionais de Estrutura Eletrônica

A função de onda Hartree-Fock SCF leva em conta as interações entre os elétrons de uma forma média, ignorando os aspectos dinâmicos dessa interação. A energia de correlação resultante de cálculos que procuram melhor descrever esse movimento correlacionado é chamada de *correlação dinâmica*. Para a maioria dos sistemas químicos, a função de onda exata não é bem descrita por apenas um determinante. Isso ocorre em casos no qual o sistema possui configurações degeneradas ou quase degeneradas, tipicamente na dissociação de moléculas, já que a separação entre fragmentos faz com que configurações que antes possuíam caráter de ligante e antiligante das ligações quebradas passem a ter energias muito próximas. A este tipo de efeito, também relacionado com a correlação entre os elétrons não embutida no cálculo HF-SCF, damos o nome de *correlação estática* ou *correlação não-dinâmica*. A contribuição da energia de correlação, embora pequena se comparada à energia total, é muito importante para o estudo de sistemas químicos, o que levou ao desenvolvimento de diversos métodos de estrutura eletrônica mais sofisticados. Dessa forma, para a obtenção de resultados precisos e acurados de propriedades de interesse químico, deve ser necessário recuperar a maior quantidade possível da energia de correlação. Assim, o método a ser escolhido deve ser flexível para tratar esses aspectos de uma forma balanceada.

2.4.1 O Método Interação de Configurações

Uma maneira de recuperar essa correlação eletrônica é o método Interação de Configurações (*Configuration Interaction - CI*). Nesse método, as energias e as funções de onda são também obtidas variacionalmente. Inicia-se pela escolha do conjunto de funções de base atômica que idealmente deveria ser completo. Os orbitais atômicos (ou moleculares) HF-SCF (ϕ_i) são escritos como combinações lineares de conjuntos de funções de base e as equações de Hartree-Fock (2.19) são resolvidas fornecendo os melhores coeficientes desta combinação linear. O número de orbitais atômicos (ou moleculares) obtidos é igual ao número das funções de base utilizada. Os orbitais ocupados de mais baixa energia estão associados ao estado fundamental. Os demais não ocupados são chamados de *orbitais virtuais*.

Usando o conjunto de orbitais ocupados e virtuais é possível construir funções multieletrônicas antissimétricas correspondentes a diferentes ocupações eletrônicas pela excitação dos elétrons associados aos orbitais ocupados no conjunto de orbitais virtuais de todas as maneiras possíveis, obedecendo as restrições da simetria molecular e de multiplicidade. Cada uma dessas funções é chamada de *função de configuração de estado* (*Configuration State Function - CSF*) e é normalmente escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater adaptadas à simetria espacial e de spin. A função de onda CI tem a seguinte forma:

$$|\Psi_{el}\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\Phi_i\rangle \quad (2.29)$$

em que os coeficientes c_i , chamados de coeficientes CI, exprimem o peso de cada configuração e garantem a normalização. Escrita dessa maneira, esta função de onda é bastante genérica, podendo ser identificada com outros métodos que visam descrever a correlação eletrônica. Esses se diferenciam pelas configurações $|\Phi_i\rangle$ utilizadas e pela maneira que determinam os coeficientes c_i . A metodologia CI utiliza a equação (2.29) como função de onda tentativa na resolução variacional da equação de Schrödinger. Como o conjunto $\{\Phi_i\}$ é ortonormal, isso equivale a resolver a equação matricial,

$$\mathbb{H}\mathbf{c} = E\mathbf{1}\mathbf{c} \quad (2.30)$$

em que $\mathbb{H}$ é a matriz hamiltoniana $n \times n$ cujos elementos são definidos por $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$, $\mathbf{1}$ é a matriz identidade ($n \times n$) e $\mathbf{c}$ é a matriz ($n \times n$) dos coeficientes da expansão. Da solução da equação (2.30) resultam E_n autovalores correspondentes a cada estado (cada coluna de $\mathbf{c}$). A resolução da equação (2.30) corresponde à operação matemática de diagonalização da matriz CI, e a energia CI é a mais baixa possível, enquanto que o segundo autovalor mais baixo corresponde à energia do primeiro estado excitado, e assim por diante. Quanto mais completa for a expansão (2.29), mais exatos serão os correspondentes autovalores.

A função de onda em que todos os determinantes resultantes das excitações dos elétrons de todas as maneiras possíveis nos orbitais virtuais são incluídos é denominada *full CI* e, nesta situação, a base atômica passa a ser um fator limitante, já que determina o número de orbitais virtuais. Assim, para utilizar essa metodologia na prática deve-se truncar a expansão CI. O critério para selecionar as configurações é baseado na ordem de excitação em relação ao determinante HF. Em geral, as excitações de mais baixa ordem são mais importantes, assim, trunca-se a expansão CI nas excitações simples (S) e duplas (D), o que dá origem ao modelo CISD. Mais excitações podem ser adicionadas, como as triplas (T) e as quádruplas (Q), dando origem aos modelos CISDT e CISDTQ, respectivamente. Entretanto, as excitações de ordem maior contribuem relativamente pouco para a energia, embora adicionem muitos mais determinantes, tornando este tipo de cálculo impraticável ou pouco comum.

Por último, abordaremos uma das principais críticas ao método CI truncado que é o problema da extensividade e consistência no tamanho. Em termodinâmica, uma propriedade é dita extensiva se seu valor for proporcional ao tamanho do sistema. Então, um modelo mecânico-quântico é chamado de extensivo no tamanho se a energia calculada por esse modelo é proporcional ao tamanho do sistema. Este conceito pode ser ilustrado para um sistema de unidades que não interagem, como N átomos de hélio. A energia de todos os átomos é o produto da energia individual dos átomos: $E(N\text{He}) = NE(\text{He})$ e, também, a energia de correlação (ΔE) deve ser proporcional à energia de correlação de

cada átomo ($\Delta\varepsilon$), ou seja, $\Delta E = N\Delta\varepsilon$. Porém, para os métodos CI truncados esta relação não é obtida.

O outro conceito, a consistência no tamanho, se refere à capacidade de um modelo em descrever de forma equivalente a energia de um sistema composto (AB) em que suas duas partes (A e B) estão separadas (a uma distância suficientemente grande) e a soma das energias dos sistemas A e B , ou seja, se

$$E(AB) = E(A) + E(B) \quad (2.31)$$

Como estes conceitos estão relacionados um ao outro, os modelos CI truncados falham neste tipo de teste também. Uma maneira de amenizar este problema é a chamada correção de Davidson [48], que é uma estimativa da contribuição de excitações quádruplas ou de ordem maior (E_Q^{corr}) obtida a partir da energia de correlação calculada com excitações simples e duplas (E_{SD}^{corr}):

$$E_Q^{corr} \approx (1 - c_0^2) E_{SD}^{corr} \quad (2.32)$$

em que c_0 é o coeficiente da configuração SCF na função de onda CISD normalizada. Usualmente a correção de Davidson é indicada pelo símbolo +Q, então a aproximação à energia CISDTQ fornecida pela equação (2.32) é indicada como CISD+Q.

Nos métodos CI discutidos até o momento, somente são geradas funções de configuração de estado (CFS's) a partir de um único determinante. Isto corresponde a ter como referência uma função de onda do tipo HF-SCF. Entretanto, uma função de onda multiconfiguracional do tipo CASSCF, que será discutida na seção seguinte, pode ser utilizada como referência. Neste caso, um cálculo CISD envolve excitações de um e dois elétrons sobre todos os determinantes da função de onda de referência. Esta metodologia é conhecida como *multireference configuration interaction MRCI* (seção 2.4.3).

2.4.2 O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

Em muitas situações, a função de onda HF-SCF não é uma boa aproximação para a descrição de um sistema atômico ou molecular. Nessas situações, é recomendável considerar, além da função de onda HF-SCF, outras funções de configurações apropriadas ao problema químico/espectroscópico em análise. Esse número de funções extras é de certo modo limitado e procedimentos recomendados para obtê-las são amplamente conhecidos na literatura. Isso dá origem ao que se convencionou chamar de função de onda multiconfiguracional (MC). Neste método, os orbitais são alterados pela variação dos coeficientes de expansão que relacionam os orbitais com as funções de base. Os orbitais otimizados MCSCF podem ser determinados através de procedimento iterativo semelhante ao usado para encontrar a função de onda HF-SCF.

A idéia central do método MCSCF é a obtenção dos melhores orbitais para a construção das configurações presentes na função de onda e, conseqüentemente, uma função de onda de referência que corrija algumas das falhas do método HF-SCF, principalmente a falta de correlação estática. Assim, é possível obter bons resultados com relativamente poucas CSFs. Ressaltamos que nessa abordagem tanto os coeficientes das CFS's quanto os dos orbitais são também obtidos variacionalmente. O tamanho da expansão da função de onda acaba sendo limitado devido ao crescimento do número de configurações de estado oriundas das várias possibilidades de excitações dos elétrons. Entretanto, corresponde ao tratamento apropriado da correlação estática e essa é uma forma de garantir, por exemplo, a dissociação correta de uma molécula.

Na busca de resultados satisfatórios, é importante na metodologia MCSCF que a função de onda seja flexível o suficiente para que possa incorporar os efeitos de correlação não-dinâmica. Escrita também como uma combinação na forma da eq. 2.29, uma maneira de gerá-las automaticamente é através do método multiconfiguracional mais comumente utilizado e conhecido como *Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo* (CASSCF). Os orbitais usados nas CSFs são escritos como combinações lineares das funções de base,

$$\phi_i = \sum_{r=1}^b c_{ri} \chi_r \quad (2.33)$$

Esses orbitais são divididos em ativos, inativos e virtuais. Esses últimos estão desocupados enquanto os inativos são mantidos duplamente ocupados em todas CSFs. A função de onda é escrita como uma combinação linear de todas CSFs que podem ser formadas pela distribuição dos elétrons entre os orbitais ativos em todas possibilidades e que mantém a função de onda final devidamente adaptada à simetria espacial e de spin do sistema,

$$\Psi = \sum_i b_i \Phi_i \quad (2.34)$$

Nessa abordagem, somente os elétrons contidos no espaço ativo serão correlacionados e os demais que estão associados aos orbitais de camada fechada não serão considerados. Isto sustenta a informação anterior que o método MCSCF é capaz de recuperar apenas uma parte da energia de correlação eletrônica. Por fim, realiza-se o cálculo MCSCF para determinar os coeficientes otimizados c_{ri} e b_i . Uma escolha razoável é tomar como orbitais ativos aqueles que surgem dos orbitais de valência dos átomos que formam a molécula. Dependendo do sistema, essa escolha pode não ser óbvia e, às vezes, o processo iterativo (SCF) pode também convergir para uma energia que não é verdadeiramente o mínimo global.

Um ponto importante desta metodologia é a possibilidade de descrever simultaneamente estados excitados. Isso é feito através de uma base de orbitais moleculares comuns para todos os estados durante o processo de otimização pelo método conhecido como *state-averaged CASSCF* (SA-CASSCF). Estes orbitais são obtidos pela minimização da média das energias eletrônicas, dada por:

$$E_{media} = \sum_{I=0}^n \omega_I E_I \quad (2.35)$$

em que n é o número de estados eletrônicos calculados simultaneamente, ω_I e E_I representam, respectivamente, o peso e a energia do I -ésimo estado eletrônico. O método SA-CASSCF possui algumas vantagens, tais como, vários estados obtidos em um único

cálculo, os estados são ortogonais facilitando o cálculo de propriedades de transição e a convergência é relativamente não problemática. A maior desvantagem é que os orbitais moleculares dos diferentes estados podem ser muito diferentes e o uso dos orbitais médios pode não retornar uma solução tão boa quanto se cada estado fosse obtido isoladamente. Todavia, a melhor maneira de se estudar sistemas com elevado número de estados eletrônicos é inicialmente descrevê-lo através do método SA-CASSCF.

2.4.3 O Método Interação de Configurações Multirreferências

O método multirreferência CI (MRCI) é amplamente usado no tratamento das correlações estática e dinâmica combinando conjuntamente a metodologia MCSCF e o CI convencional. Neste método, utiliza-se uma função de onda SA-CASSCF como referência com os orbitais otimizados e promove-se os elétrons (excitações simples e duplas), das funções de referência $(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m)$ para orbitais virtuais, produzindo assim, CSFs adicionais $(\Phi_{m+1}, \dots, \Phi_n)$. Tipicamente, as funções de referência irão conter todos determinantes resultantes de excitações de todos os elétrons nesse espaço nos correspondentes orbitais ativos. Essa combinação de função de referência (correlação estática) com configurações formadas pelas excitações de elétrons (correlação dinâmica) eleva o tempo computacional de forma significativa, porém é capaz de descrever *superfícies de energia potencial* (SEPs) de forma acurada e uniforme.

2.5 O Método *Cloupled-cluster*

Assim como as metodologias multiconfiguracionais, o *Cloupled-cluster* (CC) é um método pós-Hartree-Fock capaz de descrever a correlação eletrônica dinâmica de maneira bastante eficiente. Para realizar essa tarefa, o método CC trata um sistema multieletrônico separando-o em aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. Os cálculos de interações entre os elétrons ocorrem em cada aglomerado e depois entre os mesmos. A função de onda eletrônica *cloupled-cluster* tem a forma:

$$|\Psi_{cl}^{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0^{HF}\rangle \quad (2.36)$$

em que $\hat{T}$ é chamado de operador de excitação e gera todos os determinantes excitados pela promoção de elétrons da função de onda de referência (HF-SCF) para orbitais virtuais. O operador de cluster é explicitamente dado por:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_p \quad (2.37)$$

em que $\hat{T}_1$ é o operador que gera as configurações simplesmente substituídas, $\hat{T}_2$ é o operador que gera as duplamente substituídas, e assim por diante. Esses operadores são escritos nas formas:

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r r^+ a \quad (2.38)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} r^+ s^+ ab \quad (2.39)$$

e assim até $\hat{T}_p$. Conforme as regras da segunda quantização, $r^+, s^+, \dots$ são operadores de *criação* que representam um elétron associado aos spin-orbitais virtuais $r, s, \dots$, enquanto $a, b, \dots$ são operadores de *aniquilação* que representam um elétron destruído nos spin-orbitais ocupados $a, b, \dots$ na função referência HF-SCF. Os coeficientes t são chamados *amplitudes do cluster*. Na prática, não é possível incluir operadores de excitação de todas ordens de substituições e o que se faz é truncar $\hat{T}$ em algum $\hat{T}_p$ com p pequeno.

A aproximação mais simples e mais importante inclui somente o termo $\hat{T}_2$ no operador de excitação devido às interações de dois elétrons presentes no Hamiltoniano, e é chamada CCD (*coupled cluster* com substituições duplas). Com esta simplificação a equação de Schrödinger é escrita como:

$$\hat{H}e^{\hat{T}_2}|\Phi_0^{HF}\rangle = Ee^{\hat{T}_2}|\Phi_0^{HF}\rangle \quad (2.40)$$

e multiplicando a eq. (2.40) à esquerda por $e^{-\hat{T}_2}$ e em seguida por $\langle\Phi_0^{HF}|$ e integrando,

obtém-se a equação de energia:

$$E_{CCD} = E_{HF} + \sum_{a < b} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} \langle ab || rs \rangle \quad (2.41)$$

em que,

$$\langle ab || rs \rangle = \langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle \quad (2.42)$$

Para obter a energia CCD é necessário conhecer as amplitudes do *cluster* (t_{ab}^{rs}) que são dadas por equações obtidas multiplicando-se a equação de Schrödinger por $\langle \Phi_{ab}^{rs} |$ e integrando. O resultado é um sistema de equações algébricas para as amplitudes e a solução destas equações é alcançada iterativamente, e se constitui na maior dificuldade do método CC.

Existem outros modelos de *coupled cluster* como a aproximação levando em consideração as substituições simples e duplas (*Coupled-cluster Singles and Doubles* - CCSD), em que o operador de excitação é definido por:

$$\hat{T}_{CCSD} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (2.43)$$

como também, a aproximação *coupled cluster* com operadores de excitação simples, duplas e triplas (*Coupled-cluster Singles, Doubles and Triples* - CCSDT) com a inclusão do operador $\hat{T}_3$ na eq. (2.43). Embora essa última seja uma boa aproximação da função de onda exata, a adição do operador $\hat{T}_3$ acarreta em elevado custo computacional. Assim, o modelo mais comumente utilizado é a abordagem CCSD com uma estimativa perturbativa de triplas conectadas (*Coupled-cluster Singles and Doubles with Perturbative Estimate for Connected Triples* - CCSD(T)), cuja precisão intrínseca se aproxima da precisão química, podendo gerar resultados acurados para sistemas de poucos átomos sem grande aumento do custo computacional em relação ao CCSD em que a função de onda HF seja uma boa aproximação.

2.6 Efeitos Relativísticos

Embora a descrição não-relativística da equação de Schrödinger forneça resultados bastante satisfatórios que explicam muitas medidas experimentais, entretanto, à medida que o número atômico aumenta e se deseja uma acurácia maior nos resultados, algumas considerações adicionais de origem relativística sobre o elétron devem ser feitas. Uma delas é a interação entre o momento angular orbital e o intrínscio (spin), e a outra é conhecida como relação massa-velocidade. A primeira é chamada de acoplamento spin-órbita e a segunda de efeito escalar. De forma geral, são consideradas como correções no tratamento de estrutura eletrônica. A seguir, apresentamos de forma qualitativa algumas considerações sobre esses efeitos tendo como referência alguns livros textos específicos [41,49].

O desenvolvimento da teoria quântica relativística tem como expressão fundamental a equação de Dirac resolvida para um sistema de um elétron [50]. Esta equação pode ser estendida para átomos multieletrônicos e moléculas, porém, devido à sua forma complexa, tem pouca utilidade prática. Uma maneira alternativa é realizar correções de origem relativística no operador hamiltoniano como na forma de Breit-Pauli ou do potencial de caroço efetivo (*Effective Core Potencial* - ECP).

O operador hamiltoniano de Breit-Pauli para um sistema de um elétron, sob ação coulombiana de um núcleo Z , é escrito como:

$$\hat{H}_{BP} = \hat{H}_0 - \frac{p^4}{8c^2} + \frac{Z\delta(r)}{8c^2} + \frac{Z(\mathbf{l}\cdot\mathbf{s})}{2c^2r^3} \quad (2.44)$$

em que $\hat{H}_0$ é o hamiltoniano não-relativístico, o segundo termo do lado direito da equação é a correção massa-velocidade, e é devido à dependência da massa do elétron na velocidade. O terceiro termo envolvendo a função delta é o operador de Darwin que corresponde à correção que pode ser interpretada como o elétron executando uma oscilação de alta frequência ao redor de sua posição média. O último termo é o operador spin-órbita que corresponde à interação do momento angular intrínscio com o momento angular do movimento do elétron. A extensão destes operadores para sistemas multieletrônicos obviamente

se torna mais complexa com um aumento no número de termos. Este hamiltoniano, nesta forma, não é adequado para cálculos variacionais e, normalmente, utiliza-se os operadores de Breit-Pauli de um e dois elétrons para considerar o efeito spin-órbita de maneira perturbativa.

Para sistemas envolvendo elementos do terceiro período há um elevado número de elétrons de caroço para os quais é necessário usar um alto número de funções de base para expandir os correspondentes orbitais, caso contrário, os orbitais de valência não serão propriamente representados devido à baixa descrição da repulsão intereletrônica. Uma forma de contornar essa abordagem e reduzir o tempo computacional é através do uso de um ECP (*Effective Core Potencial*), também chamado de Pseudopotencial - PP, para representar os elétrons do caroço. Dessa forma, os elétrons do caroço são modelados por uma função apropriada e apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente no cálculo. Parte dos efeitos relativísticos são considerados, especialmente o relativístico escalar, sem a necessidade de efetuar um cálculo relativístico completo. Em muitos casos obtém-se excelentes resultados com uma fração do custo computacional.

A construção de um ECP envolve a geração de uma função de onda com todos os elétrons através de um cálculo multiconfiguracional de alto nível Dirac-Hartree-Fock. Os orbitais de valência são então substituídos por um conjunto de pseudo-orbitais sem nós radiais na região do caroço. Os elétrons de caroço são então substituídos por um potencial parametricamente contruído por um conjunto de funções analíticas (gaussianas) em função da distância núcleo-elétron. Os parâmetros do potencial são então interpolados tal que as soluções da equação de Schrödinger (ou de Dirac) produzam pseudo-orbitais que coincidam com os orbitais de valência originais.

O ganho no uso de ECPs é grande para átomos da parte baixa da tabela periódica, principalmente para aqueles em que os efeitos relativísticos são importantes. Como resultados de cálculos relativísticos completos são escassos, é dificultoso avaliar o desempenho dos ECPs pela comparação com outros cálculos, porém o uso de ECPs frequentemente reproduz resultados experimentais conhecidos, justificando assim esta abordagem.

2.7 Vibração em Moléculas Diatômicas

Nas seções anteriores abordou-se a descrição do movimento eletrônico considerando a aproximação de Born-Oppenheimer apresentada na seção 2.1. Nessa aproximação, a equação de Schrödinger resolvida para um sistema diatômico fornece uma energia $E(R)$ dependente da distância internuclear. Resolvendo para diferentes intervalos internucleares, obtém-se uma função conhecida como *Curva de Energia Potencial* (CEP), sob o qual os núcleos estão se movendo de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer.

Utilizando o sistema de coordenadas esféricas polares com origem no centro de massa, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear é escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Phi(r, \theta, \varphi) + E(R)\Phi(r, \theta, \varphi) = E_{v,j}\Phi(r, \theta, \varphi) \quad (2.45)$$

em que ∇^2 é o operador Laplaciano definido em coordenadas esféricas polares por:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2.46)$$

Como descrito em livros textos de Química Quântica, a resolução da equação 2.45 usa a técnica de separação de variáveis na qual a função de onda nuclear é escrita como:

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2.47)$$

em que $R(r)$ e $Y(\theta, \varphi)$ são, respectivamente, a função de onda e os harmônicos esféricos. A substituição de 2.47 em 2.45 fornece a equação radial para o movimento nuclear, escrita como:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} R(r) + \left(U(r) + \frac{J(J+1) - \Lambda^2}{2\mu r^2} \right) R(r) = E_{v,J} R(r) \quad (2.48)$$

em que Λ e J representam a projeção do momento angular orbital eletrônico no eixo internuclear e o número quântico rotacional, respectivamente. Usualmente, os autovalores $E_{v,J}$ são expressos como:

$$E_{v,J} = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (2.49)$$

em que T_e é a energia de excitação adiabática, $G(v)$ e $F_v(J)$ são os termos vibracionais e rotacionais, respectivamente, dados por:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (2.50)$$

$$F_v(J) = J(J + 1)B_v - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (2.51)$$

em que B_v e D_v na equação (2.51) são as constantes rotacionais e de distorção centrífuga.

Como as curvas de energia potencial desviam-se das equações ao oscilador harmônico quântico, as diferenças entre os níveis vibracionais decrescem com o aumento do número quântico v . É usual apresentar essas diferenças entre os termos $G(v)$ adjacentes como

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v + 1) - G(v) \quad (2.52)$$

Expandindo-se a equação (2.52), a diferença de energia entre os níveis é escrita como:

$$\begin{aligned} \Delta G_{v+1/2} = & \omega_e - 2\omega_e x_e(v + 1/2) + \omega_e y_e[1 + 3(v + 1/2)^2] + \\ & \omega_e z_e[1 + 4(v + 1/2) + 6(v + 1/2)^2 + 4(v + 1/2)^3] \end{aligned} \quad (2.53)$$

em que aparecem as constantes que caracterizam a anarmonicidade da curva de energia potencial.

Em relação às constantes rotacionais, B_v , ela é comumente calculada, em unidades cm^{-1} , através da equação:

$$B_v = \left\langle v \left| \frac{16.8576}{\mu r^2} \right| v \right\rangle \quad (2.54)$$

em que $|v\rangle$ corresponde a um determinado estado vibracional v . A partir dos valores de B_v determinados para vários estados vibracionais através da equação (2.54), é possível encon-

trar as demais constantes de acoplamento entre os movimentos vibracional e rotacional pela equação:

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2 \quad (2.55)$$

em que B_e é a constante rotacional de equilíbrio, α_e e γ_e são constantes de acoplamento rotação-vibração.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos para o sistema monoiodeto de selênio (SeI) e para as moléculas presentes na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$, especificamente, HSeI, HISE e o estado de transição associado. Procuramos caracterizar, através de abordagens teóricas, as propriedades espectroscópicas do estado fundamental do sistema triatômico e de estados excitados da espécie SeI, como também, a descrição energética e estrutural, bem como determinar os parâmetros espectroscópicos e vibracionais do estado fundamental até o momento pouco explorado.

3.1 Monoiodeto de Selênio - SeI

O selênio foi descoberto por Berzelius e Gahn, em 1817, em sedimentos retirados de uma fábrica de ácido sulfúrico na Suécia. Ao longo do tempo, a presença desse elemento químico foi verificada em solos, rochas e em certas espécies de plantas na forma de compostos organoselênicos [51]. A presença de compostos na atmosfera é uma importante etapa do ciclo geoquímico do selênio [52].

Apesar de estudos experimentais envolvendo reações de quimioluminescência terem sido relatados para o monofluoreto de selênio (SeF) [30], e outros trabalhos utilizando técnicas de fotólise por pulso de laser em atmosfera inerte publicados para o SeCl [31] e SeBr [22], tentativas experimentais para buscar evidências da existência do monoiodeto de selênio remontam ao início do século XX [53, 54]. Para nossa surpresa, nada foi en-

contrado envolvendo o sistema diatômico SeI na literatura. Em nossa busca, encontramos somente um trabalho de Rautiainen e colaboradores [37] em que descrevem um estudo computacional e experimental para os sistemas SeX_3^+ e SeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) realizado em diferentes níveis de teoria para obter propriedades estruturais e espectroscópicas.

3.1.1 Abordagem Teórica-Computacional

No estudo da molécula SeI, o objetivo principal é caracterizar o conjunto de estados eletrônicos que se correlacionam com os três primeiros canais de dissociação. A primeira etapa é determinar o número de estados eletrônicos $\Lambda+S$ (sem considerar o efeito de acoplamento de spin-órbita) a serem contabilizados nos cálculos. Para isso, utilizamos as regras de Wigner-Witmer [55], com as quais obtemos os estados moleculares (ou termos espectroscópicos) que são formados a partir dos estados dos átomos separados. Ou seja, é possível prever quais estados moleculares são formados na combinação dos momentos angulares orbitais (L_A e L_B) e de spin (S_A e S_B) de cada átomo (A e B) separados em um determinado canal de dissociação. A Tabela 3.1 abaixo apresenta todos os estados $\Lambda+S$ que se correlacionam com esses canais de acordo com a regra de Wigner-Witmer.

Tabela 3.1: Estados eletrônicos da molécula SeI, canais de dissociação e energia no limite de dissociação.

Estados dos átomos separados	Estados moleculares ($\Lambda+S$)	ΔE (cm^{-1}) ^{a, b}
Se ($^3\text{P}_g$) + I ($^2\text{P}_u$)	$^{2,4}\Sigma^+$, $^{2,4}\Sigma^-(2)$, $^{2,4}\Pi(2)$, $^{2,4}\Delta$	0
Se ($^1\text{D}_g$) + I ($^2\text{P}_u$)	$^2\Sigma^+(2)$, $^2\Sigma^-$, $^2\Pi(3)$, $^2\Delta(2)$, $^2\Phi$	8631
Se ($^1\text{S}_g$) + I ($^2\text{P}_u$)	$^2\Sigma^+$, $^2\Pi$	21501

^a Ref. [56]

^b Média sobre os multipletos

Funções de onda capazes de descrever o estado fundamental e excitados em um intervalo de distâncias internucleares, como assinalado no capítulo anterior (2.4), devem ser

construídas de forma a incluir efeitos de correlação estática e dinâmica. A correlação eletrônica estática é introduzida através da metodologia do campo autoconsistente de espaço ativo completo (CASSCF) [57, 58]. Em seguida, usando a função de onda CASSCF como função de referência e permitindo todas as excitações simples e duplas, uma descrição multirreferência (CI) do sistema é obtida, a qual seguramente tem também incluído o efeito de correlação dinâmica para cada simetria do sistema. A versão internamente contraída (icMRCI) do método CI desenvolvida por Knowles e Werner [59, 60] e implementada no programa MOLPRO versão 2010.1 [61] foi utilizada para o cálculo. Devido à extensão da função de onda MRCI, foi necessário efetuar uma seleção prévia das CFSs para servirem como funções de referência nos cálculos MRCI. Após vários testes, optamos por não incluir no cálculo todas as CSFs com coeficientes menores que 0,025 em magnitude.

Em relação ao conjunto de funções de base atômicas utilizadas para explorar esse sistema diatômico, empregamos para ambos elementos Se e I, a aug-cc-pV5Z-PP desenvolvida por Peterson e colaboradores [62, 63]. Esta base contém um pseudo-potencial (PP), otimizado em um cálculo multiconfiguracional Dirac-Hartree-Fock, que implicitamente inclui o efeito relativístico escalar (RE). Conhecido também como potencial de caroço efetivo, este substitui os elétrons de caroço das subcamadas 1s-3d (28 elétrons) no átomo de iodo, e 1s-2p (10 elétrons) do átomo de selênio. Explicitamente, o conjunto de funções de base utilizado é composto pelo conjunto (17s, 14p, 14d, 4f, 3g, 2h) de funções gaussianas primitivas, contraídas para [8s, 8p, 6d, 4f, 3g, 2h] para o iodo, e [8s, 7p, 6d, 4f, 3g, 2h] para o selênio. Ainda sobre a base, para obter suficiente flexibilidade na descrição dos estados excitados, foram adicionadas funções difusas extras, em que a determinação dos expoentes foi feita seguindo recomendações encontradas na literatura [64]:

$$\alpha'(l) = \frac{\alpha(l)^2}{\beta(l)} \quad (3.1)$$

em que $\alpha'(l)$ é o novo expoente de momento orbital l , $\alpha(l)$ é o expoente da última função difusa e $\beta(l)$ é o expoente da penúltima função difusa. Sucessivas aplicações da equação (3.1) acima produz cada vez mais funções difusas. Para o iodo, adicionamos duas funções do tipo s (com expoentes 0,012329 e 0,004984) e duas do tipo p (0,009847 e 0,004197);

e para o selênio foram adicionadas duas funções do tipo s (0,013244 e 0,005315) e duas do tipo p (0,009457 e 0,003940).

Devido a restrições no código computacional implementado no programa MOLPRO, devemos utilizar apenas grupos de ponto Abelianos. Dessa forma, foi usado o subgrupo C_{2v} como grupo de simetria para a molécula de SeI em todas as distâncias internucleares. Um total de 36 estados são calculados na etapa CASSCF: $A_1(7)$, $B_1(7)$, $B_2(7)$ e $A_2(6)$ dupletos, e $A_1(2)$, $B_1(2)$, $B_2(2)$ e $A_2(3)$ quartetos. Neste grupo de pontos, os termos espectroscópicos Σ^+ e Δ são transformados de acordo com a representação irredutível A_1 ; Π_x e Π_y de acordo com B_1 e B_2 , e por fim, Σ^- e Δ em A_2 . No contexto de um método multiconfiguracional como o CASSCF, uma etapa importante para o sucesso do cálculo é a escolha correta dos orbitais moleculares que irão compor o espaço ativo [65]. Assim, o espaço ativo definido para este sistema é composto pelo conjunto de orbitais $a_1(4)$, $b_1(3)$, $b_2(3)$ e $a_2(0)$, ou resumidamente, (4, 3, 3, 0). Neste espaço ativo estão presentes 11 elétrons (advindos dos orbitais atômicos $4s^2 4p^4$ do Se e $5p^5$ do I) que são distribuídos de todas as maneiras possíveis dentre os orbitais deste espaço (interação de configuração completa). Complementamos ainda que o orbital de simetria a_1 de mais baixa energia do espaço ativo (essencialmente o orbital atômico $5s^2$ do I) foi mantido inativo no cálculo CASSCF, porém correlacionado na etapa MRCI. Por fim, nesse espaço ativo ainda incluímos três orbitais moleculares de simetria σ , π_x e π_y na intenção de melhorar a correlação com o consequente aumento da dimensão e flexibilidade do espaço de referência. As dimensões dos espaços das CSFs geradas para os estados dupletos foram de 6976 para a simetria A_1 , 6940 para $B_{1,2}$ e 6864 para A_2 ; para os quartetos foram 4892 para a simetria A_1 , 4940 para $B_{1,2}$ e 5028 para A_2 . A diagonalização da matriz densidade média gera um conjunto de orbitais naturais médios que são empregados nos cálculos MRCI subsequentes. As dimensões do espaço MRCI estendem-se de 3,6 a 9,1 milhões de CSFs dependendo das simetrias espacial e de spin.

Os efeitos de correlação caroço-valência também foram analisados neste trabalho. A abordagem usada para avaliar esse efeito foi a RCCSD(T) com spin parcialmente restrito para espécies de camada aberta [66], em que orbitais Hartree-Fock restritos (ROHF) são

usados. O conjunto de funções de base utilizado foi a série aug-cc-pwCV n Z-PP para o selênio e iodo [67], com $n = T, Q$ e 5 tanto para o cálculo envolvendo apenas elétrons de valência, como também, para o cálculo envolvendo a correlação de elétrons caroço-valência. Usando essa série, os resultados energéticos foram em seguida extrapolados no limite de base completa (CBS) utilizando equações de dois e de três parâmetros [68–70]:

$$\begin{aligned} E(n) &= E_{CBS} + B \exp\{-(n-1)\} + C \exp\{-(n-1)^2\} & (n = 3, 4, 5) \\ E(n) &= E_{CBS} + \frac{B}{n^3} & (n = 4, 5) \end{aligned} \quad (3.2)$$

em que usualmente a primeira subestima e a segunda sobrestima o limite de energia. De acordo com Feller e colaboradores [71] o melhor valor será a média entre os dois limites e o desvio é uma estimativa na incerteza do processo de extrapolação.

A contribuição do efeito de acoplamento spin-órbita foi computada em nível CAS-SCF/MRCI numa abordagem de interação de estados [72]. Inicialmente, os elementos da matriz spin-órbita são obtidos em nível CASSCF utilizando a base atômica quintupla-zeta como descrito acima. Em seguida, os elementos da diagonal da matriz spin-órbita são substituídos pelos valores de energias com correção de Davidson [48] obtidas na etapa MRCI de todos os estados $\Lambda+S$. Os autovalores spin-órbita são obtidos pela diagonalização da matriz de operadores eletrônico e de spin-órbita ($\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$) na base dos estados $\Lambda+S$ de $\hat{H}_{el}$.

As energias totais obtidas com a correção de Davidson (MRCI+Q) avaliadas em 40 distâncias internucleares até o máximo de 50 a_0 foram interpoladas e usadas como um potencial numérico na equação radial de Schrödinger para o movimento nuclear. As funções de onda, energias vibracionais e probabilidades de transições foram obtidas através da solução da equação radial utilizando o programa LEVEL 8.0 [73]. Parâmetros espectroscópicos vibracionais e rotacionais também foram determinados através de procedimentos de ajustes como descrito em trabalhos anteriores do grupo [74, 75].

3.1.2 Caracterização Estrutural e Espectroscópica

O perfil energético do conjunto dos 23 estados eletrônicos $\Lambda+S$ associados aos três canais de dissociação de mais baixa energia da molécula de SeI descritos na seção (3.1.1) está ilustrado na Figura 3.1. Já na Figura 3.2 estão apresentadas as curvas de energia potencial (CEP) dos estados Ω que resultam da inclusão do efeito de acoplamento spin-órbita como parte da caracterização deste sistema. Em ambas figuras, grande parte dos estados investigados são repulsivos e, portanto, foram plotados em segundo plano. Dados espectroscópicos experimentais, como também teóricos, não são conhecidos para a espécie SeI e, assim, os resultados obtidos neste trabalho para os estados eletrônicos dupletos e quartetos representam sua primeira descrição na literatura [76]. No entanto, Rai e colaboradores [26] realizaram um estudo computacional de espécies isovalentes de TeX ($X = \text{Cl, Br, I}$), em que efeitos spin-órbita foram também considerados e obtendo assim valores de propriedades espectroscópicas.

O primeiro ponto a destacar é a excelente concordância entre os resultados obtidos para a energia dos átomos separados no limite assintótico e os dados experimentais no cálculo realizado para os estados Ω . Esta boa descrição pode ser estendida para distâncias internucleares intermediárias e curtas ao longo da descrição da CEP e assegura a qualidade do nível de teoria utilizado. As energias dos fragmentos atômicos são experimentalmente conhecidas no limite assintótico e, como mostrado na Tabela 3.2, obtivemos 1936 e 2508 cm^{-1} para a energia de excitação do selênio, respectivamente, $^3P_1 - ^3P_2$ e $^3P_0 - ^3P_2$, em que os valores experimentais conhecidos são 1990 e 2534 cm^{-1} [56], respectivamente. Para o desdobramento de energia do iodo ($^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$), obtivemos um valor de 7277 cm^{-1} , enquanto o dado conhecido é de 7603 cm^{-1} [56].

Com a excessão do estado fundamental ($X \ ^2\Pi$) e do primeiro quarteto excitado ($1 \ ^4\Sigma^-$), para os quais as CEPs são caracterizadas como estados ligados, os poços rasos das demais CEPs na descrição $\Lambda+S$ desaparecem quando o efeito de acoplamento spin-órbita é considerado. Para a distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental, $X \ ^2\Pi$, encontramos o valor de 4,642 a_0 (2,456 Å), a qual não apresenta diferença significativa da distância obtida de 4,649 a_0 (2,460 Å) para o estado $X_1 \ 3/2(I)$ quando é considerado o

Figura 3.1: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dupletos e quartetos ($\Lambda+S$) da molécula de SeI.

efeito de acoplamento spin-órbita. Já para o estado $X_2\ 1/2(I)$, a distância de equilíbrio sofre ligeiro aumento para $4,669\ a_0$ ($2,471\ \text{\AA}$) em relação ao estado fundamental. A distância de equilíbrio para o primeiro estado excitado, $1\ 4\Sigma^-$, está deslocada à direita do estado fundamental com o valor determinado de $5,341\ a_0$ ($2,826\ \text{\AA}$). Na descrição Ω , este estado desdobra-se em $A_1\ 1/2(II)$ e $A_2\ 3/2(II)$, os quais apresentam, respectivamente, distâncias de ligação de $5,363\ a_0$ ($2,838\ \text{\AA}$) e $5,362\ a_0$ ($2,837\ \text{\AA}$). Estes e demais valores de constantes espectroscópicas estão organizados na Tabela 3.3.

Na região da distância de equilíbrio, o estado $X_1\ 3/2(I)$ possui uma maior contribuição do estado $X\ 2\Pi$, cuja configuração eletrônica dominante pode ser representada por $\dots 17\sigma^2\ 18\sigma^2\ 9\pi^4\ 10\pi^3$ ($c_0 \approx 0,96$). O primeiro quarteto excitado $\Lambda+S$ ($1\ 4\Sigma^-$) é melhor simbolizado

Tabela 3.2: Estados eletrônicos Ω da molécula SeI, seus canais de dissociação e energia de separação no limite de dissociação.

Estados dos átomos separados	Estados moleculares (Ω)	ΔE (cm ⁻¹) Teórico ^a	ΔE (cm ⁻¹) Exper. ^b
Se(³ P ₂) + I(² P _{3/2})	7/2, 5/2, 5/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2	0	0
Se(³ P ₁) + I(² P _{3/2})	5/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2, 1/2	1936	1990
Se(³ P ₀) + I(² P _{3/2})	3/2, 1/2	2508	2534
Se(³ P ₂) + I(² P _{1/2})	5/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2	7277	7603
Se(¹ D ₂) + I(² P _{3/2})	7/2, 5/2, 5/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2	9375	9576
Se(³ P ₁) + I(² P _{1/2})	3/2, 1/2, 1/2	9607	9593
Se(³ P ₀) + I(² P _{1/2})	1/2	9784	10138
Se(¹ D ₂) + I(² P _{1/2})	5/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2	16645	17179
Se(¹ S ₀) + I(² P _{3/2})	3/2, 1/2	22425	22446
Se(¹ S ₀) + I(² P _{1/2})	1/2	29702	30049

^a Média sobre todos os estados^b Ref. [56]

por uma mistura de configurações: ...17 σ^2 18 σ^2 9 π^4 10 π^2 19 σ^1 ($c_0 \approx 0,85$) e ...17 σ^2 18 σ^2 9 π^3 10 π^3 19 σ^1 ($c_0 \approx 0,26$). Este estado excitado pode ser figuramente descrito como a promoção eletrônica (embora proibida por spin) entre os orbitais 10 $\pi^3 \rightarrow$ 10 π^2 19 σ^1 , no qual o orbital 19 σ tem um caráter essencialmente anti-ligante, o que leva ao aumento da distância de ligação visto acima.

Numa perspectiva simplificada de orbitais moleculares, ambos 18 σ e 9 π , podem ser visualizados como orbitais ligantes formados por uma mistura de orbitais atômicos 0,27 p_zI – 0,57 p_zSe e 0,29 p_{x,y}Se + 0,92 p_{x,y}I, respectivamente. Os orbitais 19 σ e 10 π são os correspondentes orbitais anti-ligantes de composição, 0,85 p_zSe + 0,64 p_zI e 0,93 p_{x,y}Se – 0,40 p_zI, respectivamente. Em 50 a₀, estes orbitais tornam-se essencialmente: 18 $\sigma \approx$

$5p_z$ do I, $9\pi_{x,y} \approx 5p_{x,y}$ do I, $10\pi \approx 4p_{x,y}$ do Se, e $19\sigma \approx 4p_z$ do Se. Complementamos esta descrição com a configuração eletrônica na região de equilíbrio para o estado excitado $2^2\Pi$ que pode ser simbolizada por $\dots 17\sigma^2 18\sigma^2 9\pi^3 10\pi^4$ ($c_0 \approx 0,93$).

Figura 3.2: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dupletos e quartetos Ω da molécula de SeI.

Comparando os estados eletrônicos do SeI com aqueles dos radicais SeF e SeCl, cujas curvas de energia potencial são conhecidas [28, 29], pode-se verificar que o estado $X^2\Pi$ é comum a todas as espécies e torna-se ligeiramente mais raso descendo no grupo dos haletos. Para esse estado, a energia de dissociação (D_e) muda de 79,72 kcal mol⁻¹ no SeF para 63,69 kcal mol⁻¹ no SeCl e 50,81 kcal mol⁻¹ no SeI indicando que sistemas de haletos de selênio com maior massa reduzida ficam menos fortemente ligados, consistente também, com o alargamento do poço como já obsevado. Na representação $\Lambda+S$, a energia de excitação adiabática (T_e) para a transição $1^4\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ diminui de 13317 cm⁻¹

na espécie SeF para 13184 cm^{-1} no SeCl e 11415 cm^{-1} no SeI. Alguns estados ligados na molécula SeF, como os $1\ ^2\Sigma^-$, $1\ ^2\Delta$ e $1\ ^2\Sigma^+$, se tornam gradualmente repulsivos na medida que descemos no grupo destes halogênios. Pode-se notar nessa tendência que esses estados possuem a mesma configuração eletrônica dominante ($18\sigma^2\ 9\pi^4\ 10\pi^2\ 19\sigma^1$) que no caso do SeI resulta da transição envolvendo um elétron de um orbital de característica antiligante (10π) localizado majoritariamente no átomo de selênio para outro antiligante (19σ). O caráter antiligante desse último aumenta nos sistemas SeX de maior massa (devido à diferença de eletronegatividade entre o Se e X torna-se menor), o que leva a um decréscimo no aspecto ligante daqueles estados excitados descendo no grupo dos haletos. Por outro lado, a CEP do estado eletrônico metaestável $2\ ^2\Pi$ é repulsiva em SeF, porém a profundidade aumenta progressivamente até 2120 cm^{-1} no SeI.

Tabela 3.3: Energia de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), energias de dissociação (cm^{-1}), energias do ponto-zero e constantes vibracionais e rotacionais (todas em cm^{-1}) para a molécula de SeI.

Estado	T_e	R_e	D_e	ω_e^a	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	E_0	B_e
X $^2\Pi$	0	4,642	17769	280,1(14)	1,178	0,0301	139,4	0,06625
1 $^4\Sigma^-$	11415	5,341	6577	164,7(9)	0,703	-0,0061	82,53	0,05212
2 $^2\Pi$	20250	5,140	-2377 ^b	176,9(9)	1,259		77,40	0,05094
			2120 ^c					
X ₁ 3/2(I)	0	4,649	15965	279,2(14)	1,812	0,0289	138,9	0,06584
X ₂ 1/2(I)	2203	4,669	13758	272,7(14)	1,800	0,0376	135,9	0,06541
A ₁ 1/2(II)	11795	5,363	4170	152,2(11)	1,121	0,0106	76,6	0,04258
A ₂ 3/2(II)	12236	5,362	3728	152,6(11)	1,019	0,0045	77,1	0,04257

^a Valores entre parênteses referem-se ao número de espaçamentos vibracionais usados no ajuste.

^b Valor negativo refere-se ao canal de dissociação abaixo do mínimo da CEP.

^c Tamanho da barreira de energia.

A frequência vibracional harmônica (ω_e) para o estado fundamental segue a seguinte tendência: 689 cm^{-1} no SeF, 464 cm^{-1} no SeCl, 324 cm^{-1} no SeBr [19] e 280 cm^{-1} no SeI.

Essa diminuição ao longo da série está de acordo com o aumento da massa reduzida na medida em que descemos no grupo dos halogênios. A energia de desdobramento spin-órbita (constante de acoplamento) na região de equilíbrio do estado fundamental apresenta os valores de -2203 cm^{-1} para o SeI, -1610 cm^{-1} para o SeCl e -1790 cm^{-1} para o SeF. Em um trabalho anterior do grupo para a espécie SI [13], foi obtido o valor de -1399 cm^{-1} , enquanto que o valor experimental conhecido para a molécula de IO é de -2091 [77].

Parâmetros espectroscópicos obtidos através do cálculo em que são considerados efeitos de correlação caroço-valência estão coletados na Tabela 3.4. Observando os resultados médios da extrapolação CBS, podemos notar que a adição desse efeito encurta a distância internuclear de equilíbrio de $4,644 a_0$ para $4,604 a_0$, e aumenta a frequência harmônica de 272 cm^{-1} para 276 cm^{-1} para o estado fundamental. Esta tendência é usualmente observada em literatura [67].

Tabela 3.4: Convergência dos parâmetros espectroscópicos (em a_0 e cm^{-1}) para a série do conjunto de bases aug-cc-pwCV n Z-PP ($n = \text{T, Q, 5}$) para a correlação de elétrons de valência e caroço-valência pelo método RCCSD(T) para o estado fundamental do SeI. Resultados extrapolados foram obtidos através das fórmulas CBS1 e CBS2 (eq. 3.2).

Base	Elétrons de valência			Correlação caroço-valência		
	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$
acwCPVTZ	4,674	263,9	0,70	4,643	267,4	0,71
acwCPVQZ	4,655	269,3	0,69	4,619	273,1	0,70
acwCPV5Z	4,649	270,7	0,69	4,610	274,7	0,69
CBS1	4,646	271,5	0,68	4,606	275,6	0,68
CBS2	4,643	272,1	0,68	4,602	276,4	0,67
Média	4,644	271,8	0,68	4,604	276,0	0,68

O gráfico do momento de dipolo da molécula SeI em função da distância internuclear para os estados $X \ ^2\Pi$, $1 \ ^4\Sigma^-$ e $2 \ ^2\Pi$, como também, a curva do momento dipolo de transição $2 \ ^2\Pi \rightarrow X \ ^2\Pi$, estão apresentados na Figura 3.3. Para o estado fundamental, é evidente que o momento de dipolo apresenta um comportamento linear em distâncias

menores que $5,5 a_0$. O valor de aproximadamente $0,12$ u.a. (unidades atômicas) ($\approx 0,30$ D) foi encontrado na região de equilíbrio com a polaridade negativa no átomo de selênio, $\text{Se}^{\delta-}\text{I}^{\delta+}$. Para o estado excitado $1^4\Sigma^-$ esta polaridade se inverte, $\text{Se}^{\delta+}\text{I}^{\delta-}$, com magnitude de cerca de $0,50$ u.a. ($1,27$ D) próximo à região de equilíbrio da CEP. Todas as curvas tendem a zero na medida em que os átomos se separam, como esperado para espécies neutras. A mudança brusca na função do estado $2^2\Pi$ e do $3^2\Pi$ reflete o cruzamento evitado entre esses estados próximo a $6 a_0$.

Figura 3.3: Curvas de momento de dipolo para os estados eletrônicos dupletos e quartetos $\Lambda+S$ da molécula de SeI.

Como pode ser visto na Figura 3.2, a inclusão do efeito de acoplamento spin-órbita altera significativamente o perfil energético dos estados $\Lambda+S$. Apenas os estados Ω de mais baixa energia, $X_1 3/2(I)$, $X_2 1/2(I)$ e $A_1 3/2(II)$, $A_2 1/2(II)$, que possuem maiores contribuições dos estados $X^2\Pi$ e $1^4\Sigma^-$, respectivamente, mantém características ligadas na região de equilíbrio. Para estes estados ligados, coletamos os espaçamentos vibraci-

onais entre os níveis adjacentes $\Delta G_{v+1/2}$ (eq. 2.52) na Tabela 3.7. Estes espaçamentos foram utilizados na determinação das constantes vibracionais (Tabela 3.3) no procedimento de interpolação descrito mais acima. Para os demais estados excitados, observamos comportamento repulsivo em sua maioria ou apresentam mínimos muito rasos.

Os perfis das curvas do momento de dipolo de transição em função das distâncias internucleares para as transições paralelas e perpendiculares entre os estados ligados Ω são mostradas na Figura 3.4. Estas curvas foram utilizadas para a avaliação das probabilidades de transição e tempo de vida radiativa (τ_0). Reunimos esses resultados, como também, os valores calculados para as correspondentes transições no radical TeI [26] na Tabela 3.5.

Figura 3.4: Funções do momento de dipolo de transição para transições paralelas (direita) e perpendiculares (esquerda) para os estados Ω da molécula de SeI

De modo geral, as transições de estrutura fina na molécula de SeI são bastantes fracas como pode ser visualizado nos baixos valores do momento de transição na Figura 3.4. A transição perpendicular $A_2 - X_2$ possui um tempo de vida maior que a transição $A_1 - X_2$, que possui ambos componentes perpendicular e paralelo, com o último, juntamente com $A_2 - X_1$, sendo ligeiramente mais forte. Lembrando que a probabilidade de transição

é proporcional ao cubo da energia de transição e ao quadrado do momento de transição, o valor obtido de 0,60 s para o tempo de vida radiativa do estado X_2 é consistente com o valor publicado para o TeI, uma vez que o desdobramento de energia é cerca do dobro e o momento de transição na região de equilíbrio aproximadamente 1,4 maior que o SeI. Com a excessão da transição $X_2 - X_1$, para a qual a $0 - 0$ é dominante, espera-se que as intensidades das demais estejam espalhadas sobre vários níveis vibracionais. Para a transição $A_1 - X_1$ e $A_2 - X_1$, o fator de Franck-Condon é máximo para o nível vibracional $v' = 17$, e para aquelas de $A_1 - X_2$ e $A_2 - X_2$ a máxima intensidade ocorre em $v' = 15$, todas na região do infravermelho próximo.

Tabela 3.5: Fatores de Franck-Condon (Q), coeficientes de Einstein (A , em s^{-1}) para emissão radiativa e tempos de vida radiativa (τ_0 , em s) para transições do estado excitado ($v' = 0$) para os estados X_1 e X_2 do SeI.

Transição	$Q_{0,v''}$	$A_{0,v''}$	τ_0	τ_0^a
$X_2 - X_1 \perp$	0,97	0,60	1,67E+00	62,9E-03
$A_1 - X_1 \perp$	1,00	6,01	167E-03	22,2E-03
$A_2 - X_2 \perp$	1,00	0,002	420E+00	29,7E+00
$A_2 - X_1 \parallel$	1,00	47,4	7,0E-03	25,2E-06
$A_1 - X_2 \perp$	1,00	142,2	459E-03	2,4E+00
$A_1 - X_2 \parallel$	1,00	0,002	21,0E-03	30,2E-05

^a Tempos de vida radiativa para TeI [26].

Para complementar a análise da interação spin-órbita, listamos na Tabela 3.6 abaixo a composição dos estados eletrônicos Ω de baixa energia em termos de estados $\Lambda+S$ na distância de equilíbrio. Podemos verificar que as maiores contribuições para os pares de estados X_1/X_2 e A_1/A_2 são, respectivamente, os estados $X^2\Pi$ e $1^4\Sigma^-$.

Tabela 3.6: Composição (em %) dos estados Ω do SeI de mais baixa energia em termos dos estados $\Lambda+S$ na distância de equilíbrio.

Estado	R_e (a_0)	X $^2\Pi$	1 $^4\Sigma^-$
X ₁ 3/2(I)	4,65	99,1	0,1
X ₂ 1/2(I)	4,67	98,7	0,3
A ₁ 1/2(II)	5,36		94,4
A ₂ 3/2(II)	5,36	1,0	97,9

Tabela 3.7: Espaçamentos vibracionais $\Delta G_{v+1/2}$ (em cm^{-1}) para os estados Ω da molécula de SeI.

v	X ₁ 3/2(I)	X ₂ 1/2(I)	A ₁ 1/2(II)	A ₂ 3/2(II)
0	275,77	269,61	150,29	151,18
1	272,57	266,13	147,45	147,93
2	269,27	262,59	145,61	146,29
3	265,95	259,29	143,75	144,68
4	262,88	256,51	141,96	142,97
5	260,22	254,16	140,11	141,18
6	257,89	252,02	138,22	139,27
7	255,73	250,05	136,24	137,24
8	253,73	248,21	134,21	135,11
9	251,84	246,46	132,40	133,10
10	250,04	244,80	131,75	132,17
E ₀	138,89	135,92	76,50	77,07

3.2 Monoiodeto de Selênio Monohidrogenado

Na seção anterior (3.1), mostramos e discutimos as curvas de energia potencial e a caracterização espectroscópica de estados eletrônicos da molécula monoiodeto de selênio (SeI). Agora, apresentamos o estudo do sistema triatômico na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$; mais especificamente, a caracterização dos estados estacionários, incluindo o estado de transição associado. O objetivo principal está na descrição energética, estrutural, termoquímica e espectroscópica para cada uma dessas espécies.

3.2.1 Metodologia Computacional

Para alcançar um alto nível de resultados, como proposto neste trabalho, um método altamente correlacionado se faz necessário. Para as propriedades em questão, utilizamos o método *coupled cluster* com excitações simples e duplas e com uma estimativa perturbativa de triplas conectadas, CCSD(T), para os estados de camada fechada [78], juntamente com a série de conjuntos de funções de base consistentes na correlação recomendadas na literatura. Para sistemas de camadas abertas, a variante do método com spin parcialmente restrito RCCSD(T) e que utiliza orbitais de campo autoconsistente (SCF) restrito com máximo acoplamento de spin (ROHF) foi empregada [66]. Para os conjuntos de funções de base, escolhemos a série aug-cc-pVnZ (aVnZ) para o hidrogênio, desenvolvida por Dunning e colaboradores [79, 80], e a série aug-cc-pVnZ-PP com $n = \text{D}, \text{T}, \text{Q}$ e 5 para ambos selênio e iodo de Peterson e colaboradores [62]. Como mencionado na seção 3.1.1 anterior, os conjuntos de base para o iodo contém um potencial efetivo de caroço (ECP) que substitui 28 elétrons das subcamadas 1s-3d denominado ECP28MDF, e para o selênio, um ECP que substitui 10 elétrons de caroço (1s-2p) chamado de ECP10MDF.

Como uma estimativa energética no limite de base completa (CBS), esquemas padrões de extrapolação foram empregados utilizando as equações (3.2) de dois e três parâmetros. É sabido da literatura que a primeira usualmente subestima (CBS1) e a segunda superestima (CBS2) os valores extrapolados. Como prática comum na literatura, a melhor estimativa CBS pode ser tomada como a média das energias nos dois limites CBS [71].

Para obtermos as melhores estimativas para a energia de atomização (ΣD_0) e calores

de formação ($\Delta_f H^\circ$) para as espécies HSeI, HSe e SeI, correções adicionais de efeitos de correlação caroço-valência usando o conjunto de base cc-pwCV5Z-PP para o selênio e o iodo [67], foram calculados. Outra correção considerada diz respeito ao efeito relativístico escalar fora do ECP, sendo portanto, estimado como valor esperado dos termos massa-velocidade e de um-elétron de Darwin no hamiltoniano de Breit-Pauli em cálculos interação de configurações com simples e duplas excitações (CISD). Esse cálculo foi realizado com o conjunto de funções atômicas aV5Z na geometria otimizada CCSD(T)/aV5Z. É importante ressaltar que para os elementos Se e I, a maior parte dessa contribuição já está incorporada no ECP e, portanto, é esperado ser de baixa magnitude. Correções relativas ao efeito de acoplamento spin-órbita são também significativas nos cálculos de energia das quebras das ligações H–SeI e HSe–I. Para tal, utilizamos valores experimentais de constantes de acoplamento spin-órbita das espécies SeH ($^2\Pi$) e para o átomo de iodo [56, 81]; no caso da diatômica SeI, utilizamos o valor publicado recentemente [76].

Além da aproximação harmônica, também foram computadas as frequências fundamentais através do método de campo autoconsistente vibracional (VSCF) [82–85], como também pela abordagem interação de configurações (VCI) [86–90], obtidas através da superfície de energia potencial gerada ao redor da região de equilíbrio [91, 92]. Todos os cálculos foram realizados através do programa MOLPRO versão 2010.1 [61].

3.2.2 Descrição Energética

As estabilidades relativas dos estados eletrônicos singletos associados com os pontos estacionários do sistema triatômico e com os três possíveis canais de dissociação (H + SeI, HSe + I, e HI + Se) na superfície de energia potencial (SEP) singleto $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$ estão ilustrados na Figura 3.5. As energias de todas as espécies envolvidas, fragmentos atômicos, diatômicas e triatômicas, estão coletadas na Tabela 3.8 em função do conjunto de base. Uma tendência na convergência dos valores de energia para o limite de base completa (CBS) é evidente nesta Tabela. Também estão presentes estimativas de importantes contribuições energéticas necessárias para a determinação do calor de formação das espécies estudadas.

Figura 3.5: Perfil energético (kcal mol^{-1}) e parâmetros geométricos otimizados ($\text{\AA}, ^\circ$) calculados em nível CCSD(T)/CBS, com inclusão de correções spin-órbita e da energia do ponto zero (EPZ).

A partir dos dados de energia da Tabela 3.8 podemos claramente identificar a espécie HSeI como o mínimo global da SEP, que é mais estável que o isômero HISE em $42,68 \text{ kcal mol}^{-1}$, dado pela diferença dos valores de energia média CBS. Com a inclusão da energia do ponto zero (EPZ), esta diferença se torna $42,04 \text{ kcal mol}^{-1}$. O estado de transição (ET) que conecta esses dois mínimos foi localizado a $53,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($52,35 \text{ kcal mol}^{-1}$ incluindo a energia do ponto zero). Complementando esses resultados, coletamos na Tabela 3.9 propriedades de interesse termodinâmico, tais como, a entalpia (H) e a energia de Gibbs (G) a $298,15 \text{ K}$, como também as energias do ponto zero para os estados estacionários. A estimativa para os valores CCSD(T)/CBS para a entalpia de isomerização e energia de Gibbs a $298,15 \text{ K}$ são $42,10$ e $41,97 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Em termos de energia de Gibbs ($\Delta G^\#$), foi determinado o valor de $52,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a barreira de energia do processo direto $\text{HSeI} \rightarrow \text{ET} \rightarrow \text{HISE}$ e de $10,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o inverso a $298,15 \text{ K}$.

Tabela 3.8: Energias totais CCSD(T) das espécies H, I, Se, SeH, SeI, HSeI, HISe, e do estado de transição (HSeI $\rightarrow$ HISe) em unidades atômicas (u.a.); demais contribuições (em kcal mol⁻¹) de efeitos de correlação caroço-valência, relativístico escalar (RE), acoplamento spin-órbita (SO) e energia do ponto zero (EPZ) para a determinação da energia de atomização de HSeI.

Contribuição	H	I (² P)	Se (³ P)	SeH	SeI	HSeI	HISe	ET
aVDZ	-0,499334	-294,750364	-371,939271	-372,553538	-666,751177	-667,369229	-667,299113	-667,283981
aVTZ	-0,499821	-294,799547	-371,986554	-372,607144	-666,859742	-667,481396	-667,413588	-667,396921
aVQZ	-0,499948	-294,845643	-371,996284	-372,618938	-666,890304	-667,513209	-667,445231	-667,427813
aV5Z	-0,499995	-294,820248	-371,999307	-372,622548	-666,899640	-667,522859	-667,454861	-667,437162
CBS1	-0,500022	-294,822914	-372,001060	-372,624641	-666,905102	-667,528453	-667,460444	-667,442581
CBS2	-0,500042	-294,825079	-372,002479	-372,626335	-666,909499	-667,532984	-667,464965	-667,446971
Média CBS	-0,500032	-294,823996	-372,001770	-372,625488	-666,907301	-667,530718	-667,462705	-667,444776
ΔE_{el}				77,61	51,16	128,59	85,91	74,66
$E_{cv}/\text{u.a.}$		-0,985952	-0,974116	-0,974894	-1,961462	-1,962331	-1,961666	
ΔE_{cv}				0,49	0,88	1,42	1,00	
$E_{RE}/\text{u.a.}$	-0,000007	-0,031038	-0,304170	-0,304222	-0,335255	-0,335242	-0,335193	
ΔE_{RE}				0,03	0,03	0,02	0,01	
$E_{SO}/\text{kcal mol}^{-1}$		-7,25	-2,70	-2,52	-3,15	0,00	0,00	
ΔE_{SO}				-0,18	-6,80	-9,95	-9,95	
ΔE_{EPZ}				-3,45	-0,27	-4,83	-4,19	
ΣD_0				74,50	45,00	115,25	72,78	
$\Delta_f H$ (0K)				33,39	36,87	18,25	60,72	
$\Delta_f H$ (0K) Exper.	51,63	25,61	56,26					
$\Delta_f H$ (298,15K)				33,14	35,16	16,72	59,32	

Em seguida, investigamos como a inclusão da correção do efeito de caroço-valência afeta nossa estimativa no valor da entalpia de isomerização e na energia de Gibbs. Nosso cálculo resulta em um decréscimo de cerca 2 kcal mol⁻¹ para ambos ΔH (40,33 kcal mol⁻¹) e ΔG (40,20 kcal mol⁻¹) entre os dois isômeros. Para o estado de transição, notamos que a diminuição é em torno da mesma magnitude: o valor obtido é de 50,35 kcal mol⁻¹ para o $\Delta H^\#$ e de 50,28 kcal mol⁻¹ para o $\Delta G_d^\#$. Entretanto, o decréscimo de $\Delta G_i^\#$ para a reação inversa foi menor (0,25 kcal mol⁻¹), resultando em 10,08 kcal mol⁻¹. Usando esse último valor para a reação inversa e a teoria do estado de transição para estimar a constante de velocidade unimolecular, determinamos o valor de $2,55 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 2,72 \times 10^{-6} \text{ s}$) a 298,15 K, o que significa que, se formado, HSe rapidamente se converteria para a espécie mais estável.

A estimativa energética dos possíveis canais de dissociação para os estados estacionários pode também ser visualizada na Figura 3.5. Analisando inicialmente os caminhos de reação que levam aos canais $\text{H}(^2\text{S}) + \text{SeI}(X \ ^2\Pi)$ e $\text{HSe}(X \ ^2\Pi) + \text{I}(^2\text{P})$, obtemos o valor de 77,42 kcal mol⁻¹ para a energia de dissociação (D_e) do canal associado à quebra da ligação H–SeI, e o valor de 50,98 kcal mol⁻¹ para o canal associado à quebra da ligação HSe–I. Corrigindo esses valores pela energia devido ao acoplamento spin-órbita do iodo (–7,25 kcal mol⁻¹) [56] e dos fragmentos diatômicos HSe (–2,52 kcal mol⁻¹) [81], e SeI (–3,15 kcal mol⁻¹) [76], obtemos uma redução nos valores de D_e para 74,27 e 41,21 kcal mol⁻¹, respectivamente. Incluindo agora os resultados de energia do ponto zero, obtemos estimativa final para a energia de dissociação (D_0) de 69,71 e 39,83 kcal mol⁻¹. Na identificação do canal de dissociação que se correlaciona com o isômero mais energético, HSe, observamos que o canal de menor energia é de fato associado com a SEP tripleto, $\text{HI}(^1\Sigma^+) + \text{Se}(^3\text{P})$, e está localizado a 44,98 kcal mol⁻¹ acima do mínimo global, incluídos a correção spin-órbita do Se e a energia do ponto zero do HI. No caso da SEP singleto, o canal corresponde aos fragmentos $\text{HI}(^1\Sigma^+) + \text{Se}(^1\text{D})$ acha-se acima do mínimo global em 72,36 kcal mol⁻¹ e foi estimado a partir da diferença experimental (27,38 kcal mol⁻¹) entre os estados atômicos $\text{Se}(^3\text{P}_2)$ e $\text{Se}(^1\text{D}_2)$ [56] adicionada ao valor teórico do canal tripleto. É interessante ressaltar que relativo à SEP $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{I}]$, o canal tripleto está localizado a 2,94

kcal mol⁻¹ acima do mínimo do isômero menos estável. Fazendo uma conexão com a SEP dos outros membros da série ¹[H, Se, X] (X = Br, Cl, F) [17, 19, 29], os valores obtidos são 7, 33, 12, 40 e 23, 09 kcal mol⁻¹, respectivamente, abaixo do mínimo do isômero menos estável. Apesar do canal HI(¹Σ⁺) + Se(³P) se localizar numa SEP diferente da dos estados estacionários estudados, há uma possibilidade de que a elevada constante de acoplamento spin-órbita do selênio possa tornar viável essa reação no cruzamento entre as duas SEPs.

Tabela 3.9: Entalpia e energia de Gibbs (em u.a.) a 298,15 K, e energias do ponto zero (EPZ) em kcal mol⁻¹ para os estados estacionários na SEP ¹[H, Se, I].

Molécula	Base			
HSeI		H	G	EPZ
	aVDZ	-667,357238	-667,389512	4,762
	aVTZ	-667,469372	-667,501559	4,798
	aVQZ	-667,501155	-667,533311	4,823
	aV5Z	-667,510804	-667,542950	4,825
	CBS1	-667,516397	-667,548537	4,826
	CBS2	-667,520928	-667,553063	4,827
	Média	-667,518663	-667,550800	4,827
HSe				
	aVDZ	-667,288031	-667,320602	4,112
	aVTZ	-667,402474	-667,434893	4,162
	aVQZ	-667,434104	-667,466472	4,182
	aV5Z	-667,443735	-667,476089	4,184
	CBS1	-667,449318	-667,481664	4,185
	CBS2	-667,453840	-667,486179	4,186
	Média	-667,451579	-667,483922	4,186
ET				
	aVDZ	-667,274442	-667,306919	3,233
	aVTZ	-667,387329	-667,419653	3,289
	aVQZ	-667,418231	-667,450517	3,290
	aV5Z	-667,427584	-667,459855	3,290
	CBS1	-667,433005	-667,465268	3,290
	CBS2	-667,437397	-667,469652	3,290
	Média	-667,435201	-667,467460	3,290

3.2.3 Calores de Formação do HSeI e SeI

A combinação entre a energia de atomização (ΣD_0) listada na Tabela 3.8, obtida teoricamente, com os calores de formação determinados experimentalmente para os fragmentos atômicos, nos permite obter o calor de formação ($\Delta_f H$) numa aplicação direta da lei de Hess. Além da energia eletrônica e da energia do ponto zero das espécies moleculares, também consideramos para a determinação da energia de atomização contribuições adicionais de efeitos de correlação caroço-valência, de relativístico escalar e especialmente, o efeito de acoplamento spin-órbita. Para as espécies atômicas, as correções na energia devido à interação spin-órbita foram obtidas como uma média ponderada dos correspondentes multipletos usando a energia de excitação experimental de Radzig e Smirnov: I ($-7,25 \text{ kcal mol}^{-1}$), e Se ($-2,70 \text{ kcal mol}^{-1}$) [56]. Para o radical HSe, baseamos nossa correção ($A/2$) no resultado publicado por Gibson e colaboradores [81] para a constante de acoplamento ($-1764 \text{ cm}^{-1} = -5,04 \text{ kcal mol}^{-1}$); para a constante de acoplamento do SeI, usamos nosso recente resultado de -2203 cm^{-1} ($-6,30 \text{ kcal mol}^{-1}$) obtido em nível de teoria MRCI/aV5Z [76]. Como uma padronização da abordagem usada, notamos que o valor obtido neste trabalho para a energia de atomização do HSe, $74,50 \text{ kcal mol}^{-1}$, está dentro da margem de erro daquele obtido experimentalmente por Gibson e colaboradores, $74,27 \pm 0,23 \text{ kcal mol}^{-1}$ [81].

Para estimar o calor de formação das moléculas $\text{HSe}_{(g)}$, $\text{SeI}_{(g)}$, e $\text{HSeI}_{(g)}$ a 0 K, os seguintes resultados experimentais de calor de formação foram usados: $\text{H}_{(g)}$ ($51,63 \text{ kcal mol}^{-1}$) e $\text{I}_{(g)}$ ($25,61 \text{ kcal mol}^{-1}$) [93]. No caso do $\text{Se}_{(g)}$, usamos o valor de $56,26 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o calor de formação a 0 K. Chegamos a esse valor pela combinação do calor de formação a 298,15 K de $56,42 \text{ kcal mol}^{-1}$ publicado por Olin e colaboradores [94] e as correções térmicas $[\text{H}^\circ(298,15 \text{ K}) - \text{H}^\circ(0 \text{ K})]$ de $1,32 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $1,48 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o selênio no estado padrão e gasoso, respectivamente. Na Tabela 3.8 estão apresentadas as estimativas para o $\Delta_f H$ (0 K) das espécies investigadas: $33,39 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o $\text{HSe}_{(g)}$; $36,87 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o $\text{SeI}_{(g)}$; e $18,25 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o $\text{HSeI}_{(g)}$. O efeito da temperatura sobre esses valores foi calculado de acordo com o procedimento proposto por Curtiss e colaboradores [95]. Para estimar a correção térmica das moléculas HSe,

SeI e HSeI, foi assumido o comportamento de um gás ideal, utilizado as expressões da termodinâmica estatística juntamente com as frequências fundamentais, como também os valores de $[H^\circ(298, 15 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K})]$ da tabela JANAF [93]. Ao final, a previsão para o $\Delta_f H$ a 298, 15 K é 33, 14 kcal mol⁻¹ para o HSe; 35, 16 kcal mol⁻¹ para o SeI, e 16, 72 kcal mol⁻¹ para o HSeI.

3.2.4 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais

A otimização da geometria incluindo apenas a correlação eletrônica dos elétrons de valência resultou nos parâmetros estruturais organizados na Tabela 3.10, juntamente com as frequências harmônicas dos modos vibracionais. É evidente nesta tabela a tendência da convergência para as distâncias de ligação e ângulos, como também as frequências, espessa pelos valores de CBS1 que referem-se aos valores extrapolados através da equação (3.2). Como os dados experimentais são ainda desconhecidos para esse sistema, poderíamos nos perguntar quão razoáveis são esses valores obtidos para os parâmetros estruturais. Consideramos inicialmente as distâncias de equilíbrio H–SeI (1, 469 Å) e HSe–I (2, 524 Å). Uma comparação com a correspondente diatômica HSe em fase gasosa, cuja distância de equilíbrio é 1, 4643 Å [96], assim com o valor de 2, 464 Å otimizado em nível de teoria CCSD(T)/aV5Z para o SeI, nos mostra que esses valores são bastante consistentes; apenas para a distância HSe–I notamos um valor um pouco maior que na molécula SeI em fase gasosa. Podemos também verificar que a distância de ligação H–Se no HSeI não difere essencialmente daquela nas espécies isovalentes: HSeF (1, 471 Å), HSeCl (1, 469 Å) e HSeBr (1, 469 Å). Já no caso da distância Se–I no HSeI, observamos claramente que ela reflete o aumento do raio covalente do halogênio (HSeF, HSeCl, HSeBr, HSeI): 1, 754 Å, 2, 165 Å, 2, 321 Å, e 2, 524 Å. De fato, usando os valores empíricos dos raios atômicos publicados por Slater [97] para o Se (1, 15 Å), F (0, 50 Å), Cl (1, 10 Å), Br (1, 15 Å), e I (1, 40 Å), podemos obter as seguintes estimativas para as distâncias de ligação Se–X em HSeX (X = F, Cl, Br, I): 1, 65 Å, 2, 15 Å, 2, 30 Å, e 2, 55 Å, respectivamente.

Para o isômero menos estável, HISE, nossa melhor estimativa para a distância de ligação H–ISe é 1, 645 Å, um resultado cerca de 2% maior que o experimental da diatômica

Tabela 3.10: Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) e frequências vibracionais (cm^{-1}) para as moléculas HSeI, HISe, e o estado de transição associado (ET).

Molécula	Base	Geometria			Frequência		
HSeI		rHSe	rSeI	aHSeI	ω_{e1}	ω_{e2}	ω_{e3}
	aVDZ	1,4790	2,5822	93,52	234,0	603,6	2403,5
	aVTZ	1,4699	2,5440	93,49	248,2	701,7	2406,2
	aVQZ	1,4685	2,5306	93,58	253,3	707,6	2412,4
	aV5Z	1,4689	2,5266	93,63	254,9	709,7	2410,7
	CBS1 ^a	1,4692	2,5244	93,66	255,8	710,9	2409,7
HISe		rHI	rSeI	aHISe	ω_{e1}	ω_{e2}	ω_{e3}
	aVDZ	1,6465	2,5625	104,04	204,9	530,2	2133,8
	aVTZ	1,6449	2,5095	104,37	227,5	556,4	2127,3
	aVQZ	1,6444	2,4924	104,40	235,1	567,6	2122,4
	aV5Z	1,6446	2,4869	104,53	237,2	569,1	2117,4
	CBS1 ^a	1,6448	2,4838	104,61	238,5	569,7	2119,2
ET		rHI	rSeI	aHISe	ω_{e1}	ω_{e2}	ω_{e3}
	aVDZ	1,6552	2,7343	59,47	169,7	751,3i	2091,5
	aVTZ	1,6523	2,6637	60,57	191,1	800,8i	2109,5
	aVQZ	1,6521	2,6454	60,51	198,1	821,2i	2102,8
	aV5Z	1,6529	2,6395	60,54	200,7	830,3i	2100,2
	CBS1 ^a	1,6534	2,6361	60,56	202,2	835,6i	2098,6

^a Resultados extrapolados usando a equação (3.2).

HI em fase gasosa, 1,609 $\text{\AA}$ [56], enquanto que para a distância HI–Se, um pequeno encurtamento (2,484 $\text{\AA}$) é observado em relação àquela no isômero mais estável, 2,524 $\text{\AA}$. Também é interessante ressaltar que a distância de ligação do SeI nestes dois isômeros é consistente com aquelas obtidas na investigação teórica feita por Rautiainen e colaboradores [37] das moléculas SeI₂ e SeI₃⁺, respectivamente, 2,523 $\text{\AA}$ e 2,518 $\text{\AA}$, numa abordagem DFT-B3PW91/cc-pVTZ, e 2,513 $\text{\AA}$ e 2,507 $\text{\AA}$ usando o método DFT-PBEO/cc-pVTZ. Um dado experimental de 2,51 $\text{\AA}$ para a distância em SeI na espécie SeI₃⁺ também foi publicado por Johnson e colaboradores [38].

O ângulo de ligação de 93,7° no HSeI não difere essencialmente daquele nos outros membros da família: HSeF (94,3°), HSeCl (94,3°), e HSeBr (94,0°). Se tomarmos o ângulo de ligação de 90,3° no SeH₂ [98] como uma referência, os resultados acima ligeiramente

maiores refletem uma pequena repulsão resultante do efeito estérico entre o halogênio e o hidrogênio; esta repulsão aumenta na medida em que o raio atômico aumenta na sequência Cl, Br, e I. Para o SeI_2 , Rautiainen e colaboradores [37] obtiveram $104,9^\circ$ e $104,4^\circ$ usando os métodos DFT-B3PW91/cc-pVTZ e DFT-PBEO/cc-pVTZ, respectivamente. Agora, para o isômero menos estável, o ângulo de ligação em HSeI é de $104,6^\circ$ e mostrou uma tendência de um ligeiro aumento com o raio atômico do halogênio: HFSe ($101,8^\circ$), HClSe ($102,5^\circ$), e HBrSe ($103,4^\circ$).

Numa linguagem simples de orbitais moleculares, a ligação em HSeI pode ser visualizada como o resultado de duas ligações covalentes envolvendo o orbital 4p do Se e o 1s do hidrogênio, e a outra entre o orbital 4p do Se com o 5p do I. No caso do isômero HSeI , como o único elétron p desemparelhado do iodo está compartilhado covalentemente com o átomo de hidrogênio, a ligação entre os átomos de I e Se pode ser visualizada como uma ligação dativa clássica com o átomo de iodo sendo o doador do par eletrônico. Agora, se levarmos em conta as repulsões entre os pares ligantes e não-ligantes, este sistema pode ser visualizado como uma estrutura tetraédrica distorcida dos pares eletrônicos. Embora não comum, estruturas com um halogênio como átomo central são conhecidas, por exemplo, na molécula HClO [99], HBrO [100], HXS ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [14, 15, 20], e HFS [101].

Na estrutura do estado de transição (ET) a distância entre os átomos H e Se é de $2,036 \text{ \AA}$, um valor muito maior que aquele para o isômero mais estável ($1,469 \text{ \AA}$). Para a distância de ligação HI no ET, o valor estimado de $1,653 \text{ \AA}$ é muito próximo daquele para o isômero menos estável ($1,645 \text{ \AA}$). Observando as mudanças no ângulo de ligação SeIH nas espécies estudadas, partimos de $29,2^\circ$ no mínimo global para $60,6^\circ$ no estado de transição, e para $104,6^\circ$ no isômero menos estável. Essas alterações nos ângulos claramente refletem a migração do átomo de hidrogênio do selênio para o iodo.

Até agora, consideramos apenas a correlação de elétrons de valência na etapa de otimização da geometria de equilíbrio. Entretanto, um ponto que vale investigar é como as distâncias e ângulos de equilíbrios são afetados pela incorporação de efeitos de correlação caroço-valência. Uma prática bastante conhecida na literatura que resulta em valores acurados, é realizar primeiramente o cálculo com apenas elétrons de valência e, em seguida,

o cálculo caroço-valência com um conjunto de funções de base especialmente projetadas para quantificar este efeito. Neste estudo, usamos o método RCCSD(T) juntamente com o conjunto de base cc-pwCVQZ-PP desenvolvida por Peterson e colaboradores [67]. Nesse cálculo, um total de 50 elétrons foram correlacionados: 24 elétrons ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$) do selênio, 25 elétrons ($4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$) do iodo, e um do hidrogênio. Para a molécula HSeI, os seguintes parâmetros foram obtidos: rSeH, 1,4678 Å (1,4607 Å); rSeI, 2,5259 Å (2,5068 Å); aHSeI, 93,69° (93,64°), sendo que os valores entre parênteses referem-se ao cálculo com a inclusão dos efeitos de correlação caroço-valência. Como podemos observar, há um encurtamento em ambas distâncias de 0,007 Å para o rSeH, e 0,019 Å (0,8 %) para o rSeI; para o ângulo de ligação, o decréscimo foi de apenas 0,05°. Para o isômero menos estável, os resultados são: rHI, 1,6403 Å (1,6300 Å); rSeI, 2,4858 Å (2,4691 Å); e para o ângulo aHSe, 104,58° (104,49°), novamente com os valores entre parênteses referindo-se aos cálculos com a inclusão de efeitos caroço-valência. Aqui, observamos também um decréscimo de 0,010 Å para a distância rHI, e de 0,017 Å para a rISe.

Em relação aos modos vibracionais harmônicos dos dois isômeros, vamos analisar se os espectros de infravermelho (IV) dessas espécies podem ser diferenciados um do outro caso esses isômeros possam ser isolados numa matriz criogênica. Estas frequências estão listadas na Tabela 3.10. Para o HSeI, a frequência 2410 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento da ligação HSe, a frequência 711 cm^{-1} com o modo *bending* ou angular, e a frequência de 256 cm^{-1} com o estiramento da ligação SeI. No caso do HSe, nossa estimativa é 2119 cm^{-1} , associado com o estiramento HI, 570 cm^{-1} com o modo angular, e 239 cm^{-1} com o estiramento ISe. É interessante ressaltar que a frequência harmônica para o estiramento HSe é muita próxima àquelas correspondentes em HSeBr (2411 cm^{-1}) [19], em HSeCl (2408 cm^{-1}) [18], e em HSeF (2403 cm^{-1}) [17]. Para as moléculas HI e HSe em fase gasosa, seus valores experimentais conhecidos são 2309 cm^{-1} [56] e 2421,7 cm^{-1} [96], respectivamente. Também notamos que a frequência harmônica associada com o estiramento SeI é consistente com o resultado de 271 cm^{-1} do cálculo RCCSD(T)/aV5Z para a molécula diatômica SeI. Como verificado anteriormente para o isômero menos estável de outras triatômicas com calcogênios (HIX, X = S, Se), a diminuição da frequência

associada com o estiramento HI é consistente com uma pequena migração de carga para a ligação vista como dativa, IX.

Dentro deste contexto, também é interessante verificar como as frequências harmônicas são afetadas pela incorporação de efeitos de correlação caroço-valência nas descrições destas espécies. Seguindo o mesmo procedimento descrito acima, obtivemos para o isômero HSeI as seguintes frequências para os modos vibracionais (ω_{e1} , ω_{e2} , ω_{e3}): 253,3 cm⁻¹, 708,1 cm⁻¹, e 2416,4 cm⁻¹ para correlação de elétrons de valência, e 256,6 cm⁻¹, 571,0 cm⁻¹, 2424,6 cm⁻¹ para correlação caroço-valência. O resultado final de incorporar este efeito de elevado tempo computacional é um ligeiro aumento de 3 cm⁻¹, 5 cm⁻¹ e 8 cm⁻¹ nas frequências desses modos. Já para o isômero HISe, obtemos as frequências: 353,3 cm⁻¹, 571,0 cm⁻¹, e 2129,5 cm⁻¹ para correlação de elétrons de valência, e os valores 237,8 cm⁻¹, 575,4 cm⁻¹ e 2149,9 cm⁻¹ para o cálculo caroço-valência, mostrando agora um aumento de 3 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ e 20 cm⁻¹, não maior que 1% em ambos os casos.

Além da aproximação harmônica, também calculamos as frequências fundamentais através das metodologias VSCF e VCI descritas na seção 3.2.1. Nosso resultado para o HSeI é: 252,8 cm⁻¹, 697,7 cm⁻¹, e 2318,5 cm⁻¹ para os modos vibracionais ν_1 , ν_2 e ν_3 , respectivamente, as quais comparadas com as frequências harmônicas da Tabela 3.10, apresenta correções cerca de -2 cm⁻¹, -12 cm⁻¹, e -92 cm⁻¹ devido à anarmonicidade. Agora, para o HISe obtemos: 235,5 cm⁻¹, 556,0 cm⁻¹, e 1998,6 cm⁻¹ com correções anarmônicas de cerca de -2 cm⁻¹, -13 cm⁻¹ e -119 cm⁻¹. Também ressaltamos as transições fundamentais associadas com os estiramentos das ligações HSe e SeI, 2318 cm⁻¹ e 253 cm⁻¹, respectivamente, são agora muito próximas àquelas determinadas experimentalmente para a molécula ⁸⁰SeH, 2331,6 cm⁻¹ [96], e ao valor de $\Delta G_{1/2}$ calculado para o SeI, 268 cm⁻¹ [76].

Capítulo 4

Conclusão

Uma caracterização teórica confiável da molécula diatômica SeI foi realizada pela primeira vez na literatura. As curvas de energia potencial do conjunto de estados eletrônicos ($\Lambda+S$) que se correlacionam com os três primeiros canais de dissociação, como também, os estados Ω associados, nos permite um melhor entendimento das potenciais dificuldades experimentais para a investigação desta espécie. Com a excessão do estado fundamental ($X\ ^2\Pi$) e do primeiro estado excitado ($^4\Sigma^-$), os estados fracamente ligados encontrados na descrição $\Lambda+S$ se tornam repulsivos quando o efeito de acoplamento spin-órbita é considerado. Os parâmetros espectroscópicos foram determinados para todos estados ligados em ambas representações $\Lambda+S$ e Ω . Sugerimos que as transições eletrônicas proibidas por spin $1\ ^4\Sigma^- - X\ ^2\Pi$, todas na faixa do infravermelho próximo do espectro, possam oferecer uma possibilidade para a determinação dos parâmetros espectroscópicos destes estados. Probabilidades de transições e valores de tempo de vida radiativa entre os estados Ω são indicativas de transições de baixa intensidade. Em conjunto com estudos anteriores das espécies SeF, SeCl, e SeBr, este estudo permite agora uma visão mais abrangente das propriedades espectroscópicas desta série de monohaletos de selênio.

Espécies moleculares presentes na superfície de energia potencial singlete $^1[H, Se, I]$ foram investigadas teóricamente em alto nível de teoria através do método CCSD(T), juntamente com conjuntos de funções de base consistente na correlação. Estimativas dos valores de propriedades no limite de base completa foram obtidas através de procedimentos de extrapolação. Contribuições de efeitos de correlação caroço-valência, de acoplamento

spin-órbita, e de anarmonicidade nas frequências vibracionais calculadas, contribuíram significativamente na acurácia de nossos resultados. De forma geral, a confiabilidade nos resultados presentes nesta investigação pode servir como um excelente guia para experimentalistas na procura e caracterização destas espécies ainda desconhecidas. Este trabalho também complementa estudos anteriores dos outros sistemas triatômicos de monohaletos de monohidrogênio, permitindo assim, uma visão geral e completa das propriedades estruturais, energéticas, espectroscópicas e de ligação desses sistemas.

Referências Bibliográficas

- [1] B. J. FINLAYSON-PITTS E J. N. PITTS JR. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, 1999.
- [2] R. VOGT, P. J. CRUTZEN E R. SANDER. *A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer*. *Nature*, **383** (1996) 327–330.
- [3] L. T. MOLINA E M. J. MOLINA. *Ultraviolet spectrum of hypochlorous acid*. *Journal of Physical Chemistry*, **82** (1978) 2410–2414.
- [4] S.-M. FAN E D. J. JACOB. *Surface ozone depletion in arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols*. *Nature*, **359** (1992) 522–524.
- [5] H. KNAUTH, H. ALBERTI E H. CLAUSEN. *Equilibrium constant of the gas reaction chlorine oxide (Cl_2O) + water = hypochlorous acid (HOCl) and the ultraviolet spectrum of hypochlorous acid*. *Journal of Physical Chemistry*, **83** (1979) 1604–1612.
- [6] R. SANDER E P. J. CRUTZEN. *Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea*. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **101** (1996) 9121–9138.
- [7] M. J. MOLINA, T. ISHIWATA E L. T. MOLINA. *Production of hydroxyl from photolysis of hypochlorous acid at 307–309 nm*. *Journal of Physical Chemistry*, **84** (1980) 821–826.
- [8] E. MISHALANIE, C. RUTKOWSKI, R. HUTTE E J. BIRKS. *Ultraviolet absorption spectrum of gaseous HOCl* . *Journal of Physical Chemistry*, **90** (1986) 5578–5584.

- [9] D. M. ROWLEY, J. C. MÖSSINGER, R. A. COX E R. L. JONES. *The UV-visible absorption cross-sections and atmospheric photolysis rate of HOI*. Journal of Atmospheric Chemistry, **34** (1999) 137–151.
- [10] Y. BEDJANIAN E G. POULET. *Kinetics of halogen oxide radicals in the stratosphere*. Chemical Reviews, **103** (2003) 4639–4656.
- [11] F. B. MACHADO, S. M. RESENDE E F. R. ORNELLAS. *What is so mysterious about the electronic states of SCl*. Molecular Physics, **100** (2002) 699–704.
- [12] F. R. ORNELLAS. *Radical SBr: A challenge to spectroscopists*. Journal of Chemical Physics, **125** (2006) 114314.
- [13] A. G. S. DE OLIVEIRA FILHO E F. R. ORNELLAS. *Electronic structure and spectra of a new molecular species: SI. A theoretical contribution*. Chemical Physics Letters, **510** (2011) 31–35.
- [14] F. R. ORNELLAS. *Energetics, structures, bonding, and kinetics of the HSCl–HClS system*. Theoretical Chemistry Accounts, **103** (2000) 469–476.
- [15] Y. A. AOTO E F. R. ORNELLAS. *Predicting new molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: The isomers HSB_r and HBrS*. Journal of Physical Chemistry A, **111** (2007) 521–525.
- [16] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *Predicting new molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: The isomers HSI and HIS*. Chemical Physics Letters, **459** (2008) 77–81.
- [17] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *Exploring new molecular species on the ¹[H, Se, F] singlet potential energy surface: Energetics, structures, IR spectra, and heats of formation*. Chemical Physics Letters, **479** (2009) 201–205.
- [18] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *Predicting and characterizing new molecular species at a high-level theoretical approach: HSeCl, HClSe, and SeCl*. Chemical Physics Letters, **499** (2010) 213–218.

- [19] W. HERMOSO, D. B. MORF E F. R. ORNELLAS. *Characterizing new molecular species: a systematic study of stationary states on the singlet [H,Se,Br] potential energy surface*. Journal of the Brazilian Chemical Society, **24** (2013) 1049–1056.
- [20] S. M. RESENDE E F. R. ORNELLAS. *Mechanism and kinetics of the reaction between HS and Cl radicals*. Journal of Physical Chemistry A, **104** (2000) 11934–11939.
- [21] G. OLDERSHAW E K. ROBINSON. *Ultraviolet absorption spectra of tellurium monochloride and tellurium monobromide*. Journal of Molecular Spectroscopy, **37** (1971) 314–320.
- [22] G. OLDERSHAW E K. ROBINSON. *Ultra-violet spectra of SeBr and TeI*. Transactions of the Faraday Society, **67** (1971) 907–912.
- [23] E. FINK, K. SETZER, D. RAMSAY E M. VERVLOET. *The $X_2\ ^2\Pi_{12} \rightarrow X_1\ ^2\Pi_{32}$ electronic transitions of tellurium monohalides in the near infrared*. Chemical Physics Letters, **177** (1991) 265–268.
- [24] K. ZIEBARTH, K. SETZER E E. FINK. *High-resolution study of the $X_2\ ^2\Pi_{1/2} \rightarrow X_1\ ^2\Pi_{3/2}$ fine-structure transitions of ^{130}TeF and $^{130}\text{Te}^{35}\text{Cl}$* . Journal of Molecular Spectroscopy, **173** (1995) 488–498.
- [25] V. RAI, H.-P. LIEBERMANN, A. B. ALEKSEYEV E R. J. BUENKER. *Electronic states and transitions of tellurium fluoride*. Journal of Chemical Physics, **114** (2001) 8386–8394.
- [26] V. RAI, H.-P. LIEBERMAN, R. J. BUENKER, A. B. ALEKSEYEV E R. ZELLNER. *Electronic states and transitions of the TeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) radicals*. Molecular Physics, **100** (2002) 809–820.
- [27] J. DORAN E M. ALEXANDER. *Microbial transformations of selenium*. Applied and Environmental Microbiology, **33** (1977) 31–37.

- [28] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *The electronic states of SeF: A reinterpretation of the chemiluminescent emission of the reaction of selenium with fluorine*. Journal of Chemical Physics, **132** (2010) 194316.
- [29] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *The radical SeCl: A theoretical contribution to the characterization of its low-lying electronic states*. Chemical Physics, **397** (2012) 98–101.
- [30] W. G. THORPE, W. R. CARPER E S. DAVIS. *Chemiluminescent reaction of selenium with fluorine: Assignment of the SeF A $^2\Pi_{3/2}$ state*. Journal of Chemical Physics, **83** (1985) 4544–4553.
- [31] S. CIACH, G. POWER E P. THISTLETHWAITE. *The electronic absorption spectrum of the SeCl radical*. Chemical Physics Letters, **9** (1971) 349–350.
- [32] D. E. WOON E T. H. DUNNING JR. *A comparison between polar covalent bonding and hypervalent recoupled pair bonding in diatomic chalcogen halide species $\{\text{O}, \text{S}, \text{Se}\} \times \{\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}\}$* . Molecular Physics, **107** (2009) 991–998.
- [33] R. COOMBE, A. PRITT E D. PILIPOVICH. *New HCl chemical lasers: Chlorine reactions with group IV, V, and VI hydrides*. Chemical Physics Letters, **35** (1975) 345–348.
- [34] B. DILL E H. HEYDTMANN. *Infrared chemiluminescence from the reactions $F + \text{HBr}$, $F + \text{H}_2\text{Se}$, and $\text{Cl} + \text{H}_2\text{Se}$* . Chemical physics, **81** (1983) 419–432.
- [35] N. GREENWOOD E A. EARNSHAW. *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [36] N. WIBERG, A. HOLLEMAN E E. WIBERG. *Inorganic Chemistry*. Academic, New York (2001).
- [37] J. M. RAUTIAINEN, T. WAY, G. SCHATTE, J. PASSMORE, R. S. LAITINEN, R. J. SUONTAMO E J. VALKONEN. *A computational and experimental study of the struc-*

- tures and raman and ^{77}Se NMR spectra of SeX_3^+ and SeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):*
FT-raman spectrum of $(\text{SeI}_3) [\text{AsF}_6]$. Inorganic Chemistry, **44** (2005) 1904–1913.
- [38] J. P. JOHNSON, M. MURCHIE, J. PASSMORE, M. TAJIK, P. S. WHITE E C.-M. WONG. *The preparation of SeI_3SbF_6 and TeI_3SbF_6 ; the x-ray crystal structures of SBr_3AsF_6 , SeI_3AsF_6 , SeI_3SbF_6 , and TeI_3SbF_6 ; some considerations of the energetics of the formation of SBr_3AsF_6 and SeI_3AsF_6 .* Canadian Journal of Chemistry, **65** (1987) 2744–2755.
- [39] P. A. M. DIRAC. *Quantum mechanics of many-electron systems.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **123** (1929) 714–733.
- [40] B. SUTCLIFFE. *The nuclear motion problem in molecular physics.* Advances in Quantum Chemistry, **28** (1997) 65–80.
- [41] F. JENSEN. *Introduction to Computational Chemistry.* John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [42] A. SZABO E N. S. OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover publications, 1996.
- [43] K. MORGON, NELSON H. E COUTINHO. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.* Editora Livraria da Física, 2007.
- [44] W. PAULI. *The connection between spin and statistics.* Physical Review, **58** (1940) 716–722.
- [45] C. C. J. ROOTHAAN. *New developments in molecular orbital theory.* Reviews of Modern Physics, **23** (1951) 69–89.
- [46] T. H. DUNNING JR. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen.* Journal of Chemical Physics, **90** (1989) 1007–1023.

- [47] D. E. WOON E T. H. DUNNING JR. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon.* Journal of Chemical Physics, **98** (1993) 1358–1371.
- [48] S. R. LANGHOFF E E. R. DAVIDSON. *Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule.* International Journal of Quantum Chemistry, **8** (1974) 61–72.
- [49] K. BALASUBRAMANIAN. *Relativistic effects in Chemistry Part A: Theory and Techniques.* Wiley Interscience, Nova York, 1997.
- [50] P. A. M. DIRAC. *The quantum theory of the electron.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **117** (1928) 610–624.
- [51] M. SARQUIS E C. D. MICKEY. *Selenium. Part 1: Its chemistry and occurrence.* Journal of Chemical Education, **57** (1980) 886–889.
- [52] D. SWAINE. *Selenium: from magma to man.* Trace Subst. Environ. Hlth, **12** (1978) 129–134.
- [53] J. D. MCCULLOUGH. *Evidence for existence of a selenium iodide.* Journal of the American Chemical Society, **61** (1939) 3401–3402.
- [54] M. R. A. N. RAO. *Selenium iodide.* Proceedings Mathematical Sciences, **12** (1940) 410–415.
- [55] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 1: Spectra of Diatomic Molecules.* New York: Van Nostrand Reinhold, 1950, 2nd ed., 1950.
- [56] A. A. RADZIG E B. M. SMIRNOV. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions.* Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [57] P. J. KNOWLES E H.-J. WERNER. *An efficient second-order MCSCF method for long configuration expansions.* Chemical Physics Letters, **115** (1985) 259–267.

- [58] H.-J. WERNER E P. J. KNOWLES. *A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence*. Journal of Chemical Physics, **82** (1985) 5053–5063.
- [59] P. J. KNOWLES E H.-J. WERNER. *An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations*. Chemical Physics Letters, **145** (1988) 514–522.
- [60] H.-J. WERNER E P. J. KNOWLES. *An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method*. Journal of Chemical Physics, **89** (1988) 5803–5814.
- [61] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, T. KORONA, R. LINDH, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, K. R. SHAMASUNDAR, T. B. ADLER, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPEL, A. HESSELMANN, G. HETZER, T. HRENAR, G. JANSEN, C. KÖPPL, Y. LIU, A. W. LLOYD, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. McNICHOLAS, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, D. P. O’NEILL, P. PALMIERI, D. PENG, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, T. SHIOZAKI, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON E M. WANG. *Molpro, version 2010.1. A Package of Ab Initio Programs*, (2010).
- [62] K. A. PETERSON, D. FIGGEN, E. GOLL, H. STOLL E M. DOLG. *Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements*. Journal of Chemical Physics, **119** (2003) 11113–11123.
- [63] K. A. PETERSON, B. C. SHEPLER, D. FIGGEN E H. STOLL. *On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions*. Journal of Physical Chemistry A, **110** (2006) 13877–13883.
- [64] T. VAN MOURIK, A. K. WILSON, K. A. PETERSON, D. E. WOON E T. H. DUNNING. *The effect of basis set superposition error (BSSE) on the convergence of*

- molecular properties calculated with the correlation consistent basis sets.* Advances in Quantum Chemistry, **31** (1998) 105–135.
- [65] A. C. BORIN E A. V. S. DE ARAÚJO. *Tips on active space construction in multi-configurational calculations: A case study.* Química Nova, **38** (2015) 738–748.
- [66] J. D. WATTS, J. GAUSS E R. J. BARTLETT. *Coupled-cluster methods with non-iterative triple excitations for restricted open-shell hartree-fock and other general single determinant reference functions. energies and analytical gradients.* Journal of Chemical Physics, **98** (1993) 8718–8733.
- [67] K. A. PETERSON E K. E. YOUSAF. *Molecular core-valence correlation effects involving the post-d elements Ga–Rn: Benchmarks and new pseudopotential-based correlation consistent basis sets.* Journal of Chemical Physics, **133** (2010) 174116–1–174116–8.
- [68] K. A. PETERSON, D. E. WOON E T. H. DUNNING JR. *Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. the classical barrier height of the $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reaction.* Journal of Chemical Physics, **100** (1994) 7410–7415.
- [69] A. HALKIER, T. HELGAKER, P. JØRGENSEN, W. KLOPPER, H. KOCH, J. OLSEN E A. K. WILSON. *Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O.* Chemical Physics Letters, **286** (1998) 243–252.
- [70] T. HELGAKER, W. KLOPPER, H. KOCH E J. NOGA. *Basis-set convergence of correlated calculations on water.* Journal of Chemical Physics, **106** (1997) 9639–9646.
- [71] D. FELLER, K. A. PETERSON E T. D. CRAWFORD. *Sources of error in electronic structure calculations on small chemical systems.* Journal of Chemical Physics, **124** (2006) 054107.
- [72] A. BERNING, M. SCHWEIZER, H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES E P. PALMIERI. *Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions.* Molecular Physics, **98** (2000) 1823–1833.

- [73] R. J. LE ROY. LEVEL 8.0: *A computer program for solving the radial schrödinger equation for bound and quasibound levels*. University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663 (2007) 16.
- [74] F. ORNELLAS, F. MACHADO E O. ROBERTO-NETO. *A theoretical study of the molecules BeF and BeF⁺ in their lowest-lying electronic states*. Molecular Physics, **77** (1992) 1169–1185.
- [75] A. C. BORIN E F. R. ORNELLAS. *A theoretical study of the electronic structure and spectroscopic properties of a new diatomic molecule, BeC*. Journal of Chemical Physics, **98** (1993) 8761–8769.
- [76] A. R. BELINASSI, T. V. ALVES E F. R. ORNELLAS. *Electronic states and spectroscopic parameters of selenium monoiodide, SeI: A theoretical contribution*. Chemical Physics Letters, **671** (2017) 78–83.
- [77] M. K. GILLES, M. L. POLAK E W. LINEBERGER. *Photoelectron spectroscopy of IO[−]*. Journal of Chemical Physics, **95** (1991) 4723–4724.
- [78] C. HAMPEL, K. A. PETERSON E H.-J. WERNER. *A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction (QCISD), coupled cluster (CCSD), and Brueckner coupled cluster (BCCD) methods*. Chemical Physics Letters, **190** (1992) 1–12.
- [79] T. H. DUNNING JR. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. Journal of Chemical Physics, **90** (1989) 1007–1023.
- [80] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING JR E R. J. HARRISON. *Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions*. Journal of Chemical Physics, **96** (1992) 6796–6806.
- [81] S. GIBSON, J. GREENE E J. BERKOWITZ. *A photoionization study of SeH and H₂Se*. Journal of Chemical Physics, **85** (1986) 4815–4824.

- [82] J. M. BOWMAN. *Self-consistent field energies and wavefunctions for coupled oscillators*. Journal of Chemical Physics, **68** (1978) 608–610.
- [83] J. M. BOWMAN. *The self-consistent-field approach to polyatomic vibrations*. Accounts of Chemical Research, **19** (1986) 202–208.
- [84] R. GERBER E M. A. RATNER. *Self-consistent-field methods for vibrational excitations in polyatomic systems*. Advances in Chemical Physics, **70** (1988) 97–132.
- [85] R. GERBER E M. A. RATNER. *Self-consistent-field methods for vibrational excitations in polyatomic systems*. Advances in Chemical Physics, **70** (1988) 97–132.
- [86] J. M. BOWMAN, K. CHRISTOFFEL E F. TOBIN. *Application of SCF-SI theory to vibrational motion in polyatomic molecules*. Journal of Physical Chemistry, **83** (1979) 905–912.
- [87] K. M. CHRISTOFFEL E J. M. BOWMAN. *Investigations of self-consistent field, SCF-CI and virtual stateconfiguration interaction vibrational energies for a model three-mode system*. Chemical Physics Letters, **85** (1982) 220–224.
- [88] S. CARTER, J. M. BOWMAN E N. C. HANDY. *Extensions and tests of “multimode”: a code to obtain accurate vibration/rotation energies of many-mode molecules*. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), **100** (1998) 191–198.
- [89] G. RAUHUT. *Configuration selection as a route towards efficient vibrational configuration interaction calculations*. Journal of Chemical Physics, **127** (2007) 184109.
- [90] D. BÉGUÉ, N. GOHAUD, C. POUCHAN, P. CASSAM-CHENAÏ E J. LIÉVIN. *A comparison of two methods for selecting vibrational configuration interaction spaces on a heptatomic system: Ethylene oxide*. Journal of Chemical Physics, **127** (2007) 164115.
- [91] G. RAUHUT. *Efficient calculation of potential energy surfaces for the generation of vibrational wave functions*. Journal of Chemical Physics, **121** (2004) 9313–9322.

- [92] T. HRENAR, H.-J. WERNER E G. RAUHUT. *Accurate calculation of anharmonic vibrational frequencies of medium sized molecules using local coupled cluster methods.* Journal of Chemical Physics, **126** (2007) 134108.
- [93] M. W. CHASE JR. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, Part I, Al-Co.* J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr., **9** (1998) 1–1960.
- [94] Å. OLIN, B. NOLÄNG, L.-O. ÖHMAN, E. OSADCHII E E. ROSÉN. *Chemical Thermodynamics of Selenium.* Elsevier Science, Amsterdam, 2005.
- [95] L. A. CURTISS, K. RAGHAVACHARI, P. C. REDFERN E J. A. POPLE. *Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation.* Journal of Chemical Physics, **106** (1997) 1063–1079.
- [96] R. RAM E P. BERNATH. *Fourier transform infrared emission spectroscopy of SeH.* Journal of Molecular Spectroscopy, **203** (2000) 9–15.
- [97] J. C. SLATER. *Atomic radii in crystals.* The Journal of Chemical Physics, **41** (1964) 3199–3204.
- [98] R. HILL E T. EDWARDS. *Vibrational analysis and isotope effects in hydrogen selenide.* Journal of Chemical Physics, **42** (1965) 1391–1396.
- [99] K. A. PETERSON, S. SKOKOV E J. M. BOWMAN. *A theoretical study of the vibrational energy spectrum of the HOCl/HClO system on an accurate ab initio potential energy surface.* Journal of Chemical Physics, **111** (1999) 7446–7456.
- [100] K. A. PETERSON. *An accurate global ab initio potential energy surface for the $X\ 1A'$ electronic state of HOBr.* Journal of Chemical Physics, **113** (2000) 4598–4612.
- [101] T. D. CRAWFORD, N. A. BURTON E H. F. SCHAEFER III. *Monofluorinated hydrogen sulfide (HFS): A definitive theoretical prediction of the infrared spectrum.* Journal of Chemical Physics, **96** (1992) 2044–2047.

Súmula Curricular

Dados Pessoais

- Nome: Antonio Ricardo Belinassi
- Data e Local de Nascimento: 13/08/1982 — Laranjal Paulista — São Paulo.

Educação

- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Graduação em Bacharelado e Licenciatura em Química, Ribeirão Preto — SP, 2004.
- Escola Estadual “Cesário Carlos de Almeida”, Ensino Médio, Laranjal Paulista — SP, 1999.
- Escola Estadual “Cesário Carlos de Almeida”, Ensino Fundamental, Laranjal Paulista — SP, 1996.

Cursos Complementares

- Responsabilidade Técnica, CRQ IV, São Paulo — SP, 2012.
- Química Tecnológica, Centro Universitário FIEO, Osasco — SP, 2011.
- Nanopartículas no Desenvolvimento da Nanotecnologia, UFSCar, São Carlos — SP, 2003.

Ocupação

- Bolsista de Mestrado, CNPq, 03/2015 a 03/2017.
- Químico na Ultralub Química Ltda., 10/2009 a 06/2014.
- Analista Químico na Orbys Desenvolvimento de Tecnologia Ltda., 03/2008 a 09/2009.
- Analista Químico na Adamas Papéis e Papelões S/A, 06/2005 a 02/2008.

Artigos Publicados

- **A. R. Belinassi**, T. V. Alves e F. R. Ornellas, *Electronic states and spectroscopic parameters of selenium monoiodide, SeI: A theoretical contribution*, Chem. Phys. Lett. **671** (2017) 78–83.

Artigos Submetidos

- **A. R. Belinassi** e F. R. Ornellas, *A theoretical exploration of new species on the $^1[H, Se, I]$ potential energy surface: Energetics, structures, IR spectra, and heats of formation*, Comp. and Theor. Chem. submetido em 03/2017.
- I. A. Lins, **A. R. Belinassi**, F. R. Ornellas e T. V. Alves, *Metastability of the low-lying electronic states of CBr^{2+} : A CASSCF/MRCI study*, Chem. Phys. Lett., submetido em 04/2017.

Resumos em Congressos

- **A. R. Belinassi**, T. V. Alves e F. R. Ornellas, *On the Electronic States of Selenium Monoiodide, SeI*. 4th Conference of Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC), 2016, Seattle - WA - EUA.

Outros

- Participação do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino do Instituto de Química (PAE), como aluno-monitor de graduação na disciplina QFL2426 - Físico-Química XVIII sob a supervisão da profa Dra. Maria Regina Alcantara, no 2 semestre de 2015.