UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

WILLIAN HERMOSO

Estudo Teórico de Compostos de Selênio:

Aspectos Estruturais, Energéticos,

Espectroscópicos e Cinéticos

Versão original da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/04/2013

Ficha Catalográfica

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

Hermoso, Willian

H556es Estudo teórico de compostos de selênio : aspectos estruturais,
energéticos, espectroscópicos e cinéticos / Willian Hermoso. --
São Paulo, 2013.
146p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ornellas, Fernando Rei

1. Química quântica 2. Compostos de selênio 3. Termoquímica
I. T. II. Ornellas, Fernando Rei, orientador.

541.28 CDD

WILLIAN HERMOSO

Estudo Teórico de Compostos de Selênio:

Aspectos Estruturais, Energéticos,

Espectroscópicos e Cinéticos

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor de Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Ornellas

São Paulo

2013

Hermoso, W. **Estudo Teórico de Compostos de Selênio: Aspectos Estruturais, Energéticos, Espectroscópicos e Cinéticos.** Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Aos meus pais, Edson e Ercília,
por todo amor, pela compreensão
e pelas orações em meu favor.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, pela orientação recebida, pela atenção, por sua colaboração, sua amizade e seu entusiasmo e motivação;

Aos meus irmãos, Cleber e Beatriz, à minha cunhada Luciana e à minha sobrinha Diana, pela motivação e apoio;

Aos meus colegas de grupo, Tiago, Yuri, Antonio, José, Ana, Vitor e Levi, pelo companherismo, apoio e incentivo; em especial, à Débora, pela participação direta no trabalho;

Aos meus colegas Jamir, Vitor e, novamente, Tiago pela amizade e convívio harmonioso durante o desenvolvimento deste trabalho;

Às minhas amigas Karla, pela amizade, e Giane, pelo carinho e atenção;

Aos professores e funcionários deste Instituto, pela presteza de sempre estar nos auxiliando;

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio em projetos de associados à infraestrutura para o grupo;

À FAPESP, pela bolsa de estudos recebida.

*“Tudo quanto te vier à mão para
fazer, faze-o conforme as tuas
forças”.*

Eclesiastes 9:10

Resumo

Hermoso, W. **Estudo Teórico de Compostos de Selênio: Aspectos Estruturais, Energéticos, Espectroscópicos e Cinéticos**. 2013. 146p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A química do selênio é um assunto de crescente interesse devido a sua presença em diversos ambientes químicos, em particular, na atmosfera terrestre. A ausência de estudos sobre espécies relativamente simples contendo 2-4 átomos motivou este projeto, que se concentrou na investigação teórica rigorosa de uma série de espécies moleculares: SeF, SeCl, SeBr, HSeF, HFSe, HSeCl, HClSe, HSeBr, HBrSe e de vários isômeros na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{S}, \text{Se}, \text{Cl}]$. Propriedades espectroscópicas de um conjunto de estados eletrônicos e o calor de formação das moléculas SeF, SeCl e SeBr foram determinados. Juntamente com os novos resultados desta investigação, sugerimos uma revisão e correção de alguns dados teóricos e experimentais da literatura. Aspectos energéticos, estruturais e espectroscópicos associados aos pontos estacionários nas superfícies de energia potencial singlete $[\text{H}, \text{Se}, \text{X}]$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ e Br , e $[\text{H}, \text{S}, \text{Se}, \text{Cl}]$ também foram caracterizados, assim como determinados os calores de formação dos isômeros mais estáveis. Barreiras energéticas para os vários processos de isomerização foram estimadas bem como o gasto energético envolvido nas diferentes possibilidades de dissociação dos isômeros mais estáveis. No caso dos sistemas triatômicos ainda estimamos as constantes de velocidade para as reações de isomerizações direta e reversa. Nesse contexto, esperamos que este trabalho possa servir como uma referência para estudos teóricos e experimentais futuros desses sistemas e/ou de outros de complexidade idêntica.

Palavras-chave: Química atmosférica, química quântica, química do selênio, espectroscopia, termoquímica.

Abstract

Hermoso, W. **Theoretical Study of Selenium Compounds: Structural, Energetics, Spectroscopic, and Kinetics Aspects.** 2013. 146p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The chemistry of selenium is a subject of increasing interest due to its presence in many chemical environments, specially in the Earth's atmosphere. The lack of studies of relatively simple species containing 2-4 atoms has motivated this project which was focused on a rigorous theoretical investigation of a series of molecular species: SeF, SeCl, SeBr, HSeF, HFSe, HSeCl, HClSe, HSeBr, HBrSe, and the isomers on the $^1[\text{H}, \text{S}, \text{Se}, \text{Cl}]$ potential energy surface. Spectroscopic properties of a set of electronic states and the heat of formation of SeF, SeCl, and SeBr were determined. Along with the new results from this investigation, we showed that some theoretical and experimental data reported in the literature be revised and corrected. Energetic, structural, and spectroscopic aspects associated with the stationary points on the singlet potential energy surfaces $[\text{H}, \text{Se}, \text{X}]$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl} \text{ e } \text{Br}$, and $[\text{H}, \text{S}, \text{Se}, \text{Cl}]$ were also characterized, and the heats of formation of the most stable isomers evaluated. Energetic barriers for the various processes of isomerization were estimated, as well as the energy involved in the different possibilities of dissociation of the most stable isomers. In the case of triatomic systems, we still estimated the rate constants for the direct and reverse reactions. In this context, we expect that this work should serve as reference in future theoretical and experimental studies on these systems and/or others of similar complexity.

Palavras-chave: Atmospheric chemistry, quantum chemistry, chemistry of selenium, spectroscopy, thermochemistry.

Lista de Figuras

1	Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos ($\Lambda + S$) de mais baixa energia da molécula SeF.	72
2	Curvas de energia potencial dos estados relativísticos (Ω) de mais baixa energia da molécula SeF.	76
3	Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos ($\Lambda + S$) de mais baixa energia da molécula SeCl.	78
4	Curvas de energia potencial dos estados relativísticos (Ω) de mais baixa energia da molécula SeCl.	80
5	Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos ($\Lambda + S$) de mais baixa energia da molécula SeBr.	81
6	Curvas de energia potencial dos estados relativísticos (Ω) de mais baixa energia da molécula SeBr.	85
7	Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo correções devidas ao acoplamento spin-órbita e energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{F}]$	91
8	Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo correções devidas ao acoplamento spin-órbita e energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{Cl}]$	99

9	Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo correções devidas ao acoplamento spin-órbita e energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{Br}]$	106
10	Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo as energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$	117
11	Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) otimizados no nível de teoria CCSD(T)/CBS dos pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$. .	119

Lista de Tabelas

1	Energias de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}), e energias de dissociação (kcal/mol) para a molécula SeF.	73
2	Energias de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}) e energias de dissociação (kcal/mol) para as moléculas $^{80}\text{Se}^{35}\text{Cl}$ e $^{80}\text{Se}^{37}\text{Cl}$ entre parênteses.	79
3	Energias de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}) e energias de dissociação (kcal/mol) para as moléculas $^{80}\text{Se}^{79}\text{Br}$ e $^{80}\text{Se}^{81}\text{Br}$ entre parênteses.	84
4	Energias CCSD(T) totais (a.u.) de H, F, Cl, Br, Se, SeF, SeCl e SeBr e contribuições (kcal/mol) de efeitos de correlação caroço-valência (CV), correções relativísticas escalares (SR), efeitos de spin-órbita(SO) e energias do ponto-zero (ZPE) para atomização e calor de formação.	88
5	Energias totais, entalpias (ΔH) e energias de Gibbs (ΔG) (em u.a.) e energias do ponto-zero (ZPE) (em kcal/mol) de HSeF, HFSe e do estado de transição associado (TS).	92
6	Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências harmônicas (ω_i) e fundamentais (ν_i) das moléculas (cm^{-1}) HSeF, HFSe e do estado de transição associado (TS).	94

7	Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) e frequências harmônicas das moléculas (cm^{-1}) HSeF, HFSe e do estado de transição associado (TS). Em itálico estão os valores com os elétrons de caroço correlacionados.	97
8	Energias totais, entalpias (ΔH) e energias de Gibbs (ΔG) (em u.a.) e energias do ponto-zero (ZPE) (em kcal/mol) de HSeCl, HClSe e do estado de transição associado (TS).	100
9	Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) e frequências harmônicas (ω_i) e fundamentais (ν_i) das moléculas (cm^{-1}) HSeCl, HClSe e do estado de transição associado (TS).	102
10	Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) e frequências harmônicas das moléculas (cm^{-1}) HSeCl, HClSe e do estado de transição associado (TS). Em itálico estão os valores com os elétrons de caroço correlacionados.	104
11	Energias totais, entalpias (ΔH) e energias de Gibbs (ΔG) (em u.a.) e energias do ponto-zero (ZPE) (em kcal/mol) de HSeBr, HBrSe e do estado de transição associado (TS).	107
12	Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) e frequências hârmônicas (ω_i) e fundamentais (ν_i) (cm^{-1}) das moléculas HSeBr, HBrSe e do estado de transição associado (TS).	110
13	Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) e frequências harmônicas das moléculas (cm^{-1}) HSeBr, HBrSe e do estado de transição associado (TS). Em itálico estão os valores com os elétrons do caroço correlacionados.	112

14	Energias CCSD(T) totais (a.u.) de H, F, Cl, Br, Se, HSeF, HSeCl e HSeBr, contribuições (kcal/mol) de efeitos de correlação caroço-valência (CV), correções relativísticas escalares (SR), efeitos de spin-órbita(SO) e energias do ponto-zero (ZPE) para atomização e calor de formação.	114
15	Frequências harmônicas (cm^{-1}) dos isômeros da molécula HSSeCl.	121
16	Frequências harmônicas (cm^{-1}) dos estados de transição (TS) entre os isômeros da molécula HSSeCl.	123
17	Frequências fundamentais (cm^{-1}) com efeitos de anarmonicidade calculados com aVTZ/CCSD(T).	123
18	Energias totais CCSD(T) (a.u.) de H, Cl, S, Se e dos isômeros HSSeCl e HSeSCl, contribuições de efeitos de correlação carroço-valência (CV), correções relativísticas escalares (SR), efeitos de spin-órbita(SO) e energias do ponto-zero (ZPE) para atomização dos isômeros de HSeSCl.	125

Sumário

1.0	Introdução	15
2.0	Fundamentos Teóricos	21
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	21
2.2	Métodos de Estrutura Eletrônica	25
2.2.1	Método de Hartree-Fock	25
2.2.2	Conjunto de Bases Atômicas	31
2.2.3	Método <i>Coupled Cluster</i>	36
2.2.4	Método <i>CASSCF</i> (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>) . .	40
2.2.5	Método Interação de Configurações	42
2.3	Tratamento Nuclear	46
2.3.1	Sistemas Diatômicos	46
2.3.2	Sistemas Poliatômicos	50
2.4	Correções Relativísticas	54
2.5	Descrição Termoquímica	58
2.6	Tratamento Cinético	59
3.0	Resultados e Discussão	67
3.1	Monohaletos de Selênio	67
3.1.1	Metodologia Computacional	67
3.1.2	A Molécula SeF	70

3.1.3	A Molécula SeCl	77
3.1.4	A Molécula SeBr	82
3.1.5	Calores de formação	86
3.2	Monohaletos de Selênio Monohidrogenado	89
3.2.1	Metodologia Computacional	89
3.2.2	A Molécula HSeF	90
3.2.3	A Molécula HSeCl	97
3.2.4	A Molécula HSeBr	105
3.2.5	Calores de formação	111
3.3	A Molécula HSSeCl e seus isômeros	115
3.3.1	Metodologia Computacional	115
3.3.2	A superfície $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$	115
3.3.3	Calores de formação	122
4.0	Conclusão	126
	Referências Bibliográficas	128
	Súmula Curricular	140

1.0 Introdução

O selênio é conhecido dos químicos desde 1817, quando foi isolado pela primeira vez. Embora sua abundância na crosta terrestre seja aproximadamente 25 vezes maior que a do telúrio, ele só foi descoberto 35 anos mais tarde pelos químicos suecos J. J. Berzelius e J. G. Gahn. Realizando a queima de enxofre obtido de pirita de cobre de Fahlun, eles observaram um depósito marrom avermelhado, que reconheceram como um novo elemento, ao qual deram o nome de selênio, do grego $\sigma\epsilon\lambda\acute{\eta}\nu\eta$ (Selene), o nome da deusa lua [1–3]. Desde então, sabe-se que o selênio ocorre em minerais de sulfetos metálicos. Sua principal fonte de produção é por processo eletrolítico no refino do cobre. O selênio também é encontrado no processamento de chumbo. Sua purificação pode ser mais ou menos difícil, dependendo da concentração relativa do selênio no meio.

Compostos de selênio como os selenitos (SeO_3^{2-}) e selenatos (SeO_4^{2-}) possuem pressão de vapor desprezível à temperatura ambiente. Entretanto, outros compostos como seleneto de hidrogênio (H_2Se), metilselenol (CH_3SeH), seleneto de metila (CH_3SeCH_3), diseleneto de dimetila ($\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$) são voláteis à temperatura e à pressão ambiente. A alta pressão de vapor desses últimos compostos faz com que tenham um papel significativo no ciclo biogeoquímico do selênio, principalmente na parte do processo global em que o selênio passa de sedimentos para fase aquosa ou de vapor. Dentre as espécies relacionadas

acima, a molécula H_2Se (seleneto de hidrogênio) foi encontrada em processos químicos no fígado de ratos e, posteriormente, foi também detectada em experimentos realizados em ambientes microbiológicos [4–6].

Muitos são os processos biológicos ou físicos, assim como naturais ou antropogênicos, que resultam em um aumento de compostos de selênio na atmosfera. Estudos de Mosher e Duce mostraram que entre $1,3 \times 10^{10}$ e $1,9 \times 10^{10}$ g de selênio circulam pela atmosfera por ano [7]. Aproximadamente 70% da emissão natural provêm de fontes biológicas marinhas e 20% de fontes biológicas continentais, emitidas na forma de selenetos de metila, 8% vêm de atividades vulcânicas, 2% de sais dos oceanos, e menos de 1% de processos de intemperismo de rochas. As fontes antropogênicas estão associadas com processos de combustão (cerca de dois terços), além de processos de produção de metais, e remanufaturamento de cerâmicas [7].

Na atmosfera, as moléculas de selenetos de dimetila podem reagir com O_3 , OH ou NO_3 e formar espécies mais complexas que se ligam com aerossóis. Parte dessas moléculas pode retornar para a superfície terrestre por ação da gravidade e a outra parte pode ficar na atmosfera por semanas, percorrendo milhares de quilômetros. Existe uma grande diferença entre os compostos gerados por fontes biogênicas e por fontes antropogênicas. O selênio antropogênico é gerado a temperaturas elevadas, o que favorece o transporte e desfavorece sua deposição; já o selênio biogênico é emitido à temperatura ambiente e favorece sua deposição. Embora a produção de selênio biogênico seja mais elevada, ela contribui pouco para formação de partículas na atmosfera.

Na década de 50, Pinsent foi o primeiro a registrar que o selênio é essencial em ativi-

dades enzimáticas da desidrogenase da bactéria *E. Coli* [8]. A descoberta do selênio como um elemento raro e essencial para organismos, e o conhecimento da sua incorporação em proteínas, como a selenocisteína (aminoácido $C_3H_7NO_2Se$), aumentou rapidamente o interesse em estudos biológicos e medicinais do selênio. Recentemente, diversos autores têm publicado revisões descrevendo as diversas selenoproteínas conhecidas e suas respectivas funções em sistemas biológicos, englobando, desse modo, diversos contextos, como papel nutritivo, participação na bioquímica de alguns cânceres (como câncer de tiróide, câncer de próstata), além da toxicidade do selênio (que pode trazer diversos problemas de saúde principalmente, para o sistema nervoso) [9–12]. Além do contexto atmosférico e biológico, depois da década de 70, o selênio passou a ser relevante para o desenvolvimento de novas técnicas de síntese orgânica [13, 14].

A química do selênio com os halogênios é muito rica. Apesar de não ser conhecido nenhum composto estável com iodo, como ocorre com os calcogênios mais pesados (telúrio e polônio), no entanto, vários são os compostos de Br e Cl com o átomo de selênio nos estados de oxidação +1, +2, +4, além de seus compostos com F, nos estados de oxidação +1, +2, +4, +5 e +6. Dentre os compostos conhecidos, o Se_2Cl_2 é um líquido marrom-amarelado com ponto de fusão (PF) de $-85\text{ }^{\circ}C$ e ponto de ebulição (PE) de $130\text{ }^{\circ}C$; o SeF_2 é encontrado a baixas temperaturas, o $SeCl_2$ e o $SeBr_2$ são vapores, o SeF_4 é um líquido incolor, com PF de $10\text{ }^{\circ}C$ e PE de $101\text{ }^{\circ}C$, e o SeF_6 é um gás incolor com PF de $35\text{ }^{\circ}C$ (a 2 atm) e ponto de sublimação $47\text{ }^{\circ}C$. Espécies mistas contendo Se, S e halogênios, como $BrSeSeCl$, $ClSeSCl$, têm sido também caracterizadas por espectroscopia de RMN [3, 15].

Moléculas diatômicas de halogênios como ClO, BrO e IO têm sido fundamentais nos estudos dos ciclos presentes na troposfera, principalmente aqueles referentes à destruição do ozônio. Da mesma forma, os ácidos hipohalogenosos, HOCl, HOBr e HOI, têm sido de grande importância na química atmosférica, desempenhando a função de moléculas armazenadoras de radicais. Por esse motivo, o estudo da fotodissociação dessas moléculas cresceu consideravelmente durante a década passada. [16–19]

Embora existam trabalhos teóricos de compostos contendo selênio e halogênios, eles carecem de um tratamento *ab initio* sistemático e rigoroso. Nessa direção, um estudo da ligação de hidrogênio em compostos do tipo $Y...H_2CZ_n$ ($n = 1, 2$; $Z = O, S, Se, F, Cl, Br$; $Y = Cl, Br$) foi realizado com as metodologias de cálculo MP2/6-311++G(d,p) e MP2/6311++G(2df,2p) [20]. Para espécies do tipo X_2A_2 ($X = F, Cl, Br$; $A = S, Se$) há um estudo utilizando os níveis de cálculo DFT e CCSD(T) com conjuntos de bases consistentes na correlação, em que as estruturas dos possíveis isômeros foram investigadas, bem como suas frequências vibracionais [21]. Além disso, há um estudo de 45 moléculas do tipo Y_2XZ e Y_2XZ_2 ($Y = H, F, CH_3$; $X = O, S, Se$; $Z = O, S$) com os níveis de cálculos DFT e MP2, cujo foco principal é uma análise AIM (*Atoms in Molecules*) das propriedades da ligação em moléculas com estruturas hipervalentes [22]. Embora, a química do selênio esteja presente em contextos diversos, como o bioquímico, e o de química atmosférica e ambiental, por exemplo, do ponto de vista teórico, existe uma deficiência na caracterização sistemática e rigorosa de seus haletos mais simples, da mesma forma como já efetuado para espécies isovalentes contendo enxofre.

Nesta tese, tendo em vista o reconhecimento crescente da importância da química do

selênio e a ausência de abordagens rigorosas na caracterização de compostos de selênio com halogênios, realizamos um estudo sistemático e de alto nível de teoria de uma série de compostos do tipo $[\text{Se}, \text{X}]$ e $[\text{H}, \text{Se}, \text{X}]$, com $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, além de $[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$. Para as espécies moleculares SeF , SeCl e SeBr , poucos dados eram conhecidos na literatura [23–25]. Em particular, foram investigadas as propriedades espectroscópicas do estado fundamental e de um conjunto de estados excitados e determinados os calores de formação para essas espécies no estado fundamental. No caso dos sistemas triatômicos, foi realizada uma exploração das superfícies $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{X}]$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ e Br , com a determinação de parâmetros estruturais, frequências vibracionais harmônicas, constantes de velocidades de isomerização e possíveis canais de dissociação de cada um dos isômeros. A determinação das energias de dissociação e dos calores de formação associadas aos isômeros mais estáveis também foi realizada.

No caso de sistemas tetratômicos, apresentamos aqui resultados somente para um dos sistemas investigados, em particular, a superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$, que foi mapeada com alto nível de teoria, levando à identificação de quatro pontos de mínimos e quatro estados de transição. Além dos aspectos energéticos, estruturais e espectroscópicos de cada ponto estacionário, os estados de mínimo também foram reinvestigados com a inclusão de efeitos de anarmonicidade na determinação da frequência vibracional e a determinação das respectivas energias de atomização e calores de formação.

2.0 Fundamentos Teóricos

Neste capítulo, serão discutidos de forma geral e sucinta os fundamentos teóricos em que se baseou este trabalho. Iniciaremos com uma discussão da aproximação de Born-Oppenheimer, seguida dos métodos de tratamento de estrutura eletrônica e obtenção das propriedades rotacionais e vibracionais. Finalizando o capítulo, faremos uma breve apresentação da abordagem cinética e dos passos para a determinação dos calores de formação. Nas seções específicas de cada sistema estudado serão tratados detalhes mais técnicos pertinentes à descrição de cada um deles.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Utilizando uma notação compacta, podemos escrever o operador hamiltoniano molecular não-relativístico na forma,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne},$$

em que $\hat{T}_N$ está associado à energia cinética dos núcleos, $\hat{T}_e$ está associado à energia cinética eletrônica, $\hat{V}_{ee}$ está associado à energia potencial intereletrônica, $\hat{V}_{Ne}$ está associado à energia potencial elétron-núcleo e $\hat{V}_{NN}$ está associado à energia potencial internuclear.

Explicitamente, em unidades atômicas, esses operadores podem ser escritos como

$$\hat{T}_N = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2,$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2,$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}},$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

e

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}}.$$

O termo $\hat{V}_{Ne}$ impede que $\hat{H}$ seja separado em uma parte nuclear e outra eletrônica. Para contornarmos este problema, fazemos uso de uma das aproximações principais da Química Quântica, a de Born-Oppenheimer. Embora no trabalho original de Born e Oppenheimer tenha sido realizado um tratamento quântico rigoroso, no fundo a idéia de separar os movimentos eletrônicos e nucleares foi inspirada na velha teoria quântica em que conceitos da mecânica clássica eram usados com frequência [26–29]. Essa aproximação se baseia no fato dos núcleos serem milhares de vezes mais pesados do que os elétrons e, conseqüentemente, o movimento nuclear acaba sendo muito mais lento do que o movimento dos elétrons. Assim sendo, a resolução aproximada da equação de Schrödinger para sistemas moleculares foi feita usando a teoria de perturbação, em que a separação entre o movimento nuclear e eletrônico foi possível apenas nas primeiras ordens de perturbação. Vinte e cinco anos mais tarde, Born propôs outra formulação para resolução de equações moleculares que não

apresentou as mesmas limitações do tratamento original, e esse método é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer. Aqui, não iremos apresentar como a aproximação foi realizada originalmente, mas sim discutir como ela vem sendo utilizada no tratamento de sistemas moleculares.

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda molecular pode ser aproximada pelo produto entre a função de onda nuclear e a função de onda eletrônica, que depende parametricamente das coordenadas nucleares. Assim, pode-se expressá-la da seguinte maneira,

$$\Psi = \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_k(\mathbf{R})$$

em que k é um estado eletrônico e $\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é uma autofunção do operador H^0 . É importante salientar que nessa função de onda aproximada está contida o que se denominou de aproximação adiabática, ou seja, todos os possíveis termos de acoplamentos entre estados eletrônicos diferentes são desprezados. Substituindo esta função na equação total, temos

$$[\hat{H}_{el} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN}]\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$$

em que,

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}).$$

Multiplicando pelo conjugado complexo de $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e integrando em todas coordenadas eletrônicas, encontramos a seguinte relação,

$$\langle \Psi | \hat{H}_{el} | \chi \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T}_N | \chi \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{NN} | \chi \Psi \rangle = E \langle \Psi | \chi \Psi \rangle$$

em que,

$$\hat{T}_N = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A \cdot \nabla_A,$$

consequentemente,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T}_N | \chi \Psi \rangle &= - \sum_A \frac{1}{2M_A} [\langle \Psi | \Psi \rangle \nabla_A^2 \chi + 2 \nabla_A \chi \cdot \langle \Psi | \nabla_A | \Psi \rangle + \chi \langle \Psi | \nabla_A^2 | \Psi \rangle] \\ &= - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi - \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A \chi \cdot \langle \Psi | \nabla_A | \Psi \rangle - \sum_A \frac{1}{2M_A} \chi \langle \Psi | \nabla_A^2 | \Psi \rangle \end{aligned}$$

Embora, se assuma que a dependência paramétrica é contínua e diferenciável em qualquer conjunto de coordenadas nucleares, se fizermos a suposição adicional de que o gradiente e o Laplaciano nucleares da função eletrônica são desprezíveis, então podemos expressar os termos de $\hat{T}_N$ como,

$$\langle \Psi | \hat{T}_N | \chi \Psi \rangle = \hat{T}_N \chi.$$

O termo de energia potencial internuclear pode ser expresso como,

$$\langle \Psi | \hat{V}_{NN} | \chi \Psi \rangle = \hat{V}_{NN} \chi \langle \Psi | \Psi \rangle = \hat{V}_{NN} \chi$$

Desta forma, a descrição eletrônica, que seria o primeiro problema a ser resolvido, se reduz à solução da equação

$$\hat{H}_{el}|\Psi_k\rangle = E_{el}^k(\mathbf{R})|\Psi_k\rangle$$

e a equação para o movimento nuclear pode ser escrita como

$$\hat{T}_N\chi + \hat{V}_{NN}\chi + E_{el}^k(\mathbf{R})\chi = E\chi.$$

A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite pensar a energia molecular como sendo separável nas contribuições eletrônicas, vibracionais e rotacionais, levando assim ao conceito de curvas e superfícies de energia potencial. Em geral, essa aproximação é válida, exceto para situações em que os níveis de energia são degenerados ou quase degenerados, ou quando os movimentos eletrônicos e vibracionais interagem consideravelmente.

2.2 Métodos de Estrutura Eletrônica

2.2.1 Método de Hartree-Fock

Na seção anterior, destacamos que a primeira aproximação no tratamento de sistemas moleculares é separar o movimento eletrônico do movimento nuclear, que é realizada utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer. Feita essa aproximação, a etapa seguinte é encontrar as soluções para a parte eletrônica da equação, que também não podem ser obtidas exatamente. Dos tratamentos conhecidos para descrição da estrutura eletrônica, o método de Hartree-Fock é o ponto de partida para quase todas as outras abordagens

usadas no estudo de sistemas polieletrônicos.

No método de Hartree-Fock, o primeiro desafio para o tratamento do sistema é utilizar uma função de onda que possua propriedades matemáticas que nos permitam manipulá-la sem grandes problemas, além de obedecer aos princípios requeridos pelos postulados da Mecânica Quântica, sendo um deles o Princípio da Antissimetria. Para isso, escrevemos a função de onda como um somatório antissimetrizado de produtos de funções dependentes das coordenadas espaciais e de spin de cada um dos elétrons. Esta abordagem também é conhecida como modelo de partículas independentes, pois cada elétron está associado a uma única função. Matematicamente, um determinante é a ferramenta que nos permite expressar uma função com tais propriedades. Nesse contexto, ele é conhecido como determinante de Slater, e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N) & \chi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

em que, cada função $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ é constituída por um produto de uma função espacial, $\phi_j(\mathbf{r}_i)$ e uma função de spin $\alpha(i)$ ou $\beta(i)$.

A parte eletrônica da equação de Schrödinger, encontrada após a aproximação de Born-Oppenheimer, pode ser escrita como,

$$\hat{H}_{el}\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N; \{R_i\}) = E_{el}(\{R_i\})\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N; \{R_i\}),$$

em que $\{R_i\}$ expressa a dependência paramétrica da função de onda e da energia nas coordenadas dos núcleos.

Substituindo a função de onda pelo determinante de Slater na equação acima, podemos mostrar que a energia eletrônica do sistema pode ser escrita na forma

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

em que cada um dos termos do primeiro somatório é uma integral de um elétron, expressa como,

$$h_i = \left\langle \chi_i(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \right| \chi_i(1) \right\rangle,$$

utilizando a notação $\chi_j(i) = \chi_j(\mathbf{r}_i)$. O segundo somatório pode ser escrito como,

$$J_{ij} - K_{ij} = \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle$$

que na forma expandida é dado por

$$\langle \chi_i(1) \chi_j(2) | | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle = \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1) \chi_j(2) \right\rangle - \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(1) \chi_i(2) \right\rangle.$$

Um aspecto central no método de Hartree-Fock é a determinação do melhor conjunto de funções orbitais-spin que possam ser usadas na construção da função de onda. Melhor nesse contexto significa aquele conjunto de orbitais-spin que levem a energia do sistema a seu valor mínimo. Para minimizar a energia e encontrar funções orbitais-spin, utilizamos a técnica matemática dos multiplicadores de Lagrange, impondo a condição de ortonor-

malidade do conjunto de funções de orbitais-spin. Na realização desse procedimento, encontramos uma pseudo-equação de autovalores, conhecida como equação canônica de Hartree-Fock, em que o autovalor ϵ é a energia do orbital molecular canônico φ_i ,

$$\mathcal{F}_i \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i.$$

Denominamos esta relação como uma pseudo-equação de autovalores porque o operador integro-diferencial, $\mathcal{F}_i$, conhecido como operador de Fock, depende do conjunto de soluções $\{\varphi_i\}$, podendo ser expresso como,

$$\mathcal{F}_i = h_i + \sum_j^N (\mathcal{J}_j - \mathcal{K}_j),$$

em que os operadores integrais $\mathcal{J}_i$ e $\mathcal{K}_i$, conhecidos como operadores de Coulomb e de Troca, respectivamente, são definidos da seguinte maneira,

$$\mathcal{J}_j |\varphi_i(1)\rangle = \left\langle \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(2) \right\rangle |\varphi_i(1)\rangle$$

$$\mathcal{K}_j |\varphi_i(1)\rangle = \left\langle \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2) \right\rangle |\varphi_j(1)\rangle.$$

A resolução da equação de Hartree-Fock canônica consiste em encontrar as autofunções φ_i e os respectivos autovalores ϵ_i . No entanto, como o operador $\mathcal{F}_i$ depende das soluções φ_i , é necessário recorrer a um procedimento iterativo para solucionar a equação. Desta forma, um conjunto inicial de orbitais-spin $\varphi_i^{(0)}$ é dado para construir o operador $\mathcal{F}_i^{(0)}$ e, então, resolvemos a pseudo-equação, que nos fornece um novo conjunto de soluções $\varphi_i^{(1)}$. Esse

processo é repetido até que o conjunto de funções orbitais-spin não sofra mais alteração e, por consequência, os autovalores (energias orbitais) ϵ_i também não variem dentro de um limite de tolerância. Quando alcançamos esses resultados, dizemos que o cálculo atingiu a autoconsistência e, por esse motivo, se convencionou chamá-lo de método do campo autoconsistente (*SCF- self-consistent field*).

Fazendo uso da pseudo-equação de autovalores, sem grandes complicações, podemos obter uma expressão para a energia eletrônica em função das energias orbitais ϵ_i , dada pela relação abaixo.

$$E_{HF} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}),$$

Fica evidente nessa equação que a energia eletrônica não é igual à soma das energias orbitais. O termo adicional corrige a interação eletrônica que foi contada duas vezes no primeiro somatório.

Uma formulação matricial da equação de Hartree-Fock foi proposta por Roothaan e Hall, que consiste na expansão dos orbitais moleculares num conjunto de funções base conhecido, $\{\gamma_j\}$. Deste modo, podemos expressar cada uma das funções orbitais como,

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N C_{ji} \gamma_j(r),$$

em que N é o número de funções do conjunto. Substituindo esta expansão nas equações de Hartree-Fock, encontramos um sistema de equações que pode ser expresso numa forma matricial, que ficou conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall, e simboli-

zada pela relação

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$

em que $\mathbf{F}$ é a matriz de Fock, $\mathbf{C}$ é a matriz dos coeficientes, C_{ji} , $\mathbf{S}$ é a matriz de recobrimento (*overlap*), e ϵ a matriz diagonal das energias orbitais.

Usualmente, o conjunto de funções $\{\gamma_j\}$ utilizadas são orbitais atômicos que definem matematicamente um espaço vetorial discreto e, conseqüentemente, a equação matricial é a representação das equações de Hartree-Fock no espaço das funções orbitais atômicas. A expansão das funções orbitais nessa base é conhecida como Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals- LCAO*), e quanto mais funções-base forem utilizadas, melhor será a representação dos orbitais moleculares e, conseqüentemente, mais próxima a energia estará do valor exato dentro desta aproximação.

O método de Hartree-Fock possui diversas limitações. Dentre elas, temos a suposição de que um único determinante de Slater é suficiente para representar a função de onda do sistema. Além desta restrição da função de onda, outra falha do método está no tratamento da interação intereletrônica, pois cada elétron é submetido a um potencial efetivo, denominado potencial autoconsistente, que representa a interação instantânea entre um elétron e uma média dos outros elétrons do sistema. Desta forma, o método de Hartree-Fock não descreve a interação instantânea entre todos os elétrons do sistema adequadamente. Assim, a resolução exata da equação de Hartree-Fock não nos fornece a solução exata da equação de Schrödinger não-relativística. A diferença entre a energia Hartree-Fock e a energia exata acabou sendo conhecida como energia de correlação,

expressa como,

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{exata}.$$

Para que seja possível obter a energia de correlação, diversos métodos foram desenvolvidos para a descrição da estrutura eletrônica, métodos esses conhecidos como pós-Hartree-Fock. Dentre os vários conhecidos, os métodos *coupled cluster* e *interação de configurações* foram utilizados neste trabalho e são considerados métodos altamente correlacionados no que diz respeito à recuperação da energia de correlação eletrônica.

2.2.2 Conjunto de Bases Atômicas

Como foi discutido na apresentação do método de Hartree-Fock, utilizamos um conjunto de funções atômicas conhecidas para expandir o conjunto de orbitais moleculares. Essa técnica algébrica também é utilizada nos demais métodos conhecidos como *ab initio*, em que não há nenhum ajuste de parâmetros com base em considerações experimentais. Em princípio, quanto maior for o conjunto utilizado melhor será a descrição dos orbitais moleculares e, conseqüentemente, melhores serão os resultados encontrados. No entanto, a completeza da base não é o único fator que deve ser levado em consideração. O custo computacional também passa a ser muito importante para a escolha da base a ser utilizada, pois na abordagem SCF (*Self-Consistent Field*) ele cresce com M^4 , em que M é o número de funções de base.

Tipos de Funções de Base

Dois são os tipos de funções de base usualmente utilizados em cálculos de estruturas eletrônicas. O primeiro, denominado orbitais do tipo Slater, é definido pela seguinte expressão,

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r},$$

em que, N é a constante de normalização, ζ é um parâmetro ajustável e $Y_{l,m}$ são as funções harmônicas esféricas. O outro tipo é representado por funções Gaussianas, que pode ser escrito em termos de coordenadas polares ou de cartesianas como mostrado abaixo

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}$$

em que a soma $l_x + l_y + l_z$ determina o momento angular do orbital; deste modo, se a soma for 0 temos uma função orbital de tipo s, se for 1 será uma função do tipo p, e assim por diante.

O termo exponencial das funções gaussianas faz com que elas tenham uma diminuição mais acentuada para valores de r pequenos além de sua derivada se anular para $r=0$; portanto, essas funções possuem um comportamento inadequado próximo ao núcleo. Além das limitações das funções gaussianas em valores de r pequenos, essas funções também possuem limitações para representar as funções orbitais em valores grandes de r , pois caem mais acentuadamente comparativamente a uma exponencial comum. Para compensar essas

deficiências, podemos utilizar várias gaussianas para representar cada função orbital do tipo Slater. Embora o número de funções Gaussianas seja maior, a facilidade no cálculo de integrais de dois elétrons é maior fazendo com que as funções do tipo Gaussianas sejam preferidas em termos computacionais para o cálculo de estruturas eletrônicas.

O número de funções orbitais é o que define o tamanho da base que é classificada como, mínima, dupla-zeta, tripla-zeta, etc. A base mínima possui uma função para cada tipo de orbital atômico; as dupla-zeta possuem duas funções associadas a cada orbital atômico, na tripla-zeta, são utilizadas três funções para representar cada função orbital atômica, e, assim por diante. Uma outra variação seria dobrar apenas o número dos orbitais de valência, produzindo o que chamamos de dupla-zeta de valência, e assim sucessivamente.

Bases Contraídas

Ao realizar um cálculo Hartree-Fock, podemos verificar que, além da energia, os coeficientes das funções orbitais também são otimizados. Deste modo, diminuindo o número de coeficientes a serem otimizados menor será o custo computacional. Para diminuir o número de coeficientes a serem otimizados num cálculo molecular podemos agrupar as funções primitivas gaussianas da base em subconjuntos correspondentes a diferentes regiões espaciais. Assim, as funções orbitais atômicas são representadas por combinações lineares fixas conhecidas de várias funções primitivas. Essas combinações resultam nas funções conhecidas como gaussianas contraídas, que são expressas da seguinte forma,

$$\chi(CGTO) = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i(PGTO)$$

Usualmente, utilizamos a seguinte notação para especificar a relação do conjunto de funções primitivas e de funções contraídas,

$$(10s4p1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p]$$

Nessa notação, as funções especificadas entre parênteses são as funções primitivas e as funções especificadas entre colchetes são as funções contraídas. Em cada uma das duas situações temos dois conjuntos de funções, as funções dos átomos mais pesados que são representadas antes da barra e depois da barra estão as funções do hidrogênio.

Duas são as formas mais comuns de se realizar a contração de um conjunto de bases primitivas GTOs. A primeira forma é a segmentada, na qual um conjunto de funções primitivas é dividido em grupos de funções e a cada grupo é dado um coeficiente que será encontrado variacionalmente. Cada primitiva é utilizada somente em uma contração; apenas em alguns casos duplicamos uma ou duas funções primitivas em dois grupos diferentes. A segunda forma de contração é a geral. Nessa forma de contração, todas as funções gaussianas primitivas do mesmo átomo e mesmo momento angular são utilizadas para se construir os conjuntos de funções contraídas, mas com diferentes coeficientes de contração. Um exemplo de funções contraídas de forma geral, muito conhecido na literatura, são as bases consistentes na correlação desenvolvidas por Dunning e colaboradores, que foram construídas com a intenção de recuperar parte da energia de correlação dos elétrons da valência. Nesse tipo de base, é conhecido que a segunda função d contribui igualmente à primeira função f na recuperação da energia de correlação, a terceira função

d contribui igualmente à segunda função f e igualmente à primeira função g. Essas funções são conhecidas como funções de polarização e foram adicionadas nas bases de Dunning na ordem de contribuição na energia de correlação.

Funções de bases de Dunning, correlação caroço-valência e pseudo-potencial

A notação utilizada para simbolizar os conjuntos de funções bases de Dunning é cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5, 6$), em que cc simboliza que a base é consistente na correlação, pV que é polarizada na valência, e D é referente a um conjunto de funções base dupla-zeta, T é um conjunto de base tripla-zeta, e assim por diante. A base cc-pVDZ recupera cerca de 65% do total da energia de correlação de valência e uma base cc-pV6Z recupera cerca de 98%. Deste modo, podemos observar que as bases de Dunning permitem diminuir de modo consistente o erro na energia de correlação de valência.

Embora, as bases de Dunning recuperem boa parte da correlação da valência, elas têm algumas limitações na descrição de sistemas com elétrons poucos ligados como ocorre em ânions e também na descrição de estados excitados. Podemos aumentar sua flexibilidade adicionando funções difusas na base. Esse aumento é realizado adicionando uma função extra a cada conjunto de funções com o mesmo momento angular, por exemplo, em uma base dupla-zeta adicionamos uma função 1s, uma função 1p e outra 1d. Para simbolizar a base com a adição das funções difusas utilizamos o prefixo aug antes do símbolo da base, resultando em aug-cc-pVXZ. Outra possibilidade para aumentar a flexibilidade da base é adicionando funções com expoentes grandes, para descrever parte da correlação eletrônica entre caroço-caroço e caroço-valência. Neste trabalho os conjuntos de bases cc-pwCVXZ

foram utilizados para essa finalidade.

Devido aos tipos de átomos presentes neste estudo, outra aproximação foi utilizada com o uso de pseudo-potenciais para os átomos do terceiro período, em que os elétrons associados com os orbitais 1s-2p foram substituídos por um pseudo-potencial.

2.2.3 Método *Coupled Cluster*

No final de 1960, Cížek e Paldus aplicaram a teoria *Coupled Cluster*, desenvolvida no contexto de Física Nuclear, na Química Quântica [30, 31]. Desde então, a metodologia começou a se revelar como talvez a mais viável computacionalmente e mais confiável na resolução da equação eletrônica de Schrödinger e na predição de propriedades moleculares. No entanto, sua aceitação pela comunidade de Química Quântica foi bastante lenta, sendo que um dos motivos pode ter sido o fato dos pesquisadores na área terem utilizado técnicas matemáticas pouco familiares nessa comunidade para derivar as equações utilizadas no método.

Somente dez anos mais tarde, Hurley [32] fez uma re-derivação das equações *coupled cluster doubles* (CCD) utilizando ferramentas matemáticas mais familiares para os pesquisadores que trabalhavam com Química Quântica. Pouco tempo depois, Monkhorst [33] desenvolveu uma teoria mais geral para descrever sistemas moleculares. Alguns anos mais tarde, Purvis e Bartlett [34, 35] derivaram as equações do método *coupled cluster singles and doubles* (CCSD) e as implementaram em um programa computacional bastante acessível operacionalmente. Deste momento em diante, o método *coupled cluster* ganhou grande popularidade, surgindo novos códigos altamente eficientes para o cálculo

da energia CCSD, incluindo excitações mais elevadas na função de onda, adaptações para métodos de camada aberta, bem como a implementação de primeiras e segundas derivadas analíticas para energia, e métodos de tratamentos de estados excitados.

No método CC, dividimos um sistema multieletrônico em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons, calculamos as interações entre os elétrons do mesmo aglomerado e depois entre aglomerados diferentes. O técnica matemática que permite desenvolver este procedimento é escrever a função de onda *coupled cluster* como,

$$\Phi = e^T \Phi_0$$

em que Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock e T é denominado operador de *cluster*, que pode ser expresso da seguinte forma,

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_p.$$

Observando essa relação, verificamos que o operador de *cluster* é escrito como a soma dos operadores T_p , que são definidos como,

$$T_1 = \sum_{a,r} t_a^r r^+ a,$$

$$T_2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} r^+ s^+ ab$$

e assim sucessivamente até T_p . Nesta notação, $a, b, \dots$ representam os orbitais ocupados nos determinantes de Slater obtidos no cálculo HF, enquanto $r, s, \dots$ são os orbitais vir-

tuais. Os coeficientes t são números reais chamados amplitudes do *cluster*. Basicamente, o operador T_1 gera as configurações simplesmente substituídas, T_2 é o operador que gera as duplamente substituídas, etc.

Nesta abordagem, os coeficientes t são números reais e permitem que a função de onda Φ seja uma autofunção do operador Hamiltoniano, ou seja, que satisfaça a seguinte relação,

$$He^T\Phi_0 = Ee^T\Phi_0. \quad (1)$$

Multiplicando esta relação por e^{-T} encontramos,

$$e^{-T}He^T\Phi_0 = E\Phi_0.$$

Embora a expressão variacional para a energia,

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | e^{-T} H e^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{-T} e^T | \Phi_0 \rangle},$$

possa ser obtida a partir da função de onda CC, ela não é operacional, pois a expansão da função na expressão acima é uma série infinita; computacionalmente, é inviável se trabalhar com séries infinitas, o que acaba levando a um truncamento dessa expansão.

Na prática, truncamos o operador T em algum T_p com p pequeno. Desta forma, podemos obter a equação para a energia e para as amplitudes de *cluster* multiplicando a equação (1) por $\langle \Phi_0 |$ e pelos determinantes substituídos até a ordem p .

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_p.$$

Dentre os modelos da expansão truncada, temos um que leva em consideração as substituições simples e duplas, denominado *coupled cluster* com simples e duplas excitações (CCSD). Esse modelo foi formulado e implementado computacionalmente por Purvis e Bartlett, e a função de onda é escrita como

$$\Phi_{CCSD} = e^{T_1+T_2}\Phi_0.$$

Expandindo o termo exponencial numa série de Taylor, podemos expressar esta equação como,

$$\Phi_{CCSD} = \left[1 + (T_1 + T_2) + \frac{1}{2}(T_1 + T_2)^2 + \frac{1}{6}(T_1 + T_2)^3 + \dots \right] \Phi_0$$

ou rearranjando por tipos de excitações,

$$\Phi_{CCSD} = \left[1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) + \dots \right] \Phi_0 \quad (2)$$

Substituindo a função de onda dada pela equação (2) na equação (1), multiplicando pelo conjugado complexo da função de ordem zero Φ_0 e integrando em todas as coordenadas eletrônicas, podemos encontrar a seguinte expressão,

$$\left\langle \Phi_0 \left| H - E_{CCSD} \right| \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) \Phi_0 \right\rangle = 0$$

Fazendo a operação análoga com a função com simples e duplas excitações temos,

$$\left\langle \Phi_a^r \left| H - E_{CCSD} \right| \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) \Phi_0 \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \Phi_{ab}^{rs} \left| H - E_{CCSD} \right| \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4 \right) \Phi_0 \right\rangle = 0$$

Estas são as equações de projeções, que são resolvidas no método CCSD. Além do modelo CCD, CCSD ou CCSDT, foi desenvolvida ainda uma outra aproximação em que substituições triplas são tratadas com teoria de perturbação, modelo esse conhecido como método *coupled cluster* com simples e duplas excitações e tratamento perturbativo de excitações triplas (CCSD(T)). O modelo CCSD(T) tem se revelado uma opção muito boa para descrição não-relativística de sistemas próximos das estruturas de equilíbrio e de camada fechada, com um custo computacionalmente baixo se comparado com outros métodos que tratam as mesmas contribuições para recuperar a energia de correlação dinâmica. Nesse método, a energia é dada pela seguinte expressão,

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E_T^{[4]} + E_{ST}^{[5]}$$

em que $E_T^{[4]}$ e $E_{ST}^{[5]}$ são contribuições de excitações simples e triplas em 4ª e 5ª ordem da teoria de perturbação.

2.2.4 Método *CASSCF* (*Complete Active Space Self-Consistent Field*)

Embora o método CCSD(T) nos forneça soluções satisfatórias na descrição de diversas propriedades eletrônicas, para algumas situações o método não apresenta bons resultados, principalmente na descrição de estados excitados, dissociação de moléculas em fragmentos de camada aberta, ou qualquer outro sistema em que a função de onda de referência Hartree-Fock não seja uma boa aproximação. Uma alternativa para resolver esse problema

seria aproximando a função de onda do sistema por uma função multiconfiguracional. Essa função pode ser escrita da seguinte maneira,

$$|\Phi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle$$

em que cada função $|\Phi_I\rangle$ é um determinante ou combinações de determinantes de Slater adaptadas ao spin total do sistema e c_I são seus respectivos coeficientes variacionais. Neste método, a função Φ_{MCSCF} é obtida otimizando as funções orbitais-spin dos determinantes de Slater e os coeficientes de cada um dos determinantes, de forma semelhante à realizada no método de Hartree-Fock. Essa nova metodologia é conhecida como MCSCF (*“Multireference Self-Consistent Field”*) e se torna idêntica ao método de Hartree-Fock no tratamento de sistemas de camada fechada com apenas um determinante incluso na expansão. As equações desenvolvidas para se obter a função de onda MCSCF são consideravelmente mais complicadas que as equações Hartree-Fock-Roothaan restritas, portanto foi necessário que várias aproximações fossem desenvolvidas para tornar a utilização da metodologia computacionalmente viável.

Posteriormente, algumas modificações feitas no método MCSCF deram origem ao método do campo-autoconsistente de espaço ativo completo (*Complete active space self consistent field* - CASSCF)[36, 37]. O método CASSCF resolveu um dos principais problemas que os usuários do método MCSCF tinham, que era a escolha de quais configurações seriam incluídas na função de onda para descrever as propriedades de interesse. No método CASSCF, o conjunto de funções orbitais-spin é dividido em quatro subconjuntos. O pri-

meio conjunto é constituído pelas funções orbitais-spin do caroço (*core*), que permanecem inalteradas, ou seja, não são otimizadas, pois elas não sofrem alterações com excitações dos elétrons da valência, assim como com a ionização ou quebra e formação de ligações químicas. O segundo grupo de funções é o conjunto dos orbitais inativos, também denominados duplamente “ocupados”. Esse conjunto precisa ser otimizado para descrever as propriedades de interesse. O terceiro grupo é constituído pelos orbitais ativos, que são os orbitais que se modificam durante os processos descritos. O quarto grupo é constituído pelos orbitais virtuais e não serão associados a qualquer elétron.

Desta forma, definidos quais serão os orbitais que irão compor os espaços descritos, distribuimos os elétrons do espaço ativo de todas as maneiras possíveis dentre os orbitais ativos e essas configurações serão utilizadas para definir a função de onda CASSCF.

2.2.5 Método Interação de Configurações

Dentre as diversas metodologias para tratamento de estrutura eletrônica, o método interação de configurações (*Configuration Interaction* - CI) é matematicamente um dos mais simples, e sua aplicação é bastante abrangente. Esta metodologia pode ser aplicada na descrição de estados excitados, assim como em sistemas fora da geometria de equilíbrio.

Para se obter a energia com o método CI é necessário que a função de onda seja escrita como uma combinação linear de diversas configurações, ou seja, expressando a função de onda como uma determinada combinação linear de determinantes de Slater da seguinte maneira

$$\Phi_{CI} = \sum_{s=0}^n c_s \Phi_s = c_0 \Phi_0 + \sum_S c_S \Phi_S + \sum_D c_D \Phi_D \dots$$

Nessa expressão, Φ_0 é a função de ordem zero que, de um modo geral, é escrita como uma função de onda Hartree-Fock, Φ_S são as configurações unicamente excitadas (relativamente) ao determinante Hartree-Fock, Φ_D simboliza as duplas excitações, e assim por diante.

Utilizando o método variacional para a solução da equação de Schrödinger, no caso de uma função de onda dada pela expansão acima, a equação diferencial inicial se reduz à seguinte equação matricial,

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{1})\mathbf{c} = \mathbf{0}$$

ou,

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \cdots & H_{0n} & \cdots \\ H_{10} & H_{11} - E & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \ddots & \vdots & \cdots \\ H_{n0} & \cdots & \cdots & H_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

em que $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$ e c_n são os coeficientes da expansão na função de onda CI.

Deste modo, a resolução da equação de Schrödinger se reduz à construção dos elementos da matriz $\mathbf{H}$. A solução da equação matricial nos fornece n autovalores que podem ser ordenados na forma $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \cdots \leq E_n$, em que cada um desses autovalores é maior ou igual ao correspondente autovalor resultante da solução exata da equação de Schrödinger. Portanto, quanto mais completa for a expansão da função de onda, mais próximos os autovalores estarão da solução exata. Como a matriz $\mathbf{H}$ é hermitiana, os autovalores da equação matricial serão valores reais.

Podemos ainda observar que o tamanho da matriz CI depende da quantidade de funções orbitais-spin e, conseqüentemente, se o conjunto de funções orbitais-spin é infinito a matriz H também será infinita. No entanto, não é possível manipular computacionalmente matrizes infinitas, e se torna necessário utilizar um conjunto de funções finito, que será o conjunto de funções da base. Deste modo, quando realizamos todas as possíveis excitações utilizando as funções geradas no cálculo HF, obtemos uma função de onda CI completa para aquela base, também conhecida como função full-CI.

A função de onda CI é geralmente expressa em termos de uma combinação de determinantes de Slater simetricamente adaptados que é conhecida como função de configuração de estado (CSFs). Para um caso geral de N elétrons e M funções de base, o número de CSFs da função full-CI que podem ser geradas é dado pela seguinte relação

$$\frac{M!(M+1)!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}+1\right)!\left(M-\frac{N}{2}\right)!\left(M-\frac{N}{2}+1\right)!}.$$

Em um sistema relativamente simples com uma base também pequena, o número de CSF's é razoavelmente elevado. Como exemplo, no caso da molécula de água ($N=10$), realizando um cálculo com uma base 6-31G(d) ($M=19$), podemos obter aproximadamente 30 milhões de CSF's.

Entretanto, as limitações computacionais não nos permitem fazer um cálculo full-CI com bases muito extensas, o que nos obriga a truncar a expansão segundo algum procedimento. Limitando a expansão na primeira excitação, encontramos o método CIS. Este método não nos fornece grandes diferenças relativamente ao método HF. O valor da ener-

gia do estado fundamental não sofre alteração com a mudança de método entre HF e CIS, pois os elementos de matriz entre a função HF e os determinantes com excitações simples são zero. A única diferença surge no tratamento de estados excitados, onde aparecem alguns elementos diferentes de zero. Uma alternativa diferente de truncar a expansão seria incluir apenas as excitações duplas, pois elementos de matriz diferentes de zero resultam de interações entre a função de onda HF e os determinantes duplamente excitados. A quantidade de determinantes duplamente excitados é maior que os determinantes com excitações simples, portanto, com um pequeno acréscimo na função CID, podemos incluir os determinantes simplesmente excitados realizando um cálculo com o método CISD. Como os elementos de matriz entre os determinantes com simples e duplas excitações são diferentes de zero, o pequeno acréscimo do custo computacional nos permite melhorias consideráveis em relação ao método CID. O custo computacional do método CISD cresce com o aumento da base da ordem de M^6 . A próxima aproximação para truncar a expansão CI seria a inclusão de excitações triplas, CISDT, que cresce com o aumento da base da ordem de M^8 . Além do método CISDT, podemos adicionar as contribuições de excitações quádruplas (CISDTQ) e obtemos um custo computacional crescente de M^{10} com o aumento da base. O método CISDTQ, para boa parte das situações conhecidas, apresenta resultados muito próximos do limite full-CI. No entanto, devido ao custo computacional, o método CISDTQ nos limita ao tratamento de sistemas com poucos átomos utilizando conjuntos de bases pequenos. Dessa forma, o método CISD se tornou popular chegando a recuperar mais de 90% da energia de correlação para moléculas pequenas.

Todas as aproximações feitas no método CI foram discutidas considerando a função

HF como função de ordem zero. No entanto, essa não é a única forma de realizar um cálculo CI; outra forma seria utilizando como função de referência uma função multiconfiguracional, ou seja, uma função MCSCF ou CASSCF. Deste modo, podemos recuperar não apenas o que denominamos de efeito de correlação dinâmica, mas também o que denominamos como efeito de correlação estática. O efeito de correlação dinâmica pode ser recuperado com qualquer método conhecido como pós-Hartree-Fock, como exemplo podemos citar os métodos *coupled cluster*, a teoria CI, os métodos perturbativos Moller-Plesset. No entanto, nenhum dos métodos que utiliza como função de referência o determinante Hartree-Fock adiciona os efeitos de correlação estática. Para tratar esses efeitos é necessário utilizar um método multireferencial que tem como ponto de partida uma função multideterminantal, como MCSCF ou CASSCF. Dentre os métodos multireferenciais, o MRCI se revela muito eficaz para descrever estados excitados e dissociação de moléculas em fragmentos de camada aberta; normalmente é aplicável a sistemas com poucos átomos.

2.3 Tratamento Nuclear

Abordamos até este momento a descrição do movimento eletrônico para posições fixas dos núcleos. Consideraremos, agora, a caracterização do movimento nuclear.

2.3.1 Sistemas Diatômicos

Em sistemas moleculares com dois núcleos, a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico fornece uma energia $E(R)$ dependente da distância internuclear R . Essa função,

conhecida como curva de energia potencial, atuará como um potencial sob o qual os núcleos estarão se movendo, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer.

Com referência a um sistema de coordenadas com origem no centro de massa total e fixo na molécula, com o eixo z passando pelos dois núcleos, a equação para o movimento nuclear pode ser reescrita em coordenadas esféricas polares como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + E(R) \right\} \Phi_{nucl}(r, \theta, \varphi) = E_{v,j} \Phi_{nucl}(r, \theta, \varphi)$$

Nesta equação, a função de onda nuclear Φ_{nucl} pode ser escrita como um produto de um termo radial $\rho(R)$ e dos harmônicos esféricos $(Y_J^{M_j})$,

$$\Phi_{nucl}(r, \theta, \varphi) = \frac{\rho_{v,J}(R)}{R} Y_J^{M_j}(\theta, \varphi)$$

o que, após substituição na equação do movimento nuclear, fornecerá a equação radial para o movimento vibracional dos núcleos para um dado Λ e J , que representam a projeção do momento angular orbital eletrônico no eixo internuclear e o número quântico rotacional, respectivamente.

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \rho_{v,J}(R) + \left[U(R) + \frac{J(J+1) - \Lambda^2}{2\mu R^2} \right] \rho_{v,J}(R) = E_{v,J} \rho_{v,J}(R)$$

Como discutido em textos de química quântica, os harmônicos esféricos descrevem o movimento rotacional do sistema. Assim, a partir da equação acima, pode-se encontrar

um conjunto de autovalores vibro-rotacionais $E_{v,J}$. Na resolução dessa equação, usa-se o método de Numerov-Cooley, como implementado no programa Intensity [38]. Na prática, para cerca de cinco dezenas de distâncias, calculamos a energia com o método MRCI e interpolamos da ordem de 2.000 pontos para viabilizar a resolução numérica dessa equação.

Normalmente, os autovalores $E_{v,J}$ são expressos como

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

em que T_e é a energia da molécula na distância internuclear de equilíbrio, $G(v)$ e $F(J)$ são os termos vibracionais e rotacionais, respectivamente. De forma mais detalhada, essa expressão pode ser escrita como,

$$E_{v,J} = T_e + \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots + J(J+1)B_v - D_v J^2(J+1)^2 \dots,$$

em que, B_v e D_v são as constantes rotacionais para um determinado nível vibracional e ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e $\omega_e z_e$ as constantes vibracionais; D_v é conhecida como constante de distorção centrífuga.

As diferenças de energias vibracionais são representadas normalmente entre termos adjacentes.

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

Como as curvas de energia potencial não são harmônicas, essa diferença tende a crescer com o número quântico v . Na forma expandida, essa diferença de energia pode

ser escrita como

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

em que explicitamente aparecem as constantes espectroscópicas que caracterizam a anarmonicidade das curvas.

Com os valores das energias vibracionais obtidos pela equação radial, essas diferenças são calculadas e, através de um ajuste de mínimos quadrados, são determinados valores numéricos para as várias constantes vibracionais.

Quanto à determinação das constantes rotacionais, é mais prático obter a constante B_v , em cm^{-1} , através da integral abaixo, em que $|v\rangle$ corresponde a um dado estado vibracional v .

$$B_v = \left\langle v \left| \frac{16.8576}{\mu R^2} \right| v \right\rangle$$

As demais constantes de acoplamento entre os movimentos rotacional e vibracional podem ser obtidas a partir de ajustes de mínimos quadrados usando-se, na equação abaixo, os valores de B_v determinados para os vários estados vibracionais. Nessa equação, B_e é a constante rotacional de equilíbrio, α_e e γ_e são constantes de acoplamento rotação-vibração.

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

2.3.2 Sistemas Poliatômicos

Frequências Harmônicas

A obtenção das frequências harmônicas de moléculas polieletrônicas é feita através do cálculo numérico da matriz Hessiana ($\mathbf{F}^{cart}$). Os elementos da matriz $\mathbf{F}^{cart}$ são definidos pela expressão abaixo

$$F_{ij}^{cart} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \right)_0,$$

em que ζ_i são as coordenadas cartesianas associadas com cada núcleo de massa m_i e o 0 indica que o ponto a ser derivado é a configuração da geometria equilíbrio do estado estacionário. Calculando as derivadas numericamente, o passo seguinte é realizar a transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas ponderadas por massa, $q_i = \zeta_i / \sqrt{m_i}$. Assim, os elementos da matriz Hessiana são reescritos na forma,

$$F_{ij}^m = \frac{F_{ij}^{cart}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0.$$

Após a determinação dos elementos de matriz F_{ij}^m , é realizada uma nova transformação do sistema de coordenadas ponderadas por massa para coordenadas internas em que a matriz de transformação é definida como $\mathbf{D}$; isso permite separar os movimentos de rotação e translação da molécula e descartá-los. Assim, podemos escrever a matriz Hessiana em coordenadas internas através da seguinte equação,

$$\mathbf{F}^{int} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{F}^m \mathbf{D}.$$

Obtidos os elementos de matriz que representam as constantes de forças em coordenadas internas, a matriz Hessiana é diagonalizada pela seguinte operação unitária

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{F}^{int} \mathbf{L} = \Lambda,$$

em que Λ é uma matriz diagonal de autovalores λ_i . Utilizando esses autovalores, as frequências harmônicas são calculadas através da seguinte expressão

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}}.$$

Frequências Anarmônicas

No tratamento de sistemas com mais de dois átomos, o movimento nuclear foi também descrito incluindo efeitos de anarmonicidade através do Hamiltoniano nuclear de Watson [39–41], dado pela relação a seguir,

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V(q_1, \dots, q_{3N-6})$$

$$[V(q_1, \dots, q_{3N-6}) = \sum_i V_i(q_i) + \sum_{i < j} V_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i < j < k} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k),$$

em que π_α e $\mu_{\alpha\beta}$ ($\beta, \alpha=x, y, z$) são componentes do momento angular e do tensor das funções inversas de momento de inércia; $V(q_1, \dots, q_{3N-6})$ é a superfície de energia potencial dependente das coordenadas normais, q_i , da molécula. Para resolver a equação de autovalores desse operador hamiltoniano, numa primeira aproximação, a metodologia VSCF (*Vibrational Self-consistent Field*) foi utilizada. Essa metodologia é uma aproximação de campo auto-consistente que nos permite obter um autovalor para cada modo vibracional e, conseqüentemente, uma autofunção modal expressa como $\varphi_i^{n_i}(q_i)$. A função de onda VSCF é escrita como um produto das funções modais, ou seja,

$$\Phi^n(q_1, \dots, q_{3N-6}) = \prod_i \varphi_i^{n_i}(q_i)$$

em que n_i é um estado de energia do modo vibracional i . Nesta abordagem, as autofunções $\varphi_i^{n_i}(q_i)$ são ortonormais, ou seja, o produto interno entre elas é dado pela seguinte relação,

$$\langle \varphi_i^n(q_i) | \varphi_i^m(q_i) \rangle = \delta_{nm}.$$

É importante também salientar que cada uma dessas autofunções modais pode ser expandida num conjunto de funções de base e, nessa aproximação, o conjunto de base foi definido com vinte funções gaussianas para cada autofunção modal. Nesse contexto, a energia vibracional para o estado n pode ser escrita como

$$E_n = \langle \Phi^n | \hat{H} | \Phi^n \rangle,$$

a partir da qual as equações associadas com cada modo vibracional são obtidas como uma pseudo-equação de autovalores escrita como,

$$\hat{F}^{i,n} \varphi_i^{n_i}(q_i) = \epsilon_{n_i}^i \varphi_i^{n_i}(q_i)$$

em que $\hat{F}^{i,n}$ é um operador integro-diferencial usualmente expresso da seguinte maneira,

$$\hat{F}^{i,n} = \langle \prod_{i' \neq i} \varphi_{i'}^{n_{i'}}(q_{i'}) | \hat{H} | \prod_{i'' \neq i} \varphi_{i''}^{n_{i''}}(q_{i''}) \rangle.$$

Essas equações são resolvidas através de um método iterativo, levando a um conjunto de soluções correspondentes aos autovalores e autofunções vibracionais. No entanto, estas não são as soluções exatas das equações vibracionais. Resultados mais próximos das soluções exatas podem ser obtidos utilizando métodos pós-VCSF. Dentre os diversos métodos existentes na literatura, neste trabalho foi utilizado o método VCI (*Vibrational Configuration Interaction*). No método VCI, as interações entre os estados de cada modo vibracional são incluídas. Deste modo, a função de onda é definida pela expansão no espaço de configurações gerado pelo cálculo VSCF, ou seja,

$$\Phi_k = \sum_n c_{kn} \Phi_{SCF}^n.$$

Substituindo esta função na equação de Schrödinger, podemos obter a seguinte equação matricial,

$$(\mathbf{H}^{SCF} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0},$$

em que os elementos de matriz $\mathbf{H}_{ij}^{SCF}$ são dados pela expressão

$$\mathbf{H}_{ij}^{SCF} = \langle \Phi_{SCF}^i | \hat{H} | \Phi_{SCF}^j \rangle$$

e os elementos de matriz $\mathbf{S}_{ij}$ podem ser expressos como,

$$\mathbf{S}_{ij} = \langle \Phi_{SCF}^i | \Phi_{SCF}^j \rangle.$$

Deste modo, são determinados os autovalores e as autofunções dos estados vibracionais moleculares.

2.4 Correções Relativísticas

Os primeiros modelos para descrição de sistemas microscópicos considerando efeitos relativísticos foram propostos poucos anos após a apresentação da mecânica quântica realizada por Schrödinger. Dentre as tentativas de encontrar um modelo consistente com os postulados da mecânica quântica e com as leis da relatividade restrita, a abordagem proposta por Dirac foi a alternativa mais bem sucedida. Nesse modelo, a equação de onda, que ficou conhecida como a equação de Dirac, aplicada a uma partícula livre, pode ser escrita como

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2]\Psi = i\frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

em que α é um vetor cujos componentes α_i , $i = x, y, z$, podem ser expressos como,

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}$$

As matrizes σ_i (2×2) são conhecidas como matrizes de Pauli e normalmente escritas como

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

A matriz β é definida por duas matrizes unitárias 2×2 , $\mathbf{I}$, e é escrita como,

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}.$$

As matrizes α e β são conhecidas como matrizes de Dirac. A autofunção Ψ é escrita na forma de uma matriz coluna com quatro elementos, sendo dois referentes à descrição dos estados eletrônicos com autovalores positivos e dois associados aos estados com energias negativas. Inicialmente, essas soluções de energias negativas foram associadas às soluções não-físicas do sistema, mas alguns anos depois, essas energias foram atribuídas aos estados de antimatéria.

Para descrever os estados de sistemas com um elétron, podemos utilizar a equação de Dirac independente do tempo mostrada abaixo

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + \mathbf{V}]\Psi = E\Psi \quad (3)$$

em que o operador $\mathbf{V}$ representa o potencial gerado por um campo estático. Este modelo pode descrever bem sistemas em que o elétron interage com um campo esfericamente simétrico, que pode representar um átomo monoelétrônico. Em sistemas polieletrônicos, é necessário descrever a interação intereletrônica. No entanto, o potencial de interação coulombiano não é invariante às transformações requeridas pela teoria da relatividade restrita. Deste modo, não é possível utilizar um potencial coulombiano para descrever a estrutura eletrônica de sistemas com mais de um elétron. Uma alternativa é recorrer à eletrodinâmica quântica em que a aproximação conhecida como interação de Breit, dada pela relação a seguir, pode ser utilizada para investigar interações intereletrônicas.

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{r_{ij}} + \frac{(\alpha_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\alpha_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right)$$

Fazendo uso da interação de Breit, o hamiltoniano eletrônico para um sistema atômico ou molecular pode ser escrito como

$$\hat{H} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij}$$

em que h_i é o operador de Dirac para um elétron dado pela equação 3. Nesse contexto, a equação para sistemas polieletrônicos pode ser escrita como,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Esta equação é conhecida como equação de Dirac-Coulomb. Embora esta descrição apresente uma boa aproximação para o tratamento da estrutura eletrônica, ainda existem

algumas dificuldades para resolvê-la com grande rigor. Uma alternativa é recorrer a novas aproximações que tornem este modelo aplicável e uma das mais populares é a transformação de Foldy-Wouthuysen da equação de Dirac-Coulomb. Esta aproximação nos leva aos seguintes operadores: o hamiltoniano não-relativístico,

$$\hat{H}^{NR} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_\beta \sum_\alpha \alpha \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\beta\alpha}},$$

os termos de ordem $1/c^2$,

$$\hat{H}^{MV} = -\frac{1}{8c^2} \sum_i \nabla_i^4$$

$$\hat{H}^D = -\frac{\pi}{2c^2} \left[\sum_i \sum_\alpha Z_\alpha \delta(r_{i\alpha}) + \sum_i \sum_j \delta(r_{ij}) \right],$$

o hamiltoniano conhecido como Cowan-Griffin,

$$\hat{H} = \hat{H}^{NR} + \hat{H}^{MV} + \hat{H}^D, \quad (4)$$

e o operador de spin-órbita de Breit-Pauli,

$$\hat{H}^{SO} = \frac{1}{2c^2} \left[\sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}^3} \hat{\mathbf{l}}_{i\alpha} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i - \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}^3} \hat{\mathbf{l}}_{ij} \cdot (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j) \right]$$

em que $\hat{\mathbf{l}}_{i\alpha} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \times \mathbf{p}_i$ e $\hat{\mathbf{l}}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i$.

Esta aproximação nos permite realizar separadamente o tratamento de estrutura eletrônica não-relativística e, posteriormente, utilizando a teoria de perturbação estimar as correções relativísticas. O hamiltoniano de Cowan-Griffin (4), composto pelo termo não-

relativístico e pelas contribuições de ordem $1/c^2$, nos permite determinar as correções conhecidas como escalares usando teoria de perturbação de primeira ordem. As correções escalares são determinadas através dos termos denominados de contribuição de Darwin ($\hat{H}^D$) e de massa-velocidade ($\hat{H}^{MV}$). O tratamento do acoplamento de spin-órbita é realizado a partir da matriz associada ao operador $\hat{H}^{NR} + \hat{H}^{SO}$, que é construída e diagonalizada na base de todos os estados M_S do hamiltoniano não-relativístico.

2.5 Descrição Termoquímica

Os caminhos para se determinar teoricamente o calor de formação de uma molécula podem variar consideravelmente, dependendo do conhecimento prévio das possíveis reações em que esta molécula possa estar presente. Sob a perspectiva teórica, uma metodologia muito utilizada atualmente é a obtenção do calor de formação através da energia de atomização da molécula. Neste procedimento, a lei de Hess é utilizada para definir a reação de formação da molécula como uma resultante de duas etapas. Uma primeira etapa, em que ocorre a formação de cada um dos átomos partindo de sua forma alotrópica mais estável, e, em seguida, a formação da molécula pelo rearranjo desses átomos. Desta forma, podemos obter o calor de formação de uma molécula apenas determinando a sua energia de atomização, pois as energias de formação dos elementos atômicos já são bem conhecidas na literatura.

Na determinação das energias de atomização (ΣD_0), além da energia eletrônica total, são consideradas as correções de efeitos de correlação caroço-valência (E_{CV}), spin-órbita (E_{SO}), relativísticas escalares (E_{SR}) e correção da energia do ponto-zero (E_{ZPE}). Assim

procedendo, as energias de atomização foram obtidas com a relação,

$$\Sigma D_0 = \Delta E_{el} + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SO} + \Delta E_{SR} + E_{ZPE},$$

e os calores de formação ($\Delta H_f(0\text{ K})$) foram determinados pela equação,

$$\Delta H_f(0\text{ K}) = \Delta H_a(0\text{ K}) - \sum \Delta H_f^{\text{átomos}}(0\text{ K})$$

em que a entalpia de atomização a 0 K é dada pela relação $\Delta H_a(0\text{ K}) = -\Sigma D_0$; os calores de formação dos átomos ($\Delta H_f^{\text{átomos}}$) foram obtidos da literatura. A correção para 298,15 K foi realizada utilizando expressões da termodinâmica estatística em que as capacidades caloríficas em função da temperatura ($C_v(T)$) foram obtidas a partir dos modelos dos gases ideais, rotor rígido e oscilador harmônico. A variação de entalpia do sistema em função da temperatura foi determinada pela seguinte relação da termodinâmica

$$H^\circ(T_1) - H^\circ(0\text{ K}) = \int_0^{T_1} C_v(T) dT.$$

2.6 Tratamento Cinético

Neste trabalho, as constantes de velocidades das reações de isomerização foram obtidas através da teoria do estado de transição[42–45]. A formulação dessa teoria se baseia na suposição de um estado estacionário denominado de transição que separa os produtos

dos reagentes. Em uma reação convencional, os reagentes absorvem energia levando à formação de um estado intermediário que, posteriormente, se transforma nos produtos. Historicamente, esse estado intermediário é conhecido como complexo ativado ou estado de transição. O processo descrito pelo modelo do estado de transição pode ser simbolizado pela seguinte equação,

A Teoria de Estado de Transição, além da ideia central apresentada, necessita também de alguns postulados para que seja possível determinar a constante de velocidade de uma reação. Podemos descrever esses postulados da seguinte forma:

1. Todas as espécies moleculares que cruzam a superfície de energia potencial, passando pelo estado de transição em direção dos produtos, não voltam para os reagentes. Do mesmo modo, todos sistemas moleculares que passam pelo estado de transição na direção dos reagentes não retornam aos produtos;
2. Sempre que o sistema estiver no estado de transição, o movimento na coordenada de reação pode ser aproximado por uma translação clássica e ser separado dos demais movimentos moleculares;
3. A estatística de Maxwell-Boltzmann descreve a distribuição de energia das populações de espécies moleculares no estado de transição;
4. Os efeitos quânticos podem ser inicialmente ignorados e a reação química pode ser tratada classicamente ao longo da barreira de energia potencial.

Definindo uma pequena região no topo da barreira na superfície de energia potencial,

na qual todos os reagentes passam para chegar nos produtos, obtemos uma superfície ortogonal ao caminho da reação, conhecida como superfície divisora. Supondo ainda a existência de duas superfícies divisoras paralelas e separadas por uma pequena distância δ , podemos definir todos os sistemas contidos na região entre essas duas superfícies como estados de transição.

Nos sistemas em que os reagentes e os produtos estão em equilíbrio químico, podemos considerar dois tipos de estado de transição. O primeiro tipo de estado de transição está associado ao conjunto de moléculas que resultará em produto; o segundo representa o conjunto de sistemas moleculares que estão indo no sentido dos reagentes. Assim sendo, podemos denotar a concentração das espécies moleculares no estado de transição no sentido dos produtos como $N_p^\ddagger$ e $N_r^\ddagger$ a concentração das espécies no sentido inverso. No equilíbrio, assumimos que as velocidades de formação de produtos e reagentes são as mesmas, portanto, as concentrações das espécies no estado de transição em ambos os sentidos devem ser iguais. Desse modo, a constante de equilíbrio entre os reagentes e as moléculas no estado de transição pode ser escrita como,

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A]} = \frac{N_p^\ddagger + N_r^\ddagger}{[A]}.$$

Considerando as concentrações dos dois tipos de sistemas presentes no estado de transição, $N_p^\ddagger$ e $N_r^\ddagger$, iguais, podemos rearranjar a relação do equilíbrio químico da seguinte maneira.

$$K^\ddagger = \frac{2N_p^\ddagger}{[A]} \quad (5)$$

A velocidade da reação resultante, ou a velocidade média com que as espécies passam pelo estado de transição sobre a barreira, pode ser descrita pela seguinte relação,

$$\frac{N}{dt} = \frac{\delta N^\ddagger}{\delta t},$$

em que $\delta N^\ddagger$ é a quantidade de moléculas presentes no estado de transição por unidade de volume que possuem velocidade entre v e $v+dv$, e δt é o tempo médio que estas moléculas permanecem no estado de transição. Este tempo médio pode ser determinado pela relação entre a superfície divisora δ e a velocidade média $\bar{v}_s$ com que as moléculas atravessam essa superfície, ou seja,

$$\delta t = \frac{\delta}{\bar{v}_s}. \quad (6)$$

O conjunto de moléculas no estado de transição se move em cada direção de acordo com a distribuição de velocidade clássica. Assim, recorrendo às relações da mecânica estatística clássica, podemos obter a velocidade média pela seguinte relação,

$$\bar{v}_s = \frac{\int_0^\infty v_s e^{-\mu v_s^2/k_B T} dv_s}{\int_0^\infty e^{-\mu v_s^2/k_B T} dv_s} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

em que μ_s é a massa reduzida para o movimento sobre a superfície divisora.

Substituindo a definição do tempo médio dada pela equação (6) na relação da velocidade da reação resultante, podemos obter a seguinte relação,

$$\frac{N}{dt} = \delta N^\ddagger \frac{\bar{v}_s}{\delta}.$$

Utilizando a equação (5), podemos supor que a quantidade moléculas no estado de transição no sentido do produto é a metade da quantidade total e, conseqüentemente, obter a seguinte equação,

$$\delta N^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{2}.$$

Esta relação nos permite escrever a velocidade de reação do seguinte modo,

$$\frac{N}{dt} = \frac{N^\ddagger}{2} \frac{\bar{v}_s}{\delta}.$$

Substituindo a definição de velocidade média obtida através da equação (7), temos,

$$\frac{N}{dt} = \frac{N^\ddagger}{2} \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}.$$

As leis da mecânica estatística nos permitem representar uma constante de equilíbrio em termos das funções de partição das espécies moleculares que constituem o sistema. Desta forma, a constante de equilíbrio químico do sistema pode ser escrita como,

$$K_c^\ddagger = \frac{Q_{total}^\ddagger}{Q_A} e^{-E_0/k_B T},$$

em que $Q_{total}^\ddagger$ é a função de partição por unidade de volume para o estado de transição, Q_A é a função de partição para o reagente e E_0 é a energia do estado de transição em relação ao reagente. Utilizando esta relação para a constante de equilíbrio, podemos escrever a

velocidade de reação como,

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2} \frac{1}{2\delta} \frac{Q_{total}^\ddagger}{Q_A} e^{-E_0/k_B T} [A].$$

Um dos postulados fundamentais da teoria do estado de transição, proposto por Eyring, Evans e Polanyi [43, 44], nos permite separar o movimento da coordenada de reação dos demais movimentos e tratá-lo como um movimento translacional. Deste modo, podemos reescrever a função de partição $Q_{total}^\ddagger$ como,

$$Q_{total}^\ddagger = Q_s Q^\ddagger$$

em que a função de partição para o movimento na coordenada de reação é Q_s e $Q^\ddagger$ é a função de partição dos demais $3N-1$ graus de liberdade. A função de partição para o movimento translacional na coordenada de reação pode ser definida da maneira mostrada abaixo.

$$Q_s = \sqrt{2\pi\mu_s k_B T} \delta / h$$

Assim, podemos rearranjar a expressão da velocidade de reação como,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-E_0/k_B T} [A].$$

Lembrando que a equação de velocidade experimental para uma reação unimolecular é dada por

$$\frac{dN}{dt} = k[A],$$

e, comparando estas duas últimas equações, verificamos que a constante de velocidade pode ser expressa através da seguinte equação,

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-E_0/k_B T}.$$

Rearranjando a expressão da constante de equilíbrio químico, dada pela mecânica estatística, e substituindo nesta última equação de velocidade, obtemos a seguinte relação,

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger.$$

Se a constante de equilíbrio for expressa em termos da energia livre de Gibbs molar padrão, definida pela relação de van't Hoff,

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln K_C^\ddagger,$$

podemos escrever a constante de velocidade em termos da energia livre de Gibbs, como apresentada a seguir.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_0^\ddagger/RT}$$

3.0 Resultados e Discussão

3.1 Monohaleto de Selênio

Nesta seção da tese descrevemos os estudos feitos para três haleto de selênio: SeF, SeCl e SeBr. O foco neste tipo de sistema é a caracterização do estado fundamental e de um conjunto de estados eletrônicos excitados desde a região de equilíbrio até a dissociação. Para todos, construímos as curvas de energia potencial e os respectivos níveis de energia vibracional. Desta forma, foi possível fazer uma caracterização mais abrangente, tratando os estados já caracterizados e identificando possíveis equívocos na atribuição realizada experimentalmente, assim como a caracterização de novos estados ainda não registrados na literatura.

3.1.1 Metodologia Computacional

Neste estudo, estamos tratando todos os estados das espécies SeF, SeCl e SeBr que se correlacionam com seu primeiro canal de dissociação, $\text{Se}(^3\text{P}) + \text{F}(^2\text{P})$, $\text{Se}(^3\text{P}) + \text{Cl}(^2\text{P})$ e $\text{Se}(^3\text{P}) + \text{Br}(^2\text{P})$. Conforme as regras de Wigner-Witmer, há seis estados dubletos e cinco quartetos, que são os seguintes: $^2,^4\Pi(2)$, $^2,^4\Sigma^-(2)$, $^2,^4\Delta$ e $^2,^4\Sigma^+$.

A função de onda capaz de descrever esses estados, para várias distâncias internuclea-

res, necessita ser projetada de forma que nos permita incluir efeitos de correlação estática e dinâmica. Para isso, curvas de energia potencial não-relativísticas foram construídas no nível de teoria CASSCF/MRCISD. Restrições nos códigos computacionais dos programas não permitem que trabalhemos no grupo de ponto da molécula, portanto, nas diatômicas heteronucleares em geral usamos o grupo de pontos C_{2v} . No cálculo CASSCF, foram distribuídos 11 elétrons no espaço ativo composto por 10 orbitais especificados na forma (4, 3, 3, 0), em que os números representam a quantidade de orbitais utilizados para cada espécie de simetria. Essa escolha resultou na adição aos orbitais de valência de outros três orbitais correlacionados, um de simetria A_1 , e um de cada simetria B_1 e B_2 , e do congelamento do orbital da valência de simetria A_1 de energia mais baixa. A função de onda CASSCF foi obtida minimizando uma energia média envolvendo quatro estados de simetria A_1 , B_1 e B_2 e cinco estados de simetria A_2 . Essa escolha gerou espaços de referência com dimensões de 6976 (4892) (A_1), 6940 (4940) (B_1, B_2), e 6864 (5028) (A_2) para dos estados dubletos (quartetos). Como a inclusão de todas as excitações simples e duplas sobre esse espaço de referência torna o custo computacional do cálculo muito alto, um novo espaço de referência foi construído selecionando apenas as CSF's da função de onda CASSCF com coeficientes maiores do que 0,035 em valor absoluto. Com essa redução, as funções de onda MRCI obtidas têm dimensões da ordem de $3,5 \times 10^6$ a $6,0 \times 10^6$ configurações, dependendo da simetria dos estados e também da distância internuclear.

O conjunto de base utilizado para o F foi o aug-cc-pV5Z, desenvolvido por Dunning et al. [46–48], e para o Se e o Br, o conjunto de base aug-cc-pV5Z-PP de Peterson [49]. Neste último conjunto de base, os elétrons mais internos foram substituídos pelo

pseudo-potencial(PP) denominado ECP10MDF. Esse pseudo-potencial substituiu as cinco funções orbitais de menor energia (1s–2p) por uma função que permita reproduzir as energias otimizadas em um cálculo multiconfiguracional Dirac-Hartree-Fock. Para o Cl foi utilizado o conjunto de base aug-cc-pV(5+d)Z, adicionando funções do tipo d, que são importantes para convergência e para melhores resultados na descrição de dissociação de moléculas, ao conjunto aug-cc-pV5Z.

A contribuição de efeitos spin-órbita foi obtida considerando apenas os estados $X\ ^2\Pi$, $A\ ^2\Sigma^-$, $B\ ^2\Delta$, $C\ ^2\Sigma^+$ e o primeiro estado quarteto, $a\ ^4\Sigma^-$. Esse cálculo foi realizado no nível CASSCF/MRSDCI e o espaço ativo reduzido às funções (4,2,2,0) utilizando o mesmo conjunto de base do tratamento não-relativístico. Nos cálculos do acoplamento spin-órbita também foi utilizado o pseudo-potencial do selênio e do bromo.

Para a determinação do calor de formação foi utilizada a aproximação CCSD(T) para a descrição de estrutura eletrônica com a série de conjuntos de base aug-cc-PVnZ para o F, aug-cc-PV(n+d)Z para o Cl e aug-cc-PVnZ-PP ($n = D, T, Q$ e 5) para o Se e o Br. Os resultados obtidos foram extrapolados para o limite do conjunto de base completa utilizando as fórmulas com três (CBS(1)) e dois (CBS(2)) parâmetros, apresentadas a seguir [50–52],

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

e

$$E(n) = E_{CBS(2)} + B/n^3 \quad (n = 4, 5).$$

Salientamos que a primeira forma de extrapolação subestima e a segunda superestima o limite de energia. Como recomendado por Feller [53], a melhor estimativa é obtida pela média das duas energias extrapoladas minimizando a incerteza do resultado. Foi estimada a correção para efeitos de correlação eletrônica caroço-valência com o método CCSD(T), usando o conjunto de base cc-pwCVQZ [54, 55]. Essa metodologia foi utilizada tanto para o cálculo em que foram correlacionados apenas os orbitais da valência, como no cálculo com o caroço, em que foram incluídos os 9 elétrons do F e 15 elétrons do Cl, os 24 elétrons do Se e 25 elétrons do Br. Correções relativísticas escalares foram estimadas com os valores esperados dos termos de velocidade-massa e de Darwin em um cálculo CISD utilizando o conjunto de base aV5Z e geometrias otimizadas no nível CCSD(T)/aV5Z. Para os átomos de Se e Br, é importante lembrar que a maior parte das correções relativísticas escalares já está incluída no pseudo-potencial e, portanto, é esperado que as contribuições das correções relativísticas escalares sejam muito pequenas.

3.1.2 A Molécula SeF

A espectroscopia eletrônica da molécula SeF foi estudada por Thorpe et al. [56] através da emissão luminescente originada da reação entre selênio e flúor atômico. Nesse estudo, identificaram os estados envolvidos na transição eletrônica como sendo $X\ ^2\Pi$ e $A\ ^2\Pi$ e determinaram as constantes espectroscópicas para cada um deles. Uma associação similar foi feita por Glinski [57] no estudo da reação de quimiluminescência do flúor molecular e diseleneto de carbono. Estudos experimentais adicionais realizados para o SeF incluem seu espectro no infravermelho em argônio sólido [24] e constantes moleculares para o estado

fundamental derivadas do espectro de ressonância eletrônica [58, 59].

Como uma gratificante surpresa, verificamos que muito pouco era conhecido sobre o radical SeF e somente dois estudos teóricos tinham sido encontrados na literatura. O primeiro foi realizado no nível de cálculo do tipo campo autoconsistente (SCF) próximo do limite Hartree-Fock. Com base numa análise de Dunham da curva de energia potencial obtida através de um ajuste analítico de seis valores de energia total SCF, um conjunto de constantes para o SeF foi derivado por O'Hare [23, 60], que incluía as constantes vibracionais harmônicas e anarmônicas, a constante rotacional, a distância de equilíbrio, e uma estimativa da energia de dissociação espectroscópica (D_0). Em uma investigação mais recente de Woon e Dunning [61], o estado fundamental $X\ ^2\Pi$ e o primeiro estado quarteto de menor energia ($a\ ^4\Sigma^-$) do SeF, e das espécies SeCl e SeBr, foram investigados em um contexto cujo foco era a análise da ligação em espécies diatômicas de haletos de calcogênios.

Caracterização Espectroscópica

Na figura 1 estão apresentados os perfis de energia dos estados eletrônicos ($\Lambda + S$) associados ao primeiro canal de dissociação da molécula SeF. Os demais estados investigados são repulsivos e, portanto, não serão apresentados nesta discussão. As respectivas constantes espectroscópicas estão relacionadas na tabela 1. Experimentalmente, dados espectroscópicos são conhecidos somente para o estado fundamental, $X\ ^2\Pi$, e para um estado denominado de $A\ ^2\Pi$ que, como discutiremos abaixo, foi incorretamente identificado.

Os resultados apresentados neste trabalho para os estados dubletos excitados da molé-

Figura 1: Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos ($\Lambda + S$) de mais baixa energia da molécula SeF.

cula SeF representam a primeira descrição na literatura. Para as propriedades do estado fundamental, nossa previsão da distância de equilíbrio, $3,304 a_0$ ($1,748 \text{ \AA}$), está consistente com o resultado teórico de Woon e Dunning, $1,746 \text{ \AA}$; note que os dois resultados superestimam ligeiramente o resultado experimental de $1,742 \text{ \AA}$. O cálculo mais limitado de O'Hare apresentou um valor subestimado de $1,715 \text{ \AA}$. Nossa estimativa para este valor utilizando o método CCSD(T)/CBS com o mesmo conjunto de base foi de $1,740 \text{ \AA}$, que é um pouco mais próximo do valor experimental.

Tabela 1: Energias de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}), e energias de dissociação (kcal/mol) para a molécula SeF.

Estado	T_e	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	D_e
$X^2\Pi$	0	3,304	0,3606	688,7	4,000	0,038	79,72
$X^2\Pi_{3/2}$	0	3,305	0,3603	695,4	4,701	0,079	79,53
$X^2\Pi_{1/2}$	1 627	3,303	0,3606	696,8	4,656	0,077	75,63
$a^4\Sigma^-$	13 317	3,738	0,2809	452,9	4,369	0,091	42,15
$a^4\Sigma_{1/2}^-$	14 013	3,751	0,2799	469,6	6,273	0,133	42,06
$a^4\Sigma_{3/2}^-$	14 135	3,747	0,2808	471,1	9,930	0,548	41,12
$A^2\Sigma^-$	22 375	3,847	0,2653	439,2	3,212	0,357	15,88
$A^2\Sigma_{1/2}^-$	23 510	3,873	0,2622	373,5	1,040		15,05
$B^2\Delta$	23 771	3,806	0,2714	411,5	0,627	0,185	11,98
$B^2\Delta_{3/2}$	24 395	3,797	0,2762	385,1	2,658	0,225	12,75
$B^2\Delta_{5/2}$	24 590	3,762	0,2779	462,4	9,803	0,583	13,44
$C^2\Sigma^+$	30 061	3,874	0,2601	321,7			6,34
$C^2\Sigma_{1/2}^+$	30 568	3,858	0,2653	449,4	6,693	0,073	1,87
$D^2\Sigma^-$	51 328	3,158	0,4024	807,0			8,35

A diferença entre o valor encontrado e o valor teórico apresentado na literatura resulta de diferenças nas metodologias utilizadas. No trabalho de Woon e Dunning, apenas os dois estados de mais baixa energia foram considerados nos cálculo MRCI e não foi utilizado nenhum pseudo-potencial.

As constantes ω_e e $\omega_e x_e$ foram determinadas utilizando 18 espaçamentos vibracionais no ajuste, produzindo os resultados $688,7 \text{ cm}^{-1}$ e $4,00 \text{ cm}^{-1}$. Experimentalmente, os valores de $688,8 \pm 3,5 \text{ cm}^{-1}$ e $2,93 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$ são conhecidos. É bom ressaltar neste contexto que os valores experimentais assim como os valores teóricos sofrem pequenas variações com o número de parâmetros e o número de pontos ajustados na obtenção das constantes. A previsão SCF de O'Hare é de 757 cm^{-1} para ω_e , que superestima os dois valores presentes. A ligação química na molécula SeF foi extensivamente discutida

por Woon e Dunning. Aqui, portanto, somente enfatizaremos que, na região próxima de R_e , o estado fundamental pode ser basicamente simbolizado pela configuração eletrônica $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4) 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^4 2\pi^4 3\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^4 5\pi^3$ ($c_0 \approx 0,94$), em que os orbitais 8σ e 9σ são basicamente os orbitais $2s$ e $4s$ do F e Se, respectivamente, e o 4π e 5π podem ser vistos como uma combinação ligante e antiligante dos orbitais $4p$ de Se e $2p$ de F, respectivamente, mas fortemente polarizados na direção do átomo de F no primeiro caso, e na direção ao Se no último. O orbital 10σ é essencialmente um orbital ligante, no entanto, está polarizado na direção do átomo F. Em $50a_0$, os orbitais 4π e 10σ tornam-se, respectivamente, o $2p_{x,y}$ e $2p_z$ de F, e os orbitais 5π e 11σ se transformam em $4p_{x,y}$ e $4p_z$ do Se.

Experimentalmente, a energia de excitação adiabática (T_e) de $14680,4 \pm 5,7 \text{ cm}^{-1}$ está associada ao estado $A \ ^2\Pi$. No entanto, uma simples análise da figura 1 e dos dados da tabela 1 nos indica que essa interpretação está incompatível com as energias derivadas para os estados dubletos eletronicamente excitados. O primeiro estado excitado, $A \ ^2\Sigma^-$ tem energia de excitação adiabática de 22375 cm^{-1} e R_e de $3,847 a_0$ ($2,014 \text{ \AA}$); o segundo, $B \ ^2\Delta$, está em $T_e = 23771 \text{ cm}^{-1}$ e o R_e é de $3,806 a_0$ ($2,014 \text{ \AA}$); e o terceiro, $C \ ^2\Delta$, em 30061 cm^{-1} , com $R_e = 3,874 a_0$ ($2,050 \text{ \AA}$). Para efeito de comparação com os resultados deste estudo, observamos que os dados experimentais estão reunidos na forma de uma tabela de Deslandres que apresenta energias de excitações ($T_{v'v''}$) entre 11900 a 20000 cm^{-1} . Nessa tabela, observamos que as diferenças de energia de transição a partir de um dado nível vibracional do estado eletrônico excitado para os níveis vibracionais do estado fundamental são consistentes com os resultados deste trabalho. No entanto, se

considerarmos que as distâncias de equilíbrio dos três primeiros estados dubletos são 15% maior que a do estado fundamental, podemos dizer que nenhum desses estados poderia ser associado com a transição (0,0) inferida experimentalmente. Fica evidente a partir de nossos resultados que a única possibilidade de compatibilização com os dados observados seriam transições correspondentes às transições proibidas por spin $X^2\Pi - a^4\Sigma^-$. A energia de excitação adiabática estimada neste estudo para o estado $a^4\Sigma^-$ é de $13\,317\text{ cm}^{-1}$, sem considerar o desdobramento resultante de efeitos spin-órbita no estado fundamental. Na distância de equilíbrio, esse estado é melhor representado como uma combinação das configurações $\dots 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^4 11\sigma^1 5\pi^2$ ($c_0 \approx 0,88$), $\dots 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 4\pi^4 11\sigma^2 5\pi^2$ ($c_0 \approx 0,22$), e $\dots 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 11\sigma^1 5\pi^3$ ($c_0 \approx 0,15$). Este estudo e a investigação teórica de Woon e Dunning do estado $^4\Sigma^-$ prevêm os valores $1,978\text{ \AA}$ e $2,003\text{ \AA}$, respectivamente, para a distância internuclear de equilíbrio. Um valor intermediário de $1,990\text{ \AA}$ foi obtido com um cálculo RCCSD(T), com o conjunto de base aug-cc-pV5Z.

Complementando a descrição acima, uma apresentação mais completa dos estados relativísticos (Ω) do SeF está ilustrada na figura 2 e as suas constantes espectroscópicas estão apresentadas na tabela 1. Como esperado, a mudança mais significativa ocorre para o estado $X^2\Pi$. Nesta nova apresentação, a energia de excitação adiabática do estado formado $a^4\Sigma^-$ é de 14130 cm^{-1} , que é um resultado muito próximo do derivado experimentalmente, 14168 cm^{-1} .

Este trabalho representa a primeira descrição de todos os estados ligados da espécie SeF correlacionados com o primeiro canal de dissociação. Ele oferece uma perspectiva global acurada dos estados dubletos e quartetos de menor energia que nos permitem questionar a

Figura 2: Curvas de energia potencial dos estados relativísticos (Ω) de mais baixa energia da molécula SeF.

interpretação experimental do estudo de emissão quimiluminescente da reação de selênio com flúor. Nossos resultados apontam para transição proibida, $X\ ^2\Pi - a\ ^4\Sigma^-$, como correspondendo às transições observadas experimentalmente.

3.1.3 A Molécula SeCl

Além do trabalho teórico de Woon e Dunning [61], um trabalho experimental sobre o SeCl_2 usando fotólise por pulso de laser na presença de argônio foi realizado [62] e o espectro obtido na região de 320 - 370 nm foi atribuído como sendo as possíveis transições do tipo $^2\Pi - ^2\Pi$ da espécie SeCl. Nesse trabalho, foi determinada uma frequência fundamental de 595 cm^{-1} para o estado excitado e uma energia de dissociação de 76 kcal mol^{-1} para o estado fundamental.

Caracterização Espectroscópica

Para a molécula SeCl, foi possível caracterizar os mesmos estados vibrônicos estudados para o SeF. As curvas de energia potencial estão apresentadas na figura 3 e suas respectivas constantes espectroscópicas são encontradas na tabela 2.

Observando a figura 3, podemos verificar que o estado $1\ ^2\Sigma^+$ é um estado repulsivo, diferente daquele encontrado para a molécula SeF. Além disso, comparando com as moléculas SF [63] e SCl [64], verificamos que o primeiro estado $^2\Sigma^+$ também não é ligado nesses sistemas. Além da diferença no estado $1\ ^2\Sigma^+$, foi possível encontrar um estado de Rydberg quarteto, $b\ ^4\Sigma^-$. Esse último estado não foi localizado em nenhuma caracterização realizada até o momento em moléculas isovalentes do SeCl. Esse fato aponta ser esse estado ligado uma particularidade especial desse sistema, ou inexistente ou não explorado nos demais sistemas.

Fazendo a substituição isotópica utilizando o isótopo do cloro menos abundante (^{37}Cl -

Figura 3: Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos ($\Lambda + S$) de mais baixa energia da molécula SeCl.

24,23%), verificamos que os valores das constantes vibracionais diminuem e são compatíveis com a relação espectroscópica $\frac{\omega_{e1}}{\omega_{e2}} = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^{1/2}$. cremos que esses resultados são bastante relevantes para ajudar a elucidar os possíveis desdobramentos que possam ocorrer na análise do espectro vibracional da molécula.

Calculando os autoestados de spin-órbita, foi possível construir as curvas relativísticas (Ω) e delas obter as constantes espectroscópicas para esses estados. Esses resultados estão sumarizados na figura 4 e na tabela 2.

Tabela 2: Energias de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}) e energias de dissociação (kcal/mol) para as moléculas $^{80}\text{Se}^{35}\text{Cl}$ e $^{80}\text{Se}^{37}\text{Cl}$ entre parênteses.

Estado	T_e	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	D_e
$X \ ^2\Pi$	0	4,045	0,1507	464,3 (455,5)	2,466 (2,364)	0,014 (0,012)	63,69
$X \ ^2\Pi_{3/2}$	0	4,045	0,1514	464,5	2,709	0,023	63,85
$X \ ^2\Pi_{1/2}$	1610	4,040	0,1517	464,6	2,675	0,022	60,03
$a \ ^4\Sigma^-$	13 184	4,669	0,1128	283,4 (278,2)	3,565 (3,473)	0,082 (0,080)	27,34
$a \ ^4\Sigma_{1/2}^-$	13 906	4,710	0,1118	285,5	3,230	0,063	29,14
$a \ ^4\Sigma_{3/2}^-$	14 018	4,698	0,1124	287,5	3,644	0,070	27,38
$A \ ^2\Sigma^-$	20 185	4,798	0,1066	190,5 (187,0)	4,128 (4,049)	0,134 (0,136)	5,85
$A \ ^2\Sigma_{1/2}^-$	20 900	4,789	0,1078	200,4	3,560		6,46
$B \ ^2\Delta$	22 416	4,643	0,1134	255,7 (250,6)			
$B \ ^2\Delta_{3/2}$	23 149	4,668	0,1135	223,1			0,64
$B \ ^2\Delta_{5/2}$	23 431	4,612	0,1163	291,3			2,51
$b \ ^4\Sigma^-$	47 134	3,815	0,1988	469,0 (460,1)			
$C \ ^2\Sigma^-$	48 791	3,851		317,1 (309,7)			

Observando os dois conjuntos de curvas de energia potencial, podemos verificar que as propriedades do sistema sofrem algumas alterações na descrição relativística. Dentre os estados estudados, como esperado, o estado fundamental $^2\Pi$ foi o que apresentou os maiores desdobramentos energéticos no tratamento relativístico. Comparando com o desdobramento determinado para a molécula SeF, o valor de T_e encontrado é somente 17 cm^{-1} menor. Os estados relativísticos $^4\Sigma_{3/2}^-$ e $^4\Sigma_{1/2}^-$ apresentaram cruzamentos evitados com os estados $^2\Pi_{3/2}$ e $^2\Pi_{1/2}$, respectivamente. Ainda, podemos verificar em $R \sim 5,7 a_0$ o cruzamento evitado entre os estados de simetria $E_{1/2}$ e em $R \sim 6,5 a_0$ entre os estados de simetria $E_{3/2}$. O desdobramento do estado $^4\Sigma^-$ é de aproximadamente 112 cm^{-1} perto

Figura 4: Curvas de energia potencial dos estados relativísticos (Ω) de mais baixa energia da molécula SeCl.

da região de equilíbrio. Da mesma forma, as curvas de energia potencial dos estados relativísticos $^2\Delta_{3/2}$ e $^2\Delta_{5/2}$ apresentaram um desdobramento de 280 cm^{-1} .

O tratamento rigoroso e cuidadoso na descrição dos estados eletrônicos excitados não nos forneceu resultados compatíveis com os dados experimentais [62]. Na região de Franck-Condon, conforme os dados da tabela 2 e as curvas de energia potencial apresentadas na figura 3, podemos verificar que não há nenhum estado eletrônico que permita transições na região de 320 - 370 nm ($31250 - 27027 \text{ cm}^{-1}$) cuja frequência fundamental seja 595 cm^{-1} .

Assim, os resultados obtidos indicam que possivelmente as transições observadas envolvam estados eletrônicos excitados não abordados neste estudo ou de transições associadas a alguma outra espécie formada ou presente como impureza.

Figura 5: Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos ($\Lambda + \Sigma$) de mais baixa energia da molécula SeBr.

3.1.4 A Molécula SeBr

Para o radical SeBr, a primeira caracterização experimental de um espectro de absorção na região do ultravioleta, através da fotólise por pulso de laser do composto Se_2Br_2 em nitrogênio na fase gasosa, foi realizada por Oldershaw e Robinson [25]. Nesse estudo, dois foram os estados caracterizados, o estado fundamental ($X^2\Pi$) e um estado excitado denominado de B.

Caracterização Espectroscópica

Na figura 5, estão apresentadas as curvas de energia potencial dos estados dubletos e do estado $^4\Sigma^-$ de mais baixa energia da molécula SeBr. Dentre todos estados eletrônicos estudados, apenas os estados $X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^-$, $B^2\Delta$, $C^2\Pi$ e $D^2\Sigma^-$ são ligados. É importante salientar que para descrever o estado $D^2\Sigma^-$ foi necessário modificar o espaço ativo correlacionando sete elétrons nos orbitais (3,4,4,0). Lembramos que para este sistema usamos o mesmo conjunto de base aug-cc-pVQZ-PP para ambos os átomos. Apesar da semelhança das propriedades do SeBr com as espécies isovalentes SeCl e SeF, é possível verificar algumas diferenças nas propriedades dos estados excitados. Para esse sistema, não foi possível constatar a existência de um estado de Rydberg $^2\Sigma^-$, assim como foi encontrado para o sistema SeCl. O estado excitado $C^2\Pi$, nesse sistema, aparece com uma barreira de dissociação maior que as barreiras encontradas nos sistemas SeCl e SeF. Esta última diferença nas curvas de energia potencial revela uma maior possibilidade de verificação experimental do espectro de emissão entre o estado $C^2\Pi$ e o estado

fundamental.

Na tabela 3, estão sumarizadas as constantes espectroscópicas associadas a cada um dos estados ligados juntamente com alguns poucos parâmetros espectroscópicos conhecidos experimentalmente. Podemos verificar que as constantes dos dois primeiros estados estão de acordo com as constantes obtidas por Dunning e Woon ($D_e = 55,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $R_e = 4,316 a_0$) e ($D_e = 20,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $T_e = 12136 \text{ cm}^{-1}$ e $R_e = 5,036 a_0$), fato esse que vem dar uma maior confiabilidade para os resultados das demais constantes ainda não registradas na literatura. Podemos ainda verificar que os valores de frequência harmônica e distância internuclear de equilíbrio para o estado fundamental estão de acordo com os valores obtidos com o método CCSD(T)/CBS, $4,298 a_0$ ($2,274 \text{ Å}$) e $325,8 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Na substituição isotópica, em que o isótopo do bromo menos abundante (^{81}Br - 49,31%) foi utilizado, poucas foram as variações nas constantes espectroscópicas. Assim, podemos prever que os possíveis desdobramentos em bandas do espectro vibracional serão de difícil resolução.

De acordo com os resultados obtidos, podemos observar que eles apontam para as transições eletrônicas entre os estados $X \ ^2\Pi$ e $D \ ^2\Sigma^-$ como sendo as transições observadas experimentalmente [25].

Tabela 3: Energias de excitação adiabática (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}) e energias de dissociação (kcal/mol) para as moléculas $^{80}\text{Se}^{79}\text{Br}$ e $^{80}\text{Se}^{81}\text{Br}$ entre parênteses.

Estado	T_e	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	D_e
$X\ ^2\Pi$	0	4,293	0,0822	327,5 (326,3)	0,979 (1,192)	0,002 (0,012)	56,69
Exp.				317	0,7		
$X\ ^2\Pi_{3/2}$	0	4,326	0,0810	349,7	1,299	0,020	59,49
$X\ ^2\Pi_{1/2}$	1928	4,330	0,0809	354,0	1,823	0,011	53,98
$a\ ^4\Sigma^-$	11849	5,006	0,0605	184,9 (184,7)	0,256 (0,510)	0,009 (0,008)	22,81
$a\ ^4\Sigma_{1/2}^-$	12564	4,936	0,0622	181,1	0,102	0,003	23,57
$a\ ^4\Sigma_{3/2}^-$	12759	4,947	0,0619	184,0	0,700	0,036	23,01
$A\ ^2\Sigma^-$	18289	5,234	0,0555	122,4 (121,6)	3,024 (2,945)	0,156 (0,146)	4,39
$A\ ^2\Sigma_{1/2}^-$	19030	5,197	0,0563	135,8	3,612	0,228	5,08
$B\ ^2\Delta$	19811	5,052	0,0594	162,5 (161,5)	5,325 (5,290)		0,04
$B\ ^2\Delta_{3/2}$	20459	5,086	0,0586	125,4	3,935	—	1,00
$B\ ^2\Delta_{5/2}$	20463	5,078	0,0589	148,5	4,240	0,217	0,99
$C\ ^2\Pi$	25049	4,935	0,0623	163,1 (162,0)	6,330 (6,198)	0,750 (0,725)	1,98a
$D\ ^2\Sigma^-$	47919	4,085	0,0900	389,3	1,462	0,170	4,27b
Exp.	47227			393	2,0		

O tratamento dos estados relativísticos do SeBr também foi realizado e as curvas de energia potencial estão apresentadas na figura 6. Como podemos observar, do mesmo modo que nas moléculas SeF e SeCl, a maior contribuição do efeito spin-órbita foi para o estado fundamental. O desdobramento da energia do estado fundamental resultou na energia de excitação adiabática de 1928 cm^{-1} entre os estados $X\ ^2\Pi_{3/2}$ e $X\ ^2\Pi_{1/2}$, superestimando o valor experimental em 858 cm^{-1} [25]. Essa diferença é relativamente muito grande para o nível de cálculo aqui usado, o que pode significar que estamos novamente diante de um problema da correta atribuição dos níveis vibracionais envolvidos nas tran-

sições.

Figura 6: Curvas de energia potencial dos estados relativísticos (Ω) de mais baixa energia da molécula SeBr.

Dois fatores relacionados com o estudo do estado excitado podem ser ressaltados. O primeiro é a dificuldade de descrever teoricamente o estado de Rydberg, pois as limitações impostas na quantidade de elétrons correlacionados, orbitais no espaço ativo, funções de base e estados eletrônicos considerados podem ter comprometido significativamente os resultados. O outro fator seria a dificuldade de se obter experimentalmente esses dados, pois analisando os resultados, verificamos que a diferença entre seus valores de R_e é de

cerca de 5%. Desta forma, a atribuição experimental das transições eletrônicas poderia estar equivocada. Consequentemente, as constantes experimentais associadas a este estado também estariam ligeiramente incorretas.

3.1.5 Calores de formação

Complementando a descrição dos estados eletrônicos das moléculas diatômicas SeF, SeCl e SeBr, foi possível calcular ainda as energias de atomização e os calores de formação para cada uma dessas espécies no estado eletrônico fundamental, assim como foi realizado em outros trabalhos do grupo [65–67].

Na tabela 4, estão apresentados os valores obtidos juntamente com cada uma das respectivas correções. Como podemos observar, para a molécula SeF(g) foram encontrados para a energia de atomização (ΣD_0) e para o calor de formação ($\Delta_f H$) a 0 K os valores de 78,66 kcal mol⁻¹ e -2,29 kcal mol⁻¹, respectivamente. O'Hare e Wahl estimaram o valor experimental da energia de atomização em 82,08 kcal mol⁻¹, valor esse obtido através do valor médio da energia de dissociação experimental do SeF₂(g). Este procedimento pode ter resultado em um erro de quase 3,5 kcal mol⁻¹ em relação ao valor teórico. Considerando as correções térmicas, o calor de formação $\Delta_f H$ a 298,15 K encontrado é de -2,47 kcal mol⁻¹. Para a molécula SeCl(g), estimamos o valor de 62,55 kcal mol⁻¹ para a energia de atomização, 23,94 kcal mol⁻¹ para o valor de $\Delta_f H$ (0 K) e 24,61 kcal mol⁻¹ para $\Delta_f H$ (298,15 K). No caso da molécula SeBr(g) encontramos os seguintes resultados: 53,44 kcal mol⁻¹, 32,64 kcal mol⁻¹ e 31,54 kcal mol⁻¹ para ΣD_0 , $\Delta_f H(0\text{ K})$ e $\Delta_f H(298,15\text{ K})$, respectivamente. Dentre as correções feitas, podemos ressaltar que as

contribuições da correção de spin-órbita são bastante significativas para os elementos mais pesados chegando a $-3,43 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a dissociação do SeBr. A correção da energia no ponto-zero é mais significativa nos elementos mais leves chegando a $-1,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ na dissociação do SeF. No entanto, para se obter um valor próximo da precisão química ($\sim 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) é necessário que todas as correções sejam realizadas. A maior parte dos dados espectroscópicos e todos os dados termoquímicos das três espécies apresentados neste estudo são ainda desconhecidos na literatura. Assim, acreditamos que eles possam servir de incentivo e guia para futuros trabalhos teóricos que envolvam outras aproximações e possíveis estudos experimentais.

Tabela 4: Energias CCSD(T) totais (a.u.) de H, F, Cl, Br, Se, SeF, SeCl e SeBr e contribuições (kcal/mol) de efeitos de correlação caroço-valência (CV), correções relativísticas escalares (SR), efeitos de spin-órbita(SO) e energias do ponto-zero (ZPE) para atomização e calor de formação.

	H	F	Cl	Br	Se	SeF	SeCl	SeBr
aVDZ	-0,499334	-99,549970	-459,617962	-415,590276	-371,939271	-471,601894	-831,639171	-787,600613
aVTZ	-0,499821	-99,627659	-459,677652	-415,652742	-371,986554	-471,736091	-831,757952	-787,721685
aVQZ	-0,499948	-99,652718	-459,695625	-415,668280	-371,996284	-471,774955	-831,790486	-787,751746
aV5Z	-0,499995	-99,661470	-459,701034	-415,673316	-371,999307	-471,787810	-831,800809	-787,761555
CSB(1)	-0,500022	-99,666558	-459,704169	-415,676238	-372,001060	-471,795276	-831,806798	-787,767249
CSB(2)	-0,500044	-99,670652	-459,706709	-415,678598	-372,002479	-471,801297	-831,811639	-787,771845
média CBS	-0,500033	-99,668605	-459,705439	-415,677418	-372,001770	-471,798287	-831,809219	-787,769547
ΔE_{el}						80,27	64,01	56,70
E_{CV}		-0,055100	-0,273433	-0,907124	-0,744367	-0,799350	-1,018400	-1,813372
ΔE_{CV}						-0,07	0,38	0,58
E_{SR}	-0,000007	-0,087081	-1,404145	-0,370052	-0,304008	-0,391078	-1,707988	-0,674309
ΔE_{SR}						-0,01	-0,10	0,06
E_{SO}	-0,39		-0,84	-3,51	-2,70	-2,56	-2,45	-2,78
ΔE_{SO}						-0,53	-1,09	-3,43
E_{ZPE}						-1,00	-0,64	-0,47
ΣD_0						78,66	62,55	53,44
$\Delta H_f(0 \text{ K})$						-2,29	23,94	32,64
$\Delta H_f(298,15 \text{ K})$						-2,47	24,61	31,54

3.2 Monohaleto de Selênio Monohidrogenado

Na seção anterior, foram descritas propriedades espectroscópicas e termoquímicas de três haleto de selênio. Nesta seção, continuaremos a descrição da série de moléculas contendo selênio e halogênio, agora com a adição de um hidrogênio. Mais especificamente, as moléculas HSeF, HSeCl e HSeBr foram estudadas. Nesses sistemas, o foco principal é a caracterização dos pontos estacionários presentes na superfície de energia potencial [H, Se, X], X = F, Cl e Br com ênfase nas descrições energética, cinética, estrutural e espectroscópica para cada um dos sistemas.

3.2.1 Metodologia Computacional

Como estratégia para tratamento da estrutura eletrônica desses sistemas, a incorporação da correlação dinâmica na função de onda foi feita utilizando o método CCSD(T) [68] para as moléculas de camada fechada e o método análogo com spin parcialmente restrito RCCSD(T) [69] para os sistemas de camada aberta. Neste último, usa-se como referência uma função de onda Hartree-Fock restrita de camada aberta (ROHF). Na realização desses cálculos, foram utilizados os conjuntos de bases da série aug-cc-pVnZ de Dunning e co-autores [46–48] para H e F e a série aug-cc-pV(n+d)Z para o Cl, em que n = D, T, Q e 5; para o Se e Br foram empregados os conjuntos de bases aug-cc-pVnZ-PP, com n = D, T, Q e 5, desenvolvidos por Peterson [49]. Para facilitar a apresentação e a discussão dos resultados, faremos menção a essas bases usando a notação aVnZ, em que n = D, T, Q e 5. Correções de anarmonicidade foram realizadas utilizando a metodologia

VSCF/VCI. No estudo dos efeitos da inclusão de correlação eletrônica caroço-valência nas propriedades desses sistemas uso foi feito dos conjuntos de base cc-pwCVnZ, em que $n = D, T$ e Q , denotados como wCVnZ [54, 55]. Essa estimativa dos efeitos de correlação de caroço-valência foi realizada com o método CCSD(T), tanto para o cálculo com os orbitais da valência somente, como o cálculo envolvendo também os elétrons do caroço; ao todo, foram incluídos 9 elétrons do F, 15 elétrons do Cl, 24 elétrons do Se e 25 elétrons do Br.

3.2.2 A Molécula HSeF

O sulfeto de hidrogênio e seus derivados de flúor são espécies químicas bem conhecidas na literatura [3, 70–73]. Em contraste, a molécula sulfeto de hidrogênio monofluorado, HSF, se revelou ser muito difícil de ser isolada e caracterizada experimentalmente. Estudos realizados por Machara e Ault [74] sugerem que as espécies H_2SF_2 e HSF são produtos da reação entre F_2 e H_2S . Uma investigação mais profunda da fotoquímica da reação de sulfeto de hidrogênio e flúor foi realizada por Andrews et al. [75] indicando a presença de uma série de complexos do tipo HF-HSF(HFS). Teoricamente, cálculos de alto nível do espectro no infravermelho do HSF foram feitos por Crawford et al. [76] indicando que duas das três frequências fundamentais encontradas por Machara e Ault [74] não são boas representações desse espectro. Em vista das dificuldades na obtenção e caracterização da molécula HSF, supomos que problemas semelhantes possam ocorrer para o estudo da molécula isovalente HSeF, da qual não há registros na literatura. Desta forma, neste trabalho realizamos a primeira caracterização teórica das espécies contidas na superfície $^1[H, Se, F]$ em que dados energéticos, parâmetros geométricos, frequências harmônicas e

fundamentais, assim como da cinética da sua isomerização foram obtidos.

Pontos Estacionários na Superfície

Na figura 7, apresentamos o perfil de energias relativas das duas triatômicas HSeF/HFSe nos mínimos, o estado de transição entre os dois mínimos e dois possíveis canais de dissociação associados a cada um dos isômeros.

Figura 7: Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo correções devidas ao acoplamento spin-órbita e energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{F}]$.

As energias totais, as entalpias e as energias de Gibbs estão apresentadas na tabela 5, juntamente com os respectivos limites CBS.

Para todos os conjuntos de bases, o mínimo global da superfície pode ser identificado

Tabela 5: Energias totais, entalpias (ΔH) e energias de Gibbs (ΔG) (em u.a.) e energias do ponto-zero (ZPE) (em kcal/mol) de HSeF, HFSe e do estado de transição associado (TS).

Molécula	Conjunto de Base	Energia Total	ΔG	ΔH	ZPE
HSeF					
	aVDZ	-472,221835	-472,237692	-472,208990	5,56
	aVTZ	-472,360618	-472,376369	-472,347721	5,60
	aVQZ	-472,401017	-472,416711	-472,388079	5,63
	aV5Z	-472,414291	-472,429976	-472,401348	5,64
	CSB(1)	-472,421999	-472,437679	-472,409053	5,64
	CSB(2)	-472,428218	-472,443893	-472,415270	
	Média	-472,425109	-472,440786	-472,412161	
HFSe					
	aVDZ	-472,163839	-472,178515	-472,148680	6,63
	aVTZ	-472,301795	-472,316350	-472,286537	6,70
	aVQZ	-472,341284	-472,355672	-472,325980	6,75
	aV5Z	-472,354231	-472,368588	-472,338921	6,76
	CSB(1)	-472,361750	-472,376088	-472,346435	6,76
	CSB(2)	-472,367816	-472,382139	-472,352498	
	Média	-472,364783	-472,379114	-472,349467	
TS					
	aVDZ	-472,143617	-472,162933	-472,134246	3,34
	aVTZ	-472,280607	-472,299733	-472,271086	3,44
	aVQZ	-472,320098	-472,339172	-472,310542	3,46
	aV5Z	-472,333066	-472,352130	-472,323505	3,47
	CSB(1)	-472,340597	-472,359654	-472,331032	3,47
	CSB(2)	-472,346673	-472,365725	-472,337106	
	Média	-472,343635	-472,362690	-472,334069	

com a espécie HSeF, que é mais estável que HFSe por 37,86 kcal mol⁻¹; com a inclusão da energia do ponto-zero, essa diferença torna-se 38,98 kcal mol⁻¹. Os limites de base completa para a entalpia e a energia livre de Gibbs da isomerização a 298,15 K são 39,34 e 38,70 kcal mol⁻¹, respectivamente. Separando os dois mínimos, um estado de transição foi localizado a 51,13 kcal mol⁻¹ (48,96 kcal mol⁻¹ adicionando as energias do ponto-zero).

Em termos da energia de Gibbs (ΔG), encontramos uma barreira de 49,01 kcal mol⁻¹

para o processo direto $\text{HSeF} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{HFSe}$, e $10,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o caminho inverso, a $298,15 \text{ K}$. Uma estimativa da constante de velocidade para o processo reverso, utilizando a teoria do estado de transição, resultou no valor de $1,73 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ s}$) a $298,15 \text{ K}$, indicando que apenas a temperaturas muito baixas haveria possibilidade da espécie menos estável ser isolada e caracterizada.

Como uma primeira análise dos canais de dissociação possíveis do HSeF , o menos energético, $\text{H}(^2S) + \text{SeF}(X^2\Pi)$, se encontra a $79,56 \text{ kcal mol}^{-1}$ em relação ao isômero HSeF , e o segundo canal, $\text{HSe}(X^2\Pi) + \text{F}(^2P)$, está a $82,21 \text{ kcal mol}^{-1}$. Com a inclusão de correções baseadas nas constantes de acoplamento spin-órbita experimentais do flúor ($-0,39 \text{ kcal mol}^{-1}$) e das duas diatômicas, $\text{SeH}(-1764 \text{ cm}^{-1} = -5,04 \text{ kcal mol}^{-1})$ e $\text{SeF}(-1790 \text{ cm}^{-1} = -5,12 \text{ kcal mol}^{-1})$ [58, 77, 78], os valores estimados de D_e para H-SeF e HSe-F se reduzem a $77,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $79,22 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Incluindo as energias do ponto-zero, nossas estimativas de D_0 são $72,36$ e $77,03 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente.

Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais

Na tabela 6, apresentamos os resultados obtidos para os parâmetros estruturais otimizados e frequências vibracionais harmônicas das espécies HSeF e HFSe e do estado de transição associado.

Observando esses valores, podemos verificar uma clara tendência de convergência e a discussão que segue está baseada nos valores extrapolados com a expressão CBS(1).

Tabela 6: Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências harmônicas (ω_i) e fundamentais (ν_i) das moléculas (cm^{-1}) HSeF, HFSe e do estado de transição associado (TS).

Moléculas	Conjunto de Base	Geometria			Frequências					
		rHSe	rSeF	aHSeF	ω_1	ν_1	ω_2	ν_2	ω_3	ν_3
HSeF	aVDZ	1,4805	1,7996	93,77	649,3	640,9	844,2	831,0	2398,6	2299,8
	aVTZ	1,4720	1,7655	94,09	660,8	652,4	861,4	845,5	2396,9	2300,5
	aVQZ	1,4707	1,7580	94,21	668,6	660,1	868,0	850,7	2402,7	2306,8
	aV5Z	1,4707	1,7558	94,25	670,6		868,6		2402,8	
	CSB(1)	1,4707	1,7545	94,27	671,8		868,9		2402,9	
HFSe		rHF	rSeF	aHFSe	ω_1	ν_1	ω_2	ν_2	ω_3	ν_3
	aVDZ	0,9316	2,2898	101,61	191,5	176,3	481,9	549,7	3966,4	3719,2
	aVTZ	0,9289	2,2673	101,68	192,6	179,1	478,6	550,7	4011,7	3779,2
	aVQZ	0,9262	2,2356	101,74	209,2	195,2	493,9	561,3	4016,4	3779,7
	aV5Z	0,9259	2,2301	101,80	213,3		496,7		4015,9	
	CSB(1)	0,9258	2,2270	101,83						
TS		rHSe	rSeF	aHSeF	ω_1		ω_2		ω_3	
	aVDZ	1,6578	2,0727	34,91	432,2		1900,3		1508,6 i	
	aVTZ	1,6373	2,0367	35,83	443,5		1959,3		1537,4 i	
	aVQZ	1,6379	2,0251	35,94	450,0		1970,5		1548,9 i	
	aV5Z	1,6383	2,0223	35,97	452,4		1971,6		1547,1 i	
	CSB(1)	1,6386	2,0207	36,00						

As estruturas associadas com os dois mínimos apresentam propriedades de naturezas distintas. A molécula HSeF possui comprimentos de ligação comparáveis em tamanho com as diatômicas HSe e SeF; no caso do isômero HFSe, a distância internuclear Se-F é relativamente grande, indicando a formação de uma espécie complexa entre HF e Se. Nossa melhor estimativa dos comprimentos de ligação r_{SeH} e r_{SeF} na molécula HSeF resulta nos valores 1,471 e 1,755 Å, respectivamente, em boa concordância com os dados experimentais das diatômicas em fase gasosa, 1,464 Å [79] e 1,742 Å [80]. O ângulo de ligação de $94,3^\circ$ é intermediário aos ângulos encontrados no SeF_2 , $97,5^\circ$ e SeH_2 , $91,2^\circ$, e maior que o valor de $95,5^\circ$ estimado por Crawford et al. [76] para a molécula de HSF.

Comparando com a distância de ligação experimental para o SeH_2 [81] e SeF_2 [82], 1,460 e 1,725 Å, respectivamente, as distâncias de ligação Se-H e Se-F no HSeF são maiores. Nesse contexto, H e F estão ligados covalentemente ao átomo Se. No complexo HF-Se, a distância de ligação H-F, 0,917 Å [83], é praticamente idêntica ao R_e da diatômica HF, 0,917 Å. Esse tipo de estrutura com o flúor como um átomo central é incomum na literatura. Se considerarmos que as forças de dipolo/dipolo-induzido são responsáveis pela existência desse mínimo local, então essa interação seria proporcional a $(1 - 3\cos^2\theta)$, em que θ é o ângulo entre as duas orientações dos momentos de dipolo. Outra possibilidade para considerar seria uma ligação de halogênio envolvendo um átomo de flúor. É conhecido que na interação de halogênio com eletrófilos, o ângulo de ligação situa-se entre 90 - 120° [84]. Para a estrutura do estado de transição (TS), as distâncias r_{HSe} (1,639 Å) e r_{SeF} (2,021 Å) são maiores em $\sim 10\%$ relativamente às distâncias correspondentes no HSeF, e os ângulos encontrados, $\angle \text{HSeF}$ e $\angle \text{SeHF}$, são $36,00^\circ$ e $98,83^\circ$, respectivamente.

Quanto às frequências harmônicas, os dois valores mais elevados de 2403 cm^{-1} e 4016 cm^{-1} para as duas triatômicas podem ser facilmente associados como modos de estiramento H-Se e H-F em HSeF e HFSe, respectivamente. Nos gases diatômicos correspondentes, esses valores são $2421,7\text{ cm}^{-1}$ [79] e $4138,3\text{ cm}^{-1}$ [80]. Associado com o modo de estiramento Se-F no HSeF, foi encontrado o valor de 671 cm^{-1} , o qual está de acordo com o valor experimental, $677,0\text{ cm}^{-1}$, obtido no espectro no infravermelho do SeF. No complexo HFSe, o valor da frequência do modo de estiramento Se-F, correspondente a 497 cm^{-1} , reflete o enfraquecimento da ligação Se-F. As frequências dos modos de deformação de ângulo são 869 cm^{-1} e 213 cm^{-1} .

Com a inclusão da correção de anarmonicidade, verificamos que as frequências fundamentais referentes aos modos de estiramento H-Se e H-F diminuem em aproximadamente 100 cm^{-1} e 120 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que, para as frequências menores a contribuição de anarmonicidade não chega a 20 cm^{-1} . A variação da correção de anarmonicidade com o aumento da base chega a ser de 10 cm^{-1} para a frequência de estiramento H-F.

Na tabela 7, estão apresentados os resultados para os parâmetros estruturais e de frequências harmônicas considerando os efeitos de correlação caroço-valência. De um modo geral, podemos verificar que os dados para distâncias internucleares diminuem quando correlacionamos os elétrons do caroço. Aqui, podemos verificar que, para a distância SeF no isômero HFSe, há um encurtamento de $0,027\text{ Å}$ quando todos os elétrons são correlacionados. Isso pode ser indicativo da necessidade de inclusão da correlação dos elétrons mais internos para a descrição da ligação de halogênio. Podemos também verifi-

car que as diferenças nas frequências harmônicas são menores que 20 cm^{-1} para todos os modos vibracionais.

Tabela 7: Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências harmônicas das moléculas (cm^{-1}) HSeF, HFSe e do estado de transição associado (TS). Em itálico estão os valores com os elétrons de caroço correlacionados.

Moléculas	Conjunto de Base	Geometria			Frequências		
HSeF	wCVDZ	rHSe	rSeF	aHSeF	ω_1	ω_2	ω_3
		1,4738	1,7887	94,72	645,9	862,4	2430,4
	wCVTZ	<i>1,4693</i>	<i>1,7881</i>	<i>94,65</i>	<i>645,6</i>	<i>863,5</i>	<i>2436,9</i>
		1,4722	1,7534	94,52	675,7	872,7	2418,0
	wCVQZ	<i>1,4652</i>	<i>1,7500</i>	<i>94,45</i>	<i>676,6</i>	<i>878,1</i>	<i>2428,2</i>
		1,4715	1,7534	94,50	676,9	876,0	2415,8
HFSe	wCVDZ	rHF	rSeF	aHFSe	ω_1	ω_2	ω_3
		0,9286	2,2944	103,05	190,6	484,8	4050,5
	wCVTZ	<i>0,9285</i>	<i>2,2760</i>	<i>102,86</i>	<i>207,8</i>	<i>500,1</i>	<i>4048,4</i>
		0,9257	2,2730	101,65	204,6	486,8	4035,8
	wCVQZ	<i>0,9257</i>	<i>2,2440</i>	<i>101,46</i>	<i>217,2</i>	<i>505,3</i>	<i>4036,1</i>
		0,9254	2,2368	100,90	208,2	500,5	4027,7
		<i>0,9252</i>	<i>2,2098</i>	<i>100,71</i>	<i>225,7</i>	<i>512,0</i>	<i>4028,1</i>

Neste estudo, além dos resultados inéditos apresentados, mostramos a necessidade de um tratamento rigoroso da estrutura eletrônica, juntamente com conjuntos de bases mais extensos, inclusive com a correlação dos elétrons mais internos e estimativas dos efeitos de anarmonicidade para uma caracterização mais acurada desses sistemas.

3.2.3 A Molécula HSeCl

Analogamente à molécula HSeF, estendemos o estudo de compostos de selênio para a espécie HSeCl. Aqui, também foram investigadas as propriedades energéticas, estruturais, e espectroscópicas, bem como o processo de isomerização. Foram considerados os efeitos

de anarmonicidade e correlação dos elétrons do caroço e da valência. Como no sistema anterior, também apresentamos um estudo sistemático de alto nível da mesma forma que foi realizado com a sequência de espécies diatómicas. No caso do HSeCl, nenhum estudo teórico ou experimental foi encontrado na literatura.

Pontos Estacionários na Superfície

No perfil energético da superfície $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{Cl}]$, apresentado na figura 8, são mostrados dois isômeros e o estado de transição entre eles, além de dois possíveis canais de dissociação associados a cada um dos isômeros.

As energias totais, as entalpias e as energias de Gibbs a 298,15 K, assim como os respectivos limites CBS estão apresentadas na tabela 8. O isômero HSeCl é mais estável que o HClSe pela diferença de energia de 43,07 kcal mol⁻¹. Adicionando as energias do ponto-zero de cada isômero, encontramos o valor de 43,25 kcal mol⁻¹.

No limite CBS, a entalpia de isomerização e a energia livre de Gibbs a 298.15 K são 43,41 kcal mol⁻¹ e 43,13 kcal mol⁻¹, respectivamente. Entre os dois mínimos, assim como foi observado na superfície $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{F}]$, temos um estado de transição com uma energia relativa ao isômero mais estável de 48,75 kcal mol⁻¹ (47,27 kcal mol⁻¹ adicionando as energias do ponto-zero). Na superfície de energia de Gibbs, encontramos uma barreira de 47,20 kcal mol⁻¹ para a reação $\text{HSeF} \rightarrow \text{HFSe}$ e 4,07 kca/mol para a reação inversa. Para a reação inversa, a 298,15 K, estimamos sua constante de velocidade como sendo $6,44 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 1,08 \times 10^{-10} \text{ s}$). Da mesma forma como observado para a molécula HFSe, a possibilidade de detecção do isômero HClSe envolverá o uso de temperaturas

Figura 8: Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo correções devidas ao acoplamento spin-órbita e energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{Cl}]$.

muito baixas.

Os canais de dissociação possíveis do HSeCl são $\text{H}(^2S) + \text{SeCl}(X\ ^2\Pi)$ e $\text{HSe}(X\ ^2\Pi) + \text{Cl}(^2P)$ e estão localizados a $78,05\text{ kcal mol}^{-1}$ e $64,45\text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Como a constante de acoplamento spin-órbita para o SeCl é desconhecida, foi necessário obter seu valor teoricamente. Dessa forma, diagonalizamos a matriz dos operadores eletrônico e de spin-órbita ($H_{\text{el}} + H_{\text{SO}}$) no nível de cálculo MRCI/aV5Z e encontramos o valor de acoplamento de 1712 cm^{-1} ; para os demais fragmentos, utilizamos o valores experimentais conhecidos na literatura [85].

Tabela 8: Energias totais, entalpias (ΔH) e energias de Gibbs (ΔG) (em u.a.) e energias do ponto-zero (ZPE) (em kcal/mol) de HSeCl, HClSe e do estado de transição associado (TS).

Molécula	Conjunto de Base	Energia Total	ΔG	ΔH	ZPE
HSeCl					
	aVDZ	-832,257520	-832,245179	-832,275231	5,13
	aVTZ	-832,380335	-832,367965	-832,397950	5,16
	aVQZ	-832,414288	-832,401887	-832,431850	5,18
	aV5Z	-832,424952	-832,412545	-832,442499	5,19
	CBS(1)	-832,431138	-832,418728	-832,448677	5,19
	CBS(2)	-832,436141	-832,423727	-832,453672	
	Média	-832,433639	-832,421228	-832,451174	
HClSe					
	aVDZ	-832,189785	-832,176944	-832,207667	5,23
	aVTZ	-832,312889	-832,299966	-832,330450	5,33
	aVQZ	-832,346045	-832,333114	-832,363545	5,35
	aV5Z	-832,356491	-832,343552	-832,373956	5,36
	CBS(1)	-832,362551	-832,349608	-832,379996	5,36
	CBS(2)	-832,367450	-832,354503	-832,384879	
	Média	-832,365000	-832,352055	-832,382437	
TS					
	aVDZ	-832,181974	-832,171957	-832,202279	3,59
	aVTZ	-832,304489	-832,294276	-832,324520	3,73
	aVQZ	-832,337352	-832,327205	-832,357383	3,70
	aV5Z	-832,347602	-832,337453	-832,367615	3,71
	CBS(1)	-832,353547	-832,343397	-832,373550	3,71
	CBS(2)	-832,358356	-832,348205	-832,378350	
	Média	-832,355951	-832,345801	-832,375950	

Incluindo as correções de spin-órbita dos fragmentos de camada aberta e a energia do ponto-zero, encontramos uma energia de dissociação de 59,36 kcal mol⁻¹ para o primeiro canal de dissociação e 71,06 kcal mol⁻¹ para o segundo canal de dissociação. Dessa forma, comparando os dois canais de dissociação, podemos observar que a ligação entre Se-Cl no isômero mais estável é mais fraca que a ligação Se-H. Comparando com os dados da espécie HSeF, verificamos que a energia de dissociação da molécula HSeCl é menor que a da molécula HSeF.

Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais

Na tabela 9, estão os dados estruturais e frequências harmônicas do par de isômeros HSeCl e HClSe, e do correspondente estado de transição. Observando os dados da molécula HSeCl, podemos verificar que o parâmetro r_{HSe} (1,469 Å) está próximo do valor experimental da molécula HSe. Comparado com a molécula HSeF verificamos um aumento que caracteriza a ligação covalente do HSe na presença do radical F. A distância r_{SeCl} (2,165 Å) é muito próxima da distância R_e do estado fundamental que encontramos para o SeCl (2,143 Å) e menor que a distância r_{SCl} (2,056 Å) da molécula isovalente HSCl. O ângulo de ligação é de 94,30°, valor esse muito próximo do ângulo da molécula HSeF (94,27°) e um pouco menor se comparado com a molécula isovalente HSCl ($\angle \text{HSCl} = 95,33^\circ$). Para a molécula HClSe, verificamos que o valor do parâmetro r_{SeCl} (2,303 Å) é um pouco maior que o valor de R_e do estado fundamental da molécula SeCl, e a distância r_{HCl} (1,287 Å) está próxima da distância de equilíbrio da molécula de HCl (1,275), indicativo da formação de uma ligação covalente para a interação H-Cl essa ligação é mencionada logo adiante.

Tabela 9: Parâmetros estruturais ($\text{\AA}^\circ$) e frequências harmônicas (ω_i) e fundamentais (ν_i) das moléculas (cm^{-1}) HSeCl , HClSe e do estado de transição associado (TS).

Moléculas	Conjunto de Base	Geometria			Frequências					
HSeCl		rHSe	rSeCl	aHSeCl	ω_1	ν_1	ω_2	ν_2	ω_3	ν_3
	aVDZ	1,4781	2,2151	93,83	396,3	391,4	782,2	766,0	2406,8	2310,0
	aVTZ	1,4706	2,1824	94,11	414,4	409,8	790,4	775,3	2401,9	2307,2
	aVQZ	1,4693	2,1719	94,22	420,8	416,3	794,7	780,1	2407,9	2313,5
	aV5Z	1,4693	2,1677	94,27	423,9		795,8		2407,7	
	CBS(1)	1,4693	2,1653	94,30						
HClSe		rHCl	rSeCl	aHClSe	ω_1	ν_1	ω_2	ν_2	ω_3	ν_3
	aVDZ	1,2954	2,4166	100,34	217,1	208,7	542,9	510,7	2899,2	2779,7
	aVTZ	1,2861	2,3359	101,93	251,6	243,3	583,8	549,2	2892,7	2764,1
	aVQZ	1,2867	2,3165	102,28	259,9	251,7	595,6	561,7	2884,0	2755,2
	aV5Z	1,2867	2,3077	102,43	264,2		602,0		2880,9	
	CBS(1)	1,2867	2,3026	102,51						
TS		rHSe	rSeCl	aHSeCl	ω_1		ω_2		ω_3	
	aVDZ	2,0383	2,4952	32,77	229,9		2282,9		608,1i	
	aVTZ	2,0446	2,4405	33,21	244,0		2364,2		609,8i	
	aVQZ	2,0276	2,4128	33,77	259,6		2328,8		654,4i	
	aV5Z	2,0262	2,4042	33,91	263,3		2328,2		666,8i	
	CBS(1)	2,0254	2,3993	33,99						

Comparando os dados para as moléculas HFSe e HClSe, podemos inferir que uma ligação coordenada só ocorre para o HClSe. Quanto às frequências do HSeCl, temos um valor de $795,8\text{ cm}^{-1}$ associado ao estiramento SeCl, que é cerca de 13 % maior do que a frequência harmônica da molécula SeCl ($688,7\text{ cm}^{-1}$). A frequência de maior valor ($2407,5\text{ cm}^{-1}$) está muito próxima do dado experimental da frequência harmônica da molécula SeH ($2421,7\text{ cm}^{-1}$)[79], caracterizando assim o estiramento Se-H nessa molécula; no caso de ω_1/ν_1 , a identificamos como associadas à deformação de ângulo. Na molécula HClSe, verificamos que a frequência $2880,9\text{ cm}^{-1}$ é um pouco menor que a frequência harmônica experimental da molécula HCl (2991 cm^{-1})[86]. A frequência $602,0\text{ cm}^{-1}$ é característica do estiramento SeCl e um pouco menor que o da diatômica ($688,7\text{ cm}^{-1}$). A frequência ω_1/ν_1 está associada à deformação de ângulo da molécula HClSe. Analisando os valores da frequência e da distância associadas com a ligação Se-Cl, é possível verificar que a ligação SeCl na espécie triatômica é mais fraca que na molécula diatômica. Uma comparação das frequências dos dois isômeros do HSeCl é informativa de que seus espectros na região no infravermelho poderão ser diferenciados um do outro. Complementando os dados acima, foram feitos também cálculos de frequências com a inclusão de efeitos de anarmonicidade. Observando os valores obtidos com o conjunto de base aVQZ para o isômero mais estável, verificamos que o valor da primeira frequência fundamental é $4,5\text{ cm}^{-1}$ mais baixo que o da frequência harmônica. A segunda e a terceira frequências fundamentais são aproximadamente $14,6$ e $94,4\text{ cm}^{-1}$ menores que a segunda e a terceira frequências harmônicas, respectivamente.

Tabela 10: Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências harmônicas das moléculas (cm^{-1}) HSeCl, HClSe e do estado de transição associado (TS). Em itálico estão os valores com os elétrons de caroço correlacionados.

Moléculas	Conjunto de Base	Geometria			Frequências		
HSeCl	wCVDZ	rHSe	rSeCl	aHSeCl	ω_1	ω_2	ω_3
		1,4719	2,1983	94,38	400,9	801,1	2438,2
		<i>1,4673</i>	<i>2,1951</i>	<i>94,36</i>	<i>401,9</i>	<i>803,0</i>	<i>2445,2</i>
	wCVTZ	1,4702	2,1769	94,54	419,4	795,3	2421,1
		<i>1,4633</i>	<i>2,1698</i>	<i>94,52</i>	<i>421,6</i>	<i>799,2</i>	<i>2432,2</i>
	wCVQZ	1,4710	2,1694	94,47	424,3	795,5	2422,2
		<i>1,4636</i>	<i>2,1608</i>	<i>94,40</i>	<i>426,8</i>	<i>800,8</i>	<i>2433,7</i>
	HClSe	rHCl	rSeCl	aHClSe	ω_1	ω_2	ω_3
		1,2923	2,4614	100,12	181,4	513,1	2959,6
		<i>1,2924</i>	<i>2,4426</i>	<i>100,32</i>	<i>189,8</i>	<i>522,7</i>	<i>2957,6</i>
	wCVTZ	1,2839	2,3391	101,96	246,7	578,9	2901,0
		<i>1,2826</i>	<i>2,3202</i>	<i>102,25</i>	<i>255,7</i>	<i>587,4</i>	<i>2903,4</i>
	wCVQZ	1,2857	2,3175	102,26	258,6	598,0	2888,5
		<i>1,2844</i>	<i>2,3001</i>	<i>102,25</i>	<i>265,8</i>	<i>607,4</i>	<i>2888,4</i>

Conforme os dados apresentados na tabela 10, na espécie mais estável HSeCl, podemos observar que os cálculos realizados com o conjunto de base wCVQZ (cc-pwCVQZ) apresentam uma diminuição nas distâncias rHSe e rSeF de 0,0074 $\text{\AA}$ e 0,0086 $\text{\AA}$ respectivamente, e o ângulo diminui em 0,07° com a inclusão dos elétrons do caroço. Já na espécie menos estável, as distâncias rHCl e rSeCl também diminuem em 0,0013 $\text{\AA}$ e 0,0174 $\text{\AA}$ respectivamente, e o ângulo em 0,01° com a correlação dos elétrons do caroço. Esses dados nos mostram que as distâncias obtidas sem a inclusão de efeitos de correlação caroço-valência são em geral superestimadas, chegando ser da ordem de 0,02 $\text{\AA}$ para a distância rSeCl; para os ângulos, esse aumento é bem menos significativo.

Correlacionando os elétrons do caroço, encontramos um aumento de 2,5 cm^{-1} na primeira frequência harmônica. Para a segunda e a terceira frequências harmônicas, encontramos um aumento de aproximadamente 5 e 11 cm^{-1} , respectivamente.

Nas correções realizadas, verificamos que os efeitos de correlação caroço-valência são significativos para a descrição de propriedades estruturais. Na descrição das frequências harmônicas, os efeitos de correlação caroço-valência mudam os resultados em aproximadamente 0,5% do valor total. Nessa discussão, podemos ainda salientar que as informações encontradas são de grande relevância na descrição de outras propriedades do sistema como o processo de isomerização e o calor de formação.

O uso de metodologias estado-da-arte para descrever a estrutura eletrônica nos permitiu caracterizar novas espécies na superfície de energia potencial singleto [H, Se, Cl]. Os dados estruturais, vibracionais e energéticos para as moléculas HSeCl e HClSe aqui registrados são a única descrição sistemática de alto nível dessas espécies até o presente.

3.2.4 A Molécula HSeBr

Assim como para o HSeF e o HSeCl, nada foi encontrado na literatura química para a espécie triatômica da série de monohaleto de selênio monohidrogenado contendo um átomo de bromo, HSeBr. Aqui também foi feita uma descrição dos aspectos energéticos, espectroscópicos e estruturais dos pontos estacionários encontrados na superfície de energia potencial e do processo de isomerização. Da mesma forma que para os dois primeiros compostos, foi realizada uma caracterização teórica incluindo também efeitos de correlação de caroço-valência e anarmonicidade.

Pontos Estacionários na Superfície

Na figura 2 apresentamos o perfil energético dos pontos estacionários na superfície $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{Br}]$ correspondentes a dois pontos de mínimos e um estado de transição, assim como possíveis canais de dissociação relacionados com cada ponto de mínimo. Os respectivos resultados de energias eletrônicas, entalpias e energias livre de Gibbs para os três pontos estacionários estão sumarizados na tabela 11.

Figura 9: Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo correções devidas ao acoplamento spin-órbita e energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{Br}]$.

Como esperado, foram obtidos dois isômeros, o HSeBr que se revelou $45,19 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que o HBrSe, separados por uma barreira de $51,79 \text{ kcal mol}^{-1}$. Incluindo a energia do ponto-zero, a energia do HBrSe em relação ao HSeBr é de $44,95 \text{ kcal mol}^{-1}$ e a

Tabela 11: Energias totais, entalpias (ΔH) e energias de Gibbs (ΔG) (em u.a.) e energias do ponto-zero (ZPE) (em kcal/mol) de HSeBr, HBrSe e do estado de transição associado (TS).

Molécula	Conjunto de Base	Energia Total	ΔG	ΔH	ZPE
HSeBr	aVDZ	-788,218629	-788,237862	-788,206499	4,91
	aVTZ	-788,343860	-788,362998	-788,331706	4,93
	aVQZ	-788,375284	-788,394364	-788,363100	4,96
	aV5Z	-788,385426	-788,404492	-788,373236	4,96
	CBS(1)	-788,391312	-788,410371	-788,379120	4,97
	CBS(2)	-788,396066	-788,415118	-788,383870	
	Média	-788,393689	-788,412744	-788,381495	
HBrSe	aVDZ	-788,146559	-788,166494	-788,134601	4,65
	aVTZ	-788,272703	-788,292420	-788,260723	4,70
	aVQZ	-788,303572	-788,323222	-788,291582	4,72
	aV5Z	-788,313545	-788,333175	-788,301556	4,72
	CBS(1)	-788,319334	-788,338952	-788,307346	4,73
	CBS(2)	-788,324008	-788,343617	-788,312021	
	Média	-788,321671	-788,341285	-788,309683	
TS	aVDZ	-788,137648	-788,159315	-788,127625	3,54
	aVTZ	-788,263060	-788,284517	-788,252976	3,60
	aVQZ	-788,293401	-788,314827	-788,283329	3,60
	aV5Z	-788,303186	-788,324601	-788,293119	3,60
	CBS(1)	-788,308865	-788,330274	-788,298802	3,60
	CBS(2)	-788,313452	-788,334856	-788,303390	
	Média	-788,311158	-788,332565	-788,301096	

barreira de isomerização no estado de transição se reduz para 50,43 kcal mol⁻¹. No limite de base completa, as variações de entalpia e de energia livre de Gibbs a 298,15 K entre os dois isômeros são 45,06 kcal mol⁻¹ e 44.84 kcal mol⁻¹, respectivamente. A barreira em termos de energia livre de Gibbs a 298,15 K é de 55,24 kcal mol⁻¹ para o processo no sentido do HSeBr para HBrSe e de 7,40 kcal mol⁻¹ no sentido oposto. A 298,15 K, uma estimativa da constante de velocidade para o processo reverso é de $6,05 \times 10^8$ s⁻¹ e, conseqüentemente, o tempo de meia-vida é de $1,15 \times 10^{-9}$ s. Assim, podemos verificar que a maior parte das moléculas de HBrSe que poderiam ser formadas se transformam em HSeBr quase que instantaneamente.

Além da estabilidade relativa, foram examinados os possíveis canais de dissociação do sistema. No isômero mais estável, verificamos que a dissociação da molécula pela quebra da ligação Se-Br possui uma energia menor do que a quebra da ligação Se-H. Para o isômero menos estável, o canal da dissociação mais baixo não se localiza na mesma superfície de energia potencial conforme o modelo quântico não-relativístico. No entanto, há a possibilidade de dissociação via um segundo canal no qual um dos fragmentos é o átomo de Se no seu estado eletrônico excitado (¹D). A energia de dissociação do isômero menos estável é 29,38 kcal mol⁻¹ menor do que a energia de dissociação do isômero mais estável. Neste tratamento, a contribuição de energia do acoplamento spin-órbita dos fragmentos de camada aberta foi considerada. Aqui, além das contribuições dos fragmentos já tratados nos sistemas HSeF e HSeCl, a correção para o SeBr foi estimada em -2,78 kcal mol⁻¹ no nível de teoria MRCI/aV5Z e para o átomo Br utilizamos o valor experimental de -3,51 kcal mol⁻¹ [85].

Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais

Além da descrição energética, realizamos uma caracterização estrutural e espectroscópica dos isômeros, considerando efeitos de correlação caroço-valência e efeitos de anarmonicidade. Na tabela 12, estão apresentados os dados de parâmetros estruturais e frequências harmônicas e fundamentais.

Observando os dados geométricos, podemos verificar que a ligação H-Se é uma ligação covalente, sendo 0,002 Å menor em comparação com a ligação H-Se do HSeF e idêntica à da H-Se no HSeCl, revelando que ela sofre pouca variação com o aumento do átomo ligado ao selênio. Da mesma forma, analisando a ligação Se-Br podemos verificar uma variação de 0,064 Å de um isômero para outro, evidenciando uma maior facilidade do bromo em fazer mais de uma ligação, propriedade essa que não foi verificada no F. O ângulo de ligação HSeBr é de 93,98°, que é aproximadamente 0,3° maior que o ângulo de ligação nas moléculas HSeF e HSeCl, e cerca de 1° menor que o ângulo de ligação nas espécies HSCl, HSBBr e HSI [65, 66, 86]. Utilizando uma analogia com o modelo de repulsão do pares eletrônicos, verificamos que a repulsão entre os pares das ligações e os pares isolados não varia significativamente com a mudança do calcogênio ou do halogênio. Analisando o isômero menos estável verificamos uma ligação covalente H-Br e uma ligação coordenada Br-Se. Podemos observar que o comprimento Se-Br no isômero mais estável é 0,049 a_0 maior do que o R_e da diatômica SeBr. Analisando o ângulo de ligação do isômero HBrSe, podemos concluir que ele varia menos que 1° em relação aos ângulos dos isômeros HFSe, HClSe, HClS, HBrS e HIS.

Tabela 12: Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências harmônicas (ω_i) e fundamentais (ν_i) (cm^{-1}) das moléculas HSeBr, HBrSe e do estado de transição associado (TS).

Moléculas	Conjunto de Base	Geometria			Frequências					
		rHSe	rSeBr	aHSeBr	ω_1	ν_1	ω_2	ν_2	ω_3	ν_3
HSeBr	aVDZ	1,4784	2,3706	93,71	286,2	283,07	740,5	726,44	2405,1	2307,97
	aVTZ	1,4703	2,3390	93,84	299,8	296,89	747,2	733,60	2404,1	2310,09
	aVQZ	1,4690	2,3275	93,98	305,7	302,85	752,4	739,21	2409,9	2316,05
	aV5Z	1,4689	2,3234	93,98	307,7		753,5		2410,4	
	CBS(1)	1,4689	2,3211	93,98	308,8		754,1		2410,7	
HBrSe		rHBr	rSeBr	aHBrSe	ω_1	ν_1	ω_2	ν_2	ω_3	ν_3
	aVDZ	1,4419	2,4767	102,01	190,1	185,48	542,4	521,53	2520,2	2387,11
	aVTZ	1,4350	2,4142	102,89	216,6	212,07	570,0	549,27	2501,6	2367,78
	aVQZ	1,4353	2,3955	103,23	224,5	220,17	581,3	561,04	2494,8	2360,62
	aV5Z	1,4361	2,3888	103,31	227,5		586,7		2489,3	
	CBS(1)	1,4366	2,3848	103,36	229,2		589,8		2486,1	
TS		rHSe	rSeBr	aHSeBr	ω_1		ω_2		ω_3	
	aVDZ	2,2492	2,6064	34,18	662,84i		174,7		2303,0	
	aVTZ	2,2312	2,5411	34,83	695,58i		197,5		2323,3	
	aVQZ	2,2214	2,5216	35,12	717,70i		204,7		2315,8	
	aV5Z	2,2180	2,5143	35,24	724,82i		207,6		2312,5	
	CBS(1)	2,2161	2,5101	35,31	728,95i		209,3		2310,6	

As frequências ω_{e1} e ω_{e2} dos dois isômeros possuem maior contribuição do estiramento Se-Br e deformação de ângulo, respectivamente. A frequência ω_{e3} tem maior contribuição do estiramento H-Se no isômero mais estável, e do estiramento H-Br no isômero HBrSe. Na descrição da anarmonicidade, de acordo com os dados apresentados na tabela 12, encontramos uma diminuição nos valores das frequências harmônicas. Essa diminuição é mais representativa nos modos de estiramento HSe e HBr, nos quais a diferença varia de 100 a 150 cm^{-1} . Embora sejam relativamente pequenas as diferenças entre as frequências harmônicas (ω_i) e fundamentais (ν_i), o conjunto (ν_i) nos fornece resultados mais apropriadamente comparáveis às frequências fundamentais que possam vir a ser determinadas experimentalmente.

Conforme os dados apresentados na tabela 13, consideramos também os efeitos de correlação de caroço-valência. No caso das distâncias, elas diminuem com a correlação dos elétrons mais internos. Deste modo, podemos estimar um erro máximo de 0,02 Å nos comprimentos de ligação dos cálculos correlacionando apenas os elétrons da valência. A variação nos resultados de frequências com a correlação caroço-valência é relativamente pequena, mas mostra a relevância dos efeitos de correlação caroço-valência na busca de resultados bastante precisos.

3.2.5 Calores de formação

Complementando a descrição das espécies moleculares HSeF, HSeCl e HSeBr, assim como na descrição termoquímica dos monohaletos de selênio, foram calculadas também as energias de atomização e os calores de formação para o isômero mais estável de cada

Tabela 13: Parâmetros estruturais ($\text{\AA},^\circ$) e frequências harmônicas das moléculas (cm^{-1}) HSeBr, HBrSe e do estado de transição associado (TS). Em itálico estão os valores com os elétrons do caroço correlacionados.

Moléculas	Conjunto de Base	Geometria			Frequências		
HSeBr	wCVDZ	rHSe	rSeBr	aHSeBr	ω_1	ω_2	ω_3
		1,4716	2,3579	94,06	290,3	758,7	2440,7
	wCVTZ	<i>1,4668</i>	<i>2,3500</i>	<i>94,02</i>	<i>292,4</i>	<i>761,7</i>	<i>2449,3</i>
		1,4698	2,3361	94,24	303,4	752,5	2424,2
	wCVQZ	<i>1,4630</i>	<i>2,3242</i>	<i>94,20</i>	<i>306,2</i>	<i>757,7</i>	<i>2434,4</i>
		1,4706	2,3275	94,14	308,4	755,7	2425,1
HBrSe	wCVDZ	rHBr	rSeBr	aHBrSe	ω_1	ω_2	ω_3
		1,4344	2,4888	102,65	171,0	541,5	2564,1
	wCVTZ	<i>1,4310</i>	<i>2,4745</i>	<i>102,65</i>	<i>176,5</i>	<i>546,8</i>	<i>2569,2</i>
		1,4343	2,4112	103,62	216,3	580,9	2516,5
	wCVQZ	<i>1,4294</i>	<i>2,3965</i>	<i>103,52</i>	<i>220,7</i>	<i>582,0</i>	<i>2524,2</i>
		1,4364	2,3940	103,53	226,0	588,5	2509,0
		<i>1,4311</i>	<i>2,3782</i>	<i>103,46</i>	<i>230,1</i>	<i>592,5</i>	<i>2517,8</i>

uma dessas espécies.

Na tabela 14, estão apresentados os valores obtidos juntamente com cada uma das respectivas correções consideradas. As energias de atomização (ΣD_0) para as moléculas HSeF, HSeCl e HSeBr são 151,39, 133,90 e 124,41 kcal mol⁻¹, respectivamente. Esses valores ressaltam que as ligações nesse tipo de sistema tendem a se apresentar mais fracas com o aumento do halogênio. Dentre as correções consideradas, podemos ressaltar que o acoplamento spin-órbita e a energia do ponto-zero são as que mais contribuíram para corrigir a energia de dissociação.

Para os calores de formação, podemos também verificar uma tendência com o aumento do tamanho halogênio. O calor de formação aumenta com o aumento do número atômico, sendo uma reação exotérmica para a formação do composto com flúor e uma reação endotérmica para os outros dois compostos.

Assim como verificamos para as espécies diatômicas, constatamos a necessidade de realizar todas as correções abordadas para se obter valores de calor de formação com uma precisão esperada em torno de 1 kcal mol⁻¹.

Como já salientado no início da seção, as três moléculas estudadas neste trabalho são desconhecidas experimentalmente, portanto, cremos que os dados apresentados aqui são de extrema importância para futuros estudos tanto experimentais como teóricos desses sistemas.

Tabela 14: Energias CCSD(T) totais (a.u.) de H, F, Cl, Br, Se, HSeF, HSeCl e HSeBr, contribuições (kcal/mol) de efeitos de correlação caroço-valência (CV), correções relativísticas escalares (SR), efeitos de spin-órbita(SO) e energias do ponto-zero (ZPE) para atomização e calor de formação.

	H	F	Cl	Br	Se	HSeF	HSeCl	HSeBr
aVDZ	-0,499334	-99,549970	-459,617962	-415,590276	-371,939271	-472,221835	-832,257520	-788,218629
aVTZ	-0,499821	-99,627659	-459,677652	-415,652742	-371,986554	-472,360618	-832,380335	-788,343860
aVQZ	-0,499948	-99,652718	-459,695625	-415,668280	-371,996284	-472,401017	-832,414288	-788,375284
aV5Z	-0,499995	-99,661470	-459,701034	-415,673316	-371,999307	-472,414291	-832,424952	-788,385426
CSB(1)	-0,500022	-99,666558	-459,704169	-415,676238	-372,001060	-472,421999	-832,431138	-788,391312
CSB(2)	-0,500044	-99,670652	-459,706709	-415,678598	-372,002479	-472,428218	-832,436141	-788,396066
média CBS	-0,500033	-99,668605	-459,705439	-415,677418	-372,001770	-472,425109	-832,433639	-788,393689
ΔE_{el}						159,83	142,07	134,58
E_{CV}		-0,055100	-0,273433	-0,746169	-0,744367	-0,799896	-1,018902	-1,655298
ΔE_{CV}						-0,27	0,69	0,58
E_{SR}	-0,000007	-0,087081	-1,404145	-0,370052	-0,304008	-0,391122	-1,707951	-0,674180
ΔE_{SR}						-0,02	-0,13	0,07
E_{SO}		-0,39	-0,84	-3,51	-2,70	0,00	-0,00	-0,00
ΔE_{SO}						-3,09	-3,54	-6,21
E_{ZPE}						-5,64	-5,19	-4,97
ΣD_0						151,39	133,90	124,41
$\Delta H_f(0\text{ K})$						-23,39	4,23	13,31
$\Delta H_f(298,15\text{ K})$						-27,53	4,99	12,31

3.3 A Molécula HSSeCl e seus isômeros

Após o tratamento das espécies diatômicas e triatômicas, nesta seção da tese nosso foco se voltou para um sistema mais complexo, a molécula HSSeCl e os isômeros associados encontrados na superfície $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$. Aqui, os principais resultados de energias, parâmetros estruturais e frequências harmônicas e fundamentais dos isômeros encontrados são apresentados. Complementamos esses resultados com valores para a energia de atomização e o calor de formação associados aos dois isômeros mais estáveis.

3.3.1 Metodologia Computacional

A estrutura eletrônica desse sistema foi descrita com a metodologia CCSD(T). A série de conjuntos de bases aug-cc-pVnZ de Dunning e co-autores [46–48] para H, a série aug-cc-pV(n+d)Z para o S e Cl e a série aug-cc-pVnZ-PP para o Se [49], em que $n = \text{D}, \text{T}$ e Q , foram utilizadas. Nesta discussão, faremos uso da notação aVnZ, com $n = \text{D}, \text{T}$ e Q . Correções de anarmonicidade foram realizadas com a aproximação VSCF/VCI no nível de teoria de estrutura eletrônica aVTZ/CCSD(T). Por limitações computacionais, tratamentos mais rigorosos envolvendo efeitos de correlação caroço-valência na descrição de parâmetros geométricos e espectroscópicos não foram possíveis de ser realizados.

3.3.2 A superfície $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$

O estudo da ligação S-Se tem se revelado fundamental para compreensão de reatividade no contexto de síntese orgânica, em que são usados compostos de selênio em reações de

adição e substituição. Notamos que esse tipo de ligação também aparece em diversos processos bioquímicos, como biossíntese e transcrição genômica. Estudos de RMN de selênio-77 e Raman foram realizados em espécies como SeSCl_2 [15, 87, 88].

Dada a importância do estudo de tal ligação, dedicamos parte desta tese a uma espécie tetraatômica que possui uma ligação do tipo S-Se na presença de um halogênio, realizando assim a primeira descrição teórica desse sistema molecular. Basicamente, foi feito o mapeamento da superfície $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$ em que encontramos quatro isômeros e quatro estados de transições entre eles, que passaremos a apresentar.

Pontos Estacionários na Superfície

Na figura 10, apresentamos as energias relativas dos oito pontos estacionários e dos canais de dissociação da ligação Se-S associados aos dois isômeros de menor energia. Podemos observar que o isômero **3** é o mais estável seguido pelos isômeros **4**, **1** e **2**, respectivamente. O isômero **4** é menos estável em 8,80 kcal/mol, o **1** em 23,52 kcal/mol e o **2** em 25,87 kcal/mol. A transformação do isômero **3** em **1** envolve superar a barreira de energia de 44,90 kcal/mol e de 48,22 kcal/mol para a conversão de **3** em **2**; as barreiras inversas são 21,38 kcal/mol no sentido do **1** para o **3** e 22,35 kcal/mol partindo do **2**. A interconversão do isômero **4** em **2** tem a barreira de energia de 37,89 kcal/mol e do **4** para o **1** esse valor aumenta para 44,72 kcal/mol. Os canais de dissociação em dois fragmentos diatômicos associados aos dois isômeros mais estáveis resultaram nas energias de 59,70 kcal/mol para o isômero **3** e de 56,30 kcal/mol para o **4**.

Figura 10: Perfil de energia (kcal/mol) calculado no nível de teoria CCSD(T)/CBS, incluindo as energias do ponto-zero para os pontos estacionários na superfície de energia potencial ¹[H, Se, S, Cl].

Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais

Na figura 11, estão apresentadas cada uma das estruturas dos isômeros e dos respectivos estados de transição. Analisando as geometrias, podemos verificar que os isômeros **3** e **4**, assim como os isômeros **1** e **2**, provavelmente não são diretamente interconvertíveis, pois seria necessário a migração direta de dois átomos de um extremo da molécula para o outro extremo. Os isômeros **1** e **2** têm estrutura piramidal, em que as ligações associadas aos dois calcogênios se aproximam de uma ligação dupla. No isômero **2**, a distância é de 2,080 Å e no isômero **1** a distância análoga é um pouco menor, 2,051 Å. Podemos observar que esses dois valores são consistentes com um valor médio das ligações duplas em S₂ (1,889 Å) [89] e em Se₂ (2,166 Å) [90], assim como em SeS (2,036 Å) [91].

Figura 11: Parâmetros estruturais ($\text{\AA}$, $^\circ$) otimizados no nível de teoria CCSD(T)/CBS dos pontos estacionários na superfície de energia potencial $^1[\text{H}, \text{Se}, \text{S}, \text{Cl}]$.

O aumento nos comprimentos de ligação dos dois isômeros em relação à ligação dupla convencional se dá principalmente pela presença do cloro, que atrai mais os elétrons do átomo central assim enfraquecendo a ligação entre os dois calcogênios. A ligação entre os calcogênios nos isômeros **3** e **4** resultou em ligações tipicamente simples, 2,158 Å e 2,162 Å. Comparando estas distâncias com o dado do HSSeH (2,223 Å) [92], com a distância S-S em ClSSCl (1,97 Å) [93], com a distância SeSe em ClSeSeCl (2,28 Å) [93] e com HSSCl (2,010 Å) [94], verificamos que as distâncias encontradas estão entre os valores das ligações S-S e Se-Se das moléculas conhecidas. A distância SeCl é significativamente menor no isômero **3** (2,183 Å) comparada com a do isômero **1** (2,258 Å) e o ângulo de ligação diminui em 8,2°. Isso também ocorre na distância da ligação e no ângulo S-Cl e SeSCl para os isômeros **2** e **4**. Os valores da distância da ligação H-S são 1,344 Å para o isômero **3** e 1,349 Å para o isômero **2**. Elas são consistentes com a ligação H-S nas espécies HSCl (1,340 Å) [86], HSSCl (1,346 Å) [94] e H₂S (1,328 Å) [95]. Podemos ressaltar que as interconversões dos isômeros **3** e **4** para os isômeros **1** e **2**, via migração do H, levam ao aumento da distância S-Se observada nas estruturas de TS **1/3** e TS **2/4**; quando o cloro migra, a distância S-Se diminui. Os ângulos diedros nos isômeros menos estáveis são um pouco maiores do que os diedros nos mais estáveis, reflexo da interação ligeiramente maior entre os pares eletrônicos entre os três átomos mais pesados.

Os resultados das frequências harmônicas de cada um dos isômeros e dos estados de transição (TS) estão organizados nas tabelas 15 e 16. Aqui, podemos fazer uma discussão baseada numa correlação entre o valor associado com o estiramento e a distância da ligação S-Se. Observando a frequência harmônica em que há uma maior contribuição do estira-

mento SSe no sentido do isômero **1** para o **4**, verificamos a seguinte sequência 520, 484, 426 e 414 cm^{-1} . Esta sequência acompanha o aumento das respectivas distâncias entre S e Se: 2,015, 2,080, 2,158 e 2,162 Å. Nas duas espécies com a estrutura SSeCl em que o Cl está conectado ao selênio, a diferença é de aproximadamente 94 cm^{-1} entre os valores das frequências dos isômeros **1** e **3**. Esse dado aponta para uma possibilidade de identificação inequívoca entre as duas moléculas por espectroscopia na região do infravermelho. Essa diferença também ocorre para o estiramento SeS nos isômeros **2** e **4**.

Tabela 15: Frequências harmônicas (cm^{-1}) dos isômeros da molécula HSSeCl.

Molécula		Frequências				
Isômero 1	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	134,4	283,6	493,9	651,0	798,3	2253,2
aVTZ	144,8	310,2	508,3	681,5	803,2	2246,9
aVQZ	147,3	317,7	515,3	688,3	805,9	2248,6
CBS(1)	148,6	321,9	519,5	691,8	807,5	2249,9
Isômero 2	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	126,4	291,4	464,8	703,9	862,5	2596,1
aVTZ	139,4	338,4	474,6	742,6	877,4	2596,4
aVQZ	142,4	349,8	480,2	751,2	884,8	2597,7
CBS(1)	144,1	355,8	483,7	755,7	889,3	2598,5
Isômero 3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	150,3	360,9	369,9	399,5	836,7	2657,1
aVTZ	156,9	371,7	383,7	415,6	845,4	2666,6
aVQZ	158,8	375,9	389,0	422,2	849,6	2669,3
CBS(1)	159,9	378,4	392,1	426,1	852,1	2670,8
Isômero 4	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	159,2	333,0	389,8	448,3	773,9	2366,0
aVTZ	163,5	335,6	404,7	480,9	777,4	2361,5
aVQZ	166,0	341,1	410,7	489,2	781,8	2364,4
CBS(1)	167,5	344,6	414,2	493,7	784,7	2366,5

Focando agora no estiramento SeCl dos isômeros **1** e **3**, associamos uma ligação mais forte em **3**, em que a frequência harmônica associada a este modo é de 392 cm^{-1} e a

distância 2,183 Å. Esses valores podem ser comparados com os dados já apresentados nas seções anteriores para o radical SeCl (2,140 Å, 464 cm⁻¹) e para a molécula HSeCl (2,165 Å, 424 cm⁻¹). Essa concordância também é evidente, quando a comparação é realizada entre o estiramento SCl nos isômeros **2** e **4**. A frequência em **4** (494 cm⁻¹) e a análoga em **2** (355 cm⁻¹) podem ser associadas com os estiramentos, para os quais as distâncias de equilíbrio são 2,046 e 2,141 Å, respectivamente. Os valores das frequências associadas com o estiramento HSe variam de 2250 cm⁻¹ em **1** para 2367 cm⁻¹ em **4** e são compatíveis com os valores encontrados para as moléculas HSeF (2403 cm⁻¹) e HSeCl (2408 cm⁻¹); o valor experimental para a frequência harmônica do radical SeH livre é de 2422 cm⁻¹. Para os modos associados ao estiramento SH, foram encontrados os resultados de 2608 cm⁻¹ em **2** e 2671 cm⁻¹ em **3**, que são um pouco mais baixos do que a espécie molecular SH, 2712 cm⁻¹.

Os resultados obtidos para as frequências fundamentais de cada um dos isômeros estão apresentados na tabela 17. Podemos verificar que o efeito de anarmonicidade é da ordem de 5% quando comparado com os valores harmônicos; eles podem prover uma comparação mais acurada com os valores experimentais futuros.

3.3.3 Calores de formação

Na tabela 18, estão apresentados dados energéticos para os dois isômeros de menor energia. Podemos verificar que o isômero **3**, além de ser o mais estável, é o que tem o menor calor de formação. A contribuição da correlação caroço-valência para esta molécula

Tabela 16: Frequências harmônicas (cm^{-1}) dos estados de transição (TS) entre os isômeros da molécula HSSeCl .

Molécula	Frequências					
TS13	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	131,9	315,1	404,3	492,2	1996,8	1220,6i
aVTZ	141,0	341,5	419,6	510,2	2026,2	1218,3i
aVQZ	143,2	348,8	426,0	513,1	2030,1	1228,3i
CBS(1)	144,3	352,7	429,8	514,5	2031,7	
TS24	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	139,0	355,9	392,6	519,9	1831,9	1101,4i
aVTZ	145,7	371,9	435,4	526,0	1863,0	1078,2i
aVQZ	148,1	377,4	446,1	530,0	1871,1	1085,1i
CBS(1)	149,4	380,5	451,8	532,4	1875,5	
TS14	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	191,5	333,5	449,9	797,9	2301,2	261,8i
aVTZ	205,5	375,5	476,3	825,3	2304,1	289,7i
aVQZ	206,7	300,6	484,8	774,6	2296,2	302,8i
CBS(1)	207,0	248,4	489,7	739,3	2290,8	310,7i
TS23	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
aVDZ	181,0	399,9	409,3	889,5	2626,0	225,8i
aVTZ	193,8	390,3	438,2	858,4	2625,4	253,6i
aVQZ	200,3	374,8	449,7	830,4	2617,9	270,7i
CBS(1)	204,3	364,7	456,5	812,5	2613,0	

Tabela 17: Frequências fundamentais (cm^{-1}) com efeitos de anarmonicidade calculados com aVTZ/CCSD(T).

Molécula	Frequências fundamentais					
Isômero 1	143,1	305,5	503,5	661,4	781,2	2121,6
Isômero 2	137,1	330,8	473,2	720,1	846,2	2459,8
Isômero 3	158,3	384,9	383,5	412,8	834,6	2550,4
Isômero 4	163,9	342,1	400,8	477,6	765,3	2259,5

se apresentou maior do que para as espécies estudadas até o momento, chegando a mais de 1 kcal/mol para o isômero 4. O efeito da correção relativística escalar também se revelou significativo, sendo em torno de 0,5 kcal/mol. A correção de spin-órbita foi de $-4,1$ kcal/mol. A contribuição mais expressiva, a energia do ponto-zero, chegou a quase 7 kcal/mol. Esses resultados nos mostram que todas essas correções são fundamentais na obtenção de calores de formação com a precisão próxima de 1 kcal/mol.

Esse sistema nos permitiu vivenciar experiências bastante enriquecedoras, pois nele acabou sendo possível aplicar conceitos e técnicas computacionais até então só utilizados em sistemas triatômicos. O rigor utilizado na descrição dessa superfície mais complexa permitirá avaliar o desempenho de metodologias menos rigorosas e sua aplicação em casos de sistemas poliatômicos em que a abordagem aqui utilizada se torne inviável computacionalmente.

Tabela 18: Energias totais CCSD(T) (a.u.) de H, Cl, S, Se e dos isômeros HSeCl e HSeSCl, contribuições de efeitos de correlação carroço-valência (CV), correções relativísticas escalares (SR), efeitos de spin-órbita(SO) e energias do ponto-zero (ZPE) para atomização dos isômeros de HSeSCl.

Contribuição	H	Cl	S	Se	HSeCl	HSeSCl
aVDz	-0,499334	-459,617962	-397,614396	-371,939271	-1229,967176	-1229,952260
aVTz	-0,499821	-459,677652	-397,656925	-371,986554	-1230,144159	-1230,129413
aVQz	-0,499948	-459,695625	-397,668282	-371,996284	-1230,193840	-1230,179108
CBS(1)	-0,500017	-459,705707	-397,674485	-372,001219	-1230,221292	-1230,206563
CBS(2)	-0,500041	-459,708741	-397,676569	-372,003384	-1230,230094	-1230,215372
Média CBS	-0,500029	-459,707224	-397,675527	-372,002302	-1230,225693	-1230,210967
ΔE_{elec}					213,74	204,5
E_{cv} (a.u.)		-0,273433	-0,267674	-0,744367	-1,286810	-1,287530
ΔE_{CV}					0,84	1,29
E_{sr} (a.u.)	-0,000007	-1,403848	-1,077922	-0,303900	-2,784926	-2,784836
ΔE_{SR}					-0,47	-0,53
E_{so} (kcal mol ⁻¹)		-0,84	-0,56	-2,70		
ΔE_{SO}					-4,10	-4,10
ΔE_{ZPE}					-6,89	-6,45
ΣD_0					203,11	194,71
$\Delta H_f(0\text{ K})$					0,68	9,08
$\Delta H_f(298,15\text{ K})$					2,53	10,92

4.0 Conclusão

Esta tese teve como objetivo realizar um estudo sistemático de compostos de selênio e halogênio usando metodologias-modelo de alto nível. Em particular, foi caracterizada a seguinte série de moléculas para quais muito pouco era conhecido: SeF, SeCl, SeBr, HSeF, HFSe, HSeCl, HClSe, HSeBr, HBrSe e os isômeros na superfície $^1[\text{H}, \text{S}, \text{Se}, \text{Cl}]$.

No caso dos sistemas diatômicos, uma ampla investigação do estado eletrônico fundamental e dos estados excitados associados com o primeiro canal de dissociação das moléculas foi realizada através da construção de curvas de energia potencial e a determinação das constantes espectroscópicas para cada estado eletrônico. Efeitos de acoplamento spin-órbita e de substituição isotópica do Br e do Cl foram também considerados. Muito importante foi a possibilidade de esclarecer alguns equívocos existentes na interpretação dos dados experimentais atribuídos a esta série de diatômicas.

Para as moléculas triatômicas, este trabalho é inédito no sentido de que traz a primeira caracterização estrutural dessas espécies, uma análise das respectivas reações de isomerização, a determinação das frequências vibracionais de cada um dos isômeros e uma descrição dos possíveis canais de dissociação relacionados com cada um dos isômeros mais estáveis. Interessante nesses sistemas é a possibilidade do Cl e do Br formarem ligações dativas quando na posição de átomo central.

Para finalizar, expandimos a descrição da série de moléculas contendo selênio e halogênio investigando o sistema molecular $^1[\text{H,S,Se,Cl}]$. Nessa superfície, foi feita a determinação das propriedades energéticas, estruturais e espectroscópicas dos possíveis isômeros nela existentes. Uma comparação das propriedades da ligação S-Se com as correspondentes nos dissulfetos e nos diselenetos é um aspecto relevante nesta investigação. Ressaltamos ainda que os resultados apresentados são inéditos na literatura química.

Esperamos que os resultados obtidos neste estudo possam servir de motivação e guia para possíveis trabalhos futuros sobre essas e outras espécies moleculares de similar complexidade e, ainda, como referência para se avaliar o desempenho de metodologias menos rigorosas.

Referências Bibliográficas

- [1] M. SARQUIS E C. MICKEY, *Selenium: Part 1: Its chemistry and occurrence*. J. Chem. Educ., **57** (1980) 886–888.
- [2] C. H. STONE, *Selenium*. J. Chem. Educ., **23** (1946) 349–350.
- [3] N. N. GREENWOOD E A. EARNSHAW, *Chemistry of the elements*. Oxford, 1997.
- [4] W. FRANKENBERGER JR. E R. ENGBERG, *Environmental chemistry of selenium*. Marcel Dekker, New York, 1998.
- [5] A. DIPLOCK, C. CAYGILL, E. JEFFERY E C. THOMAS, *The nature of the acid-volatile selenium in the liver of the male rat*. Biochem. J., **134** (1973) 283–293.
- [6] J. DORAN E M. ALEXANDER, *Microbial formation of volatile selenium compounds in soil*. Soil Soc. Amer. J., **41** (1977) 70–73.
- [7] B. MOSHER E R. DUCE, *A global atmospheric selenium budget*. L. Geophys. Res., **92** (1987) 13289–13298.
- [8] J. PINSENT, *The need for selenite and molybdate in the formation of formic dehydrogenase by members of the coli-aerogenes group of bacteria*. Biochem. J., **57** (1954) 10–16.

- [9] C. ALLMANG E A. KROL, *Selenoprotein synthesis: UGA does not end the story*. Biochemie, **88** (2006) 1561–1571.
- [10] D. HOLBEN E A. SMITH, *The diverse role of selenium within selenoproteins: A review*. J. Am. Diet. Assoc., **99** (1999) 836–843.
- [11] A. BÖCK, K. FORCHHAMMER, J. HEIDER, W. LEINFELDER, G. SAWERS, B. VEPREK E F. ZINONI, *Selenocysteine: the 21st amino acid*. Mol. Microbiol., **5** (1991) 515–520.
- [12] K. BROWN E J. ARTHUR, *Selenium, selenoproteins and human health: a review*. Publ. Health Nutr., **4** (2001) 593–599.
- [13] T. W. CAMPBELL, H. G. WALKER E G. M. COPPINGER, *Some aspects of the organic chemistry of selenium*. Chem. Rev., **50** (1952) 279–349.
- [14] D. LIOTTA E R. MONAHAN III, *Selenium in organic synthesis*. Science, **231** (1986) 356–361.
- [15] J. MILNE, *Selenium sulfur dihalides, $SeSX_2$ ($X = Br, Cl$): a Raman and selenium-77 NMR spectroscopic study*. J. Chem. Soc, **15** (1991) 1048–1049.
- [16] W. C. KEENE, J. R. MABEN, A. A. P. PSZENNY E J. N. GALLOWAY, *Measurement technique for inorganic chlorine gases in the marine boundary layer*. Env. Sci. and Tech., **27** (1993) 866–874.

- [17] R. J. BARNES, M. LOCK, J. COLEMAN E A. SINHA, *Observation of a new absorption band of HOBr and its atmospheric implications*. J. Phys. Chem., **100** (1996) 453–457.
- [18] O. V. RATTIGAN, D. J. LARY, R. L. JONES E R. A. COX, *UV-visible absorption cross sections of gaseous Br₂O and HOBr*. J. Geophys. Res., **101** (1996) 23021–23033.
- [19] T. INGHAM, D. BAUER, J. LANDGRAF E J. N. CROWLEY, *Ultraviolet-visible absorption cross sections of gaseous HOBr*. J Phys. Chem. A, **102** (1998) 3293–3298.
- [20] A. LI, *Theoretical study of linear and bifurcated H-bonds in the systems Y...H₂CZ_n (n = 1, 2; Z = O, S, Se, F, Cl, Br; Y = Cl⁻, Br⁻)*. THEOCHEM, **826** (2008) 21–27.
- [21] B. PRASCHER E A. WILSON, *A computational study of dihalogen-μ-dichalcogenides: XAAX (X = F, Cl, Br; A = S, Se)*. THEOCHEM, **814** (2007) 1–10.
- [22] J. DABADO, H. MARTINEZ-GARCÍA, J. MOLINA E M. SUNDBERG, *Chemical bonding in hypervalent molecules reviewed. 2. Application of the atoms in molecules theory to Y₂XZ and Y₂XZ₂ (Y = H, F, CH₃; X = O, S, Se; Z = O, S) compounds*. J. Am. Chem. Soc., **121** (1999) 3156–3164.
- [23] P. A. G. O’HARE, *Dissociation enthalpy, spectroscopic constants, and other properties of selenium monofluoride (SeF) from a molecular orbital study*. J. Chem. Phys., **60** (1974) 4084–4085.

- [24] G. D. BRABSON, J. C. DILLON E L. ANDREWS, *Infrared spectrum of SeF in solid argon*. Chem. Phys. Lett., **254** (1996) 94–97.
- [25] G. A. OLDERSHAW E K. ROBINSON, *Ultra-violet spectra of SeBr and TeI*. Trans. Faraday Soc., **67** (1971) 907–912.
- [26] W. KUTZELNIGG, *The adiabatic approximation I. The physical background of the Born-Handy ansatz*. Mol. Phys., **90** (1997) 909–916.
- [27] M. BORN E R. OPPENHEIMER, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Ann. Phys., **389** (1927) 457–484.
- [28] M. BORN E K. HUANG, *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Clarendon Press, 1954.
- [29] B. T. SUTCLIFFE E R. G. WOOLLEY, *On the quantum theory of molecules*. J. Chem. Phys., **137** (2012) 22A544/1–22A544/8.
- [30] J. ČÍŽEK E J. PALDUS, *Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods*. Int. J. Quantum Chem., **5** (1971) 359–379.
- [31] J. ČÍŽEK, *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*. J. Chem. Phys., **45** (1966) 4256–4266.
- [32] A. C. HURLEY, *Electron correlation in small molecules*. Academic Press, London, 1976.

- [33] H. J. MONKHORST, *Calculation of properties with the coupled-cluster method*. Int. J. Quantum Chem. Symp., **11** (1977) 421–432.
- [34] R. J. BARTLETT E G. D. PURVIS, *Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem*. Int. J. Quantum Chem., **14** (1978) 561–581.
- [35] G. D. PURVIS III E R. J. BARTLETT, *A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples*. J. Chem. Phys., **76** (1982) 1910–1918.
- [36] B. O. ROOS, *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*. Adv. Chem. Phys., **69** (1987) 399–445.
- [37] B. ROOS, *Lecture Notes in Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [38] W. T. ZEMKE E C. W. STWALLEY, *Program Intensity*. QCPE Bulletin, **4** (1981) 79–80.
- [39] G. RAUHUT E T. HRENAR, *A combined variational and perturbational study on the vibrational spectrum of P_2F_4* . Chem. Phys., **346** (2008) 160–166.
- [40] M. NEFF E G. RAUHUT, *Toward large scale vibrational configuration interaction calculations*. J. Chem. Phys., **131** (2009) 124129/1–124129/8.
- [41] D. TOFFOLI, J. KONGSTED E O. CHRISTIANSEN, *Automatic generation of potential energy and property surfaces of polyatomic molecules in normal coordinates*. J. Chem. Phys., **127** (2007) 204106/1–204106/14.
- [42] E. WIGNER, *The transition state method*. Trans. Faraday Soc., **34** (1938) 29–41.

- [43] M. G. EVANS E M. POLANYI, *Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution*. Trans. Faraday Soc., **31** (1935) 875–894.
- [44] H. EYRING, *The activated complex in chemical reactions*. J. Chem. Phys., **3** (1935) 107–115.
- [45] K. J. LAIDLER E M. C. KING, *Development of transition-state theory*. J. Phys. Chem., **87** (1983) 2657–2664.
- [46] T. H. DUNNING JR., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. J. Chem. Phys., **90** (1989) 1007–1023.
- [47] 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*. J. Chem. Phys., **96** (1992) 6796–6806.
- [48] D. E. WOON E T. H. DUNNING JR., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon*. J. Chem. Phys., **98** (1993) 1358–1371.
- [49] 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*. J. Chem. Phys., **119** (2003) 11113–11123.

- [50] 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.* J. Chem. Phys., **100** (1994) 7410–7415.
- [51] A. HALKIER, T. HELGAKER, P. JØRGENSEN, W. KLOPPER, H. KOCH, J. OLSEN E A. K. WILSON, *Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N_2 , and H_2O .* Chem. Phys. Lett., **286** (1998) 243–252.
- [52] T. HELGAKER, W. KLOPPER, H. KOCH E J. NOGA, *Basis-set convergence of correlated calculations on water.* J. Chem. Phys., **106** (1997) 9639–9646.
- [53] D. FELLER, K. A. PETERSON E T. D. CRAWFORD, *Sources of error in electronic structure calculations on small chemical systems.* J. Chem. Phys., **124** (2006) 054107/1–054107/17.
- [54] K. A. PETERSON E T. H. DUNNING JR., *Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited.* J. Chem. Phys., **117** (2002) 10548–10560.
- [55] N. J. DEYONKER, K. A. PETERSON E A. K. WILSON, *Systematically convergent correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The third-row atoms gallium through krypton.* J. Phys. Chem. A, **111** (2007) 11383–11393.
- [56] W. G. THORPE, W. R. CARPER E S. J. DAVIS, *Chemiluminescent reaction of selenium with fluorine: Assignment of the $SeF A^2\Pi_{3/2}$ state.* J. Chem. Phys., **83** (1985) 4544–4553.

- [57] R. J. GLINSKI, *Chemiluminescence during the reaction of molecular fluorine and carbon diselenide: Emission from Se_2 , SeF , and an unknown emitter*. J. Phys. Chem., **93** (1989) 1913–1915.
- [58] J. M. BROWN, C. R. BYFLEET, B. J. HOWARD E D. K. RUSSELL, *The electron resonance spectra of BrO , IO and SeF in $J=5/2$ rotational levels*. Mol. Phys., **23** (1972) 457–468.
- [59] A. CARRINGTON, G. N. CURRIE, T. A. MILLER E D. H. LEVY, *Gas-phase electron resonance spectra of SF and SeF* . J. Chem. Phys., **50** (1969) 2726–2732.
- [60] P. A. G. O’HARE E A. C. WAHL, *Hartree-Fock wavefunctions and computed properties for the ground ($^2\Pi$) states of SF and SeF and their positive and negative ions. A comparison of the theoretical results with experiment*. J. Chem. Phys., **53** (1970) 2834–2846.
- [61] D. E. WOON E T. H. DUNNING, *A comparison between polar covalent bonding and hypervalent recoupled pair bonding in diatomic chalcogen halide species $\{O,S,Se\} \times \{F,Cl,Br\}$* . Mol. Phys., **107** (2009) 991–998.
- [62] S. CIACH, G. POWER E P. THISTLETHWAITE, *The electronic absorption spectrum of the $SeCl$ radical*. Chem. Phys. Lett., **9** (1971) 349 – 350.
- [63] X. YANG E J. E. BOGGS, *Ground and valence-excited states of SF : A multireference configuration interaction with single and double excitations + Q study*. J. Chem. Phys., **122** (2005) 194307/1–194307/7.

- [64] F. B. C. MACHADO, S. M. RESENDE E F. R. ORNELLAS, *What is so mysterious about the electronic states of SCl?* Mol. Phys., **100** (2002) 699–704.
- [65] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *Predicting new molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: The isomers HSI and HIS.* Chem. Phys. Lett., **459** (2008) 77–81.
- [66] Y. A. AOTO E F. R. ORNELLAS, *Predicting new molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: The isomers HSB_r and HBrS.* J. Phys. Chem. A, **111** (2007) 521–525.
- [67] F. R. ORNELLAS, *Thermochemistry of new molecular species: SBr and HSB_r.* J. Chem. Phys., **126** (2007) 204314/1–204314/4.
- [68] 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.* Chem. Phys. Lett., **190** (1992) 1–12.
- [69] J. D. WATTS, J. GAUSS E R. J. BARTLETT, *Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients.* J. Chem. Phys., **98** (1993) 8718–8733.
- [70] Y. ENDO, S. SAITO, E. HIROTA E T. CHIKARAISHI, *Microwave spectrum of sulfur difluoride in the first excited vibrational states vibrational potential function and equilibrium structure.* J. Mol. Spectrosc., **77** (1979) 222–234.

- [71] J. C. DEROCHE, H. BÜRGER, P. SCHULZ E H. WILLNER, *Infrared spectrum of sulfur difluoride in the gas phase around 12.5 μm* . J. Mol. Spectrosc., **89** (1981) 269–275.
- [72] W. GOMBLER, J. SCHAEBS E W. HELGE, *Fluorine-19 NMR chemical shift of sulfur difluoride in the gas phase*. Inorg. Chem., **29** (1990) 2697–2698.
- [73] R. J. GLINSKI, C. D. TAYLOR E F. W. KUTZLER, *Vibrational analysis of an electronic emission spectrum of sulfur fluorides ($^{32}\text{SF}_2$ and $^{34}\text{SF}_2$)*. J. Phys. Chem., **94** (1990) 6196–6201.
- [74] N. P. MACHARA E B. S. AULT, *Infrared matrix isolation studies of the reactions of F_2 with sulfur and phosphorus bases*. J. Mol. Struct., **172** (1988) 129–138.
- [75] L. ANDREWS, T. C. MCINNIS E Y. HANNACHI, *Photochemistry of hydrogen sulfide-fluorine complexes in solid argon: Infrared spectra of $(\text{HSF})(\text{HF})$ complexes*. J. Phys. Chem., **96** (1992) 4248–4254.
- [76] T. D. CRAWFORD, N. A. BURTON E H. F. SCHAEFER III, *Monofluorinated hydrogen sulfide (HFS): A definitive theoretical prediction of the infrared spectrum*. J. Chem. Phys., **96** (1992) 2044–2047.
- [77] A. RADZIG E B. SMIRNOV, *Reference data on atoms, molecules, and ions*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [78] S. T. GIBSON, J. P. GREENE E J. BERKOWITZ, *A photoionization study of SeH and H_2Se* . J. Chem. Phys., **85** (1986) 4815–4824.

- [79] R. RAM E P. BERNATH, *Fourier transform infrared emission spectroscopy of SeH*. J. Mol. Spectrosc., **203** (2000) 9–15.
- [80] M. MIZUSHIMA, *The theory of rotating diatomic molecules*. Wiley, New York, 1975.
- [81] R. A. HILL E T. H. EDWARDS, *Vibrational analysis and isotope effects in hydrogen selenide*. J. Chem. Phys., **42** (1965) 1391–1396.
- [82] H. WILLNER, *Chalkogenfluoride in niedrigen Oxydationsstufen. VII. Photochemische Erzeugung von SF₂ und SeF₂ in Argonmatrix*. Z. Anorg. Allg. Chem., **481** (1981) 117–125.
- [83] R. N. SILEO E T. A. COOL, *Overtone emission spectroscopy of HF and DF: Vibrational matrix elements and dipole moment function*. J. Chem. Phys., **65** (1976) 117–133.
- [84] P. POLITZER, P. LANE, M. CONCHA, Y. MA E J. MURRAY, *An overview of halogen bonding*. J. Mol. Model., **13** (2007) 305–311.
- [85] M. CHASE, *NIST-JANAF Thermochemical tables*. J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr., **9** (1998) 1–1951.
- [86] F. R. ORNELLAS, *Energetics, structures, bonding, and kinetics of the HSCL-HCLS system*. Theor. Chem. Acc., **103** (2000) 469–476.
- [87] S. M. BACHRACH, D. W. DEMOIN, M. LUK E J. V. MILLER, *Nucleophilic attack at selenium in diselenides and selenosulfides. A computational study*. J. Phys. Chem. A, **108** (2004) 4040–4046.

- [88] M. BIRRINGER, S. PILAWA E L. FLOHE, *Trends in selenium biochemistry*. Nat. Prod. Rep., **19** (2002) 693–718.
- [89] C. G. MAHAJAN, G. LAKSHMINARAYANA E N. A. NARASIMHAM, *Rydberg transitions of S_2* . Indian J. Pure Appl. Phys., **14** (1976) 488–490.
- [90] R. F. BARROW, W. G. BURTON E J. H. CALLOMON, *Absorption spectrum of gaseous $^{80}Se_2$ in the region 51500-55000 cm^{-1}* . Trans. Faraday Soc., **66** (1970) 2685–2693.
- [91] F. AHMED E R. F. BARROW, *Rotational analysis of absorption bands of gaseous SeS* . J. Phys. B, **7** (1974) 2256–2263.
- [92] G. SÁNCHEZ-SANZ, I. ALKORTA E J. ELGUERO, *Theoretical study of the $HXYH$ dimers ($X, Y=O, S, Se$). hydrogen bonding and chalcogen-chalcogen interactions*. Mol. Phys., **109** (2011) 2543–2552.
- [93] R. FORNERIS E C. E. HENNIES, *Infrared spectra and normal coordinate analysis of tetra-atomic sulfur and selenium halides*. J. Mol. Struct., **5** (1970) 449–460.
- [94] A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO, Y. A. AOTO E F. R. ORNELLAS, *New molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: Isomers on the $[H, S_2, Br]$ potential energy surface*. J. Phys. Chem. A, **113** (2009) 1397–1402.
- [95] G. HERZBERG, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. Van Nostrand: New York, 1966.

Súmula Curricular

Dados pessoais

- Nome: Willian Hermoso
- Data e Local de Nascimento : 20/04/1983 - Diadema - São Paulo.

Educação

- E. E. Prof^a Antonieta Borges Alves, Ensino Fundamental, Diadema - SP, 1997.
- E. E. Prof^a Antonieta Borges Alves, Ensino Médio, Diadema - SP, 2000.
- Centro Universitário Fundação Santo André, Graduação Licenciatura em Química, Santo André - SP, 2004.
- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Mestrado em Química, São Paulo - SP, 2008.
- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Doutorado em Química, São Paulo - SP, 2013.

Formação Complementar

- Curso de Espectroscopia vibracional "Prof. Oswaldo Sala", Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.
- 6th MOLCAS Workshop. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2010.

Ocupação

- Bolsista de Mestrado, CNPq, 03/2004 - 03/2006
- Bolsista de Doutorado, FAPESP, 04/2009 - 02/2013

Participação em Congressos

- Theoretical Chemistry in Rio, Rio de Janeiro - RJ, 2012.

Resumo: *Describing thermochemical features of the HSeBr and SeBr molecules*

Apresentação de painel – Autores: D. B. Morf, W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- VIII Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta de Tralca - Chile, 2012.

Resumo: *Describing new species on the singlet [H, Se₂, Cl] potential energy surface*

Apresentação de painel – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- IV Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Pirenópolis - GO, 2012.

Resumo: *Estudo Teórico da Isomerização da Molécula HSe₂Cl*

Apresentação de painel – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- IX Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago de Compostela, Espanha, 2011.

Resumo: *A theoretical study of the low-lying electronic states of the molecule SeCl*

Apresentação de painel – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Ouro Preto - MG, 2011

Resumo: *Characterizing new molecular species on the [H, Se, Br] singlet potential energy surface*

Apresentação de painel – Autores: D. B. Morf, W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XXVIII Semana da Química Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2011

Resumo: *Estudo teórico dos aspectos energéticos, estruturais, espectroscópicos e cinéticos dos isômeros HSeBr/HBrSe*

Apresentação de painel – Autores: D. B. Morf, W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2010

Resumo: *Estados Eletrônicos Excitados de Mais Baixa Energia da Molécula BeAs*

Apresentação de painel – Autores: T. V. Alves, W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XXXVI Congrès de Chimie Théorique d'expression latine, Anglet, França, 2010

Resumo: *MRCI study of the low-lying singlet states of CSe*

Apresentação de painel – Autores: W. Hermoso, A. P. L. Batista e F. R. Ornellas.

- III Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Brasília - DF, 2010

Resumo: *Estudo Teórico de Novas Espécies Químicas: Os Isômeros HSeCl e HClSe*

Apresentação de painel – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas - MG, 2009

Resumo: *Thermochemical Properties of the Molecular Species HSeF and SeF*

Apresentação de painel e oral – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XXXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2008

Resumo: *The Isomers HSI and HIS: A Theoretical Investigation of New Species*

Apresentação de painel e oral – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenau - SC, 2008.

Resumo: *Estudo teórico de novas espécies químicas: isômeros HSeF e HFSe.*

Apresentação de painel – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas - MG, 2007

Resumo: *The particle in the box in the momentum representation.*

Apresentação de painel – Autores: W. Hermoso e F. R. Ornellas.

- XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Águas de São Pedro - SP, 2005.

- Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, Caxias do Sul - RS, 2004.

Artigos Publicados

- W. HERMOSO, N. B. JAUFEEARLY, P. RAMASAMI E F. R. ORNELLAS, *Exploring new species on the [H, S, Se, Cl] potential energy surface*, Int. J. Quantum. Chem., **113** (2013) 112-118.

- T. V. ALVES, W. HERMOSO, F. R. ORNELLAS E P. H. C. CAMARGO, *On the optical properties of copper nanocubes as a function of the edge length as modeled by the discrete dipole approximation*, Chem. Phys. Lett., **544** (2012) 64-69.
- W. HERMOSO, T. V. ALVES, F. R. ORNELLAS E P. H. C. CAMARGO, *Comparative study on the far-field spectra and near-field amplitudes for silver and gold nanocubes irradiated at 514, 633 and 785 nm as a function of the edge length*, Eur. Phys. J. D., **66** (2012) 135/1-135/11.
- W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *The radical SeCl: A theoretical contribution to the characterization of its low-lying electronic states*, Chem. Phys., **397** (2012) 98-101.
- T. V. ALVES, W. HERMOSO, K. FRANZREB E F. R. ORNELLAS, *Calcium-containing diatomic dications in the gas phase*", Phys. Chem. Chem. Phys., **13** (2011) 18297-18306.
- W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *Predicting and characterizing new molecular species at a high-level theoretical approach: HSeCl, HClSe, and SeCl*, Chem. Phys. Lett., **499** (2010) 213-218.
- T. V. ALVES, W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *The low-lying electronic states of BeAs: a first principles characterization*, Theor. Chem. Acc., **127** (2010) 383-391.
- W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *The electronic states of SeF: A reinterpretation of the chemiluminescent emission of the reaction of selenium with fluorine*, J. Chem. Phys., **132** (2010) 194316/1-194316/6.

- W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *Modelos de química quântica no espaço de momento: diferentes representações de um mesmo sistema*, Quim. Nova, **32** (2009) 2487-2491.
- W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *Exploring new molecular species on the $^1[H, Se, F]$ potential energy surface: energetics, structure, IR spectra, and heats of formation*, Chem. Phys. Lett., **479** (2009) 201-205.
- W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS, *Predicting new molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: The isomers HSI and HIS*, Chem. Phys. Lett., **459** (2008) 77-81.

Artigos Submetidos

- W. HERMOSO, T. V. ALVES, F. R. ORNELLAS E P. H. C. CAMARGO *Modeling the Optical Properties of Triangular Metal Nanoprisms: Effect of Size, Composition, and Excitation Wavelength*. Chem. Phys., submetido.
- W. HERMOSO, D. B. MORF, AND F. R. ORNELLAS *Characterizing new molecular species: A systematic study of stationary states on the singlet $[H, Se, Br]$ potential energy surface*. J. Braz. Chem. Soc., aceito para publicação.

Organização de Evento

- I Encontro da Pós-Graduação do IQ-USP – São Paulo - SP 2009 Membro da comissão organizadora
- II Encontro da Pós-Graduação do IQ-USP – São Paulo - SP 2010 Membro da comissão organizadora

Acadêmicas

- Representante discente da Pós-Graduação junto à Congregação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Período: Novembro de 2008 até Novembro de 2011

- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL3403 - Mecânica Quântica e Espectroscopia sob a supervisão do Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro, no 1º Semestre de 2009
- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL2454 - Química Quântica sob a supervisão do Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, no 1º Semestre de 2007
- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL2426 - Físico-Química XVII sob a supervisão do Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, no 2º Semestre de 2006
- Participação no Programa de Monitoria, do Centro Universitário Fundação de São Paulo, como estagiário/bolsista nas disciplinas Física I, Física II e Física III, nos anos letivos 2002 a 2004.